

13



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTITLAN

APLICACION DE PROPIEDADES REOLOGICAS Y
FUNCIONALES EN ALIMENTOS
"COMPORTAMIENTO REOLOGICO DE GELES
DE CARREGININA - ALGARROBO: PRUEBAS
ESTATICAS Y DINAMICAS"

30/07/01

SERVICIO SOCIAL TITULACION
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERA EN ALIMENTOS
P R E S E N T A
JULIETA MONTIEL CRUZ

ASESOR. I.B.Q. NORMA B. CASAS ALENCASER



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

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

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLAN
UNIDAD DE LA ADMINISTRACION ESCOLAR
DEPARTAMENTO DE EXAMENES PROFESIONALES



ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS

DR. JUAN ANTONIO MONTARAZ CRESPO
DIRECTOR DE LA FES CUAUTITLAN
P R E S E N T E

ATN: Q. Ma. del Carmen García Mijares
Jefe del Departamento de Exámenes
Profesionales de la FES Cuautitlán.

Con base en el art. 28 del Reglamento General de Exámenes, nos permitimos comunicar a usted que revisamos :

El informe de servicio Social: Aplicación de Propiedades Reoló-
gicas y Funcionales de Polisacáridos en Alimentos.
Comportamiento Reológico de Geles de Carragenina-Algarrobo:
Pruebas Estáticas y Dinámicas.
que presenta la pasante: Julietta Montiel Cruz
con número de cuenta: 3307035-5 para obtener el título de :
Ingeniera en Alimentos

Considerando que dicho trabajo reúne los requisitos necesarios para ser discutido en el EXAMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO.

ATENTAMENTE
"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"

Cuautitlán Izcalli, Méx. a 23 de Marzo de 2000

PRÉSIDENTE I.B.O. Rosa L. Arriaga Orihuela

VOCAL I.B.O. Norma B. Casas Alencaster

SECRETARIO J.F.B. Patricia Miranda Castro

PRIMER SUPLENTE I.A. Rosalía Meléndez Pérez

SEGUNDO SUPLENTE I.A. Laura E. Cortazar Figueroa

“EL CONOCIMIENTO SE ADQUIERE POR MEDIO DEL ESTUDIO:
LA SABIDURÍA, POR MEDIO DE LA OBSERVACIÓN”
(MARILYN VOS SAVANT)

“ LAS PERSONAS QUE DEJAN HUELLA NO SON
LAS MAS ACREDITADAS; LO SON LAS QUE SE
PREOCUPAN POR LOS DEMAS”
(MULTNOMAH)

LA CAPACIDAD DE HACER FRENTE A LOS
PROBLEMAS ES MUY IMPORTANTE PARA
EL ÉXITO PROFESIONAL, Y QUIZÁ
TAMBIÉN PARA EL ÉXITO PERSONAL”
(AMY DIGESO)

A DIOS:

POR QUE ÉL ES LA FUENTE DE AMOR
QUE ME INSPIRA Y ME ACOMPAÑA
DÍA TRAS DÍA.

A MIS PADRES:

POR EL APOYO QUE SIEMPRE HE RECIBIDO
DE ELLOS, POR SU CARÍÑO Y COMPRENSIÓN.

A MIS HERMANOS:

QUE ME HAN APOYADO EN TODAS
LAS DECISIONES QUE HE TOMADO

A MARCO A.:

POR ESTAR CONMIGO EN LOS BUENOS
Y MALOS MOMENTOS.

A NORMA CASAS:

POR SU PACIENCIA Y SU COMPRENSIÓN
AL REALIZAR ESTE TRABAJO. GRACIAS
POR TODO SU APOYO.

A EDITH F.

POR SU AMISTAD INCONDICIONAL

A MIS COMPAÑEROS DE GENERACIÓN

CONTENIDO

CONTENIDO

Contenido	1
Nomenclatura	7
Resumen	8
Introducción	9
Antecedentes	12
1. Gomas y su aplicación en Alimentos	12
1.1 Aplicación de Gomas Alimenticias	13
1.2 Características de las Gomas Alimenticias	15
2. Formación de geles o gelificación	18
2.1 Tipos de enlaces en geles	18
2.2 Propiedades texturales de los geles	19
2.3 Geles físicos y geles químicos	20
2.4 Geles con dos componentes	22
3. Geles de Carragenina	26
3.1 Estructura	27
3.2 Tipos de Carragenina	28
3.2.1 Kappa	28
3.2.2 Iota	30
3.2.3 Lambda	30
3.3 Características Reológicas	33
3.4 Gelificación de carragenina	32
3.5 Interacción de Carragenina con otras Gomas	36
4. Algarrobo	38
4.1 Propiedades del algarrobo	39
4.2 Aplicaciones del algarrobo	39
4.3 Interacción carragenina algarrobo	40
5. Comportamiento Mecánico de Materiales	41
5.1 Reología y Textura en Alimentos	41
5.2 Comportamiento reológico de materiales	45
5.2.1 Sólido	47

5.2.2 Fluidos	50
5.2.3 Materiales viscoelástico	59
5.3 Evaluación del comportamiento viscoelástico	60
5.3.1 Pruebas estáticas, creep o fluencia	61
5.3.2 Modelo de Maxwell	62
5.3.3 Modelo de Kelvin - Voigt	64
5.3.4 Modelo de Burger	65
5.4 Pruebas dinámicas	70
6. Espectros mecánicos de los materiales viscoelásticos	74
7. Objetivos	81
7.1 Metodología experimental	83
7.2 Material y equipo	90
7.3 Procedimiento	91
8. Discusión de resultados	97
8.1 Pruebas de creep en geles de Carragenina - Algarrobo	97
8.2 Resultados de pruebas dinámicas en geles de Carragenina - Algarrobo	111
9. Conclusiones y recomendaciones	118
Anexo 1	120
Anexo 2	123
Bibliografía	127

CUADROS

1. Aplicación y funcionalidad de algunas gomas en alimentos	14
2. Características estructurales comunes de las galactanas de algas marinas rojas	28
3. Propiedades comparativas de las carrageninas	31
4. Algunas características reológicas de varias mezclas de gomas	36
5. Comportamiento reológico de materiales	51
6. Límite de linealidad de diferentes materiales	59

7. Parámetros reológicos del prototipo para el modelo de Burger con un elemento Kelvin, para tres concentraciones de carragenina – algarrobo	97
8. Ecuación con los parámetros reológicos de creep ajustada al modelo de Burger para las tres concentraciones de carragenina - algarrobo manejadas en el prototipo	98
9. Parámetros de creep ajustados al modelo de Burger con un elemento Kelvin para 0.75 % de carragenina manejadas en el reómetro	100
10. Ecuación con los parámetros de creep ajustada al modelo de Burger para 0.75 % de carragenina manejadas en el reómetro	100
11. Contribución de cada elemento del modelo de Burger a la deformación total para 0.75% de carragenina en el reómetro	102
12. Parámetros reológicos de la curva de creep en el reómetro para el modelo de Burger con 1% total de goma	103
12a. Contribución de los parámetros reológicos de creep para 1% total de goma en el reómetro	103
13. Ecuación con los parámetros de creep ajustados al modelo de Burger para el reómetro con 1 % total de goma	103
14. Contribución de cada elemento del modelo de Burger a la deformación total con 1% total de goma manejadas en el reómetro	106
15. Intervalo de esfuerzo a los cuales se presenta la viscoelasticidad lineal y deformación empleada para el barrido de frecuencia para 0.75% de carragenina	108
16. Intervalo de esfuerzo a los cuales se presenta la viscoelasticidad lineal y deformación empleada para el barrido de frecuencia para 1 % total de goma	108
17. Valores de la pendiente (m) y ordenada al origen (b) de la regresión logarítmica de G' , G'' , G^* y $\tan \delta$ en función de la frecuencia	109
18. Valores de la pendiente (m) y ordenada al origen (b) en la regresión logarítmica de G' , G'' , G^* y $\tan \delta$ en función de la frecuencia	113
19. Valores de la pendiente (m) y ordenada al origen (b) de la regresión logarítmica de G' , G'' , G^* y $\tan \delta$ en función de la frecuencia para 0.75 % de carragenina	116

DIAGRAMAS

Diagrama 1. Creep por compresión (prototipo)	85
Diagrama 2. Creep por cizallamiento (reómetro <i>physica</i>)	88
Diagrama 3. Pruebas dinámicas (reómetro <i>physica</i>)	89

FIGURAS

1. Ejemplo extremo de la estructura de las redes las cuales pueden ser formadas por dos biopolímeros..	25
2. Estructuras idealizadas de las carrageninas	29
3. Formación de las carrageninas Iota y Kappa	33
4. Efecto del cloruro de Potasio en la fuerza de gel de carragenina (1.5 % k- carragenina)	35
5. Efecto del cloruro de potasio en las temperaturas de fusión y gelación de carragenina	35
6. Carragenina kappa: sinergismo con la goma de algarrobo ..	37
7. Diagrama de la estructura en bloques de la goma de algarrobo	39
8. Modelo de la zona de unión en función del sinergismo de galactomananas con formación de hélice .	41
9. Compresión uniaxial	46
10 Diagrama de la deformación de corte	47
11. Representación del comportamiento reológico de los distintos tipos de sólidos	48
12. Representación del modelo de Hooke	49
13. Deformación del comportamiento reológico de los distintos tipos de fluidos	52
14 Representación del modelo Newtoniano	53
15 Representación del flujo pseudoplástico	54
16 Representación del flujo dilatante	54
17. Modelo mecánico y ecuación del modelo Binham	56
18 Curva de flujo de un material con comportamiento Binham	56

19. Comportamiento reológico de un fluido Herschel- Bulkley	57
20. Comportamiento reológico de un fluido tipo Casson	57
21. Comportamiento reológico de un fluido tixotrópico	58
22. Comportamiento reológico de un fluido reopéctico	58
23. Representación de la curva de creep - recuperación	61
24. Modelo mecánico y gráfica de la prueba de creep o fluencia para el modelo de Maxwell	63
25. Curva de relajación para el modelo de Maxwell	63
26. Modelo generalizado de Maxwell	64
27. Modelo mecánico y gráfica de deformación tiempo de Kelvin-Voigt en una prueba de creep	65
28. Modelo mecánico y gráfica de deformación – tiempo del modelo Burger en creep	66
29. Representación gráfica de la obtención de los parámetros reológicos de la curva de creep	68
30. Contribución de cada elemento del modelo de Burger a la deformación total	69
31. Representación del comportamiento de materiales sólidos y líquidos con respecto a la deformación y esfuerzo	71
32. Espectro mecánico de sustancias con bajo peso molecular	75
33. Espectro mecánico de sustancias de alto peso molecular	76
34. Espectro mecánico de sustancias con entrecruzamiento químico	78
35. Curvas del módulo de almacenamiento [$G'(\omega)$]	79
36. Curva del módulo de pérdida [$G''(\omega)$]	80
37. Curva del factor de pérdida [$\tan \delta(\omega)$]	80
38. Prototipo para prueba de creep	94
39. Curva de creep de carragenina – algarrobo a tres concentraciones manejadas en el prototipo	99
40. Curva de creep de carragenina a 0.75 % y tres concentraciones de algarrobo manejada en el reómetro. KCl 0.375%; T= 13°C.	101
41. Contribución de los parámetros de creep a la deformación total a 0.75% de carragenina con tres variaciones de algarrobo. T=13 °C	102

42. Curva de creep de carragenina - algarrobo a 1 % total de goma manejadas en el reómetro. T= 13 °C	105
43. Contribución de los parámetros de creep a la deformación total para 1% total de goma manejadas en el reómetro. T=13 °C.	106
44. Intervalo de viscoelasticidad lineal para tres concentraciones de carragenina – algarrobo. T=13 °C.	108
45. Espectro mecánico de carragenina sola al 1 %, KCl 0.5%; T=13 °C	110
46. Espectro mecánico para algarrobo al 1 % . T= 13 °C	111
47. Espectro mecánico de geles de carragenina–algarrobo. 1% total de goma. T=13°C	112
48. Espectro mecánico de geles con 0.75 % de carragenina y concentración variable de algarrobo. T=13 °C	116

NOMENCLATURA

α	ángulo de deformación [rad]
η	coeficiente de viscosidad [Pa.s]
μ	coeficiente elástico [Pa s]
τ	esfuerzo normal [Pa]
τ_c	esfuerzo constante [Pa]
ω	frecuencia [1/s]
ν	frecuencia [Hz]
γ	deformación relativa
$\dot{\gamma}$	velocidad de deformación o vel. de cizallamiento [s^{-1}]
γ_0	amplitud máxima de deformación [s^{-1}]
$\gamma(t)$	deformación con respecto al tiempo [s^{-1}]
$\tan \delta$	ángulo de pérdida [rad]
G	módulo de elasticidad en cizallamiento [Pa]
G'	módulo de almacenamiento o elástico [Pa]
G''	módulo de pérdida [Pa]
G_c	módulo complejo [Pa]
B	módulo de volumen [Pa]
e_v	deformación volumétrica relativa [m^3]
G	módulo de rigidez [Pa]
Y	módulo de Young [Pa]
l	fuerza [$Kg/m/s^2$]
K	índice de consistencia [$Pa \cdot s^n$]
n	índice de comportamiento al flujo
t	tiempo [s]
t^*	tiempo de retardo [s]
t_R	tiempo de relajación [s]
J	deformación relativa al esfuerzo [Pa^{-1}]
J_0	deformación elástica instantánea [Pa^{-1}]
J_1	deformación relativa al esfuerzo (del elemento viscoso en el módulo de Maxwell y del elemento Kelvin en el módulo Kelvin-Voigt) [Pa^{-1}]
J_R	deformación retardada [Pa^{-1}]
J_t	deformación total al tiempo máximo [Pa^{-1}]
$J_{e,t}$	deformación elástica total [Pa^{-1}]
J_p	deformación plástica [Pa^{-1}]
J_v	deformación viscosa total [Pa^{-1}]
J_v^*	deformación viscosa pura [Pa^{-1}]
J_v^*	deformación viscosa [Pa^{-1}]
η_N	viscosidad de la zona CD [Pa s]
η_0	viscosidad a cero velocidad de cizallamiento [Pa.s]
η'	viscosidad del elemento viscoso [Pa s]
η''	viscosidad en fase con el tiempo [Pa s]
η'''	viscosidad fuera de fase con el tiempo [Pa.s]
σ	amplitud máxima del esfuerzo [Pa]
ϕ	ángulo de desplazamiento o de fase [rad]

RESUMEN

RESUMEN

Se estudió el efecto de la concentración de goma de algarrobo en el comportamiento reológico de geles de carragenina kappa con cloruro de potasio en pruebas de cizalla oscilatoria y de creep. La concentración de goma se manejó en dos formas. 0.75 % de carragenina con 0.1875, 0.75, 1.5 % de algarrobo y 1 % total de goma en las siguientes proporciones de carragenina - algarrobo: 1/0, 4/1, 2/1, 1/1, 1/4 y 0/1. Se utilizó un reómetro Physica MC 100. Los intervalos de deformación manejados satisficieron la condición de viscoelasticidad lineal. En las pruebas oscilatorias, los geles de carragenina sola presentaron comportamiento típico de un gel verdadero con $G' > G''$ en todo el intervalo de frecuencia y prácticamente independientes de la frecuencia (900 y 300 Pa respectivamente): fueron frágiles y con abundante sinéresis. La presencia de algarrobo (4/1) disminuyó ligeramente G' y G'' , e hizo el módulo viscoso dependiente de la frecuencia. La relación 2/1 proporcionó los geles con los mayores valores de G' (1400 Pa); G' disminuyó y se volvió dependiente de la frecuencia a partir de 10 Hz. Los geles perdieron su fragilidad y no presentaron sinéresis. Para la relación 1/4, ambos módulos disminuyeron y presentaron tendencia a aumentar con la frecuencia con $G' > G''$ en todo el intervalo de ésta.

En las pruebas de creep, el comportamiento se ajustó al modelo de Burger con un elemento Kelvin, para las relaciones de goma 4/1 y 2/1 disminuyó notablemente la deformación total de los geles (geles mas firmes) con relación a la carragenina sola y la deformación elástica total fue el 83.78 % de la deformación total (74.51 % para la carragenina sola). Con la relación 1/4, aumento notablemente la deformación total (gel menos firme) y la contribución de la deformación elástica disminuyó al 71.6 %.

INTRODUCCIÓN

INTRODUCCIÓN

Las gomas son hidrocoloídes tanto naturales como sintéticos, que se utilizan ampliamente en los alimentos por sus atributos de cambiar la viscosidad en medios acuosos, al mismo tiempo que imparten una textura adecuada, y estabilizan sistemas como emulsiones, suspensiones y espumas (22)

Una goma es generalmente definida como un polisacárido soluble en agua y es extraída de plantas terrestres o marinas o del metabolismo de microorganismos y que posee la habilidad de contribuir a la viscosidad o gelación en los sistemas en que se utilizan.(22)

La kappa carragenina es un agente gelificante muy utilizado en la industria alimentaria. En muchos casos se utiliza mezclada con otros hidrocoloídes para obtener productos de una textura determinada. (23)

Los productos del tipo kappa se utilizan cuando se requieren geles rígidos y firmes, por lo que es importante la presencia de cationes inducentes al gel, ya que la sal de sodio de la kappa carragenina en ausencia de cationes inducentes no es gelificante y permanece fluida al enfriarse. Se ha encontrado que la resistencia del gel se incrementa con el aumento de concentración de carragenina y/o catión gelificante (K^+ , Ca^{++}), además de que los geles rígidos del tipo kappa se caracterizan generalmente por elevada sinéresis (29)

La interacción entre las gomas puede dar como resultado un incremento en la viscosidad, fuerza de gel u otra propiedad, de mayor magnitud que al utilizar ambas por separado a la misma concentración. Esto es conocido como sinergismo, y antagonismo cuando ocurre lo opuesto (11)

El mezclar gomas en un sistema puede ser de gran importancia tecnológica, porque ellas tienen un potencial para producir nuevos productos o nuevas aplicaciones. Como ya se conoce, la mezcla de kappa carragenina y algarrobo produce geles más elásticos que los de kappa carragenina sola. (11)

La adición de algarrobo a la kappa carragenina tiene un efecto sinérgico en las propiedades del gel, como son un incremento en la elasticidad y fuerza del gel, reducción de sinéresis: así también, las propiedades reológicas de los geles de carragenina son altamente dependientes de la fracción de algarrobo (11)

En general, la adición de determinados porcentajes de goma como la de algarrobo o guar modifica la resistencia mecánica de los geles de la kappa carragenina y puede disminuir su sinéresis. Pero existe poca información sobre el efecto que en las propiedades mecánicas de este tipo de geles mixtos puede ejercer pequeñas modificaciones de composición (7,23)

La medida de las propiedades mecánicas se puede realizar con diferentes tipos de pruebas. En todas ellas se registra la resistencia que opone el producto a la acción de una fuerza determinada que se aplica mediante un dispositivo de geometría determinada. Utilizando distintos tipos de ensayos se puede obtener información diferente y complementaria que permite analizar de una forma completa las propiedades mecánicas de un producto. (20)

Los geles se comportan reológicamente como materiales viscoelásticos. Un material viscoelástico, es aquel que combina las propiedades de un sólido y líquido al mismo tiempo, sus propiedades son dependientes del tiempo, esfuerzo y deformación que se les aplica. (20)

La evaluación del comportamiento viscoelástico se efectúa por medio de diferentes pruebas, estáticas (creep y relajación) y dinámicas. Las pruebas de "creep" se efectúan aplicando un esfuerzo constante (de cizalla o compresión) a la muestra y midiendo como respuesta la deformación relativa en función del tiempo. Las pruebas dinámicas se llevan a cabo al aplicar un esfuerzo de cizalla oscilatorio y midiendo como respuesta la deformación en función de la frecuencia. Ambas pruebas proporcionan parámetros reológicos que permiten cuantificar el comportamiento viscoelástico (4)

Cada método proporciona información a la que no se puede acceder por otro. Las pruebas dinámicas clásicas examinan el material a frecuencias de 0.01 – 10 Hz, que corresponden a un intervalo de tiempo de 10^{-1} – 100 s, mientras que los métodos estáticos (creep, relajación), proporcionan información de 10s hasta tiempos muy largos. Un método ideal implicaría efectuar mediciones en varias décadas de tiempo (6 –10), y esto solo puede conseguirse por una combinación de diferentes técnicas. (4)

En el presente trabajo se evalúa el efecto de la adición de goma de algarrobo en el comportamiento reológico de geles de carragenina en pruebas de creep (compresión y cizalla) y en pruebas de cizalla oscilatorias (dinámicas).

Ya que los estudios que se han encontrado en la bibliografía tratan por separado a las pruebas dinámicas y de creep, se decidió hacer ambas con la finalidad de determinar como se refleja el efecto de la goma de algarrobo en el comportamiento reológico de los geles de carragenina en los parámetros reológicos que se obtienen en cada una de ellas.

ANTECEDENTES

Capítulo 1. Gomas y su Aplicación en Alimentos

Capítulo 2. Formación de Geles o Gelificación

Capítulo 3. Geles de Carragenina

Capítulo 4. Algarrobo

Capítulo 5. Comportamiento Mecánico de Materiales

Capítulo 6. Espectros Mecánicos de los Materiales Viscoelásticos

ANTECEDENTES

1. GOMAS Y SU APLICACIÓN EN ALIMENTOS

La globalización del comercio ha traído como consecuencia una amplia competencia en calidad en todos los productos, incluidos los alimentos. La amplísima variedad de productos que tiene un consumidor lo hace prestar más atención a aspectos como textura y estabilidad de los alimentos. así mismo, la tecnología de los alimentos ha tenido un gran desarrollo en las últimas décadas a fin de poner al alcance del consumidor formas más fáciles, rápidas, variadas y económicas de satisfacer sus necesidades de alimentación como consecuencia de la incorporación masiva de la mujer al trabajo fuera de casa y al rápido crecimiento de las ciudades.

Los productos instantáneos, congelados precocinados y la comida rápida, son ejemplos de esto. Para cumplir las expectativas de calidad en estos productos en cuanto a textura, consistencia, comportamiento mecánico, estabilidad y muchas otras, el desarrollo de productos asistido con la incorporación de materias primas con funcionalidad específica como las gomas y sus mezclas con otros ingredientes funcionales han sido fundamentales.

Las gomas llevan a cabo una variedad de funciones en los alimentos, como encapsulación, suspensión, estabilización, emulsificación, espesamiento y gelificación. (7)

La interacción de las gomas con los ingredientes de los alimentos y con otras gomas, afecta las propiedades reológicas de la mezcla. Estas interacciones modifican la funcionalidad de la goma, solubilidad y características de gelación, como consecuencia, la habilidad para predecir las propiedades reológicas por medio de modelos matemáticos es muy usada para manejar los

sistemas de control de calidad, almacenaje y proceso de estabilidad de la muestra y su comprensión para establecer la textura final. (7)

Dentro de algunas gomas alimenticias de plantas terrestres se incluye a las de semillas (galactomannas, guar y algarrobo) y los exudados de plantas (goma arábiga y tragacanto), entre de las obtenidas a partir de plantas marinas tenemos: agar, carragenina y alginato; por biosíntesis microbiana algunas como la goma xantana y gelana. Se encuentran también algunos productos elaborados por modificación química de polisacárido naturales como, carboximetilcelulosa (CMC), hidroxipropilmetilcelulosa (HPMC), celulosa microcristalina (MCC) y pectina (22)

1.1 Aplicación de gomas alimenticias

Las gomas alimenticias pueden llevar a cabo una variedad de funciones en los alimentos, incluyendo el “ligado” de agua, formación de películas, estabilizante de suspensiones y espumas, gelificante y espesante. En productos horneados, la adición de goma xantana puede vencer el problema presente en muestras de pasteles por efectos de calor en microondas, ya que la goma xantana tiene la propiedad de ligar el agua y su distribución en el batido de la muestra es uniforme. Para hacer empanadas, con goma guar se tiene gran resistencia, larga vida de anaquel y mejora las propiedades de manejo. (22)

En horneados con rellenos y cubiertas, la goma arábiga ha sido usada para realizarlos “tersos” o “fluidos” con propiedades adhesivas. Con ayuda del agar se estabiliza el glaseado. Esta incrementa la viscosidad y adhesión, disminuye el tiempo de engaste y reduce la tendencia a fundirse. Las gomas tragacanto, karaya, algarrobo, guar y arábiga, pueden ser usadas en aderezos para ensaladas o como auxiliares en la estabilización de las emulsiones, proporcionan

la suspensión de partículas de condimentos e imparten la sensación de grasa, la cual es deseable en productos con poco aceite. En el cuadro 1, se representan las funciones típicas y aplicaciones de algunas gomas y sus mezclas. (22)

Cuadro 1 Aplicación y funcionalidad de algunas gomas en alimentos.

GOMAS	FUNCIÓN	APLICACIÓN
Carragenina	Estabilizante inhibe la cristalización del hielo Emulsión Estabilizante	Leche con chocolate Helado de crema Pudín Queso análogo
Goma Arábica	Estabilizante Estabiliza espumas Clarificador	Productos de leche Cerveza Vino Jarabes
Goma Guar	Ligador de agua	Carne procesada Sopas Jamón y gelatina Pasteles
Goma Xantana	Imparte cuerpo y textura	Pasta de tomate Bebidas dietéticas carbonatadas
Agar	Gel en carne Espesante Agente gelificante	Productos de carne enlatados Algunos dulces Dulces de jalea
Algarrobo / Kappa carragenina	Reemplaza nitrato de salmuera Reduce pérdida de proteína	Jamón
Xantana / mezclas de algarrobo	Cohesividad y elasticidad al gel	Ensaladas Aderezos
Carragenina/ Dextrina	Espesante	Bebidas dietéticas Mezclas de cocoas Helado de crema
Carragenina/ dextrosa	Estabilizante Espesante	Leche evaporada Fórmula infantil
Carragenina / harina de konjac / dextrosa	Agente gelificante	Imitación de productos

Rev. Española de Ciencia y Tecnología, 1993

1.2 Características de las gomas alimenticias

Las gomas son usadas en alimentos con cierto grado de especificidad; para algunas de éstas su función específica es conocida, pero la función general de las gomas puede ser limitada a dos propiedades principales. gelación y espesamiento. (1,9) Por tal razón se da el origen y propiedades de algunas de las gomas más comunes.

1 Derivados de Celulosa. Tienen una sustitución química de grupos hidrofóbicos de metil o hidroxipropil celulosa que produce solubilidad en agua fría. La elevación de la temperatura causa alta viscosidad y la formación mecánicamente de geles débiles, presumiblemente, por la formación de intercambio hidrofóbico, la viscosidad depende mucho del grado de sustitución. La carboximetilación sólo induce solubilidad en agua. Los polímeros de alta concentración y de bajo grado de sustitución da la formación de geles débiles tixotropicos. Actúan fundamentalmente como agentes dispersantes, para conferir volumen al alimento y para retener la humedad. Se utiliza en confitería, repostería, helados y sopas deshidratadas (1,3,8)

2 Agar. Es extraído de algas marinas, su constitución química varía con su origen, pero son básicamente ésteres sulfúricos de grandes cadenas de galactanas. Su poder para formar geles es muy alto: a 0.2 % en solución hasta 0.5 % da geles firmes y rígidos, reversibles al calentarlos. El agar en frío forma estructuras de doble hélice con subsiguiente formación de redes por vía agregación. Aunque el agar es con frecuencia usado para hacer geles, en algunas formulaciones la textura no es buena. La vida de anaquel está limitada y el gel se rompe y presenta sinéresis, por eso, el agar se combina algunas veces con otros agentes gelificantes, como son gelatina, almidón, pectina y goma arábiga. Puede ser considerado como un prototipo en el sistema de gelificación. Al preparar una muestra solamente en agua nos da un "gel falso", esto es

esencialmente al hervir el agar, pero al neutralizar el pH se hace un "gel verdadero" y al calentar y enfriar se produce un gel firme, pero con una característica peculiar, su gran histéresis térmica, esto es, la peculiaridad de que exista una gran diferencia entre el punto de fusión del gel (más de 80 °C) y el de su solidificación posterior (según el tipo, menos de 40 °C). (1,3,8)

3. Carrageninas. Este polímero es derivado también de algas marinas. Químicamente, es semejante al agar y puede ser clasificado como un polisacárido lineal (cadena lineal). Tiene tres tipos de estructura diferente, nombradas kappa, iota y lambda. Forma geles a concentraciones por debajo del 0.5 % y sus propiedades son afectadas por varias sales, principalmente de potasio. Su uso en la industria generalmente es como estabilizante. Los geles de kappa carragenina son extremadamente rígidos y como consecuencia tiene sinéresis. Con la presencia de iones calcio y sales que contienen potasio se forman el gel.

4 Pectina. Las Pectinas son polisacáridos encontrados en plantas terrestres. Las pectinas de bajo metoxil y amidadas dan geles en presencia de cationes divalentes y exhibe cierto grado de termorreversibilidad. Al ser completamente disuelta, forma geles heterogéneos. Para la formación del gel, los factores de mayor importancia que tienen influencia en la solubilidad de la pectina son: 1) Temperatura, 2) Composición molecular de la pectina, 3) pH, 4) Azúcar y otros solutos, 5) Iones calcio. La tendencia de formar geles se incrementa al disminuir el pH del sistema, alrededor de un pH 3.5; el rol de la pectina es impartir textura y formar geles firmes y libres de sinéresis. (1,3,8)

5 Goma Xantana. Se produce por un proceso de biopolimerización y está definida como un polisacárido natural de alto peso molecular. La reología de la solución de goma xantana es única e invaluable como estabilizador y agente de suspensión en líquidos, pastas y jarabes. No es capaz

por sí misma de formar geles. Es estable en un amplio intervalo de acidez, es soluble en frío y en caliente y resiste muy bien los procesos de congelación y descongelación. La goma xantana puede combinarse con guar y algarrobo lo que le da un incremento en la viscosidad. Este efecto es usado en pastelería en productos rellenos (1,3,8)

6 Goma Arábica, se extrae de las diferentes variedades del árbol de acacia. Su estructura molecular es muy compleja, consiste en sales de calcio, magnesio y potasio del ácido D - glucurónico, D - galactosa, D - ramosa y L - arabinosa. Tiene remarcada solubilidad en agua, cerca del 40 % a 24 °C. Su alta solubilidad da soluciones con alta viscosidad, y esto es de gran valor para estabilizar emulsiones.

7 Goma Tragacanto. Esta goma es producto de varias especies de arbustos. Su constitución molecular es parecida a la goma arábica en algunos aspectos. Cuando se trata con agua tiene la propiedad de hincharse y si se le agrega más agua y se calienta, forma dispersiones viscosas, pero no estables. (1,3,8)

8 Goma Algarrobo. Es obtenida de la semilla del árbol de algarrobo. Se emplea como estabilizante y espesante. En confitería puede ser utilizado para extender el almidón, agar y gelatinas de pectina.

9 Goma Guar. Es un hidocoloide derivado de la semilla de la planta guar. La goma purificada es extraída de la cáscara y germen. El endospermo es prácticamente la goma. Químicamente es una galactomanna con estructura muy específica. (1,3,8)

La importancia de las gomas es tan grande, que prácticamente se utilizan en todas las ramas de la industria alimenticia.

2. FORMACIÓN DE GELES O GELIFICACIÓN

Una característica importante de algunas gomas es su capacidad para la formación de geles. Los geles son sistemas formados por una red de macromoléculas, continuas interconectadas y entrelazadas en una estructura tridimensional en la que la fase continua de agua queda atrapada (9)

Los geles poseen diversos grados de rigidez, elasticidad y fragilidad, que dependen del tipo y concentración del agente gelificante, el contenido salino, el pH de la fase acuosa y la temperatura. Puede que algunos geles se fundan (licuen) y se vuelvan a formar mediante la adición o eliminación de la energía térmica y, a estos se les ha calificado como termorreversibles. En los geles termorreversibles, predominan los enlaces de hidrógeno entre las moléculas. (9)

Durante el almacenamiento de un gel, el sistema puede pasar a un estado más estable, con cambios en las zonas de unión y en las relaciones soluto - disolvente. Este proceso conduce a una sinéresis, que es una cesión espontánea de agua y la contracción del volumen del gel. (9)

2.1 Tipos de enlaces en geles

La formación de geles a partir de soluciones de polisacáridos de cadena larga, puede ser explicada debido a los enlaces cruzados de moléculas adyacentes para formar una red continua que posea estabilidad mecánica en el estado final del gel. Atrapada dentro de éstas redes está la fase continua líquida constituida por el solvente y solutos, algunos de los cuales pueden incluir materiales poliméricos no entrecruzados.

Los tipos de enlaces cruzados que puede tener lugar dependen de las propiedades químicas de los grupos constituyentes de los polímeros que forman la matriz del gel y de las condiciones

químicas existentes Harvey (1960), da una lista de los enlaces químicos más comunes encontrados en los geles alimenticios.

1. Ligaduras de hidrógeno entre grupos carboxil no ionizados.
2. Enlace electrovalente semejante entre el grupo carboxil negativo (COO^-) o agentes moleculares o dentro de algunas moléculas, con la ayuda de puentes bivalentes a través de calcio
3. Directamente enlaces covalentes. (9)

2.2 Propiedades texturales de los geles

Las propiedades texturales de los geles alimenticios son extremadamente importantes y pueden ser muy variadas, desde el terso y elástico (geles de gelatina en agua); quebradizos (geles de carragenina en agua). Estas características de textura y propiedades mecánicas están relacionadas con el espacio y frecuencia de los enlaces a lo largo de las cadenas de polímeros.(9)

Con el fin de obtener elasticidad en geles como los de gelatina, se requieren tres condiciones (I) La presencia de largas cadenas moleculares que poseen rotación de enlaces; (II) La presencia de fuerzas secundarias débiles, (III) Entrelazamiento de las moléculas en pocos sitios a lo largo de la cadena para formar redes tridimensionales. (9)

En general, las propiedades elásticas predominan en un sistema polimérico cuando el grado del cruce de los enlaces es comparativamente débil, en tiempos largos se cierran los espacios de los enlaces resultando en más orden y una estructura más rígida y ordenada aprovechando la cristalización (9)

En algunos geles, una porción de la fase líquida puede ser exudada (sinéresis), como consecuencia de la contracción del gel, esto es probablemente el resultado de que las partículas

constituyentes se cierran y al cuajar se contraen. En la formación del cuajado se reduce la atracción de partículas que tienen agua, esto se relaciona con la débil retención de agua. (9)

2.3 Geles físicos y geles químicos

El término "gel" clásicamente define un intervalo de sustancias las cuales muestran propiedades de sólido - líquido cuando un exceso de solvente está presente. La gelación puede llevarse a cabo por enlaces químicos cruzados, consistente en reacciones covalentes, o por el cruce o enlace físico, que son interacciones de polímeros (enlaces electrovalentes, puentes de hidrógeno) La forma categórica de referirnos a estos es como geles químicos y geles físicos. La mayor parte de los geles alimenticios pertenecen al segundo tipo, lo que da origen a las interacciones físicas. (20)

Típicamente los geles de biopolímeros contienen más del 90 % en peso de agua o electrolitos acuosos. Su comportamiento peculiar proviene de la formación de redes en tres dimensiones, las cuales se extienden por sí solas continuamente por todo el sistema y atrapan el medio de dispersión dentro de sus mallas. Un gel puede solamente ser descrito como una sustancia diluida en el sistema que no exhibe un flujo estable. Un gran número de sistemas alimenticios caen en esta categoría de materiales. (20)

Se pueden distinguir dos clases de redes dentro de este campo, refiriéndonos a ellas como un gel "verdadero" y un gel "débil" respectivamente, dependiendo del comportamiento macroscópico de estos. (20)

Como regla general, un gel "verdadero" tiene una libre posición (se auto sostiene) y proviene de una red en tres dimensiones; en contraste, para un gel "débil" su naturaleza "sólida" aparece

menos clara después de someterlo a un esfuerzo lo suficientemente alto, esto quiere decir que muestra un flujo. Los geles con redes tenues pueden existir pero son muy quebradizos (20)

Las macromoléculas de las sustancias, las cuales son responsables de la formación de las redes en el sistema alimenticio son principalmente los polisacárido y las proteínas. El solvente es invariablemente agua o una solución acuosa de electrolitos, esto hace una mayor diferencia entre los geles de biopolímeros y otros geles físicos obtenidos con polímeros sintéticos cuyos solventes son generalmente compuestos orgánicos (20).

Clark y Ross – Murphy, en 1947 proponen una clasificación de geles de biopolímeros la cual se basa en una sugerencia de Ferry (1948), ésta hace una distinción entre la formación de redes por gelación o de polímeros desordenados (gelatina, carragenina, alginatos, pectina, amilosa, almidón, etc.) y sistemas en el cual hay interacciones específicas envolventes entre partículas densas y menos flexibles (proteínas globulares térmicamente desnaturalizadas, agregados de proteínas, de enzimas o acción química, etc.).(20)

Para la primera categoría, la transición es inducida por disminución de la temperatura (gelatina, carragenina), o por cambiar la composición del solvente e introducir iones específicos (alginatos, pectinas de bajo metoxilo). Estos geles pueden ser considerados como homogéneos o redes de asociación a escala molecular y pueden ser descritos como "asociaciones" de redes. En el segundo caso, la transición, la cual es inducida por el incremento de la temperatura (gel de proteína desnaturalizada) o por medio enzimático, provienen de agregaciones mecánicas de polímeros en forma corpuscular o geles que pueden ser descritos como partículas. En los dos casos, los enlaces no son permanentes, sino que hay un rompimiento y se reforman continuamente. (20)

Realmente el comportamiento de un sistema como un sólido se da con tal de que el tiempo de observación sea más corto que el tiempo de vida de un enlace físico. Típicamente un enlace físico se comporta como un sólido en tiempos cortos (o frecuencias altas) de observación, mientras que aparece como un fluido viscoelástico a tiempos largos (o frecuencias pequeñas) (20)

Actualmente una prueba dinámica es capaz de dar intervalos de 0.01 a 10 Hz, lo cual corresponde a escalas de tiempo de cerca de 10^{-4} a 100 s. Las pruebas estáticas (creep y relajación de esfuerzo) proveen de información en escalas de tiempo de 10 s o mayores. Para obtener tiempos muy cortos (10^{-4} a 10^{-6} s), las muestras deben ser sometidas a frecuencias altas (20)

2.4 Geles con dos componentes

Los sistemas alimenticios son mezclas complejas de multicomponentes. Los geles de biopolímeros son un buen modelo para muchos sistemas alimenticios tanto para alimentos naturales como fabricados, la gran mayoría de los cuales son sólidos conteniendo gran cantidad de agua (50 - 90 %) (8)

Entre los componentes que contribuyen a la consistencia tipo sólido de los alimentos naturales y fabricados están proteínas y polisacáridos, los cuales pueden ser "estructurales" y de "almacenamiento". Un material de almacenamiento, es aquel que después de su extracción y proceso de purificación tiene alto orden en su estructura, un ejemplo son las proteínas globulares. Un polímero estructural es normalmente extraído de plantas o células de animales (gelatina, alginatos, pectina, carragenina). (8)

El uso de las gomas en productos alimenticios es muy importante, ya que hay una gran variedad de ellos en las que éstas están involucradas, ya sea para algunas aplicaciones específicas o que sea la materia prima principal. Para esto muchas veces es necesario hacer una combinación de ellas para poder obtener el producto con las características deseadas, no sin antes hacer un estudio previo para ver su capacidad de mejorar siempre nuestro producto o crear alguna característica nueva en un producto nuevo (8). Solo algunos geles de un solo componente son modelos adecuados para alimentos (gelatinas y flanes), por lo cual es necesario desarrollar geles mixtos (o con más de un componente) con la finalidad de obtener productos con propiedades reológicas, físicas y texturales específicas.

Morris (1985), sugiere que al hablar de geles binarios es útil distinguir entre polímeros los cuales van a formar parte de las redes moleculares y los que son meramente contenidos dentro de la estructura de la red. La primera clase de polímeros son llamados "polímeros activos" y la otra polímero "no activo". Dos distintos sistemas de gel binario pueden ser contemplados: Un gel que consiste de una red de polímero formado por un componente "activo" A y conteniendo un componente B "no activo" y una red de gel formada por dos componentes "activos". Estos son dos tipos de geles los cuales son conocidos como gel del tipo I y tipo II respectivamente (16)

Geles del tipo I. Consideremos los polímeros del tipo A como los componentes "activos" y los B como "no activos". La interacción entre A y B se considera improbable. La adición de un polímero B a un sistema de polímero A + solvente reduce la solubilidad de A y promueve interacciones intra o inter molecular A - A. La adición de pequeñas cantidades de dextranas en una solución acuosa de gelatina incrementa la velocidad de formación de hélices y la velocidad de desarrollo de las redes del gel. (16)

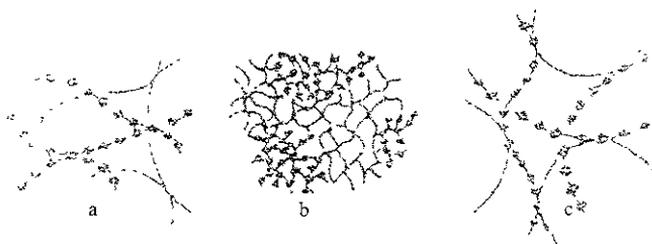
Polímero "no activos" como polietilén glicoles, incrementan la temperatura de transición de la hélice a enrollamiento al azar de polinucleótidos. Estos polímeros B pueden modificar la transición orden - desorden del polímero A sin la necesidad de las interacciones A - B. Esto pone en evidencia las interacciones sinérgicas entre polímeros distintos, como se supone ocurre entre galactomanas y ciertos polímeros de formación de hélice (carragenina - algarrobo). (16)

Stainsby (1990), sugiere que los efectos de exclusión de volumen proporcionan métodos prácticos para combatir la sinéresis del gel. La exclusión mutua de los polímeros A y B podrían producir una contribución entrópica que aumenta la hinchazón osmótica de la red A y se opone al encogimiento del gel o sinéresis. (16)

Los efectos de exclusión de volumen dependen del peso o tamaño molecular. De aquí que naturalmente en forma importante los efectos son más notorios a través del uso de proteínas o polisacáridos estructurales que a través del uso de pequeñas proteínas globulares compactas. (16)

Geles del tipo II. Los geles del tipo II son aquellos que están formados por la mezcla de dos componentes "activos" bajo condiciones que favorecen la gelación de cada componente. La red molecular formada dependerá de los valores relativos de las interacciones polímero - polímero A - B, A - A y B - B. Dicha estructura de la red dependerá del grado de la separación de fases anterior a la gelación y por lo tanto será sensible a las condiciones de proceso. Por lo que la variación del proceso de mezcla y gelación producirá diferentes estructuras. (16) En la Figura 1 se muestran tres ejemplos extremos de las estructuras de redes las cuales pudieran ser formadas por dos componentes. (16)

Figura 1 Ejemplos extremos de la estructura de las redes las cuales pueden ser formadas por dos biopolímeros "activos" (a) Interpenetración de las redes, (b) Redes de fases separadas, (c) Acoplamiento de las redes.



Monis, V J., 1985

- Interpenetración de las redes (a). Consiste en dos estructuras de redes independientes las cuales interaccionan únicamente a través de enredamientos mutuos. Ejemplos de esta interpretación pueden ser (I) dos redes de polímeros independientes, (II) una espuma con las celdas ocupadas por un segundo componente gelificante, o (III) mezcla incompatible de un polímero mezclado cerca del punto de inversión de fase. (16)

- Redes de fases separadas (b) En ausencia de formación de complejos, la incompatibilidad mutua de polímeros diferentes y la alta concentración necesaria para producir gelación sugiere que las redes de fases separadas es el evento más probable para la gelación de polímeros premezclados. El sistema es caracterizado por un abrupto cambio en propiedades a cierta composición característica, esta transición ocurre en el punto de inversión de fase donde el gel cambia para formar una matriz de polímeros A incluyendo o conteniendo a un polímero B, o una matriz de polímeros B conteniendo un polímero A. (16)

- Acoplamiento de las redes (c) Para formar un acoplamiento de redes, es necesario tener una interacción intermolecular favorable entre los dos diferentes polímeros. Juntando los polímeros

A - B. da como resultado la formación de una nueva estructura fuerte A - B simple, esperando las propiedades óptimas que puedan ocurrir a cierta relación de los constituyentes, los cuales reflejan el número de "sitios reactivos" en cada componente los cuales participan en las zonas unidas del gel. En algunos es posible usar métodos físicos para ver la formación de las "nuevas" zonas del gel acoplado. El sinergismo entre ciertas galactomananas (algarrobo) y ciertos polisacáridos formadores de hélice (agarosa, xanthana, kappa carragenina), son modelos basados en cierta separación de fase y redes acopladas. (16)

3. GELES DE CARRAGENINA

Las Carrageninas son gomas extraídas de una clase de alga roja llamada *Rhodophyceae*. Las algas son cosechadas en muchos lugares del mundo. Los lugares de alta productividad son Filipinas, Japón, Chile y España.

Las carrageninas consisten principalmente de las sales de potasio, sodio, magnesio y calcio de polisacáridos de ésteres sulfatados que, en hidrólisis rinden galactosa y 3,6 anhidro galactosa (28)

Los productos comerciales clasificados como carrageninas están frecuentemente diluidos con azúcares para estandarizarlos y mezclarlos con sales para la obtención de ciertas características de gelado o espesado (28)

Los pesos moleculares para los productos de carragenina comerciales, van desde 500,000 hasta 100,000 aproximadamente. La mayoría de los productos de carragenina tienen una gama de peso molecular entre 225,000 y 275,000. (28)

λ - B, da como resultado la formación de una nueva estructura fuerte A - B simple, esperando las propiedades óptimas que puedan ocurrir a cierta relación de los constituyentes, los cuales reflejan el número de "sitios reactivos" en cada componente los cuales participan en las zonas unidas del gel. En algunos es posible usar métodos físicos para ver la formación de las "nuevas" zonas del gel acoplado. El smergismo entre ciertas galactomananas (algarrobo) y ciertos polisacáridos formadores de hélice (agarosa, xanthana, kappa carragenina), son modelos basados en cierta separación de fase y redes acopladas. (16)

3. GELES DE CARRAGENINA

Las Carrageninas son gomas extraídas de una clase de alga roja llamada *Rhodophyceae*. Las algas son cosechadas en muchos lugares del mundo. Los lugares de alta productividad son Filipinas, Japón, Chile y España.

Las carrageninas consisten principalmente de las sales de potasio, sodio, magnesio y calcio de polisacáridos de ésteres sulfatados que, en hidrólisis rinden galactosa y 3,6 anhidro galactosa (28)

Los productos comerciales clasificados como carrageninas están frecuentemente diluidos con azúcares para estandarizarlos y mezclarlos con sales para la obtención de ciertas características de gelado o espesado (28)

Los pesos moleculares para los productos de carragenina comerciales, van desde 500.000 hasta 100.000 aproximadamente. La mayoría de los productos de carragenina tienen una gama de peso molecular entre 225.000 y 275.000. (28)

Sus principales virtudes son:

- La facultad para formar complejos con proteínas para gelación o dispersión, suspensión o floculación, estabilización o precipitación.
- La facultad para formar una gran variedad de geles a temperatura ambiente, -claros o turbios, rígidos o elásticos; correosos o dúctiles; estables al calor o térmicamente reversibles, secos o húmedos-
- La facultad de presentar propiedades reológicas, de acuerdo con las necesidades, que espesen o suspendan, con o sin espesamiento. (28)

3.1 Estructura

La Carragenina es un polisacárido de galactana con residuos de galactosa con enlaces alternados α (1 \rightarrow 3) y β (1 \rightarrow 4). (28)

Debido a que la molécula de carragenina es muy grande, (compuesto de más de 1000 estructuras repetidas), la posibilidad de variación de estructura es enorme (28) Para su simplificación, es conveniente definir tres tipos principales

Kappa,
Iota
Lambda

Estas son moléculas idealizadas con estructuras definidas. Muy pocas algas tienen estas estructuras solamente, la mayoría tienen una mezcla de ellas, como se muestra en el cuadro 2

Cuadro 2 Características estructurales comunes de las galactanas de algas marinas rojas

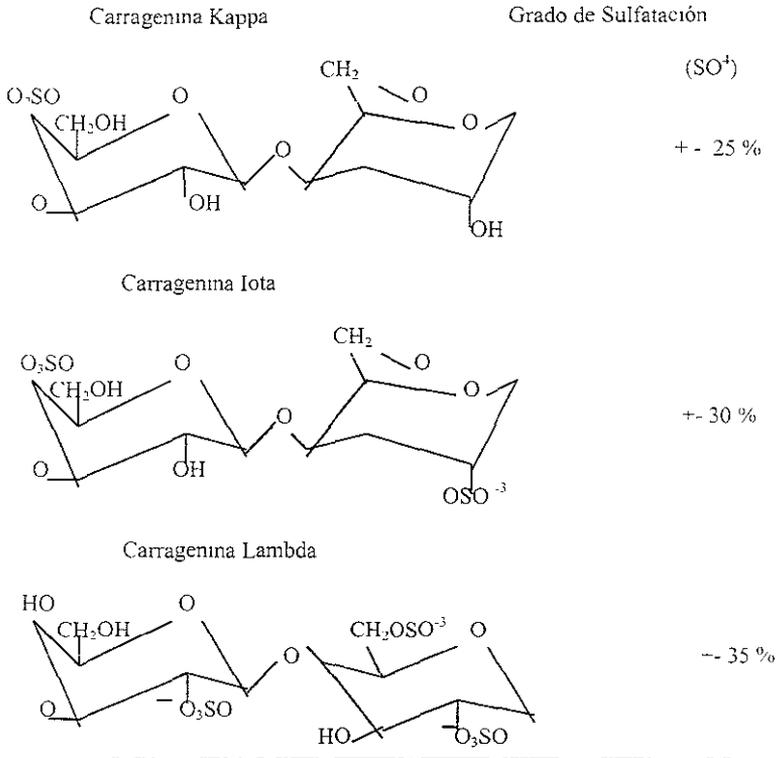
Galactana	Fracción	Unidades de azúcar
Agar- Agar	→ [Agarosa Agarpectina] →	D-galactosa
		3,6-anhidro-L-galactosa
Carragenina	→ [Lambda Kappa Iota] →	D-galactosa-2-sulfato
		D-galactosa-2,6-disulfato
		D-galactosa-4-sulfato
		3,6-anhidro-D-galactosa
		D-galactosa-4-sulfato
		3,6-anhidro-D-galactosa-2-sulfato.
Furcellaran	→	D-galactosa
		D-galactosa-4-galactosa
		3,6-anhidro-D-galactosa

Marine Colloids División, 1993

3.2 Tipos de carragenina

3.2.1 Kappa. Forma geles rígidos, térmicamente reversibles, de alta resistencia. La carragenina kappa contiene más del 34 % de 3,6- anhidro - galactosa (AG), y 25 % de sulfato de ester. No es soluble en agua fría, requiere de calentamiento hasta de 70 °C para lograr una solubilidad completa, forma gel al enfriarse. La temperatura de gelificación y la calidad del gel depende de la concentración del coloide, así como de la cantidad y tipo de iones metálicos (K⁺, NH₄⁺, Ca⁺⁺, Sr⁺⁺ y Ba⁺⁺) en solución. En general, forma un gel firme entre 45 °C y 65 °C y se licua nuevamente cuando se eleva la temperatura. (28)

Figura 2 Estructuras idealizadas de las carrageninas



Hercules. Descripción general de Carragenina. 1993

Los productos del tipo kappa se usan cuando se requieren geles rígidos y firmes, este tipo se caracterizan por elevada sinéresis. Esto puede controlarse o eliminarse cuando se desee, por ejemplo con materiales no sinerizantes como la carragenina iota, algarrobo, etc.

En la figura 2, podemos observar las estructuras de las carrageninas, en las cuales se pueden distinguir el grado de sulfatación, se cree que los grupos de sulfato electronegativos son importantes en el gelado con potasio y en la reacción con proteína. La presencia de un anillo 3,6

anhido da hidrofobicidad haciendo la molécula menos soluble, mientras los grupos sulfato dan hidrofiliidad, haciendo la molécula más soluble. (28)

3.2.2 Iota Forma dispersiones tixotrópicas, geles elásticos térmicamente reversibles. La carragenina iota contiene aproximadamente 30% de 3,6-AG y 32 % de sulfato de éster por peso. La sal de sodio no es gelizante y es soluble en agua fría en presencia de cationes que inducen al gel, como Ca^{++} , Mg^{++} y K^+ y después de enfriarse, la carragenina iota forma geles elásticos, libres de sinéresis, térmicamente reversibles a concentraciones bajas como 0.3 %.

También exhibe una tolerancia a elevadas concentraciones de sales. Puede disolverse en soluciones calientes de salmuera. Es estable a ciclos repetidos de congelación-descongelación. (29)

3.2.3 Lambda. Soluble en frío, no gelifica, es usada como dispersante o estabilizador iónico. La carragenina lambda contiene aproximadamente 35 % de sulfato de éster en peso, sin ningún 3,6-AG. Forma soluciones pseudoplásticas en agua que fluyen libremente. Puede producir las más elevadas viscosidades en agua, una solución típica al 1.0 % da una viscosidad de 600 cp (29)

Los productos de carragenina Lambda son efectivos como estabilizadores de espuma, emulsión y suspensión. El carácter no gelizante contribuye a la estabilidad del producto sobre una amplia gama de temperatura, incluyendo la región de congelación - descongelación. (29)

En el cuadro 3, se muestra un resumen en forma gráfica de las propiedades de las carrageninas kappa, iota y lambda, el cual nos da una mejor visión de las propiedades, condiciones de uso y efecto de cada una de estas carrageninas.

Cuadro 3 Propiedades comparativas de las carrageninas

SOLUBILIDAD	KAPPA	IOTA	LAMBDA
Agua caliente	Soluble a más de 160 °F (71 °C)	Soluble a más de 160 °F (71 °C)	Soluble
Agua Fría	Soluble en sal Na ⁺ . Esponjamiento limitado a elevado de la sal K ⁺ , Ca ⁺⁺ y NH ₄ ⁺ .	Soluble en sal de Na ⁺ . La sal Ca ⁺⁺ proporciona dispersiones tixotrópicas.	Soluble en todas las sales
Leche caliente	Soluble	Soluble	Soluble
Leche fría	insoluble	Insoluble	Se dispersa con el espesamiento
Leche fría (añadiendo PFTS)	Se espesa o gelifica	Se espesa o gelifica	Espesamiento o gelificación incrementado
Soluciones concentradas de azúcar	Soluble en caliente	Difícilmente soluble	Soluble en caliente
Soluciones concentradas de sal	Insoluble en frío y caliente	Soluble en caliente	Soluble en caliente
GELIFICACIÓN			
Efecto de cationes	Gelifica con mayor fuerza con K	Gelifica con mayor fuerza con Ca ⁺⁺	No gelifica
Tipo de gel	Frágil con sinéresis		no gelifica
Efecto de gomas de algarrobilla	Sinérgica	Ninguno	Ninguno
ESTABILIDAD			
pH neutro y alcalino	Estable	Estable	Estable
Acido (pH 3-5)	La hidrólisis de la solución se acelera por el calor. El estado gelificado es estable.		Hidrólisis

Marine Colloids División, 1993

3.3 Características reológicas de Carragenina

Las viscosidades de las soluciones de carragenina se especifican bajo condiciones en que se han eliminado tendencias gelificantes. Cuando se enfría una solución caliente, se incrementa gradualmente la viscosidad, hasta alcanzar la temperatura de gelación. En este punto, se presenta un incremento súbito y muy importante en la viscosidad, al empezar a fraguar el gel (29)

La transición de solución a gel depende del tipo y concentración de carragenina y cationes presentes. Por lo tanto, las mediciones de viscosidad se especifican a temperaturas suficientemente elevadas (75 °C) para evitar los efectos de gelificación. (29)

Las soluciones (1.5 % y 75 °C) exhiben propiedades de flujo o pseudoplásticas (adelgazamiento por corte), y son suficientemente dependientes del corte. Esto se debe a su estructura macromolecular lineal no ramificada y de naturaleza polielectrolítica. La viscosidad se incrementa exponencialmente con el peso molecular y casi exponencialmente con la concentración (29)

Para usos de gelificación, es deseable una baja viscosidad en solución caliente para facilidad de manejo y, las carrageninas de elevada resistencia de gel (sales de potasio y calcio mezcladas con kappa o iota) cumplen con este requisito debido a su mayor hidrofobicidad y al efecto de los iones calcio. (29)

A temperaturas de operación normales (> 40 °C), las carrageninas tienen la facultad de impartir una amplia gama de propiedades de flujo, desde newtoniana, en el caso de carragenina de bajo peso molecular, hasta grados variables de pseudoplasticidad, en el caso de carragenina lambda sodica y, tixotrópica en el caso de carragenina iota cálcica. Casi cualquier tipo de comportamiento reológico puede diseñarse en un sistema a través de la elección apropiada de componentes del hidrocólide. (29)

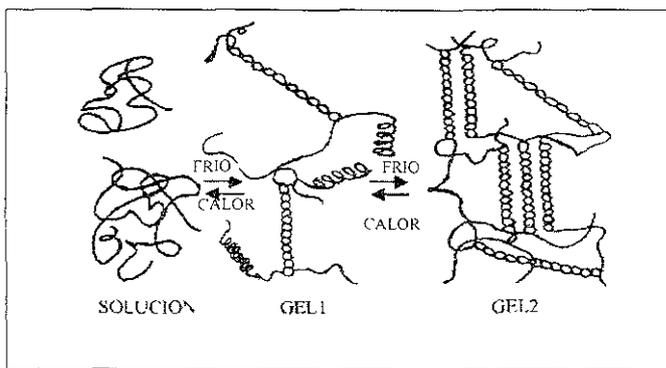
3.4 Gelificación de Carragenina

El mecanismo de gelificación de la carragenina, ha sido objeto de considerables estudios. A temperaturas arriba del punto de fusión del gel, la agitación térmica se sobrepone a la tendencia

de formar hélices, y los polímeros existen en la solución como espirales desordenadas, las cuales enlazan las moléculas en cadena formando así una red tridimensional, un gelado. (figura 3) El tipo lambda tiene una estructura que no permite la formación de dobles hélices. (29)

Después de enfriarse, a través de la transición sol - gel, se forma una red de polimeros tridimensional, en la cual las dobles hélices forman puntos de unión de la cadena de polimeros (gel 1). Continuando el enfriamiento se ocasiona la agregación de estos puntos de unión, dando por resultado la configuración final del gel (gel 2). (29)

Figura 3 Formación de las Carrageninas Iota y Kappa



Hércules, 1993

En general, los geles de carragenina kappa tienen puntos de fusión y fraguado muy definidos, y exhiben histéresis (por ejemplo, se presenta la fusión a temperaturas más elevadas que el fraguado). Los geles de iota, por otra parte, tienden a fraguar y fundirse a temperaturas más elevadas que los geles kappa, y exhiben poca o ninguna histéresis. La relación de éste fenomeno a la formación de doble hélice, ha sido demostrada por estudios de rotación óptica (29)

En agua, las carrageninas pueden formar gelados con concentraciones bajas como de 0.5 %. Los tipos kappa y iota forman gelados termorreversibles cuando se disuelven en agua caliente y después se enfrían a ciertas temperaturas, no sucediendo esto con los tipos lambda. (29)

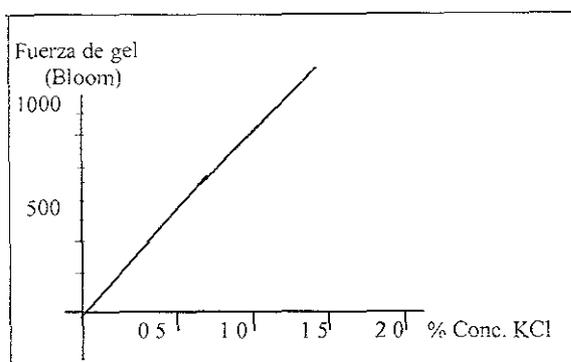
La carragenina kappa gela en la presencia de iones de potasio, la fuerza del gel aumenta con el incremento de concentración de iones potasio (figura 4).

El efecto del cloruro de potasio en la fuerza del gel y la temperatura de gelación está limitado en aplicaciones alimenticias por consideraciones organolépticas, debido a su sabor amargo. El cloruro de potasio tiene su mayor efecto en la fuerza del gel por unidad de potasio (figura 5)

El gelado tipo kappa más fuerte, se forma en la presencia de iones de potasio y calcio. Sin embargo, la presencia de iones de calcio hace que el gel de Carragenina tipo kappa sea más quebradizo, mientras que un gel con iones de potasio es elástico, cohesivo y transparente (28). Contrario a la carragenina tipo kappa, el tipo iota forma un gel más firme con iones de calcio formando un gelado muy elástico y cohesivo, completamente libre de sinéresis.

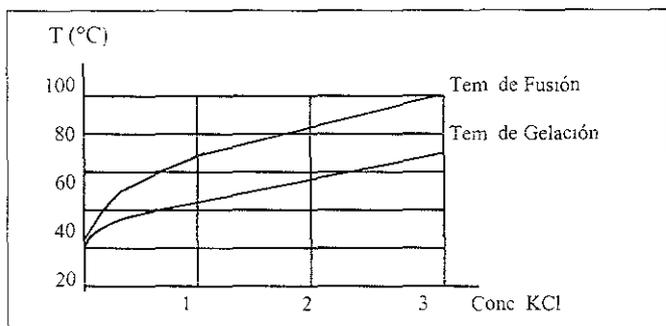
La fuerza, textura y temperatura de gelación son influenciadas por otros solutos como las sales. La sacarosa aumenta la temperatura de gelación y fusión. Un alto contenido de sólidos requiere altas temperaturas de proceso para disolver las carrageninas. En un ambiente de pH bajo, las temperaturas altas aumentan la degradación hidrolítica de las carrageninas. Por lo tanto, al trabajar con altos contenidos de sólidos, el ácido debe añadirse lo más tarde posible. (28)

Figura 4 Efecto del cloruro de Potasio en la fuerza del gel de Carragenina.(1.5 % k-carragenina)



Hércules, 1993

Figura 5 Efecto del Cloruro de Potasio en las temperaturas de Fusión y Gelación de Carragenina.



Hércules, 1993

Los geles de galactan de algas marinas rojas, exhiben un amplio espectro de propiedades texturales. Aparte de las características obvias de resistencia, las propiedades del gel, como elasticidad, tolerancia a la congelación - descongelación y sinéresis, forman un tipo de espectro relacionado al contenido de éster sulfatado. La agarosa, en un extremo, no contiene éster sulfato, y forma geles fuertes, frágiles, que son turbios, con sinéresis, y no son estables en ciclos de congelación - descongelación. En el otro extremo la carragenina iota tiene las propiedades

opuestas La carragenina kappa exhibe una función intermedia a diversos grados, dependiendo del contenido de éster sulfato. Además, éstas propiedades funcionales del gel son afectadas por el peso molecular. En general, la reducción del peso molecular da por resultado la pérdida de resistencia del gel, disminución de sinéresis y reducción de turbidez. (29)

3.5 Interacción de Carragenina con otras gomas

Debido a la funcionalidad y consideración de costo, la mezcla de gomas alimenticias es muy usada en la preparación de alimentos. La interacción entre las gomas esta usualmente relacionada con el sinergismo y al antagonismo. (11) El cuadro 4, muestra algunos ejemplos de mezclas de gomas En ambos casos hay interacción, pero el sinergismo se refiere a reforzar una propiedad y antagonismo a inhibirla

Cuadro 4 Algunas características reológicas de varias mezclas de gomas.

GOMAS	REACCIONES REOLOGICAS
Carragenina / Goma Guar (1:1)	Efecto sinérgico
Xantana / Goma Guar (1:1)	Adelgazamiento al corte
Xantana / Goma Algarrobo (1:1)	Formación de gel
Carragenina / Algarrobo (1:1)	Incrementa la rigidez del gel, humedece
Alginato / CMC (1:1)	Efecto Antagónico

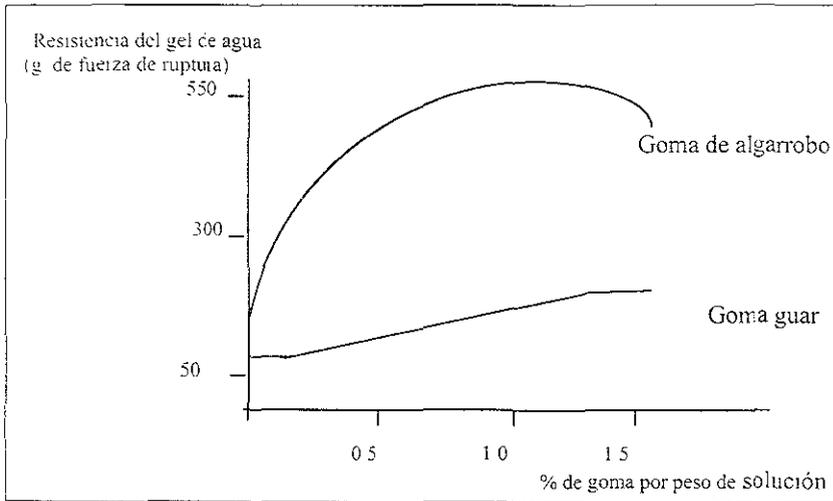
Revista Española de Ciencia y Tecnología, 1993

La mezcla de gomas es de gran importancia tecnológica porque ellas dan un gran potencial para producir nuevos productos o nuevas aplicaciones. Probablemente el mejor que se conoce es la mezcla de kappa carragenina y goma algarrobo.(11)

La goma de algarrobo y la goma guar son dos polisacáridos no gelificantes, usados por la industria ampliamente y contienen una estructura fundamental de manosa con cadenas laterales

de galactosa. La goma de algarrobo es capaz de producir un sinergismo extremadamente útil con otros hidrocoloides, por ejemplo, con xantana y kappa carragenina.

Figura 6 Carragenina Kappa: sinergismo con la goma de algarrobo. (Carragenina kappa 0.5% con 0.25 % de KCl)



Marine Colloids División 1993

El algarrobo con la k- carragenina, produce geles que son similares en textura a los de gelatina y estables en almacenamiento. Estos geles presentan una mayor fuerza de gel, son elásticos y retienen la forma, térmicamente reversibles y no son frágiles, acompañada por una reducción en la sinéresis (figura 6). (4,28)

La gama de trabajo de la carragenina kappa a las relaciones de goma de algarrobo es de aproximadamente 2/1 para la resistencia máxima del gel, hasta aproximadamente 1.4 para la reducción de sinéresis máxima. Tanto la carragenina Kappa, como la goma de algarrobo deben de estar en solución antes del fraguado del gel

En la mezcla de kappa carragenina y goma de algarrobo, las funciones reológicas son altamente dependientes de la fracción de algarrobo. Un máximo en el módulo elástico (G' y E) es obtenido al 8 % de la fracción de algarrobo. De lo contrario, grandes cantidades de algarrobo llevan a un decremento en el módulo elástico. Esto puede ser explicado por el número límite de cadenas de interacción entre los puentes de hidrógeno con la doble hélice de kappa carragenina. (22)

Las carrageninas Iota y Lambda no exhiben sinergismo con la goma de algarrobo. (29)

4. ALGARROBO

El algarrobo, es una goma de alto peso molecular, hidrocoloide obtenido de la semilla de leguminosa *Caratima siligua*. Es nativa del este y regiones del Mediterráneo. (4)

El algarrobo consta de D-manosa y D-galactosa como unidades estructurales, con contenido de manosa de 73 - 82 % dependiendo de las semillas usadas y su origen geográfico. (8)

El peso molecular puede ser reportado, aunque este depende de las técnicas de purificación y extracción, Glicksman (1969), reporta un peso molecular de $3.1 \times E+5$ Daltons; mientras que Dea y Morris obtienen un valor del peso molecular de $2.0 \times E+6$ Daltons. (10)

Comercialmente la goma grado alimenticio contiene impurezas que dependen de la eficiencia en la separación de la testa y endospermo. Estas impurezas incluyen pentosanas (4%), material celulósico (1%), cenizas (1%) y material proteínico (6%). (9)

La estructura de la goma se presenta en bloques, significa que las unidades ramificadas forman bloques de aproximadamente 25 residuos (región peluda), seguida por bloques grandes de

En la mezcla de kappa carragenina y goma de algarrobo, las funciones reológicas son altamente dependientes de la fracción de algarrobo. Un máximo en el módulo elástico (G' y E) es obtenido al 8 % de la fracción de algarrobo. De lo contrario, grandes cantidades de algarrobo llevan a un decremento en el módulo elástico. Esto puede ser explicado por el número límite de cadenas de interacción entre los puentes de hidrógeno con la doble hélice de kappa carragenina (22)

Las carrageninas Iota y Lambda no exhiben sinergismo con la goma de algarrobo (29)

4. ALGARROBO

El algarrobo, es una goma de alto peso molecular, hidrocoloide obtenido de la semilla de leguminosa *Caratnia siligua*. Es nativa del este y regiones del Mediterráneo. (4)

El algarrobo consta de D-manosa y D- galactosa como unidades estructurales, con contenido de manosa de 73 - 82 % dependiendo de las semillas usadas y su origen geográfico. (8)

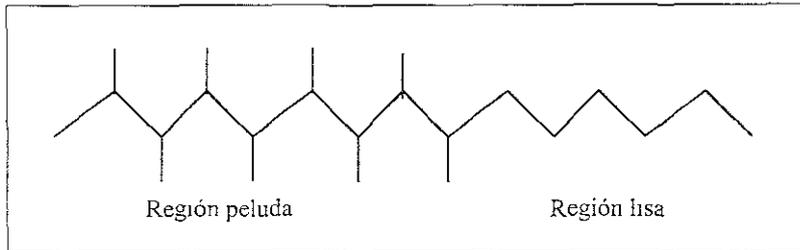
El peso molecular puede ser reportado, aunque este depende de las técnicas de purificación y extracción, Glicksman (1969), reporta un peso molecular de 3.1×10^5 Daltons; mientras que Dea y Morris obtienen un valor del peso molecular de 2.0×10^6 Daltons. (10)

Comercialmente la goma grado alimenticio contiene impurezas que dependen de la eficiencia en la separación de la testa y endospermo. Estas impurezas incluyen pentosanas (4%), material celulósico (1%), cenizas (1%) y material proteínico (6%). (9)

La estructura de la goma se presenta en bloques, significa que las unidades ramificadas forman bloques de aproximadamente 25 residuos (región peluda), seguida por bloques grandes de

unidades β (1-6)-D manopiranosas (región lisa). Esta región es importante en la formación de zonas de intercambio (figuras 7 y 8). (20)

Figura 7 Diagrama de la estructura en bloques de la goma de algarrobo



Charalambous, G., 1989

4.1 Propiedades del algarrobo

La goma de algarrobo puede ser soluble en agua fría, pero se hincha, por lo que tiene que calentarse para tener su máxima solubilidad. Esto puede ser a 80 °C durante 10 minutos. (5) Su viscosidad óptima se logra al calentar y enfriar la solución, con un color opaco, debido a la presencia de impurezas como proteína y celulosa. Con una solución al 1% puede obtenerse una viscosidad de 3000 - 3500 cp. (5)

El algarrobo tiene la propiedad de no gelificar, pero tiene la habilidad de impartir un carácter elástico deseable a los geles de carragenina y retarda la sinéresis. (8)

4.2 Aplicaciones del algarrobo

La goma de algarrobo en la industria de alimentos es usada por la habilidad de unir e inmovilizar una cantidad de agua, de este modo contribuye a la viscosidad, inhibe la formación

de cristales en helado y productos congelados, modifica la textura de los productos congelados y modifica la textura o estabiliza la consistencia del producto a cambios de temperatura (5)

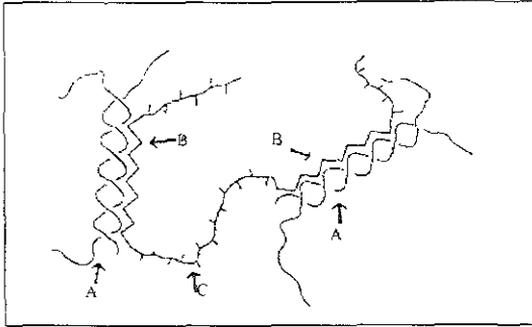
Otros de los productos alimenticios en donde es utilizada, en panadería y mezclas para panes, bebidas no alcohólicas y bases para bebidas, quesos, gelatinas, budines y rellenos, jamón, yogur, etc (5)

4.3 Interacción carragenina – algarrobo

Las zonas de unión durante la formación de los geles de galactomananas y polisacáridos es objeto de considerable controversia, hay tres teorías principales que tratan de explicar esta unión en la mezcla; la primer teoría es la del intercambio (asociación) entre un lado de la cadena de la molécula del polisacárido y la región lisa de la conformación del algarrobo; en esta propuesta la estructura integral de los geles es el resultado del orden conformacional, (figura 8) (4,16)

La segunda teoría es la de insustitución de regiones por las galactomananas, en esta teoría la evidencia que se tiene es que las regiones “lisas” del algarrobo no se incorporan dentro de las zonas de unión del polisacárido que forma hélice (k-carragenina) durante la formación del gel (figura 8) La tercer teoría y más reciente es la de gelación de polímeros incompatibles o “exclusión de polímeros”, estudios con microscopio de rayos X muestran evidencias de separación de la fase, esto es, al mezclar los polímeros hay una “mínima interacción” entre ellos durante el sinergismo en la formación del gel. Esta propuesta es la más aceptada como el modelo correcto. La figura 8 muestra un modelo esquemático propuesto en 1972 para la formación de geles mezclados por asociación de regiones de cadenas de galactomananas con doble hélice como la k carragenina (4,16)

Figura 8 Modelo de la zona de unión en función del sinergismo de galactomananas y polisacáridos con formación de helice. (A) Insustitución de regiones por las galactomananas. (B) sustitución de regiones. (C) enlaces cruzados y solubilización de las redes del gel



Morris, V J, 1985

5. COMPORTAMIENTO MECÁNICO DE MATERIALES

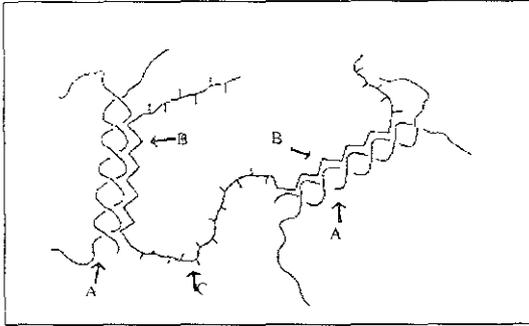
5.1 Reología y textura en alimentos

Los alimentos, además de ofrecer un olor, un color y un sabor característico, exhiben determinado comportamiento mecánico: reaccionan de un cierto modo cuando intentamos deformarlos. Pueden ser duros o blandos, correosos, gomosos o quebradizos, de textura uniforme o fibrosa, etc. Para expresar o estimar su comportamiento mecánico, existen dos procedimientos, uno de ellos consiste en tocar, estrujar, morder o masticar el alimento y describir las sensaciones recogidas: son los métodos sensoriales. (17)

El segundo grupo de procedimientos de evaluación, utiliza métodos físicos o instrumentales, el valor apreciado no depende en este caso del individuo que efectúa la medición, la cual se realiza instrumentalmente, estos métodos suelen ser considerados como "objetivos" (17)

Se pueden hacer tres tipos de medidas instrumentales del comportamiento mecánico

Figura 8. Modelo de la zona de unión en función del sinergismo de galactomananas y polisacáridos con formación de helice (A) Insustitución de regiones por las galactomananas, (B) sustitución de regiones, (C) enlaces cruzados y solubilización de las redes del gel.



Morris, V J, 1985

5. COMPORTAMIENTO MECÁNICO DE MATERIALES

5.1 Reología y textura en alimentos

Los alimentos, además de ofrecer un olor, un color y un sabor característico, exhiben determinado comportamiento mecánico: reaccionan de un cierto modo cuando intentamos deformarlos. Pueden ser duros o blandos, correosos, gomosos o quebradizos, de textura uniforme o fibrosa, etc. Para expresar o estimar su comportamiento mecánico, existen dos procedimientos; uno de ellos consiste en tocar, estrujar, morder o masticar el alimento y describir las sensaciones recogidas son los métodos sensoriales. (17)

El segundo grupo de procedimientos de evaluación, utiliza métodos físicos o instrumentales, el valor apreciado no depende en este caso del individuo que efectúa la medición, la cual se realiza instrumentalmente; estos métodos suelen ser considerados como "objetivos". (17)

Se pueden hacer tres tipos de medidas instrumentales del comportamiento mecánico

a) Medidas Fundamentales. Que consisten en determinar las magnitudes definidas como módulos de rigidez de sólidos, coeficientes de viscosidad, umbral de esfuerzo cortante, tiempo de relajación, etc. Proporcionan funciones materiales (dependen del material y no del método) que pueden ser expresadas en unidades derivadas de longitud, masa y tiempo. Relacionan la naturaleza de los alimentos con los modelos reológicos básicos.

b) Medidas Empíricas. Son aquellas que se efectúan con instrumentos que con frecuencia son diseñados o contruidos para un material específico, por lo que los resultados están en función del instrumento, el método, la carga aplicada, la velocidad de aplicación de la carga, la geometría, dimensiones y orientación de la muestra y las condiciones, lo que ocasiona que no sean reproducibles ni puedan expresarse en términos de cantidades reológicas fundamentales (potencias de masa, longitud y tiempo) (6)

c) Imitativas. Son aquellas que tratan de imitar las operaciones humanas sobre los materiales para juzgar su comportamiento mecánico (masticación, presión con los dedos, etc) y asume que las fuerzas de reacción desarrolladas por la muestra representan las reacciones humanas. Los movimientos complicados y los complejos esfuerzos desarrollados hacen imposible el análisis teórico de los resultados. (25)

Los alimentos son reológicamente complicados y las determinaciones fundamentales suelen ser en ellos muy laboriosas, exigen mucho tiempo y no proporcionan respuestas simples. Los métodos empíricos pueden reunir una información muy valiosa, aunque no sean comparables los resultados obtenidos utilizando distintas metodologías.

La ventaja de los procedimientos empíricos, es que son mucho más rápidos y simples, que las determinaciones fundamentales; el inconveniente consiste en que, los resultados son específicos del instrumento utilizado. (2)

Por medio de diversos aparatos y mediante medidas convencionales, pueden valorarse parámetros tales como la textura de una carne, la "calidad" de una masa panadera, la aptitud de una mantequilla a dejarse extender sobre una rebanada, etc., como ejemplos se pueden mencionar una gran variedad de penetrómetros provistos de punzones que trabajan a peso y velocidad constante; un dinamómetro, el cual da una medida de la resistencia que ofrece el alimento a la penetración, es decir, a fuerzas de compresión y cizallamiento o corte. Otros aparatos buscan medir el líquido liberado por compresión, lo que permite valorar el poder de retención de agua de determinados constituyentes, etc. (2)

Las pruebas empíricas tienen que ser correlacionadas estrictamente con el comportamiento del producto, ya que una de las dificultades de estas determinaciones surge por la complejidad de la textura de los alimentos, de lo contrario su valor es muy dudoso. Sin embargo, algunas veces, se encuentra buena correlación entre estas medidas y los resultados de los equipos de degustadores, lo que confirma el interés de las medidas empíricas. (2)

Podríamos decir que los métodos sensoriales, empíricos e imitativos constituyen el campo de la textura y los fundamentales el de la reología.

La textura es la responsable de la sensación del tacto y estímulo físico que resulta del contacto entre algunas partes del alimento y el cuerpo. La importancia de la textura en la aceptabilidad del alimento varía ampliamente dependiendo del tipo de alimento. Esta puede ser crítica (la textura es una cualidad dominante), importante (la textura tiene un significado pero no contribuye sobre la

calidad, contribuye igual el sabor y apariencia) o menor (la textura hace una contribución escasa en la calidad) (2)

La importancia de la reología de los alimentos, es reconocida por la ciencia de los alimentos, sin embargo, por ser los productos alimenticios muy complicados por sus constituyentes, la caracterización de éstos fue inicialmente realizada por medidas empíricas. (2)

Aunque estas pruebas pueden ser útiles en el control de la calidad, muchas veces no son muy confiables por la estructura del alimento. En gran parte, a través de la introducción de los avanzados instrumentos en años recientes, la ciencia de los alimentos puede realizar cotidianamente medidas reológicas fundamentales. La disponibilidad de esta información nos proporciona el conocimiento de la dependencia de la estructura del alimento o composición y la interacción entre los constituyentes. (2)

Se puede decir, que existen cuatro razones para justificar el estudio del comportamiento reológico de los materiales.

En primer lugar, contribuye al conocimiento de su estructura, por ejemplo, existe relación entre el tamaño y forma molecular de las sustancias en disolución y su viscosidad. En segundo lugar, en la industria se efectúan medidas reológicas sobre las materias primas y los productos en elaboración, que son de gran utilidad para el control de los procesos. (2)

En tercer lugar, la reología presta una gran ayuda al diseño de las máquinas; es preciso que tolvas, tuberías, y bombas se ajusten a las características de los productos en los que van a ser utilizadas; finalmente, sus características reológicas influyen de un modo considerable en la aceptación de un producto. (2)

Muchos productos hidrocoloidales (polisacáridos, proteínas) se utilizan ampliamente en la industria de alimentos por las características reológicas, de textura, estructurales y funcionales que imparten

En el caso de los agentes gelificantes, el estudio de las propiedades reológicas y texturales es fundamental para su aplicación, entre otras razones, porque proporcionan la información básica para el desarrollo de productos con las características deseadas. (2)

5.2 Comportamiento reológico de materiales

El comportamiento reológico más sencillo es el que presentan, por una parte, los fluidos viscosos newtonianos y, por otra, los sólidos elásticos de Hooke. Sin embargo, la mayoría de los materiales, en especial los de naturaleza coloidal, tienen un comportamiento mecánico que es intermedio entre estos dos extremos con características viscosas y elásticas

El comportamiento reológico de muchos productos alimenticios no puede ser clasificado como el comportamiento típico de líquidos (viscosidad) o aquel de los sólidos (elasticidad) Cuando estos alimentos son sometidos a un esfuerzo ya sea cortante, compresional o extensional de manera que su estructura interna sufra un cambio mínimo, tienen un comportamiento tanto de sólidos como de líquidos y a este fenómeno se le denomina viscoelasticidad. Idealmente, estos dos fenómenos pueden ser descritos por relaciones entre esfuerzos (σ) y deformación (γ) o velocidad de deformación o cizallamiento ($\dot{\gamma}$) de un material.(20)

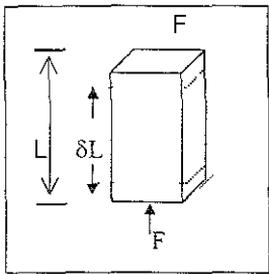
Se denomina esfuerzo, a la relación fuerza / área (F / A), también es conocida como "tracción" Se mide en $\text{Kgs}^2 / \text{m}^2$. (5) El esfuerzo puede estar definido como la respuesta o reacción interna

de un material al aplicar una fuerza. Esto es, la intensidad de la reacción depende del área en la cual la fuerza está actuando.

Dependiendo de donde la fuerza esté actuando (perpendicular o paralela a la superficie), el esfuerzo puede ser clasificado como esfuerzo normal (σ) o esfuerzo de corte (τ). (20)

El término deformación se utiliza cuando sobre los cuerpos actúa una fuerza (alargamiento, compresión). La deformación está relacionada con el cambio en las dimensiones o forma del cuerpo sujeto al esfuerzo. (17,20)

Figura 9 Compresión uniaxial.



Steffe, 1992

$$E = \frac{L - \delta L}{\delta L} \quad (1)$$

E= deformación [N/m²]

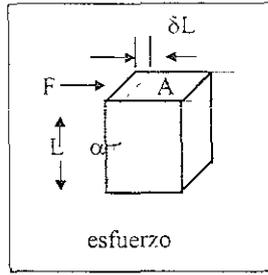
L= longitud [m]

δL = diferencia de longitud [m]

El componente de la deformación normal está definido como el cambio en la longitud original o lineal, y está designado por el símbolo E el cual nos indica la dirección de la línea para la cual el esfuerzo se está midiendo. La deformación ocurre en dirección perpendicular al plano sobre el que se aplica el esfuerzo, (figura 9).

La deformación de corte o cizalla es específica cuando ocurre en el mismo plano en que se aplica el esfuerzo, y está designada por el símbolo (γ), (figura 10). (20)

Figura 10 Diagrama de la deformación de corte.



Steffe, 1992

$$\gamma = \tan \alpha \quad (2)$$

$$\tan \alpha = \delta L / L \quad (3)$$

F=Fuerza [Kgs²/m]

A=Area [m²]

alpha=Angulo de def [rad]

L= Longitud [m]

delta L= diferencia longitud

La deformación relativa, se define como el cambio de dimensión experimentada con relación a las dimensiones originales. Así pues, a cada esfuerzo aplicado le corresponde una deformación relativa. Experimentalmente se demuestra que para un cuerpo perfectamente elástico, la deformación relativa es proporcional a la tensión. La constante de proporcionalidad es el módulo de elasticidad. (24,17)

Esfuerzo = Deformación relativa x Modulo de elasticidad

$$\tau = \gamma \times G \quad (4)$$

G = Módulo de elasticidad en cizallamiento [Pa]

Sin embargo, para la reología no es suficiente tener una idea aproximada de lo que son un sólido y un fluido. Es necesario definir en forma mas precisa estos conceptos.

5.2.1 Sólido

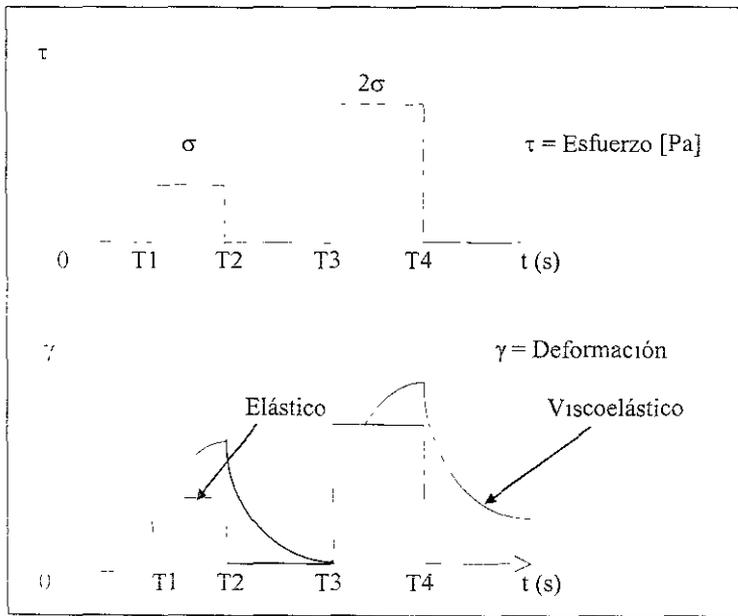
Se puede definir un sólido, como un material que se deforma cuando se le aplica un esfuerzo, de tal forma que alcanza una deformación total de manera instantánea. Cuando el esfuerzo es suspendido, el material recupera su forma original. (17)

Los sólidos pueden clasificarse en.

a) Elásticos Son aquellos que recuperan su forma original instantáneamente al suspender el esfuerzo

b) Viscoelásticos. Son aquellos que tienen características de sólidos y fluidos, y al suspender el esfuerzo recuperan su forma original retardadamente proporcional al esfuerzo que la produce (27)

Figura 11 Representación del comportamiento reológico de los distintos tipos de sólidos.



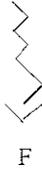
Villamil, 1987

Los diagramas de deformación - tiempo figura 11, indican que la deformación y la aplicación de la carga son simultáneas y que cuando esta se retira, la deformación desaparece completamente e instantáneamente para un sólido elástico. (17)

Los reólogos suelen representar el modelo de Hooke como un muelle estirado por una fuerza.

Figura 12 Representación del modelo de Hooke.

MODELO



Sólido de Hooke

Para describir las propiedades de los materiales homogéneos, isotrópos, se emplean generalmente tres módulos de elasticidad. Estos son: módulo de Young (Y), cociente de la variación de la carga entre la variación resultante en la longitud a tensión constante; cuánto mayor sea Y, mayor será la deformación elástica y será más fácil la deformación del material. Módulo de Rigidez (G), variación del esfuerzo tangencial dividida entre la variación resultante en el ángulo de extensión, el módulo de rigidez es dos o tres veces menor al módulo de Young. Módulo de Volumen (B), variación de la presión hidrostática dividida entre la variación resultante en volumen, este módulo mide la compresibilidad. Ver ecuaciones 5, 6 y 7 (13)

$$Y = \tau / \gamma \quad (5)$$

$$G = \tau / \gamma \quad (6)$$

$$B = \tau v / e v \quad (7)$$

γ = Deformación

τ = Tensión de cizalladura [Pa]

$e v$ = Deformación volumétrica relativa [m³]

G = Módulo de rigidez [Pa]

B = Módulo de volumen [Pa]

v = Volumen [m³]

Y = Módulo de Young [Pa]

De igual modo, si se sumerge un cuerpo en agua se comprime a consecuencia de la presión ejercida por el líquido. A la deformación causada por la Presión Hidrostática, que se ejerce con igual intensidad en todas direcciones se le denomina deformación volumétrica.

Sin embargo se mide con frecuencia otra constante: el coeficiente de Poisson (μ), contracción lateral dividida entre la deformación (relativa o unitaria) dentro del intervalo elástico, conocido también como coeficiente elástico. (17,13)

No se debe de olvidar el tiempo como una variable de suma importancia, ya que es el que nos marca la duración del estudio del comportamiento reológico y no se puede prescindir de él, ya sea que esté directamente involucrado como en las pruebas de creep o indirectamente como en las pruebas dinámicas

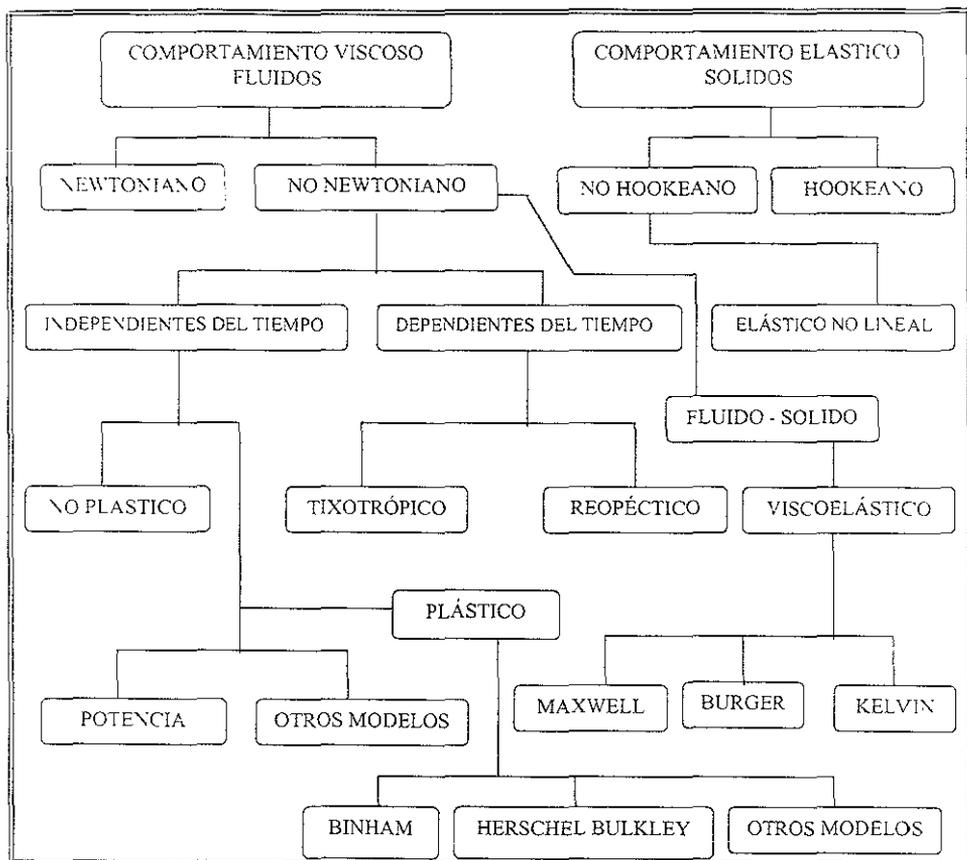
5.2.2 Fluidos

Un fluido se define como un material que se deforma continuamente cuando se le aplica un esfuerzo. Cuando el esfuerzo es suspendido, la deformación permanece. (27)

Los fluidos pueden clasificarse en:

- a) Newtonianos. Son aquellos cuyo esfuerzo es linealmente proporcional a la velocidad de cizallamiento. Su viscosidad es constante.
- b) No Newtonianos. Son aquellos en los cuales el esfuerzo varía en forma no lineal con respecto a la velocidad de cizallamiento y puede depender del tiempo, ver cuadro 5 (27)

Cuadro 5 Comportamiento reológico de materiales.



La velocidad de cizallamiento se determina como la magnitud de la deformación dividida por el tiempo que ésta tarda en producirse. A la constante de la ecuación de estado se le llama coeficiente de viscosidad y se representa por las ecuaciones 8 y 9.

Esfuerzo de cizallamiento = Vel de cizallamiento x coeficiente de viscosidad

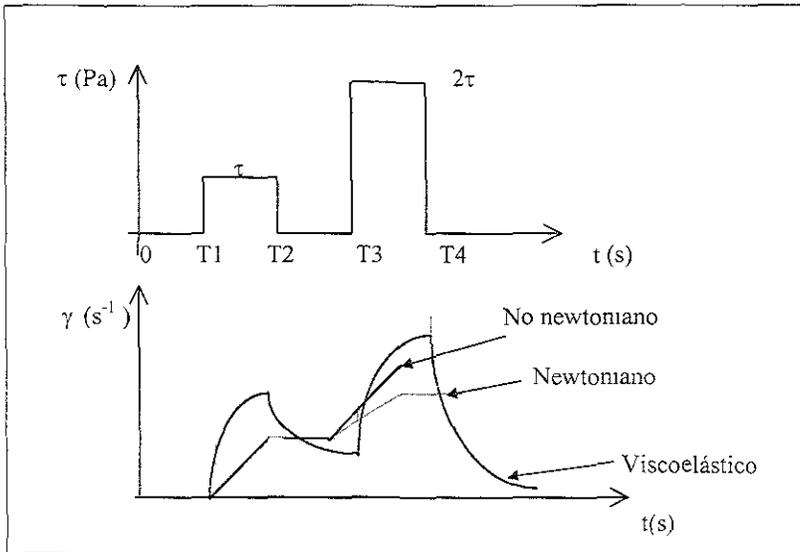
$$\tau = \dot{\gamma} \times \eta \quad (8) \quad \eta = \text{Coef de viscosidad [Pa.s]}$$

$$\dot{\gamma} = d\gamma/dt = dv/dy \quad (9) \quad \dot{\gamma} = \text{Velocidad de cizallamiento [s}^{-1}\text{]}$$

Los fluidos no newtonianos pueden subdividirse en:

1. Independientes del tiempo, son aquellos en los que la viscosidad depende de la velocidad de cizallamiento pero no del tiempo, entre ellos se encuentran los fluidos seudoplásticos y dilatantes
2. Dependientes del tiempo, en los que la viscosidad depende de la velocidad de cizallamiento y del tiempo. dentro de ellos se encuentran los fluidos tixotrópicos y fluidos reopécticos; y
3. Viscoelásticos. Son los que tienen características de sólidos y fluidos, de tal forma que fluyen y al suspenderse el esfuerzo se recuperan parcialmente. (27)

Figura 13 Representación del comportamiento reológico de los distintos tipos de fluidos



Villamil, 1987

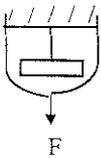
Al igual que el cuerpo de Hooke representa el sólido elástico ideal, es el líquido newtoniano el modelo ideal de fluidos viscosos. (12)

La figura 13. muestran esquemáticamente el comportamiento de los tipos de fluidos en terminos de la variación del esfuerzo y la velocidad de cizallamiento con respecto al tiempo.

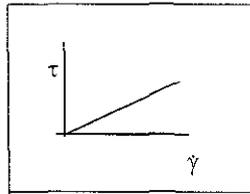
a) El líquido newtoniano se representa con el símbolo \dot{N} y, un modelo constituido por un recipiente lleno del líquido en el que se mueve un embolo en sentido ascendente – descendente (figura 14). El fluido de un líquido newtoniano está descrito por la ecuación 8.

Figura 14. Representación del modelo Newtoniano

MODELO



GRAFICA



ECUACION

$$\tau = \eta \times \dot{\gamma} \quad (8)$$

Muller, 1973

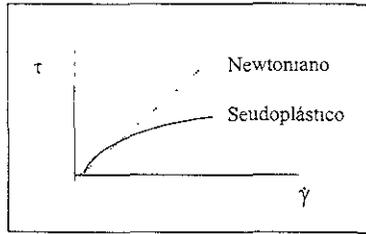
b) No Newtonianos. La importancia que tienen los fluidos no newtonianos, radica en el hecho de que la mayoría de los fluidos que se manejan en las distintas ramas de la ingeniería pertenecen a esta clase. Estos fluidos tienen una estructura compleja. (17)

b 1) Independientes del tiempo:

- Fluidos Adelgazantes a la cizalla (seudoplástico). Son menos espesos cuando se someten a altas velocidades de cizallamiento que cuando se cizallan lentamente. La viscosidad llamada "aparente" (figura 15) depende de la velocidad de cizallamiento pero no del tiempo durante el que están sometidos a la cizalla. de manera que la viscosidad aparente desciende a medida que aumenta la velocidad de cizallamiento (17)

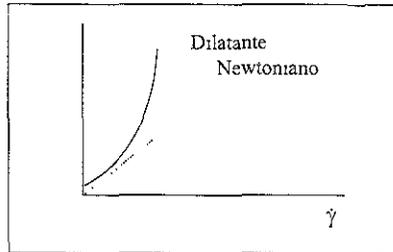
- Fluidos espesantes a la cizalla (Dilatancia). Es un fenómeno de espesamiento independiente del tiempo, que se dá a altas velocidades de cizallamiento (figura 16). Se trata del fenómeno opuesto a la seudoplasticidad y se caracteriza por un aumento de la viscosidad aparente al aumentar la velocidad de cizallamiento. (17)

Figura 15. Representación del flujo seudoplástico.



Muller, 1973

Figura 16 Representación del flujo dilatante.



Muller, 1973

En los sistemas dilatantes y seudoplásticos la relación $\tau - \dot{\gamma}$ no viene expresada por una línea recta, pero es única. A cada valor de τ le corresponde un solo valor de $\dot{\gamma}$. Por esta razón la gráfica se puede describir por el modelo de la potencia (ecuación 10)

$$\tau = K\dot{\gamma}^n \quad (10)$$

donde K y n son constantes. K ha sido denominada “Índice de consistencia” y sus unidades son Pa s^n y n “Índice de comportamiento de flujo”, adimensional.

Si $n = 1$ es Newtoniano y $K =$ coeficiente de viscosidad

Si n es mayor que 1 se produce espesamiento y el producto es dilatante.

Si n es menor que 1 se produce aclaración y el producto es pseudoplástico (17)

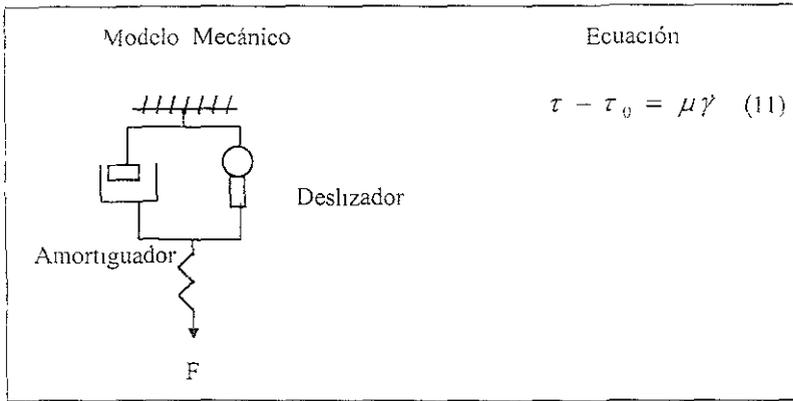
Es importante hacer notar que la ley de la potencia sólo es válida para el rango medido. No permite la extrapolación de la gráfica. La ley de la potencia sólo debe de usarse si se ha demostrado antes experimentalmente que el comportamiento del producto no depende del tiempo. (17)

b 1 1) Materiales plásticos

- Son productos que mantienen su forma bajo la acción de la gravedad. Sin embargo, cuando actúan sobre ellos fuerzas suficientemente más grandes fluyen, casi como si fueran líquidos. Cuando la acción de la fuerza cesa, mantienen su forma y dejan de fluir. A esta tensión límite se le denomina tensión de deformación plástica (τ_0). El producto plástico ideal es el modelo de Binham. (17)

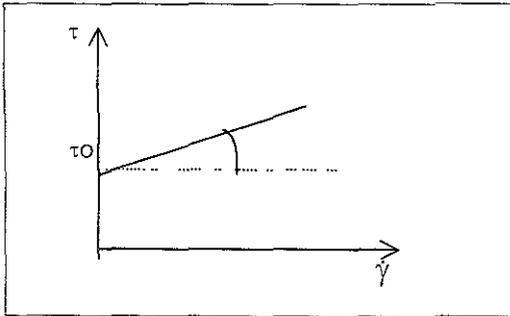
El modelo Binham, es un modelo complejo, que consta de tres elementos, uno de Hooke, otro de Newton y otro de Saint Venant. Se representa como una pinza de fleje y una caldera llena de líquido en la que se mueve un émbolo, dispuestas en paralelo y acopladas en serie a un muelle (figura 17). El plástico de Binham es un concepto ideal. Si el comportamiento del líquido es independiente del tiempo, puede aplicársele una ley de la potencia, como a los materiales dilatantes pseudoplásticos.

Figura 17 Modelo mecánico y ecuación del modelo Bingham



Muller, 1973

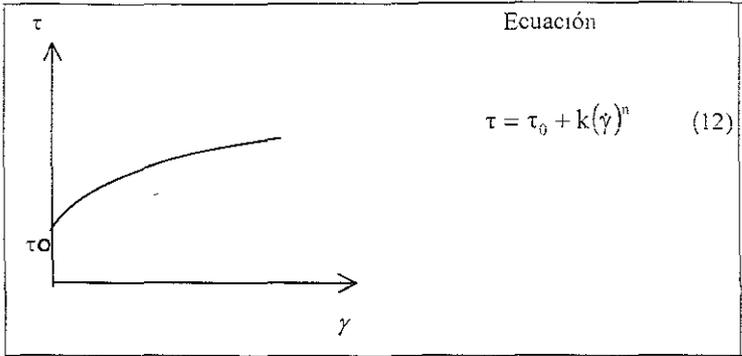
Figura 18 Curva de flujo de un material con comportamiento Bingham



Muller, 1973

- Fluidos de comportamiento intermedio entre los cuerpos de Bingham y adelgazantes. El comportamiento de los fluidos de este tipo está representado en la figura 19. Entre ellos se encuentran los Herschel - Bulkley y los tipo Casson. (17)

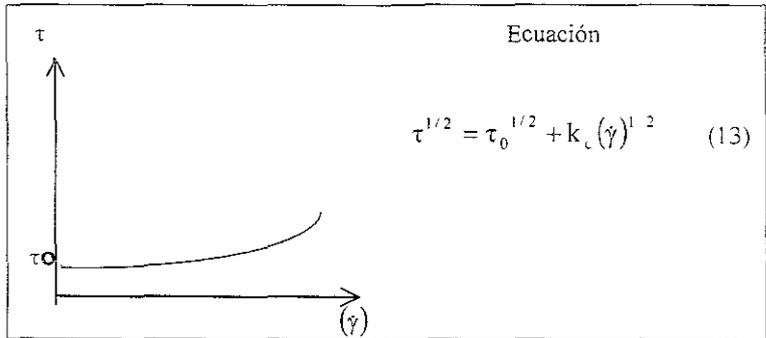
Figura 19. Comportamiento reológico de un fluido Herschel - Bulkley.



Muller, 1973

Si $\tau_0 = 0$ y $n = 1$ el producto es un líquido newtoniano y que si $\tau_0 > 0$ y $n = 1$ el producto es un plástico de Binham (17), y su curva se representa como en la figura 18.

Figura 20. Comportamiento reológico de un fluido tipo Casson.



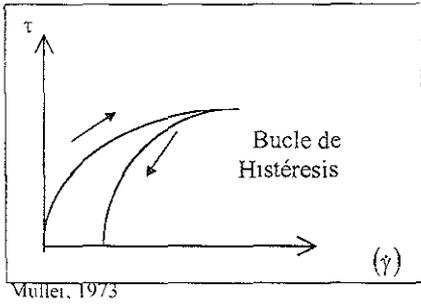
Muller, 1973

b2) Fluidos dependientes del tiempo

- Fluidos tixotrópicos. Cuando algunos geles se someten a alguna agitación y se licuan, la viscosidad aparente decrece con la velocidad de flujo y con la duración de la agitación, pero una

vez en reposo adoptan de nuevo la forma de gel. Es un ablandamiento dependiente del tiempo, en cuanto que η_{sp} descende a medida que la velocidad de deformación aumenta

Figura 21 Comportamiento reológico de un fluido tixotrópico.

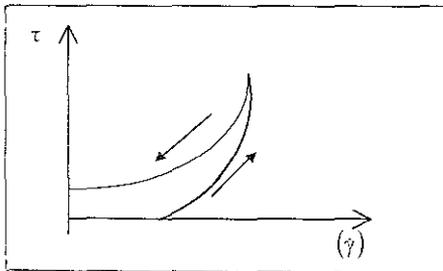


Cuando la velocidad de deformación desciende el producto se espesa hasta reasumir su comportamiento original. Si τ en función de ($\dot{\gamma}$) son dependientes del tiempo, se forma un bucle de histéresis (un proceso de deformación en el que las fases de carga y descarga no coinciden)

Figura 21

- Fluidos reopécticos Es un espesamiento dependiente del tiempo (figura 22) Existe más de un valor de ($\dot{\gamma}$) para cada valor de (τ). La reopexia es el fenómeno inverso a la tixotropía (17)

Figura 22 Comportamiento reológico de un fluido reopéctico.



Mullei, 1973

5.2.3 Materiales Viscoelásticos

Los materiales viscoelásticos, son aquellos en los cuáles la deformación y recuperación al aplicar una fuerza no ocurren de manera instantánea y presentan características tanto de sólidos como de líquidos cuando se les somete a esfuerzos pequeños; de ahí que las propiedades viscoelásticas sean complejas de evaluar, pues se requiere para su medición: 1) Esfuerzos y deformaciones pequeñas, de manera que sea una prueba no destructiva y, 2) Condiciones de viscoelasticidad lineal (parámetros reológicos independientes del esfuerzo), lo cual no ocurre para la mayoría de los alimentos, excepto cuando se les aplican esfuerzos pequeños (20) La viscoelasticidad se llama lineal, cuando la respuesta (deformación / esfuerzo) dependiente del tiempo, es independiente de la magnitud del esfuerzo aplicado.

Todos los materiales tienen límites de linealidad para que las partículas en este sistema se muevan relativamente (fluyan) sin que haya un debilitamiento del material (Cuadro 6). Si la tensión es tal que la fuerza no se restablece tan rápidamente como se va venciendo, el material se hace estructuralmente más débil y pueden aparecer grietas en la muestra. (18)

El cuadro 6, muestra los intervalos de deformación y esfuerzo para la viscoelasticidad lineal en diferentes materiales.

Cuadro 6 Limite de linealidad de diferentes materiales.

Material	Tensión (Nm ⁻²)	Deformación (%)
Elastómeros	10E6 hasta 10E+7	10 hasta 100
Plásticos	10E6 hasta 10E+7	0.1 hasta 1
Grasas	10E+2	0.01

Shaw, 1973

Para éstos materiales que muestran propiedades viscoelásticas, los datos observados se pueden acomodar para formar un modelo reológico, constituido por una combinación de elementos viscosos y elásticos en serie o en paralelo los unos con los otros. Para los elastómeros, el límite de deformación para la linealidad es grande, por que, su deformación es de naturaleza entrópica (hay una importante diferencia de cantidad de energía entre el comienzo del fenómeno y un momento posterior dado) y no implica ni rotura ni nueva formación de enlaces. Los materiales viscoelásticos (geles alimenticios) tienen límites de linealidad mucho más bajos. (18)

5.3 Evaluación del comportamiento viscoelástico

El interés por la medida del comportamiento mecánico de los aditivos alimentarios gelificantes se ha traducido en el desarrollo de numerosos métodos empíricos que son útiles para el control de calidad de estos productos con fines comerciales, pero no son válidos para caracterizar su comportamiento viscoelástico. Las técnicas de medidas reológicas permiten esta cuantificación que puede ser base para una mejor comprensión de las relaciones entre la composición y la estructura de los geles y su comportamiento mecánico. (12)

Hay esencialmente cuatro tipos de pruebas a las que se puede someter un alimento para evaluar sus propiedades viscoelásticas:

a) Pruebas de Esfuerzo - Deformación. La muestra se deforma a velocidad constante y se mide el esfuerzo requerido para lograr dicha deformación, la cual puede ser por compresión, de cizalla o volumétrica.

b) Prueba de Deformación - Tiempo, Deslizamiento o fluencia " Creep". El material se somete a un esfuerzo constante y la deformación se mide con respecto al tiempo.

c) Pruebas de Esfuerzo - Tiempo o Relajación. El material se somete a una deformación constante y se mide la relajación del esfuerzo con respecto al tiempo.

d) Pruebas de cizalla oscilatoria o dinámicas. Cuando un alimento está sujeto a un esfuerzo que varía con el tiempo en forma senoidal.

5.3.1 Pruebas estáticas (creep o fluencia y relajación)

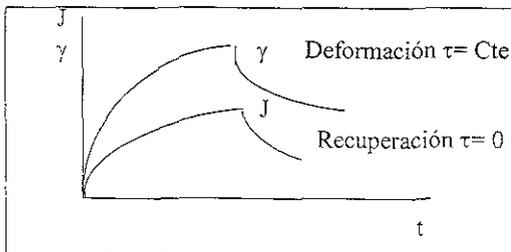
En una prueba de creep, el material es sometido a un esfuerzo constante τ_0 (Pa) y se mide la deformación relativa γ en función del tiempo (s).

Se define el creep complícate o deformación relativa al esfuerzo aplicado como:

$$J = \frac{\gamma}{\tau_0} \quad (14)$$

En las pruebas de creep, suele efectuarse también el período de recuperación en el cual se retira el esfuerzo aplicado y se mide la recuperación del material en función del tiempo, de manera que una prueba de creep - recuperación puede representarse de la forma en que se muestra en la figura 23.

Figura 23 Representación de la curva de creep- recuperación



Muller, 1973

La forma de la curva de creep, depende de la estructura del material y los resultados pueden ajustarse a diferentes modelos que a continuación se tratan.

Para los alimentos que están dentro del intervalo de viscoelasticidad lineal, las pruebas de creep son más comunes porque los instrumentos para aplicar fuerzas pequeñas en los materiales están más desarrollados. Sin embargo, el desarrollo de motores de alta resolución e la industria, ha provisto de nueva tecnología para la producción de reómetros que pueden medir esfuerzos pequeños. (18)

5.3.2 Modelo de Maxwell.

Consta de un muelle (elemento elástico) y un pistón (elemento viscoso) unidos en serie y representa el líquido viscoelástico ideal, en el que la aplicación de la menor fuerza producirá un flujo (figura 24). Su ecuación es:

En creep $J(t) = J_0 + J_1$ (15) $J_0 =$ Deformación elástica $[\text{Pa}^{-1}]$

$$J(\tau) = J_0 + t_1 / \eta_1$$
 (16) $\eta_1 =$ Viscosidad elemento viscoso $[\text{Pa}\cdot\text{s}]$

$$J_1 =$$
 Deformación relativa al esfuerzo $[\text{Pa}^{-1}]$

En Relajación: $G(t) = \tau(t) / \gamma_0$ (17) $\gamma_0 =$ Deformación constante $[\text{s}^{-1}]$

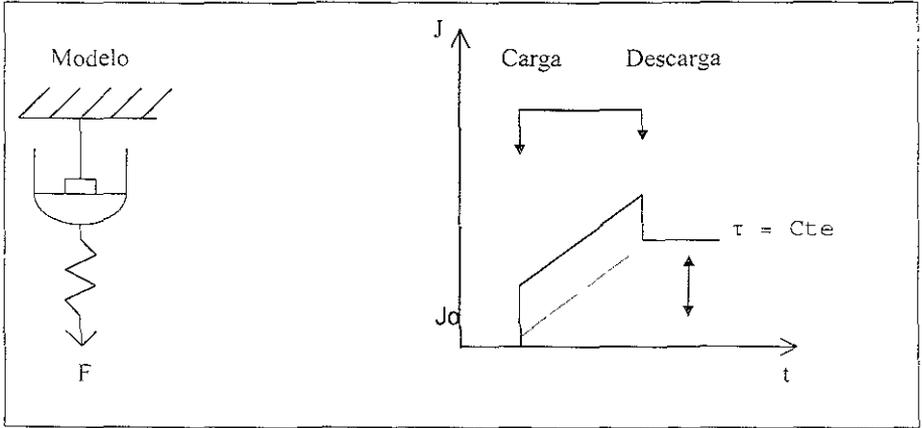
$$\tau(t) = G_1 \gamma_0 e^{(t/t_R)}$$
 (18) $t_R =$ Tiempo de relajación $[\text{s}]$

$t_R =$ El tiempo empleado para reducir el esfuerzo un 36.8 % de su valor original. (20)

Cuando la fuerza cesa, la deformación del resorte desaparece inmediatamente, porque la elasticidad del componente de Hooke es perfecta. En una prueba de relajación en la que el

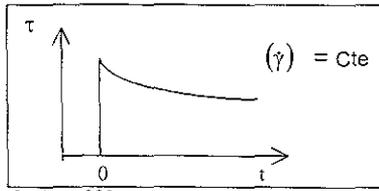
material se somete a una deformación constante y se mide su deformación, se puede obtener la figura 25

Figura 24 Modelo mecánico y gráfica de la prueba de creep o fluencia para el modelo de Maxwell



Steffe, 1992

Figura 25 Curva de relajación para el modelo de Maxwell.



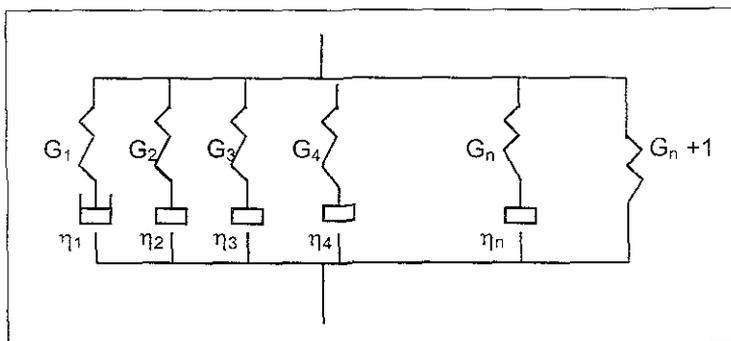
Steffe, 1992

Existe también un modelo generalizado compuesto por más de un cuerpo de Maxwell arreglado en paralelo, cualquiera de los dos con o sin un salto residual. Por lo tanto, la relación de modelos comprende la suma de elementos individuales los cuales exhiben formas características en la que el esfuerzo no presenta un valor cero. El modelo generalizado de

Maxwell tienen elementos Maxwell combinados en serie (figura 26). Este modelo se representa (en relajación) con la ecuación 19. (25)

$$G(t) = Ge + \sum_1^n G_n e^{-t/\tau_n} \quad (19)$$

Figura 26 Modelo generalizado de Maxwell.



Steffe, 1992

5.3.3 Modelo de Kelvin - Voigt.

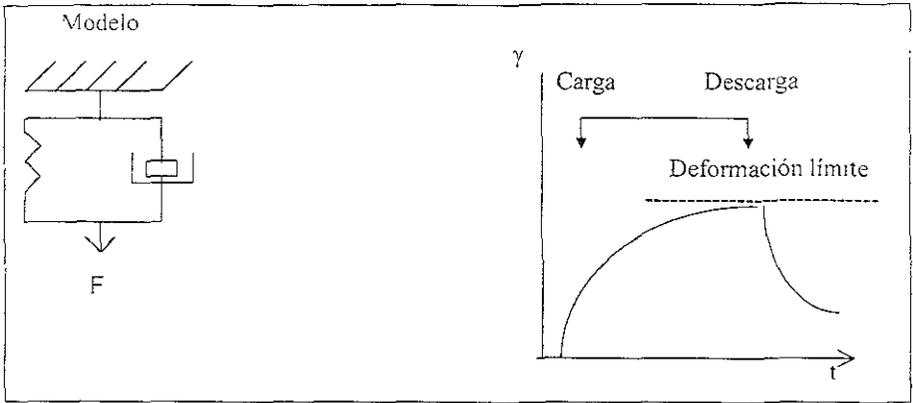
En este modelo, los dos elementos que intervienen en el modelo de Maxwell se acoplan en paralelo y representa un sólido.

En creep el alargamiento límite tras un periodo suficientemente largo, depende exclusivamente de la magnitud de la fuerza y es totalmente recuperable cuando la carga cesa. Su ecuación en creep es

$$J(t) = J_1(1 - e^{-(t/\tau)}) \quad (20)$$

τ = Tiempo de retardo. Tiempo en que la deformación retardada alcanza $(1 - e^{-1})$ de la deformación total. o sea, el 63.2 % de la deformación total (20)

Figura 27. Modelo mecánico y gráfica de deformación tiempo de Kelvin - Voigt en una prueba de creep



Muller, 1973

Cuando la fuerza se suprime, la deformación se anula completamente, pero con un cierto retraso. Hay elasticidad pero no-flujo; el retraso en el retorno al estado inicial se debe a la viscosidad del líquido del amortiguador. (17)

La ecuación del modelo de Kelvin - Voigt en una prueba de relajación está dada por la ecuación 21

$$\tau(t) = G \cdot \gamma_0 + \eta_1 \frac{d\gamma}{dt} \quad (21)$$

$$G_1 = [\text{Pa}] \quad \tau = [\text{Pa}] \quad t = [\text{s}] \quad J_1 = [\text{Pa}^{-1}] \quad \gamma = [\text{s}^{-1}] \quad \text{tr} = [\text{s}] \quad \eta = [\text{Pa}\cdot\text{s}] \quad J = [\text{Pa}^{-1}]$$

5.3.4 Modelo de Burger.

En la industria alimentaria, es difícil encontrar productos que se asemejen a los modelos de Maxwell y Kelvin - Voigt. Sin embargo, el resultado de acoplar en serie ambos modelos describe mejor el comportamiento de muchos alimentos. (17)

En una prueba de creep este modelo está representado por:

$$\gamma(t) = \tau_0 J_0 + \tau_0 t / \eta_N + \gamma_{retaso} \quad (22)$$

$$J(t) = J_0 + t / \eta_N + J_{retaso} \quad (23)$$

Donde J_0 = Deformación elástica [Pa^{-1}]

γ = deformación

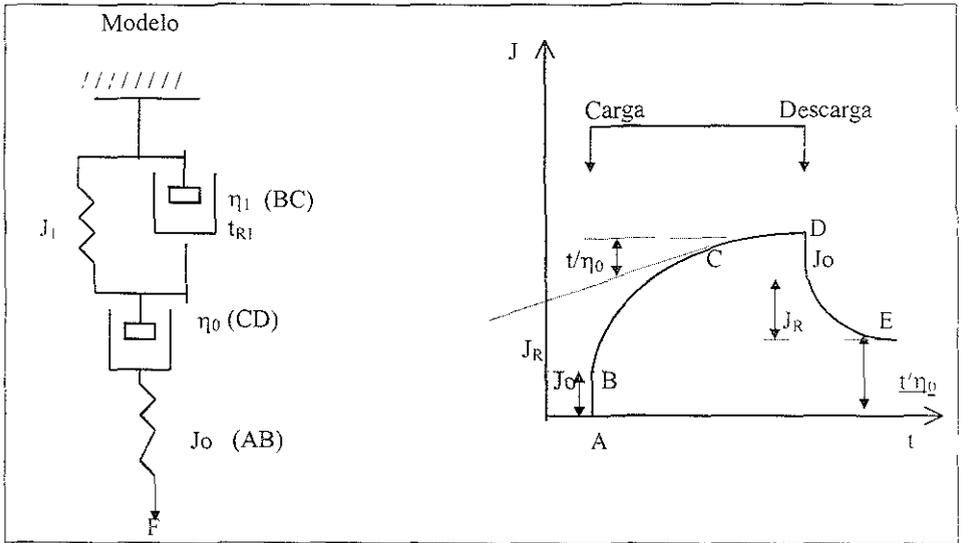
τ_0 = Esfuerzo constante [Pa]

t = Tiempo [s]

η_N = Deformación viscosa [Pa.s]

$J = [\text{Pa}^{-1}]$

Figura 28 Modelo mecánico y gráfica deformación- tiempo del modelo Burger en creep



Muller 1973

El modelo mecánico se puede representar gráficamente por medio de zonas o fases conocidas como A- B, B- C, C-D y D-E, como se muestra en la gráfica de la figura 28

El esfuerzo es aplicado en A y retirado en D. La relación deformación - esfuerzo puede ser dividida en tres fases distintas:

F1. Región A-B, que presenta una deformación instantánea, en esta región el alimento presenta un comportamiento puramente elástico y sus enlaces internos son meramente extendidos, de manera que si se le quita el esfuerzo antes de alcanzar el punto B, regresaría a su tamaño normal. Está dado por J_0 .

F2. Corresponde a la región B-C, y representa una deformación retardada. Hay una gama de fuerzas de enlace que varían de muy débiles a fuertes. Después de B los enlaces comienzan a romperse hacia C. La magnitud del esfuerzo determina la tasa y grado de ruptura. La región BC está caracterizada por parámetros de elasticidad y viscosidad.

F3. Corresponde a la región C-D, durante la cual se presenta un comportamiento viscoso.

La $J(t)$ en cualquier tiempo, está definida como:

$$J(t) = J_0 + J_R + J_N \quad (24)$$

$$J(t) = J_0 + J_1 \left(1 - e^{-t/\eta_0} \right) \quad (25)$$

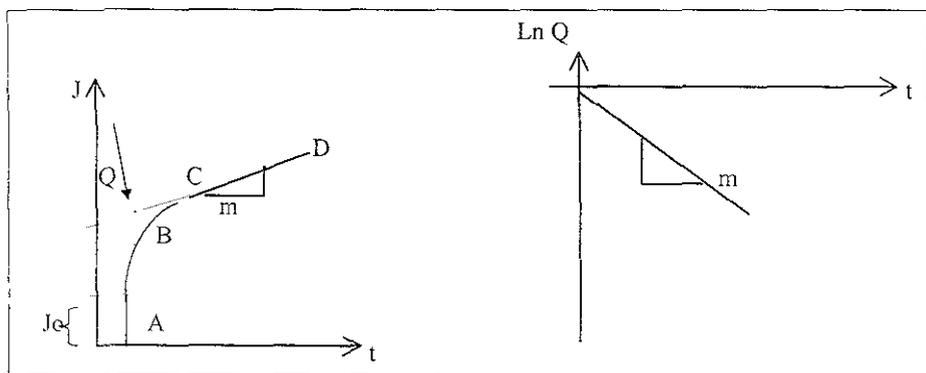
- J Deformación relativa al esfuerzo [Pa^{-1}]
- $\gamma(t)$ Deformación con respecto al tiempo [s^{-1}]
- τ_0 Esfuerzo constante [Pa]
- J_0 Deformación elástica [Pa^{-1}]
- J_1 Coeficiente de deformación en la zona de retardo [Pa^{-1}]
- t_{R1} Tiempo de retraso [s]
- η_1 Viscosidad zona deformación retardada BC [$\text{Pa}\cdot\text{s}$]
- J_N Deformación de la zona viscosa [Pa^{-1}]
- J_R Deformación retardada [Pa^{-1}]
- η_0 Viscosidad en la zona de comportamiento viscoso [$\text{Pa}\cdot\text{s}$]

Una forma de calcular los parámetros del modelo de Burger a partir de datos experimentales de J vs t , es utilizando el método gráfico de Inokuchi que se describe a continuación (20)

El valor de J_0 se obtiene midiendo directamente AB de la curva. La viscosidad newtoniana (η_0) se deriva del inverso de la pendiente ($1/m$), de la parte lineal de la curva, región CD . Ver figura 29

La región BC es la más difícil de analizar; se utiliza el método gráfico de Inokuchi que consiste en lo siguiente: se extrapola la recta de la región CD de la curva hasta el eje y se obtiene por regresión lineal la ecuación de la recta de la región CD . Se calculan los valores de J que corresponden a los tiempos de la región BC sobre la recta CD extrapolada.

Figura 29. Representación gráfica de la obtención de los parámetros reológicos de la curva de creep



Kamata y Col. 1989

Se obtiene la diferencia entre los valores de J experimentales de la región BC y los calculados de la extrapolación de la recta CD , a esta diferencia se le llama Q . Si graficamos $\ln Q$ vs t , la

ordenada al origen representa $\ln J_1$, mientras que la pendiente de la curva representa $1 / t_1$ y η_1 puede ser calculada como la relación t_1 / J_1 . (32)

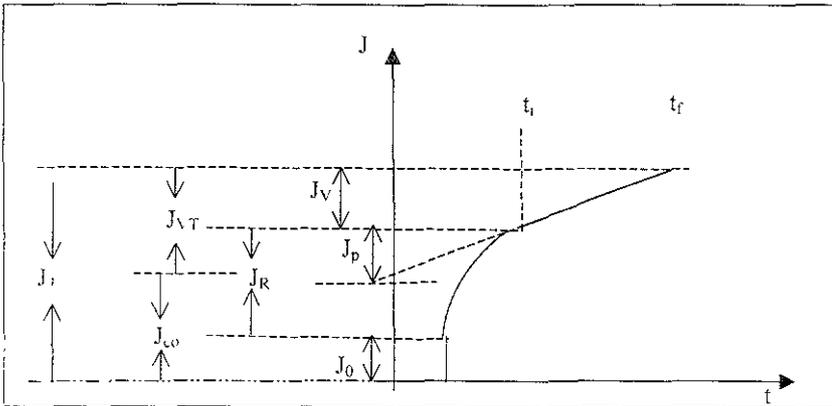
Generalmente la región BC es descrita por más de un elemento Kelvin (en serie) dado por.

$$J_R = \sum_1^n J_1 (1 - e^{-t / \tau_1}) \quad (26)$$

Otra forma de analizar una gráfica de creep, es tomando la contribución a la deformación total (J_1) de cada uno de los elementos del modelo de Burger ya sea como valor absoluto o porcentaje (figura 30), esto es:

$$J_T = J_R + J_e + J_v \quad (27)$$

Figura 30 Contribución de cada elemento del modelo de Burger a la deformación total



Kamata y Col 1989

En donde:

J_1 = Deformación total para el tiempo máximo [Pa^{-1}]

J_e = Deformación elástica instantánea (para el tiempo cero) [Pa^{-1}]

J_{eo} = Deformación elástica total "deformación instantánea más deformación elástica retardada"

(ordenada parte lineal) $[\text{Pa}^{-1}]$

J_p = Deformación plástica $[\text{Pa}^{-1}]$

J_R = Deformación retardada $[\text{Pa}^{-1}]$

$J_{v,t}$ = Deformación viscosa total $[\text{Pa}^{-1}]$

J_v = Deformación viscosa pura (calculada para un tiempo fijo) $[\text{Pa}^{-1}]$

Entonces

$$J_{v,t} = J_T - J_{e0} \quad (28)$$

$$J_p = J_{v,t} - J_t \quad (29)$$

$$J_v = t / \eta_0 = (t_f - t_i) / \eta_0 \quad (30)$$

De esta forma se puede analizar en qué porcentaje afecta o contribuye cada una de estas deformaciones a la deformación total. (32)

5.4 Pruebas Dinámicas.

En estas pruebas se aplica un esfuerzo oscilatorio que varía en forma senusoidal con el tiempo y se mide la variación de la deformación viscosa. Se establece una diferencia de fase entre el esfuerzo y la deformación que depende de la naturaleza viscoelástica de la sustancia. Para sólidos elásticos de Hooke, el esfuerzo y la deformación están en fase, mientras que para líquidos puramente viscosos la deformación va de 90° de retraso respecto al esfuerzo aplicado. (18)

Así tenemos:

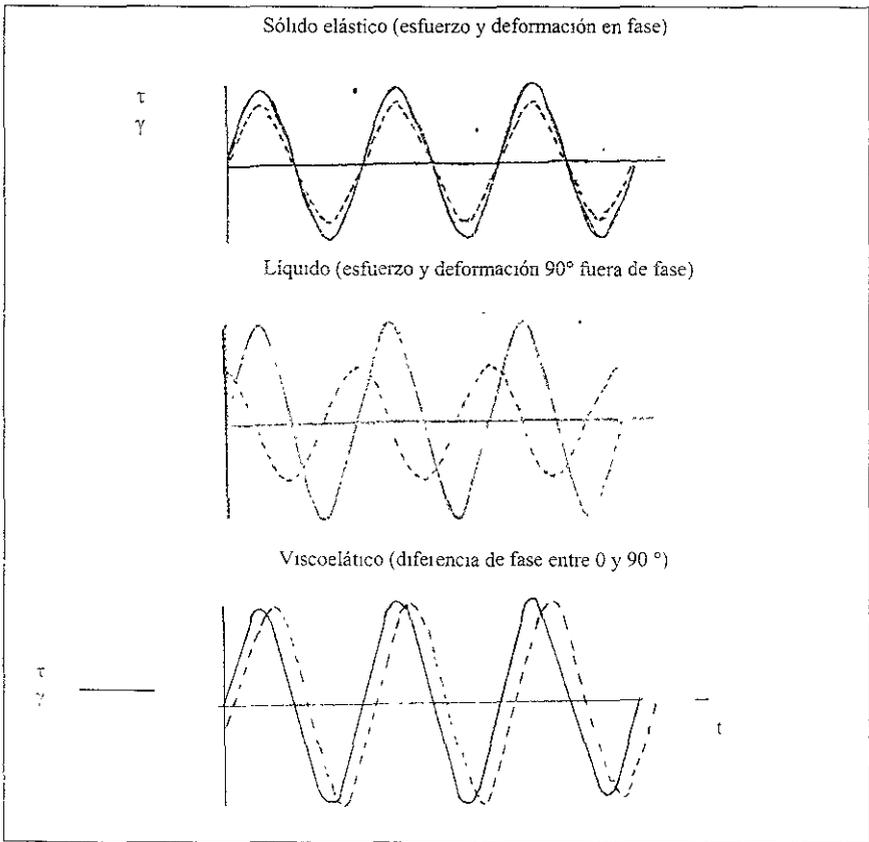
- Material elástico. Deformación en fase con el esfuerzo.
- Material viscoso. Deformación fuera de fase 90° .
- Material viscoelástico. Deformación fuera de fase entre 0 y 90°

La respuesta del esfuerzo en un sólido elástico, un fluido y un material viscoelástico a la aplicación sinusoidal se muestra en la figura 31.

Frecuentemente los parámetros G' , G'' y δ son usados G' (módulo de almacenamiento o módulo elástico) es la razón del componente de fuerza en fase con la deformación y G'' (módulo de pérdida) es la razón del componente de la fuerza 90° fuera de fase con la deformación y el ángulo de pérdida (δ) está dado por:

$$\tan \delta = G'' / G' \quad (31)$$

Figura 31 Representación del comportamiento de materiales sólidos y líquidos con respecto a la deformación y esfuerzo.



Mitchel, 1980

Las dos variables de control en las pruebas son la frecuencia (ω) y la amplitud máxima (γ_0) de la deformación de corte. Las medidas del material son la máxima amplitud de deformación y del esfuerzo ondulatorio. El experimento puede ser efectuado a la inversa, en el cuál el esfuerzo de corte sinusoidal es aplicado y la deformación es medida. (15)

Los componentes extremos elástico y viscoso sirven como referencia para la interpretación del comportamiento; esto es útil al considerar la respuesta de deformación dinámica. En un sólido elástico puro, el esfuerzo responsable de la elasticidad del material o deformación de corte dinámica no muestra desplazamiento ($\delta = 0^\circ$), y la relación entre el esfuerzo y la máxima amplitud de la deformación (γ_0) es:

$$\sigma_0 = G'(\omega)\gamma_0 \quad (32) \quad \sigma_0 = \text{Amplitud máxima del esfuerzo [Pa]}$$

donde G' (módulo dinámico elástico) llamado módulo de almacenamiento, el cual solo depende de la frecuencia (ω) y de la amplitud de esfuerzo o deformación. Esto es similar a la relación existente para la aplicación del esfuerzo estático o deformación.

Para un fluido puramente viscoso, la respuesta del esfuerzo o deformación de corte dinámica se muestra fuera de fase 90° , y la relación entre el esfuerzo y la máxima amplitud de deformación

$$(\gamma_0) \text{ es: } \sigma_0 = G''(\omega)\gamma_0 \quad (33)$$

$$\sigma_0 = [\text{Pa}] \quad \omega = [1/\text{s}] \quad \gamma_0 = [\text{s}^{-1}]$$

Donde G'' representa el módulo de pérdida, el cuál solo depende de la frecuencia y del esfuerzo o deformación aplicados. El material viscoelástico, tiene estructura elástica y viscosa. y

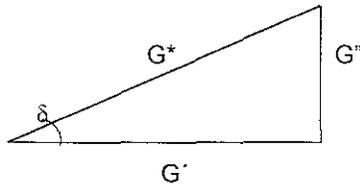
muestra desplazamiento intermedio entre 0 y 90° (24). La relación general entre el esfuerzo y la deformación de corte está descrita es la ecuación 34.

$$\sigma = G' \gamma_0 \sin \omega t + G'' \gamma_0 \cos \omega t \quad (34)$$

$$\sigma = [\text{Pa}] \quad \omega = [1/\text{s}] \quad \gamma_0 = [\text{s}^{-1}] \quad t = [\text{s}] \quad G' = [\text{Pa}] \quad G'' = [\text{Pa}]$$

$$\text{Esto es posible cuando} \quad \tan \delta = G'' / G' \quad (31)$$

Los parámetros dinámicos también los podemos representar como:



donde:

$$\tan \delta = G'' / G' \quad (31)$$

$$G' = G^* \cos \delta \quad (35)$$

$$G'' = G^* \sin \delta \quad (36)$$

$$\delta = \omega \Delta t \quad (37)$$

$$G^* = \sigma_0 / \gamma_0 \quad (38)$$

$$\tau(t) = \sigma_0 \cos(\omega t + \delta) \quad (39)$$

$$\gamma(t) = \gamma_0 \cos \omega t \quad (40)$$

Alternativamente los resultados pueden ser representados por la viscosidad η' y η'' , donde η' es la razón del esfuerzo en fase con el tiempo o velocidad de deformación y η'' es la razón del esfuerzo fuera de fase con el tiempo o velocidad de deformación.

parte real de la viscosidad:

$$\eta' = G'' / \omega = \tau / \omega \gamma_0 \sin \delta \quad (41)$$

parte imaginaria de la viscosidad:

$$\eta'' = G'' / \omega = \tau / \omega \gamma_0 \cos \delta \quad (42)$$

$$\text{o} \quad \tan \delta = \eta' / \eta'' \quad (43)$$

$\eta', \eta'' = \{\text{Pa.s}\}$

El análisis de los resultados se facilita si la viscoelasticidad es lineal. Esto quiere decir, que el esfuerzo o deformación son función del tiempo pero independientes de la magnitud del esfuerzo o deformación aplicados. (15,26)

Las pruebas oscilatorias se efectúan en los reómetros rotacionales con sistemas sensores de cilindros concéntricos, cono - plato, plato - plato, eligiendo el sensor mas adecuado a cada material

6. ESPECTROS MECÁNICOS DE LOS MATERIALES VISCOELÁSTICOS

A las gráficas de los módulos elásticos y viscoso (G' y G'') en función de la frecuencia se les conoce como espectro mecánico y estos describen el comportamiento de los materiales viscoelásticos. (31)

A continuación se presentan los espectros mecánicos típicos de diferentes materiales viscoelásticos.

I Materiales viscoelásticos sin uniones químicas.

a) Sustancias con bajo peso molecular y distribución uniforme del peso molecular: Moléculas lineales de cadena corta, con pocos entrecruzamientos físicos (31)

Para tales fluidos viscoelásticos, se recurre al modelo de Maxwell (el arreglo en serie del resorte y muelle), la siguiente interacción se aplica a:

parte imaginaria de la viscosidad:

$$\eta'' = G'' / \omega = \tau / \omega \gamma_0 \cos \delta \quad (42)$$

$$\text{o} \quad \tan \delta = \eta' / \eta'' \quad (43)$$

$\eta', \eta'' = [\text{Pa}\cdot\text{s}]$

El análisis de los resultados se facilita si la viscoelasticidad es lineal. Esto quiere decir, que el esfuerzo o deformación son función del tiempo pero independientes de la magnitud del esfuerzo o deformación aplicados. (15,26)

Las pruebas oscilatorias se efectúan en los reómetros rotacionales con sistemas sensores de cilindros concéntricos, cono – plato, plato – plato, eligiendo el sensor mas adecuado a cada material.

6. ESPECTROS MECÁNICOS DE LOS MATERIALES VISCOELÁSTICOS

A las gráficas de los módulos elásticos y viscoso (G' y G'') en función de la frecuencia se les conoce como espectro mecánico y estos describen el comportamiento de los materiales viscoelásticos. (31)

A continuación se presentan los espectros mecánicos típicos de diferentes materiales viscoelásticos.

i Materiales viscoelásticos sin uniones químicas.

a) Sustancias con bajo peso molecular y distribución uniforme del peso molecular. Moléculas lineales de cadena corta, con pocos entrecruzamientos físicos (31)

Para tales fluidos viscoelásticos, se recurre al modelo de Maxwell (el arreglo en serie del resorte y muelle), la siguiente interacción se aplica a:

$$G'(\omega) = G_1 \left(\frac{\omega^2 t_R^2}{1 + \omega^2 t_R^2} \right) \quad (44)$$

$$G''(\omega) = G_1 \left(\frac{\omega t_R}{1 + \omega^2 t_R^2} \right) \quad (45)$$

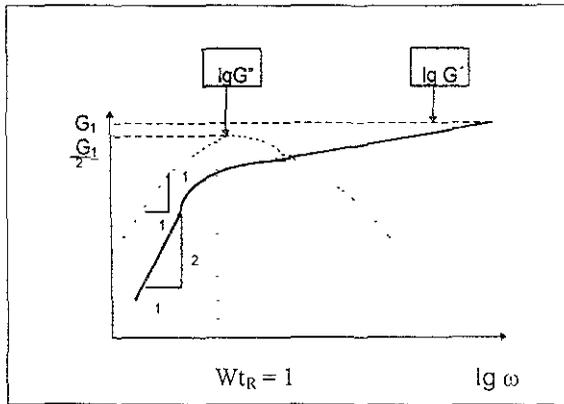
con G_1 = valor en la meseta [Pa]

ω = [Hz]

t_R = tiempo de relajación [s]

G', G'' = [Pa]

Figura 32 Espectro mecánico de sustancias con bajo peso molecular.



Blanco, 1993

A frecuencias bajas $G'' > G'$, El comportamiento se invierte a frecuencias altas.

En el diagrama de doble logaritmo (figura 32), para frecuencias pequeñas ($\omega \rightarrow 0 \text{ s}^{-1}$) la curva $G'(\omega)$ tiene una inclinación 2:1, porque $G' \propto \omega^2$.

Para frecuencias grandes la curva $G'(\omega)$ alcanza un valor de meseta constante G_1 . En contraste, en la curva de $G''(\omega)$ a frecuencias pequeñas ($\omega \rightarrow 0 \text{ s}^{-1}$) la inclinación 1:1, porque $G'' \propto \omega$

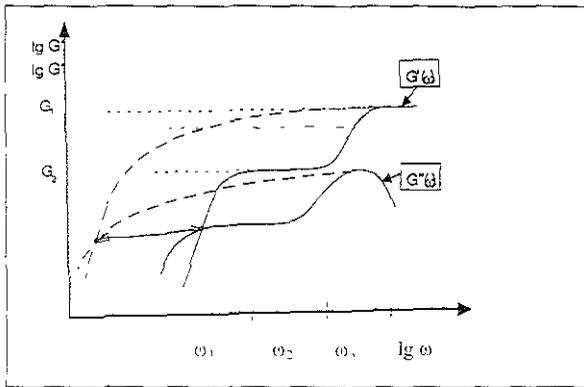
En el punto $\omega, t_R = 1$ la curva $G''(\omega)$ alcanza un valor máximo con $G''_{max} = G_1 - G_2$ la mitad del valor de meseta en la curva G' . Para altas frecuencias ($\omega \rightarrow \infty$) la curva $G''(\omega)$ decrece con una pendiente de 1:1.

Los fluidos viscoelásticos sin enlaces cruzados pueden ser caracterizados en un rango de frecuencias bajas con el modelo de Maxwell. (31)

b) Sustancias con alto peso molecular y amplia distribución del peso molecular

En la mayoría de los polímeros fundidos además de las moléculas de cadena corta se encuentran también cadenas largas lineales o ramificadas. Las grandes moléculas pueden lograr enredarse y engancharse y formar redes temporales. Estos enlaces pueden deberse a fuerzas de interacción física que dan lugar a entrecruzamientos (enlaces secundarios) y enlaces químicos fijos (valencias primarias). Con pequeños movimientos, estas moléculas tienen la posibilidad de deslizarse lentamente unas sobre otras. (31). En la figura 33, se muestra el espectro mecánico de sustancias de alto peso molecular.

Figura 33 Espectro mecánico de sustancias de alto peso molecular



Blanco, 1993

donde

— Sustancias con dos fracciones con diferencia muy marcada de peso molecular, cadena con una distribución del peso molecular muy cerrada (con dos niveles de meseta)

- - - Sustancias con una amplia distribución de peso molecular

G_1 Valor de la meseta (transición vítrea)

G_2 Valor de la meseta de elasticidad de hule o goma.

Se distinguen los siguientes rangos:

$\omega \leq \omega_1$ = rango inicial (flujo zona 1)

ω_1 a ω_2 = rango de elasticidad de hule (meseta G_2)

ω_2 a ω_3 = rango de transición (flujo zona 2)

$\omega \geq \omega_3$ = rango de vidriado (meseta G_1)

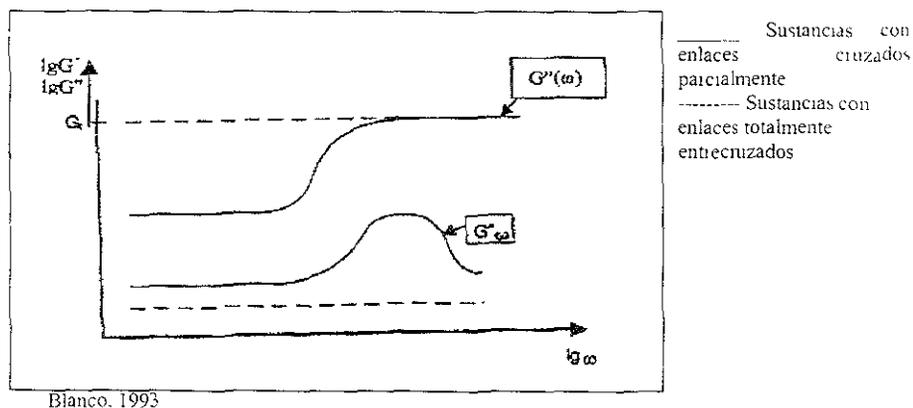
Generalmente, tiene las siguientes interpretaciones:

- Un alto valor en la meseta G_1 indica una estructura fuerte. (ej. Dos o más fuerzas que interaccionan entre largas macromoléculas).
- Una subida temprana a frecuencias pequeñas indica mayores tiempos de relajación de la muestra. Por eso un desplazamiento de la curva ascendente hacia la derecha indica macromoléculas pequeñas poco ramificadas. (31)
- Una subida con pendiente pronunciada describe una distribución cerrada del peso molecular (limitado espectro de tiempos de relajación). Entre mayor sea la distribución de pesos moleculares largos y mayor la porción de pesos moleculares bajos, mayor la dispersión de tiempos de relajación. Esto se muestra en menor pendiente de la curva $G'(\omega)$ y en un punto máximo de la curva $G''(\omega)$ menos marcado (31)
- Con un incremento en el peso molecular promedio, la posición del punto sobre los cruces de las dos curvas $G'(\omega)$ y $G''(\omega)$ se mueve a la izquierda en una línea paralela al eje de la frecuencia

b) Sustancias viscoelásticas con entrecruzamientos químicos.

Aquí son consideradas sustancias que tienen cruce de enlaces entre macromoléculas, éstos puentes de redes son fijos con verdaderas uniones químicas (principalmente valencias primarias) Esto tiene la consecuencia de que no es posible que las cadenas se resbalen unas sobre otras sin destruir las redes, porque éstas están fijas en los puntos de unión de la red. Dependiendo de la separación de las uniones de la red es posible una limitada deformación de la muestra, con una red separada, por ejemplo, en la masa, ocurre una deformación mayor, y con una red apretada (geles con cadenas esterificadas) solo son posibles deformaciones pequeñas. (31) En la figura 34, su muestra el espectro mecánico de las sustancias con este tipo de redes.

Figura 34 Espectro mecánico de sustancias con entrecruzamiento químico.



Las sustancias con enlaces totalmente entrecruzados no pueden ser deformadas más sin ser destruidas. El material muestra un módulo de almacenamiento G' independiente de la frecuencia, el módulo de pérdida G'' tiene el valor cero.

En sustancias con enlaces total o parcialmente entrecruzado, $G''(\omega)$ no toma el valor cero a frecuencias pequeñas. (31)

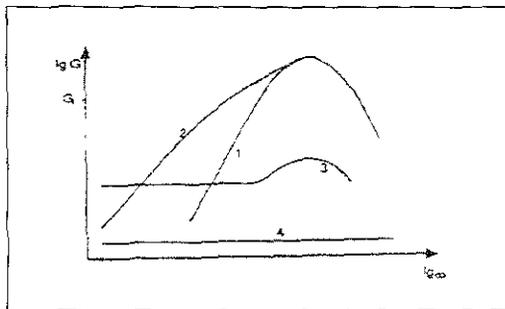
b) Dependencia de la deformación con la frecuencia en el comportamiento de sustancias en el punto de cedencia.

En las sustancias con un punto de cedencia, con esfuerzos debajo de ese punto hay redes (por ejemplo en una dispersión de naturaleza física con fuerzas de doble dipolo, puentes de hidrógeno y o fuerzas electrostáticas de Van der Waals). La dependencia de la deformación corresponde a la de las sustancias parcialmente entrecruzados con $G' \neq 0$ Pa para $\omega \rightarrow 0$. (31)

En las figuras 35, 36 y 37, se muestran las curvas de G' , G'' y $\text{Tan } \delta$ en función de la frecuencia para diferentes tipos de sustancias.

1. Moléculas sin enlaces, con bajo peso molecular.
2. Moléculas sin enlaces, con amplia distribución del peso molecular.
3. Molécula particularmente con enlaces cruzados o sustancias con punto de cedencia
4. Sustancias con amplio entrecruzamiento.

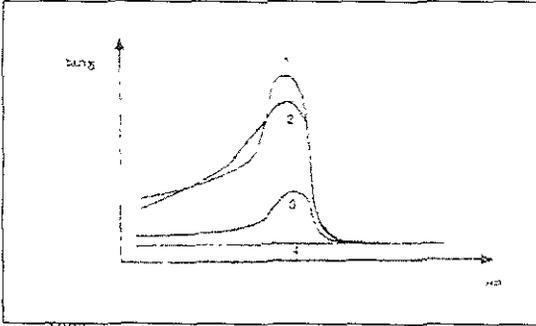
Figura 35 Curvas del módulo de almacenamiento [$G'(\omega)$]



Blanco, 1993

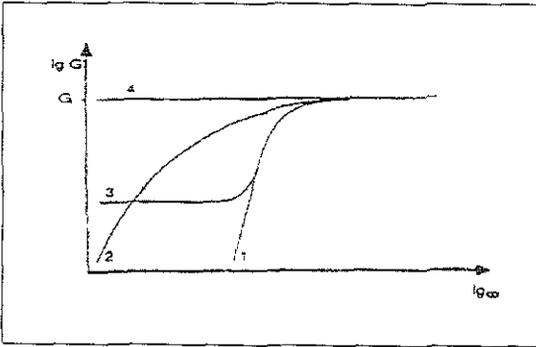
ESTA TESIS NO PERTENECE A LA BIBLIOTECA

Figura 36. Curvas del módulo de pérdida [$G''(\omega)$]



Blanco, 1993

Figura 37. Curva del factor de pérdida [$\text{Tan } \delta(\omega)$]



Blanco, 1993

CAPITULO 7

OBJETIVOS

7. OBJETIVOS

OBJETIVO ACADÉMICO

El presente trabajo, se llevará a cabo con la finalidad de integrar los conocimientos adquiridos durante la carrera sobre propiedades funcionales de alimentos, flujo de fluidos, tecnología de alimentos y estadística; así como adquirir conocimientos más profundos en el aspecto de reología de materiales viscoelásticos y sus métodos de medición.

OBJETIVO SOCIAL:

Este servicio social, está dirigido principalmente a la industria alimentaria, con algunos resultados de pruebas dinámicas aplicadas a geles de carragenina - algarrobo. Los resultados generados ampliarán el panorama acerca de la funcionalidad de esta mezcla gelificante.

OBJETIVO GENERAL DEL PROGRAMA:

Evaluar la potencialidad de uso de la mezcla k-carragenina - algarrobo como agente gelificante, así como estudiar su comportamiento reológico mediante pruebas de creep (estáticas y oscilatorias) y dinámicas, para establecer las diferentes posibilidades de aplicación de la mezcla de estas gomas.

OBJETIVOS PARTICULARES:

1. Evaluar el efecto de la concentración de goma de Algarrobo por medio de su comportamiento reológico en mezcla con geles de k- carragenina por pruebas de creep bajo compresión
2. Evaluar el efecto de la concentración de la goma de Algarrobo por medio de su comportamiento reológico en mezcla con geles de k- carragenina por pruebas de creep bajo cizalla (corte)
3. Evaluar el efecto de la concentración de la goma de Algarrobo por medio de su comportamiento reológico en mezcla con geles de k- carragenina por pruebas dinámicas.

7.1 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

DESGLOCE DE ACTIVIDADES POR OBJETIVO

1. Evaluar el efecto de la concentración de goma de Algarrobo en el comportamiento reológico de geles de k- carragenina por pruebas de creep bajo compresión.

Variables: Concentración de k- carragenina (0.75,1 %)

Presión (0.1,0.08 Kg/cm²)

Método: Caracterización reológica empleando pruebas de creep por compresión

Constantes: Concentración de algarrobo a 0.2 %,0.0%

Concentración de KCl (50 % con relación a la goma de carragenina)

Condiciones de preparación de los geles, dimensiones de los geles, tiempo de almacenamiento, temperatura de almacenamiento, temperatura de la prueba.

Se preparó la dispersión bajo condiciones estandarizadas, las cuales se describirán más adelante. Se vació en recipientes con forma geométrica definida (5.8 cm de diámetro y 4 cm de altura), se almacenaron por 24 horas en refrigeración a 5 °C y se determinó su comportamiento reológico en el prototipo para pruebas reológicas por compresión.

Se realizaron cinco réplicas, a las cuales se vio si eran precisas y repetibles por medio de un análisis de coeficiente de variación de la deformación relativa entre las réplicas y un análisis de varianza (anexo 1) de la deformación en función del tiempo. Se eliminaron los datos que no cumplieron con esta condición y con las réplicas que sí cumplieron se procedió a obtener una sola curva representativa de cada concentración y presión por medio de una regresión lineal ($\ln t$ vs

En 1) Después de obtener una sola ecuación representativa, se realizó un análisis de covarianza (anexo 2) entre las prestaciones para los datos de γ o J en función del tiempo ($\gamma - \tau$) para ver si cumplían con el intervalo de viscoelasticidad lineal y así poder obtener una sola ecuación representativa para el intervalo de linealidad calculando sus parámetros reológicos correspondientes a cada concentración por el método de Inokuchi.

En el diagrama 1, se muestra la secuencia de actividades efectuadas para cubrir este objetivo.

2 Evaluar el efecto de la concentración de la goma de Algarrobo en el comportamiento reológico de geles de k- Carragenina por pruebas de creep bajo cizalla (corte).

Variable Concentración de k - carragenina, concentración de algarrobo

Niveles de variación: Esfuerzos : 3, 5, 7 Pa

Este objetivo se cubrió de dos formas: manteniendo constante la concentración de carragenina en 0.75 % y aumentando la concentración de algarrobo; y manteniendo constante la concentración total de goma en 1 % y variando la proporción de carragenina y algarrobo

Se estudiaron igualmente carragenina y algarrobo solas a 1 % y carragenina con 0.2 % de algarrobo. En todos los casos la concentración de KCl fue del 50 % con relación a la concentración de carragenina.

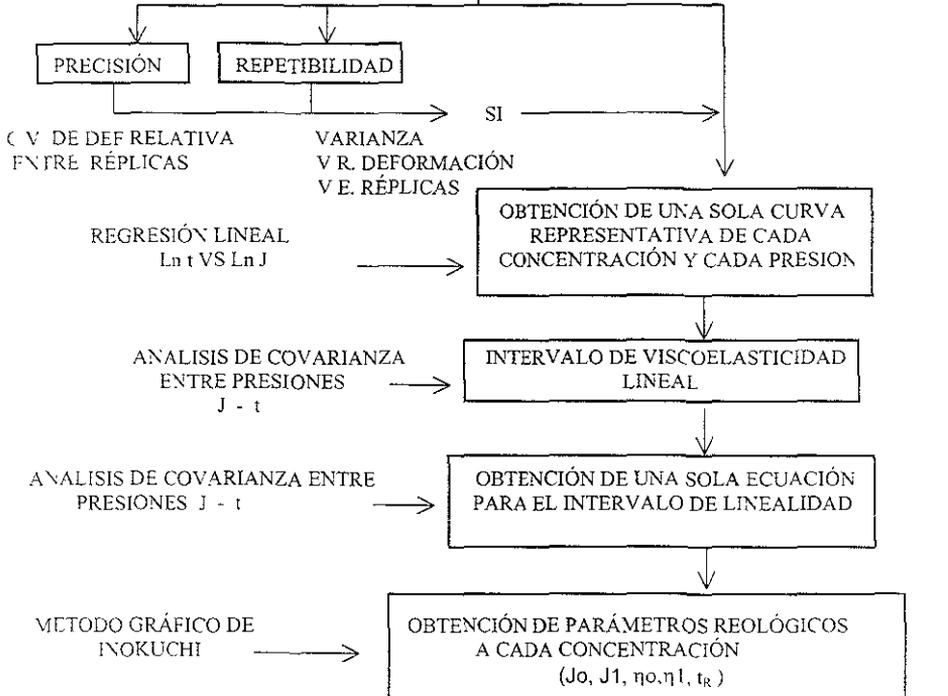
a)	Carragenina (%)	KCl (%)	Algarrobo (%)
	0.75	0.375	0.1875
	0.75	0.375	0.75
	0.75	0.375	1.5

Diagrama 1. "CREEP POR COMPRESIÓN"
(PROTOTIPO)

CONCENTRACIÓN DE GOMAS			
CARRAGENINA - ALGARROBO KCI			
0.75 %	-	0.20 %	0.375 %
1.0 %	-	0.20 %	0.5 %
1.0 %	-	0.0 %	0.5 %

PRUEBA DE CREEP POR COMPRESIÓN

PRESIÓN: 0.1 Kg cm²
0.08 Kg cm²



V R Unidad de respuesta
V E Unidad experimental

b) 1 % total de goma

Carragenina (%)	KCl (%)	Algarrobo (%)
0.80	0.40	0.20
0.66	0.33	0.33
0.50	0.25	0.50
0.20	0.10	0.80
1.0	0.5	0.0
0.0	0.0	1.0

Método : Caracterización reológica empleando pruebas de creep por cizalla

Constantes: Condiciones de preparación de los geles, concentración de KCl (50 % con relación a la goma de carragenina), dimensiones de los geles, tiempo de almacenamiento, temperatura de almacenamiento, temperatura de la prueba

Equipo utilizado. Reómetro Physica; MC – 100 con sistema placa – placa (MP 32)

Se prepararon los geles bajo condiciones estandarizadas, las cuales se describirán más adelante. Se vaciaron en cajas de Petri a una altura de 3 mm y se almacenaron a 5 °C por 24 horas. Los geles se desmoldaron en el momento en que se iban a utilizar.

Se realizaron cinco réplicas a las cuales se les determinó si eran precisas y repetibles por medio de un análisis de coeficiente de variación de la deformación relativa entre las réplicas y un análisis de varianza (anexo 1) de la deformación en función del tiempo; después, a las que fueron repetibles, por medio de una regresión lineal ($\ln J$ vs t) se obtuvo una sola curva representativa de cada concentración y esfuerzo. Para ver si las muestras se trabajaron en su intervalo de viscoelasticidad lineal, se realizó un análisis de covarianza (anexo 2) de $(\gamma - t)$ entre los esfuerzos

(3, 5 y 7 Pa), y por medio de una regresión para los esfuerzos que correspondieron a la linealidad se obtuvo una sola ecuación representativa de cada concentración manejada y por medio del método de Inokuchi los parámetros reológicos correspondientes

En el diagrama 2 se muestra la secuencia de actividades efectuadas para cubrir este objetivo

3 Evaluar el efecto de la concentración de la goma de Algarrobo en el comportamiento reológico de geles de k- Carragenina por pruebas dinámicas.

Variables: Niveles de la concentración de k- carragenina

Niveles de la concentración de algarrobo.

Se utilizaron las mismas mezclas de goma que en la prueba de creep por cizalla rotacional

Método: Caracterización reológica mediante pruebas dinámicas (oscilatorias)

Constantes: Condiciones de preparación de los geles, concentración de KCl (50 % con relación a la goma de carragenina), dimensiones de los geles, tiempo de almacenamiento, temperatura de almacenamiento, temperatura de la prueba

Equipo utilizado: Reómetro Physica; MC – 100 con sistema placa – placa (MP 32)

Se determinó el intervalo de viscoelasticidad lineal para cada concentración manejada por medio de un barrido de esfuerzo a frecuencia constante, después de encontrar su intervalo de linealidad se procedió a obtener el espectro mecánico de cada concentración (esfuerzo constante) Se obtuvieron tres réplicas a las cuales se les realizó un análisis de varianza (ω vs G' y G'') para ver si eran repetibles (anexo 1). Una vez obtenidas las repetibles, se realizó una regresión lineal y un análisis de covarianza para obtener una sola curva representativa para cada concentración (anexo 2). Con una regresión logarítmica se obtuvo la dependencia de G' , G'' , G^* y

Diagrama 2. "CREEP POR CIZALLAMIENTO"
(REOMETRO PHYSICA)

CONCENTRACIÓN DE GOMAS

CARRAG - ALGAR.	KCI
0.75 % - 0.1875 %	0.375 %
0.75 % - 0.75 %	0.375 %
0.75 % - 1.5 %	0.375 %

(10 % TOTAL DE GOMA)		
CARRAGENINA - ALGARROBO	KCI	
0.80 %	0.20 %	0.40 %
0.66 %	0.33 %	0.33 %
0.50 %	0.50 %	0.25 %
0.20 %	0.80 %	0.10 %
1.0 %	0.0 %	0.5 %
0.0 %	1.0 %	0.0 %

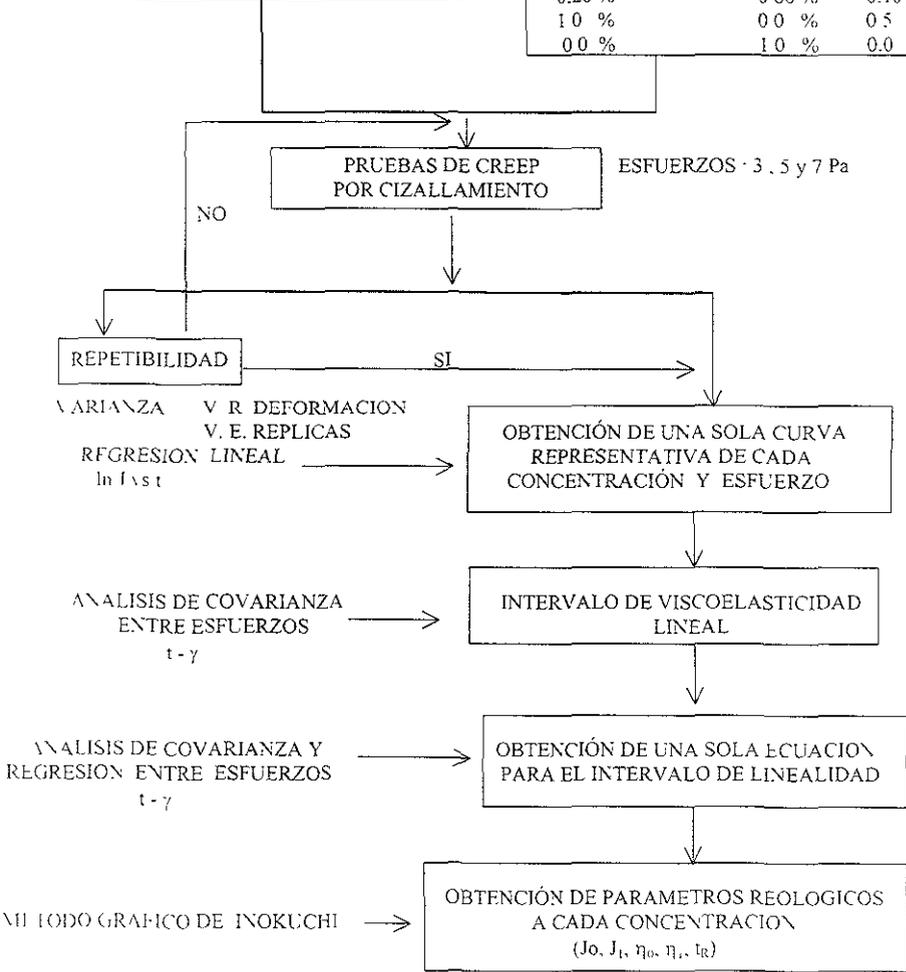


Diagrama 3. "PRUEBAS DINÁMICAS"

(RIÓMÍTRO PHYSICA)

CONCENTRACIÓN DE GOMAS

CARRA	-	ALGAR	KCI
0.75 %	-	0.1875 %	0.375 %
0.75 %	-	0.75 %	0.375 %
0.75 %	-	1.5 %	0.375 %

CARRA	-	ALGAR.	KCI
(1.0 % TOTAL DE GOMA)			
0.80 %	-	0.20 %	0.40 %
0.66 %	-	0.33 %	0.33 %
0.50 %	-	0.50 %	0.25 %
0.20 %	-	0.80 %	0.10 %
1.0 %	-	0.0 %	0.5 %
0.0 %	-	1.0 %	0.0 %
1.0 %	-	0.2 %	0.5 %

DETERMINACION DEL INTERVALO DE LINEALIDAD PARA CADA CONCENTRACION

(BARRIDO DE ESFUERZO A FRECUENCIA CONSTANTE)

OBTENCION DEL ESPECTRO MECANICO A CADA CONCENTRACION A ESFUERZO CONSTANTE DENTRO DEL INTERVALO DE LINEALIDAD

VARIANZA

REPETIBILIDAD

V R G', G'', Tan δ
V E FRECUENCIA

NO

SI

REGRESIÓN LINEAL Y ANÁLISIS DE COVARIANZA

OBTENCIÓN DE UNA SOLA CURVA REPRESENTATIVA PARA CADA CONCENTRACION

REGRESIÓN LINEAL

OBTENCIÓN DE LA DEPENDENCIA DE G', G'' Y TAN δ CON LA FRECUENCIA

$\tan \delta$ con la frecuencia. Los datos se linealizaron por medio de una regresión lineal del $\log G'$, G'' y $\tan \delta$ vs $\log \omega$ y se analizaron la pendiente y ordenada al origen.

En el diagrama 3 se muestra la secuencia de actividades efectuadas para cubrir este objetivo

7.2 MATERIAL Y EQUIPO

Se utilizó carragenina del tipo Kappa de Hércules, Algarrobo de Gomas Alimenticias y KCl grado reactivo.

El equipo utilizado para la preparación de los geles de los polisacáridos son:

- Homogeneizador Silverson
- Balanza analítica Digital
- Recipientes de plástico con un diámetro de 5.8 cm y 4 cm de altura
- Termómetro con software de -10 a 150 °C
- Cajas de petri de vidrio
- Pipetas graduadas de 20 ml
- Cronómetro
- Refrigerador American a 5 °C

Para la evaluación del comportamiento viscoelástico se utilizó.

- Prototipo para pruebas de compresión en alimentos (pruebas estáticas de creep), construido y validado en el Laboratorio de Propiedades Reológicas y Funcionales en Alimentos (12)
- Reómetro Physica modelo MC 100 (para pruebas estáticas y dinámicas) con sensores MP 32 y MP- 31 y baño para control de temperatura.
- Software para pruebas oscilatorias OS 300
- Computadora 486

7.3 PROCEDIMIENTO

- Preparación de geles -

La preparación de geles se realizó bajo condiciones estandarizadas; se pesaron los polisacáridos en balanza analítica y se mezclaron junto con el KCl. La concentración de KCl se determinó en base de la concentración de Carragenina, esto es, a 0.375 % con respecto a la concentración de carragenina

Previamente se calentó el agua a 80 °C para lograr una solubilidad completa de ambas gomas y no originar su degradación a temperaturas mayores, en un recipiente de plástico se colocó el agua y se puso en el homogeneizador en el control de velocidad de dos y se iba agregando poco a poco la mezcla de los polisacáridos hasta incorporarla toda. Ya incorporada se aumentó el nivel de la velocidad lentamente hasta cuatro y se dejó así durante cinco minutos para lograr la hidratación de las gomas

La dispersión se vació inmediatamente después de preparada a los moldes a una altura de 3 mm. Se dejó enfriar a temperatura ambiente y después se cubrieron con plástico para que no tuvieran gran pérdida de agua y se resecaran. Posteriormente se metieron al refrigerador a 5 °C durante 24 h

El desmolde de los geles se llevó a cabo en el momento en que se iba a ocupar, el cual se sacaba el molde del refrigerador, se comprimía un poco el molde de plástico con el fin de despegarlo de su pared y se vaciaba.

(Cabe mencionar que para las pruebas de Creep por cizallamiento y dinámicas en el Reómetro, los geles se prepararon en recipientes de plástico con un diámetro mucho mayor (10 cm aprox) debido al tipo de placa que se utilizó.

- Cortado de geles (Pruebas de creep y dinámicas en el Reómetro) -

Aquí se dejó enfriar toda la dispersión en el recipiente grande en donde se preparó, se tapó con plástico y se metió en el refrigerador durante 24 horas, al cabo de las cuales se desmoldaba todo el gel y por medio de una rebanadora de carne se ajustaba el grosor del corte a 3 mm y se cortaba. Los geles ya cortados se volvían a meter al refrigerador cubiertos con polietileno y conforme se iban requiriendo se sacaban del refrigerador.

Cabe mencionar, que al hacer la dispersión con mayor cantidad de algarrobo, el gel se volvió muy elástico, ya no se podía cortar y su altura no era homogénea; por lo que se decidió hacer un vaciado de la dispersión recién preparada en cajas de Petri hasta una altura de 3 mm, lo cual nos aseguraba una altura homogénea.

Los geles que presentaron sinéresis se secaron por ambos lados con papel sanitario rugoso de manera que la rugosidad quedara marcada en el gel para que no se deslizara al colocarlo entre las placas

- Determinación de la separación entre placas (gap) para las pruebas en el reómetro -

Se determinó que la separación entre las placas fuera 5% menor que la altura del gel, a fin de garantizar un total contacto entre el mismo y el sistema de medición, ya que en ocasiones la altura de la muestra era ligeramente irregular y para evitar el deslizamiento del gel. Se mantuvo constante para todas las pruebas de creep y oscilatorias

Pruebas reológicas por compresión - Creep en el Prototipo -

Prototipo de compresión. El prototipo se encuentra en el Laboratorio de Propiedades Reológicas y Funcionales en Alimentos, el cuál fue instrumentado y validado determinando repetibilidad y precisión con geles de Carragenina kappa (0.75 y 1.0 %) y algarrobo (0.2 %) (12)

El prototipo consta de una base metálica con pistón con posicionador de resorte, un manómetro con un nivel de comparación de 0.01 Kg/cm^2 , una válvula de globo con capacidad de $0.05 - 7 \text{ Kg/cm}^2$ y un filtro de aire para protección de la misma. Figura 38.

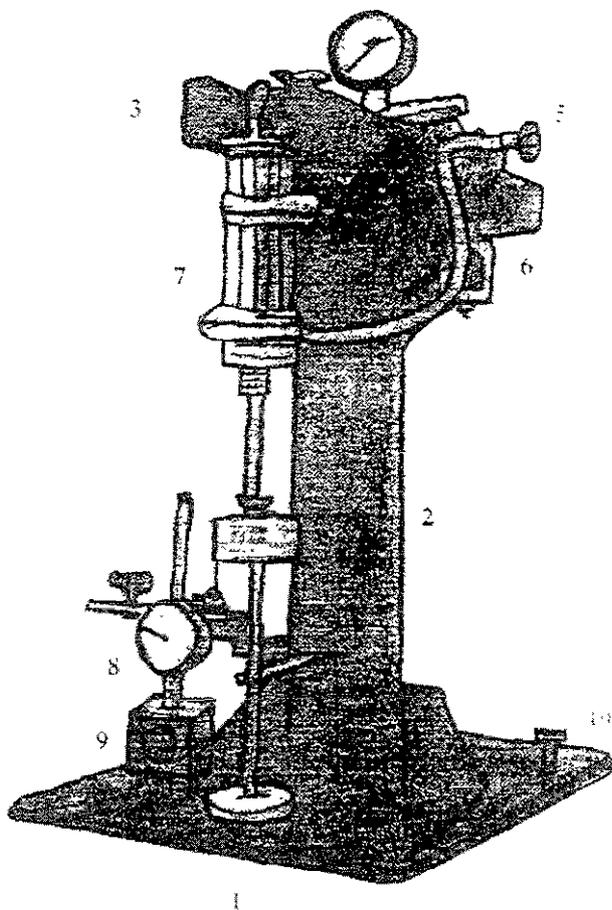
Como fuente de presión tiene un compresor de 1/2 HP. Para medir el desplazamiento tiene un indicador de carátula con capacidad de 30 mm y precisión de 0.01 mm, con un soporte magnético que se fija a la base de fierro y la superficie que aplica la presión sobre el material es una placa de acrílico circular de 6 cm de diámetro. (12)

Como las concentraciones de polisacáridos que se manejaron en la validación del prototipo fueron las mismas que se utilizaron en esta tesis (0.75 carragenina - 0.2 algarrobo; 1.0 carragenina - 0.2 Algarrobo; 1.0 carragenina - 0.0 algarrobo), ya no fue necesario determinar a qué esfuerzos es lineal su viscoelasticidad. (12)

Las presiones que manejamos fueron de 0.08 Kg/cm^2 y 0.1 Kg/cm^2 . Las dimensiones del gel fueron 3.5 cm de alto por 5.8 cm de diámetro.

Figura 38 Prototipo para pruebas de creep.

- 1 Base del prototipo
- 2 Columna vertical
- 3 Brazo soporte
- 4 Manómetro
- 5 Valvula reguladora de presion
- 6 Filtro
- 7 Pistón
- 8 Indicador de cuadrante
- 9 Base magnetica
- 10 Tornillos niveladores



Las muestras para ser analizadas se sacaron del refrigerador en el momento en que se requerían, se desmoldaban y se colocaban debajo del pistón para medir su altura con el indicador de carátula y con la ayuda de un vernier. Si era necesario se secaba el exceso de agua. El indicador de carátula debería de quedar justamente a la altura máxima (marcando cero) para que en cuanto el pistón comenzara a ejercer presión sobre la muestra, la carátula comenzara a medir la deformación sufrida; inicialmente al tiempo cero y después cada 15 segundo hasta que la deformación se volviera constante.

Se sacaron los parámetros reológicos de las cinco réplicas con el método de Inokuchi y los parámetros reológicos que representa a las concentraciones manejadas.

Pruebas de Creep por cizallamiento - reómetro -

La preparación de los geles se realizó exactamente igual que para las pruebas de creep realizadas en el prototipo, solo que aquí la dispersión se dejó gelificar en el mismo recipiente en que se preparó, ya que para las condiciones del reómetro se necesitaba un diámetro aproximado de 7 cm y un espesor de 3 mm, por lo que de esta forma solo se tenían que cortar a la altura deseada, para lo cual se utilizó una rebanadora de carne.

Como el diámetro del gel era mayor que el de la placa utilizada (MP-32), la porción que sobraba se cortó con una espátula de madera.

Se manejaron tres esfuerzos 3, 5 y 7 Pa para cada concentración, así como tres réplicas para cada una. El tratamiento estadístico fue el mismo que para las pruebas de creep en el prototipo.

Pruebas Oscilatorias (reómetro)

Estas se realizaron en el reómetro Physica con la placa MP - 32 de 75 mm de diámetro, con el software OS 300. Las muestras se prepararon en cajas de Petri y se colocaban en el reómetro con control de temperatura a 13 °C.

Primeramente se realizó un barrido de esfuerzo para localizar la zona de viscoelasticidad lineal, para ello se fijó la frecuencia y se varió el esfuerzo, al obtener la gráfica y los parámetros se procedió a encontrar el intervalo de linealidad en donde ahora se selecciona el valor de deformación (γ) que se utilizará en el barrido de frecuencia correspondiente para obtener G' , G'' , G^* y $\tan \delta$ y el espectro mecánico del gel.

Para cada concentración se obtuvieron tres réplicas, a las cuales se les realizó su análisis estadístico correspondiente

8. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

8.1 Pruebas de creep en geles de carragenina - algarrobo

1. Resultados de creep en el prototipo.

Los resultados mostraron un buen ajuste al modelo de Burger con un elemento Kelvin

$$J(t) = J_0 + J_1 \left(1 - e^{-t/\tau}\right) + t/\eta_0 \quad (25)$$

Se obtuvieron los parámetros correspondientes J_0 , J_1 , T_1 , η_0 , η_1 , que son respectivamente el componente elástico puro, el componente elástico de la deformación retardada, el tiempo de retardo, el componente viscoso puro y el componente viscoso de la deformación retardada

Se obtuvo también la contribución de los diferentes elementos del modelo de Burger a la deformación relativa al esfuerzo: J_0 (deformación elástica pura), J_v (deformación viscosa pura), J_p (deformación plástica), deformación elástica retardada (J_{er}), la suma de la deformación elástica instantánea y la deformación retardada (J_0+J_r) y la deformación retardada (J_r).

En la tabla 7 y figura 39, se muestran los resultados obtenidos para las concentraciones de carragenina - algarrobo manejadas en el prototipo en el intervalo de linealidad (0.08 y 1.0 Kg/cm²) Se utilizó una hoja de cálculo en excel aplicando el método de Inokuchi

Cuadro 7 Parámetros reológicos del prototipo para el modelo de Burger con un elemento Kelvin, para las tres concentraciones de carragenina - algarrobo

Carr / alg.	J_0 (Pa ⁻¹)	J_1 (Pa ⁻¹)	η_1 (Pa.s)	t_r (s)	η_0 (Pa.s)	J_r (Pa ⁻¹)
0.75 - 0.2 (3.75/1)	2.49E-07	2.32E-06	3.46E+07	8.06E+01	1.51E+08	5.88E-06
1.0 - 0.2 (5/1)	6.37E-07	3.67E-06	2.10E+07	7.71E+01	1.12E+08	9.08E-06
1.0 - 0.0 (1/0)	8.92E-03	4.84E-02	1.63E+03	7.91E+01	1.01E+04	1.10E-01

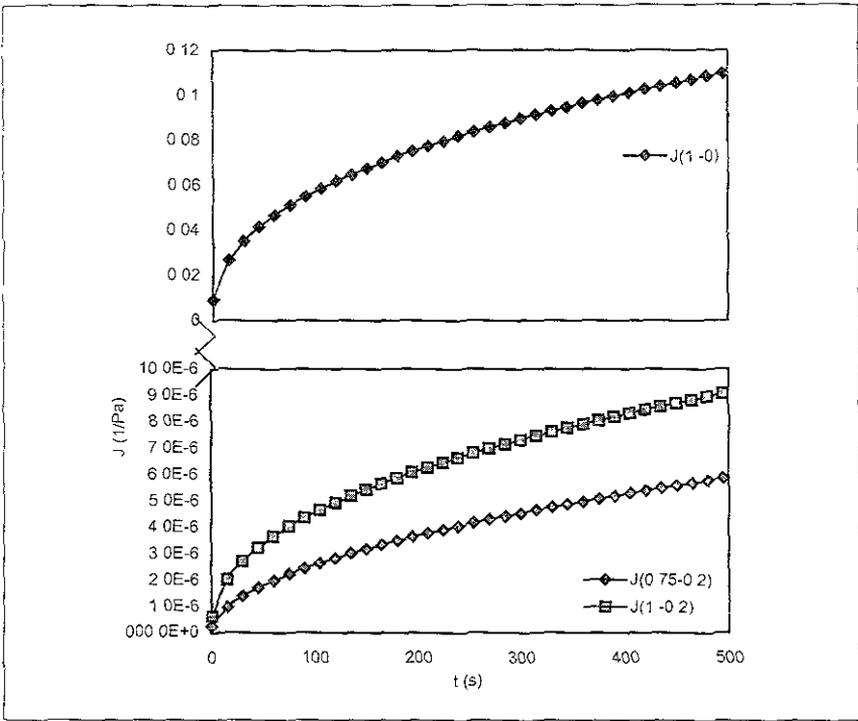
Cuadro 8. Ecuación con los parámetros reológicos de creep ajustada al modelo de Burger, para las tres concentraciones de carragenina – algarrobo manejadas en el prototipo.

CARR - ALGA. (%)	ECUACIÓN
0.75 - 0.20	$J(t) = 2.49E-07 + 2.32E-06 (1 - e^{-(t/80.6)}) + (t / 1.51E+08)$
1.0 - 0.2	$J(t) = 6.37E-07 + 3.67E-06 (1 - e^{-(t/77.1)}) + (t / 1.12E+08)$
1.0 - 0.0	$J(t) = 8.92E-03 + 4.84E-02 (1 - e^{-(t/79.1)}) + (t / 1.01E+04)$

Como se puede observar, la deformación elástica instantánea J_0 , J_1 y J_1 disminuyen notablemente al adicionar algarrobo, lo cual indica un gel más firme, tal y como se esperaba. En la figura 39, se puede apreciar mucho mejor su comportamiento, ya que la curva de 1.0 % de carragenina sola la deformación es mucho mayor que en las que tienen algarrobo. Puede apreciarse también, que se obtiene un gel más fuerte (con menos deformación) a menor concentración total de goma (0.9) con (0.75 % de carragenina y 0.2 % algarrobo, y mayor proporción de algarrobo (3.75 / 1) que con una concentración total mayor (1.2 %), pero menos proporción de algarrobo, lo que muestra claramente el sinergismo en la firmeza del gel, más aún, si se compara con la carragenina sola a 1.0 %.

En los tres casos se tienen tiempos de retardo de la misma magnitud, pero los valores de J_1 y η_1 , que determinan los tiempos de retardo son muy diferentes. Para carragenina sola, la viscosidad es mas baja y J_1 más alta. Para 1.0 – 0.2 %, se tiene el menor J_1 y mayor η_1 . A simple vista la adición de algarrobo hizo a los geles menos quebradizos.

Figura 39* Curva de Creep de Carragenina – Algarrobo a tres concentraciones manejadas en el prototipo $T=13\text{ }^{\circ}\text{C}$



* En esta figura se observan dos diferentes escalas en el eje de las ordenadas, esto para que se puedan apreciar mejor las curvas.

2. Resultados de creep por cizalla en el reómetro.

En las pruebas de creep, la viscoelasticidad lineal se presentó en valores de deformación de 0.005 - 0.1.

a) Gels de carragenina/algarrobo a concentración constante de carragenina (0.75%).

En la figura 40 y el cuadro 9, se puede observar que el gel más firme (se deforma menos) fue el de la proporción 1/1 (1.5% total de goma). Al aumentar la concentración de algarrobo de 0.1875

a 0.75 %, el gel se hace ligeramente más consistente (su deformación elástica pura y su deformación total son menores) y su deformación viscosa es muy similar, lo que nos indicaría que tenemos un gel muy parecido en cuanto a características a esas dos concentraciones, ya que los parámetros son muy similares.

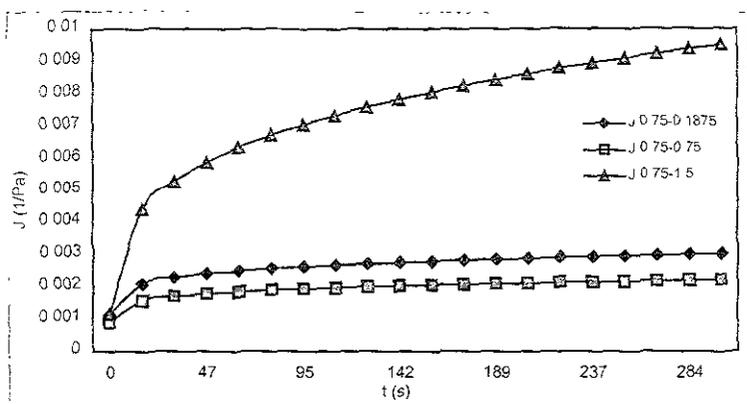
Cuadro 9. Parámetros de creep ajustados al modelo de Burger con un elemento Kelvin para 0.75 % de carragenina manejadas en el reómetro

Carr/ Alg. (%)	J_0 (Pa ⁻¹)	J_1 (Pa ⁻¹)	η_1 (Pa.s)	t_i (s)	η_0 (Pa.s)	J_t (Pa ⁻¹)
0.75 - 0.1875 (4/1)	1.13E-03	9.25E-04	4.64E+04	4.29E+01	6.92E+05	3.01E-03
0.75 - 0.75 (1,1)	8.85E-04	6.59E-04	6.67E+04	4.39E+01	6.92E+05	2.21E-03
0.75 - 1.5 (1,2)	1.18E-03	4.19E-03	1.08E-04	4.53E+01	1.05E+05	9.50E-03

Cuadro 10. Ecuación con los parámetros de creep ajustada al modelo de Burger para 0.75% de carragenina manejadas en el reómetro.

Carr - Alga (%)	ECUACIÓN
0.75 - 0.1875	$J(t) = 1.13E-03 + 9.25E-04 (1 - e^{-(t/42.9)}) + (t / 6.92E+05)$
0.75 - 0.75	$J(t) = 8.85E-04 + 6.59E-04 (1 - e^{-(t/43.9)}) + (t / 6.92E+05)$
0.75 - 1.5	$J(t) = 1.18E-03 + 4.19E-03 (1 - e^{-(t/53)}) + (t / 1.05E+05)$

Figura 40 Curva de creep de Carragenina a 0.75% y tres concentraciones de algarrobo mancejudo en el réómetro. KCl 0.375%; T= 13 °C.



El porcentaje de contribución de J_0 (deformación elástica pura) es mayor en la proporción 1/1 y considerablemente menor en 1/2, en la que ocurre un notable aumento de las deformaciones viscosas pura (J_v) y plástica (J_p), y la deformación retardada (figura 42 y cuadro 11).

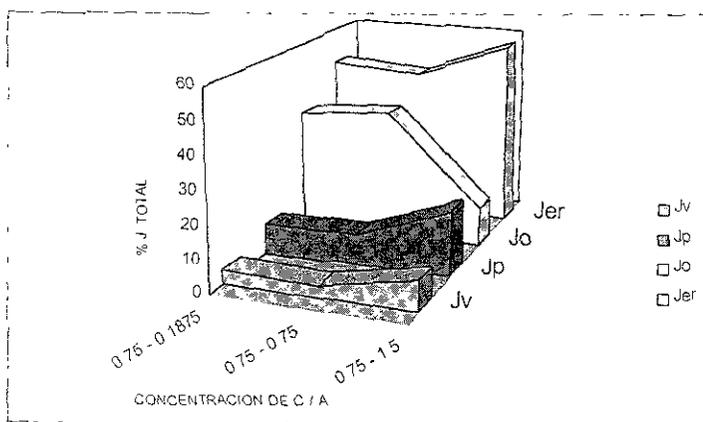
Al aumentar la concentración de algarrobo al doble de carragenina, cambia notablemente el comportamiento, aumentan J_0 y J_1 y disminuyen η_0 y η_1 (cuadro 7). Las sumas de la deformación elástica pura y retardada ($J_0 + J_r$) es menor cuando predomina la goma de algarrobo y la zona de deformación viscosa pura se inicia al 90 % de la deformación total, en comparación con las proporciones 1/1 y 4/1, en donde se inicia alrededor del 95 % de la deformación total. Por lo que podemos concluir que el algarrobo a concentraciones bajas o iguales a la concentración de carragenina interactúa formando geles más elásticos, pero al aumentarse más del 50% su efecto se inclina hacia una mayor contribución de la deformación viscosa.

Cuadro 11 Contribución de cada elemento del Modelo de Burger a la deformación total, para 0.75% de carragenina en el reómetro.

Carr - Alg. (%)	J_R %	J_{10} %	J_1 %	J_p %	J_0 %	J_{1R} %	$J_0 - J_R$
0.75 - 0.1875	58.13	85.71	4.55	9.73	37.54	48.4	95.67
0.75 - 0.75	56.100	86.87	3.40	9.46	40.04	46.64	96.14
0.75 - 1.5	78.21	70.42	9.41	20.21	12.42	58.0	90.63

También podemos apreciar en la figura 41 y en el cuadro 11, la contribución de cada uno de los componentes individuales de la deformación, en la cual se observa que la deformación elástica total ($J_0 + J_{er}$) tiene mayor contribución a las concentraciones de algarrobo igual y menor que la carragenina (86 %) y que al incrementar la concentración de algarrobo al doble que la de la carragenina ésta tiende a disminuir (70 %). Pasa lo contrario para la deformación plástica (J_p) y la deformación retardada (J_r), lo cual nos puede indicar que al incrementar la concentración de algarrobo más allá del 50 %, la contribución de los elementos viscoso comienza a aumentar a expensas de los elásticos, cambiando las características del gel

Figura 41 Contribución de los parámetros de creep a la deformación total a 0.75 % de carragenina con tres variaciones de algarrobo. $T = 13^\circ C$



3. Geles al 1% en diferentes relaciones de carragenina / algarrobo en el reómetro

En el cuadro 12. 12a y en la figura 42, podemos observar los resultados de los parámetros reológicos y su tendencia en función de la proporción de carragenina - algarrobo.

Cuadro 12 Parámetros reológicos de la curva de creep en el reómetro para el modelo de Burger con 1% total de goma

Carr - Alg (%)	J_0 (Pa ⁻¹)	J_1 (Pa ⁻¹)	η_1 (Pa s)	t_R (s)	η_0 (Pa s)
0.80 - 0.2 (4/1)	1.63E-03	1.57E-03	2.66E+04	4.18E+01	3.74E+05
0.66 - 0.33 (2/1)	1.69E-03	2.47E-03	1.72E+04	4.25E+01	2.16E+05
0.50 - 0.50 (1/1)	1.48E-03	1.71E-03	2.37E+04	4.06E+01	3.13E+05
0.20 - 0.80 (1/4)	1.24E-02	3.98E-02	1.13E+03	4.51E+01	1.15E+04
1.0 - 0.0 (1/0)	2.72E-03	6.18E-03	6.99E+03	4.32E+01	7.68E+04

12a Contribución de los parámetros reológicos de creep para 1% total de goma en el reómetro

% Carr. - % Alg	J_R (Pa ⁻¹)	J_1 (Pa ⁻¹)	J_{∞} (Pa ⁻¹)	J_2 (Pa ⁻¹)	J_3 (Pa ⁻¹)
0.80 - 0.2	2.94E-03	4.87E-03	4.08E-03	2.95E-04	4.97E-04
0.66 - 0.33	4.52E-03	6.72E-03	5.34E-03	5.2E-04	8.62E-04
0.50 - 0.50	3.16E-03	5.05E-03	4.10E-03	4.04E-04	5.40E-04
0.20 - 0.80	7.08E-02	9.14E-02	6.55E-02	8.24E-03	1.77E-02
1.0 - 0.0	1.53E-02	1.53E-02	1.14E-02	1.14E-03	2.43E-03

Cuadro 13 Ecuación con los parámetros de creep ajustados al modelo de Burger para el reómetro con 1% total de goma

% Carr. - % Algar	ECUACION
0.80 - 0.20	$J(t) = 1.63E-03 + 1.57E-03 (1 - e^{-(t-41.8)}) + (t / 3.74E+05)$
0.66 - 0.33	$J(t) = 1.69E-03 + 2.47E-03 (1 - e^{-(t-42.5)}) + (t / 2.16E+05)$
0.50 - 0.50	$J(t) = 1.48E-03 + 1.71E-03 (1 - e^{-(t-40.6)}) + (t / 3.13E+05)$
0.33 - 0.66	$J(t) = 1.24E-02 + 3.98E-02 (1 - e^{-(t-45.1)}) + (t / 1.15E+04)$
0.20 - 0.80	$J(t) = 2.72E-03 + 6.18E-03 (1 - e^{-(t-43.2)}) + (t / 7.68E+04)$

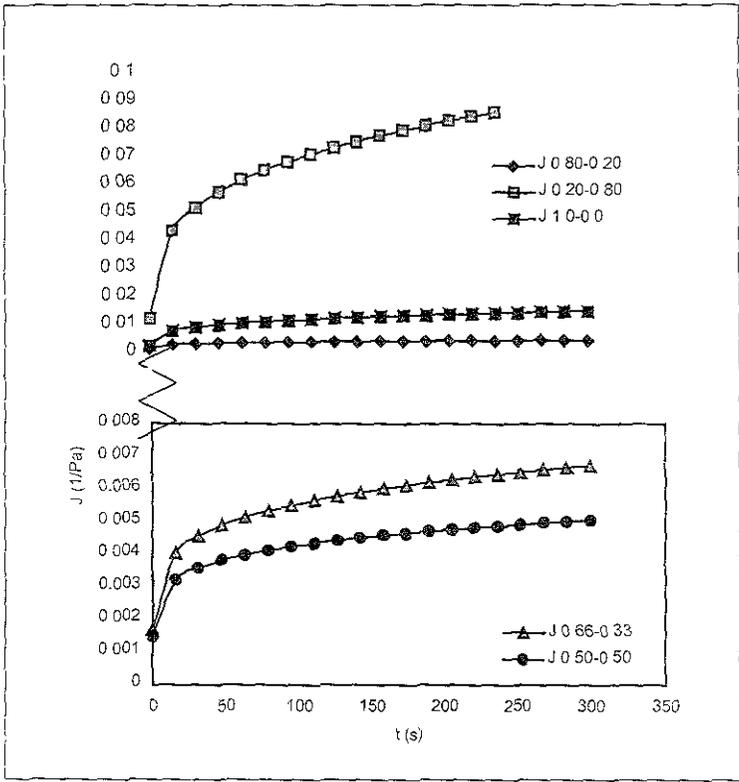
En las proporciones de 4/1, 2/1 y 1/1, las características de los geles son muy parecidas tanto reológica como texturalmente, sus geles son firmes, con casi nada de sinéresis, opacos y elásticos. La proporción 4/1 da la menor deformación total (geles más firmes) y la mayor contribución de los elementos elásticos (J_0 y J_{er}) (cuadro 14). Estas características nos ayudan a elegir cualquiera de estas tres combinaciones obteniendo geles similares.

También podemos observar que en comparación con la carragenina sola (geles quebradizos y con mucha sinéresis), el algarrobo utilizado en concentraciones pequeñas es un excelente portador de características complementarias a la carragenina, pero en una proporción mayor de algarrobo (1/4), o a concentraciones muy altas de carragenina los geles se vuelven más suaves, dándonos una deformación total mayor con una menor contribución a la misma de los elementos elásticos (J_0 y J_{er}) y mayor de las viscosas (J_v y J_p) con características físicas similares a los geles de 0.75-1.5 % en cuanto a elasticidad y turbidez (cuadro 14).

De la curva de creep (figura 42), se puede observar que los geles de carragenina sola se deforman más que los de carragenina / algarrobo con 0.8, 0.66 y 0.5 % de algarrobo, lo que indica que esta última le imparte firmeza. Cuando predomina la goma de algarrobo (0.8%), los geles se deforman considerablemente, o sea, son más débiles. J_0 , la deformación elástica instantánea, es mayor para la concentración más alta de algarrobo y menor para la carragenina sola. lo mismo sucede con J_1 , el componente elástico de la deformación retardada (cuadro 12). La viscosidad del elemento Kelvin, que retarda la deformación del elemento elástico, es mayor para 0.8 % de carragenina. Los geles con goma de algarrobo hasta .5 % presentaron tiempos de retardo menores que para carragenina sola. A este tiempo de retardo contribuyen una viscosidad alta (del orden de 1×10^4) con deformación elástica baja (del orden de 1×10^{-3}). Para la carragenina sola, el

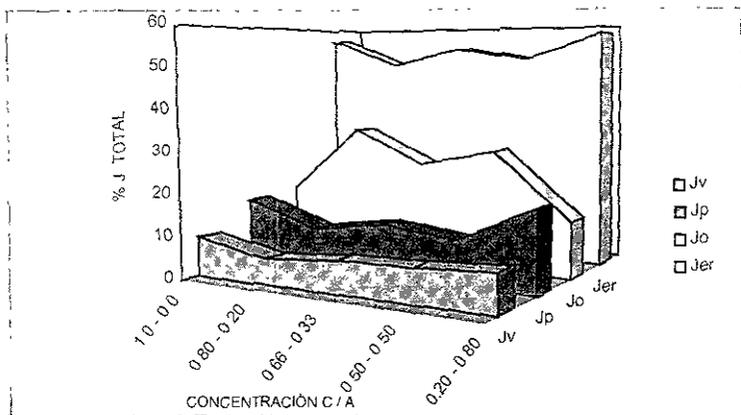
tiempo de retardo mayor, está influenciado de forma mas equilibrada por el componente elástico y viscoso.

Figura 42* Curva de creep de Carragenina - Algarrobo a 1% total de goma munejadas en el reómetro T= 13°C



* En esta figura se observan dos diferentes escalas en el eje de las ordenadas, esto para que se puedan apreciar mejor las curvas.

Figura 43 Contribución de los parámetros de creep a la deformación total para 1 % total de goma manejadas en el reómetro. T= 13 °C.



Cuadro 14 Contribución de cada elemento del modelo de Burger a la deformación total con 1% total de goma manejadas en el reómetro

Carb - Alg (%)	J_1 %	J_{c0} %	J_1 %	J_p %	$J_0 + J_1$ %	J_0 %	J_c % ($J_r - J_p$)
0.80 - 0.2 (4/1)	60.37	83.78	6.06	10.21	93.84	33.47	50.16
0.66 - 0.33 (2.1)	67.26	79.46	7.62	12.83	92.41	25.15	54.43
0.50 - 0.50 (1/1)	62.57	81.19	8.0	10.69	91.88	29.31	51.88
0.20 - 0.80 (1.4)	77.46	71.66	9.02	19.36	91.03	13.57	58.1
1.0 - 0.0 (1/0)	77.5	74.51	9.41	15.55	90.32	17.77	56.67

Con respecto a la contribución de cada uno de los componentes individuales de la deformación (figura 43 y cuadro 14), puede notarse que en los geles de carragenina sola, la deformación elástica pura contribuye con el 17.77 % de la deformación total. Al adicionar goma de algarrobo esta contribución se eleva para las concentraciones de 0.2, 0.66 y 0.5 % con el mayor valor para 0.2 % de goma algarrobo. Lo mismo se observa para la suma de las deformaciones

elásticas (J_{e0}) y para la suma de la deformación elástica instantánea y de la deformación retardada ($J_{e0} + J_R$), lo que indica que el porcentaje de la deformación al cual se inicia el comportamiento viscoso puro aumenta con la adición de algarrobo. Para los componentes elástico y plástico (J_e y J_p), la adición de goma de algarrobo disminuye su contribución a la deformación total. Cuando predomina la goma de algarrobo, la contribución J_{e0} a la deformación total es menor, y los elementos plástico y viscoso tienen la mayor contribución, comparado tanto con carragenina sola como con las proporciones 1/1, 2/1, 4/1. Con algarrobo el inicio de la deformación viscosa pura ocurre arriba del 91 % de la deformación total, por arriba del porcentaje al que se manifiesta en carragenina sola (90 %). Todos estos cambios pueden ser asociados con la disminución de fragilidad impartida por la goma de algarrobo.

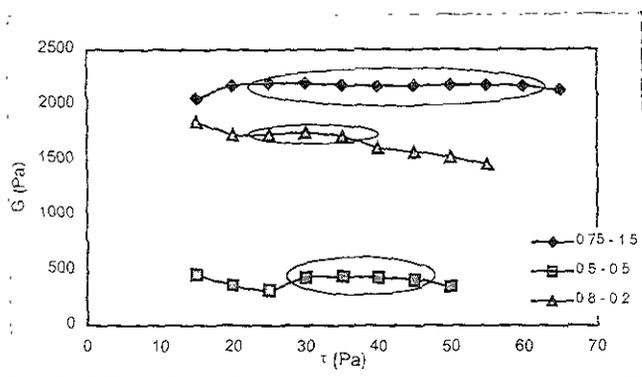
8.2 Resultados de pruebas dinámicas en geles de carragenina – algarrobo.

1 Barrido de esfuerzo para determinar el intervalo de viscoelasticidad lineal.

En la figura 44, se muestra el barrido de esfuerzo para algunos de los geles de carragenina algarrobo que se trabajaron, y se marca el intervalo de esfuerzo para la viscoelasticidad lineal donde G' es independiente del esfuerzo.

En el cuadro 15 y 16, se presentan los valores de esfuerzo a los cuales se presenta la viscoelasticidad lineal de todos los geles y el valor de la deformación utilizada para la evaluación de la dependencia de la frecuencia (espectro mecánico).

Figura 44 Intervalo de viscoelasticidad lineal para tres concentraciones de carragena-algarrobo $T=13^{\circ}C$.



Cuadro 15 Intervalo de esfuerzo a los cuales se presenta la viscoelasticidad lineal y deformación empleada para el barrido de frecuencia para 0.75% de carragena

Carr. / Alg. (%)	0.75 - 0.1875	0.75 - 0.75	0.75 - 1.5
Tau (Pa)	10 - 15	25 - 50	25 - 30
Gamma	0.025	0.012	0.012

Cuadro 16. Intervalo de esfuerzo a los cuales se presenta la viscoelasticidad lineal y deformación empleada en el barrido de frecuencia para 1% total de goma

Carr. / Alg. (%)	1.0 - 0.0	0.8 - 0.2	0.66 - 0.33	0.5 - 0.5	0.2 - 0.8	0.0 - 1.0
Tau (Pa)	5 - 30	30 - 35	9 - 12	4 - 6	11 - 15	4 - 6
Gamma	0.007	0.015	0.009	0.01	0.12	0.3

Como puede observarse, la concentración de goma de algarrobo tiene un efecto marcado en el intervalo de viscoelasticidad lineal, al aumentar la concentración de algarrobo (mayor del 50%) disminuyen los valores del esfuerzo en el cual se presenta la linealidad, lo cual indica que se tienen geles menos firmes (se deforman más y el intervalo de linealidad se desplaza a valores mayores de deformación)

2 Barrido de frecuencia para obtener el espectro mecánico de los geles de carragenina - algarrobo.

- Geles de carragenina y Algarrobo solos al 1 % (peso/peso)

Para analizar el efecto de la adición de la goma de algarrobo en el espectro mecánico de los geles de carragenina, se presentan y discuten primero los correspondientes a la carragenina y algarrobo solos al 1%. En la tabla 16 se presentan los valores de la pendiente, ordenada al origen y coeficiente de regresión obtenidos al aplicar una regresión de los valores de $\log G'$, $\log G''$, $\log G^*$ y $\log \tan \delta$ en función del log de la frecuencia, en general puede notarse un buen ajuste para los cuatro parámetros.

Cuadro 17 Valores de la pendiente (m) y ordenada al origen (b) de la regresión logarítmica de G' , G'' , G^* y $\tan \delta$ en función de la frecuencia.

Carr - Alga. (%)		G'	G''	G^*	$\tan \delta$
0.0 - 1.0	r	0.9731	0.9224	0.9523	-0.7596
	m	0.5431	0.2286	0.397	-0.4636
	b	3.5114	16.218	16.650	2.4882
1.0 - 0.0	r	0.9075	0.8664	0.9043	-0.7510
	m	0.1602	0.0062	0.1466	-0.2677
	b	963.38	389.045	1061.45	0.4722
1.0 - 0.2	r	0.8914	-0.7634	0.8703	-0.6814
	m	0.0947	-0.2449	0.0192	-0.4583
	b	5011.87	1174.90	6183.01	0.2464

Las ecuaciones correspondientes de cada parámetro son.

$$G' = bf^m \quad (46)$$

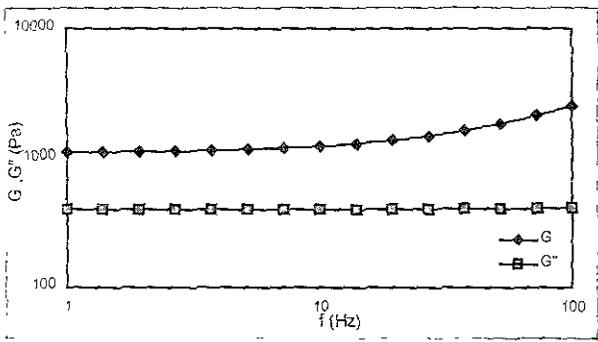
$$G'' = bf^m \quad (47)$$

$$\tan \delta = bf^m \quad (48)$$

La regresión se obtuvo de los datos que fueron repetibles

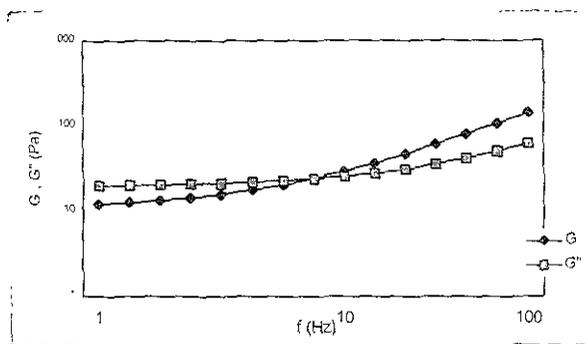
El espectro mecánico de la carragenina sola (figura 45), muestra el comportamiento típico de un gel verdadero, con G' y G'' mostrando una muy pequeña dependencia con la frecuencia con pendiente positiva muy pequeña y $G' > G''$ en todo el intervalo de frecuencia manejado. Este tipo de comportamiento se ha reportado para geles de un solo componente. alginato (Segrén y col.), k-carragenina (Elliot y Ganz,1975; Fernández y col., 1991), albúmina de suero de bovino (Richardson y Ross-Murphy, 1981) y corresponde al de un material polimérico con amplio entrecruzamiento

Figura 45 Espectro mecánico de carragenina sola al 1% KCl 0.5 %; $T= 13^{\circ}\text{C}$



Para la goma de algarrobo sola (figura 46), se observa un comportamiento similar al reportado para soluciones macromoleculares, con G' y G'' altamente dependientes de la frecuencia y $G' > G''$ a bajas frecuencias con un cruce a frecuencia alta (8Hz) y la pendiente de G' mayor que la de G'' . Un comportamiento similar reportan Silva y Rao (Rao y Steffe, cap 11), para goma de algarrobo a 1.2 % y 25°C . En este caso el cruce ocurre a menor frecuencia (1.59 Hz aproximadamente), lo cual puede atribuirse a la diferencia de concentraciones manejadas

Figura 46 Espectro mecánico para algarrobo al 1%, $T=13^{\circ}\text{C}$.



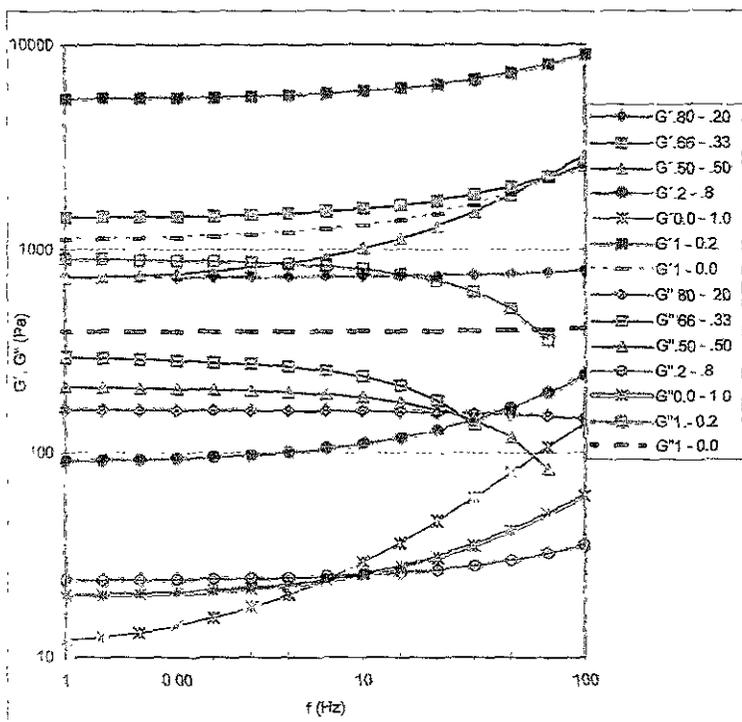
- Geles de carragenina - algarrobo al 1% en diferentes relaciones de carragenina - algarrobo

En la figura 47 se presenta el espectro mecánico de los geles de carragenina / algarrobo a 1% en las diferentes proporciones manejadas. En el cuadro 18, los valores de la pendiente y ordenada al origen de la regresión de $\log G'$, G'' , G^* y $\tan \delta$ en función del \log de la frecuencia. a continuación se discuten los resultados.

La adición de goma de algarrobo a la k - carragenina ocasionó cambios notables en el espectro mecánico, (figura 48). Estos cambios dependen de la relación carragenina - algarrobo. En la relación 4/1 (0.8% carragenina - 0.2% algarrobo), los módulos elástico y viscoso disminuyeron ligeramente, lo cual indicaría un gel un poco más suave. La dependencia de G' con frecuencia es menor que con carragenina sola; G'' presentó un cambio notorio pues disminuyó al aumentar la frecuencia, lo cual puede apreciarse en la pendiente negativa en el cuadro 18. Un comportamiento similar reporta Fernández y col. (20), empleando la misma relación carragenina - algarrobo pero a menor concentración total de gomas (0.3%), aunque en este caso, la presencia de algarrobo aumentó el módulo elástico, G' alrededor de tres veces con respecto al de carragenina. Esta diferencia puede atribuirse a la concentración total de gomas en el sistema. Es posible que a

concentración baja de carragenina, la goma de algarrobo tenga un efecto mas marcado en el módulo elástico que a concentraciones altas y que en éstas últimas su efecto sea más notorio en la dependencia de los módulos con la frecuencia.

Figura 47. Espectro mecánico de geles de carragenina-algarrobo. 1 % total de goma. $T= 13^{\circ}\text{C}$.



Al aumentar la concentración de algarrobo en el sistema (0.66% carragenina - 0.33% algarrobo) relación 2/1, se observa un aumento importante en G' , tanto con respecto a la relación 4/1 como con carragenina sola y nuevamente G'' disminuye con la frecuencia con una pendiente negativa mayor. Como consecuencia de lo anterior, la diferencia entre los módulos elástico y viscoso

tiende a aumentar a frecuencias altas, lo que repercute en el valor de la $\tan \delta$ (que disminuye con la pendiente pronunciada al aumentar la frecuencia).

Cuadro 18. Valores de la pendiente (m) y ordenada al origen (b) en la regresión del logaritmo de G' , G'' , G^* y $\tan \delta$ en función de la frecuencia.

Carragenina - Algarrobo (10 % total de goma)		G'	G''	G^*	$\tan \delta$
0.80 - 0.20 (4/1)	r	0.8686	-0.8597	0.8936	-0.8027
	m	0.0135	-0.0150	0.1032	-0.2734
	b	724.436	165.959	639.73	1.5177
0.66 - 0.33 (2/1)	r	0.8959	-0.813	0.8950	-0.6381
	m	0.1123	-0.2471	0.0705	-0.6847
	b	1318.260	371.535	1445.107	0.4226
0.50 - 0.50 (1/1)	r	0.9334	-0.7584	0.9042	-0.784
	m	0.2849	-0.2543	0.1463	-0.3187
	b	575.44	288.400	680.299	0.4106
0.20 - 0.80 (1/4)	r	0.9146	0.8859	0.9438	-0.8371
	m	0.1917	0.0739	0.3438	-0.0802
	b	77.625	22.387	61.9869	0.2818
1.0 - 0.0	r	0.9075	0.8664	0.9043	-0.7510
	m	0.1602	0.0062	0.1466	-0.2677
	b	963.38	389.045	1061.45	0.4722

Un mayor aumento en la proporción de algarrobo en el sistema (1/1) baja el valor de ambos módulos (geles más suaves) con valores menores que los correspondientes a la carragenina sola. G'' es prácticamente independiente de la frecuencia; G' aumenta con la frecuencia con la pendiente más pronunciada que en las relaciones 4/1 y 2/1, lo cual parece ser más característico de un gel débil, aunado a una menor separación entre G' y G'' .

Cuando predomina la proporción de algarrobo 1/4, (0.20 % carragenina -0.80% algarrobo), el sistema aún puede considerarse un gel, ya que $G' > G''$ en todo el intervalo de frecuencia que se

manejo, pero ahora ambos módulos aumentan con la frecuencia. G' presenta la mayor pendiente positiva, lo que caracteriza a las soluciones macromoleculares. Este comportamiento parece ser intermedio entre el de una solución macromolecular (algarrobo por ejemplo) y un gel fuerte (carragenina) y puede considerarse un gel débil. La tangente de δ presenta un ligero aumento hasta una frecuencia de 10 Hz para luego disminuir.

En todos los geles $G' > G''$, lo que indica el predominio del comportamiento sólido a diferencia de la dispersión de goma de algarrobo al 1% en la que $G'' < G'$. Los geles de carragenina sola y de la relación 2/1 presentan valores cercanos del módulo elástico y viscoso a frecuencias bajas (figura 47), pero la mayor separación de los módulos a frecuencias altas debido a la mayor pendiente negativa de G'' en los geles con la relación 2/1 parece ser lo que los distingue. Las características físicas de los geles son muy diferentes, ya que los de carragenina sola son muy quebradizos (frágiles), transparentes y presentan mucha sinéresis, mientras que los de carragenina/algarrobo en la relación 2/1 son "elásticos", sin sinéresis y opacos. Esto puede ser indicativo de que se pueden obtener geles con "dureza" o "fuerza de gel" similar con la adición de goma de algarrobo pero sin la fragilidad característica de los geles de carragenina.

En las relaciones 1/1 y 4/1, el módulo elástico también es similar a frecuencias bajas, pero con valores menores que en la relación 2/1 y carragenina sola y el módulo viscoso presenta tendencias y valores cercanos. Esto indica que en estas relaciones se pueden obtener geles con características similares, los tres son poco turbios (opacos), firmes, elásticos y casi sin sinéresis.

Con lo anterior se muestra que la presencia de goma de algarrobo influye notablemente en las características reológicas de geles de carragenina y que la relación entre las gomas a la misma concentración total, tiene un efecto importante.

Los geles más fuertes y menos frágiles se obtienen en la relación 2/1, que presenta mayor G' independiente de la frecuencia y G'' con la mayor pendiente negativa

- Efecto de la concentración de algarrobo a concentración constante de carragenina (0.75%)

En el cuadro 19 y figura 48, se observa que los geles más fuertes se obtuvieron en la proporción 1/1 y 1.5 % total de gomas, caracterizados por la mayor ordenada al origen para G' , G'' y G''

Cuando se eleva la concentración de algarrobo a 1.5 % ambos módulos disminuyen y el viscoso se hace menos dependiente de la frecuencia. Esto indica que el comportamiento tiende a acercarse al de la goma de algarrobo, pero siendo aún un gel.

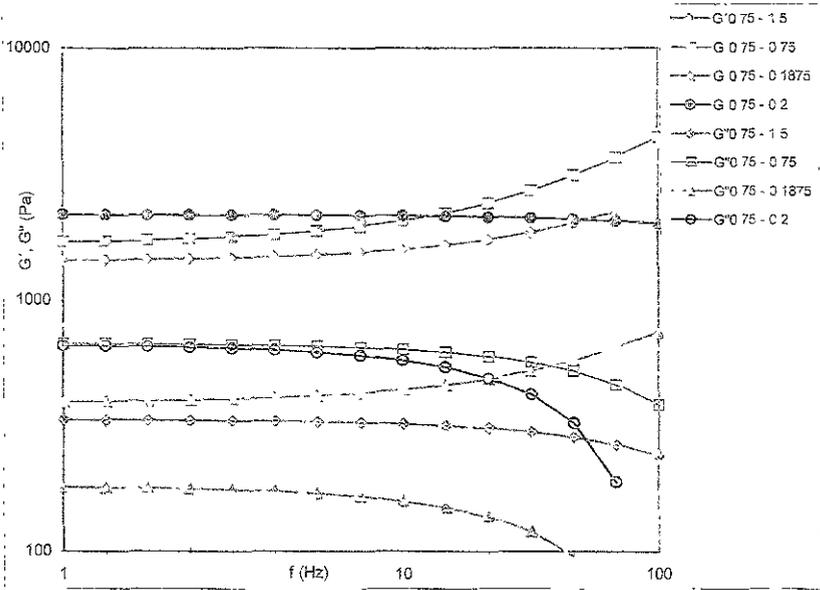
Con la mayor concentración de algarrobo (1.5%), el módulo elástico y la dependencia de este con la frecuencia son muy similares a la de la concentración total de goma de 1.5% (relación 1/1)

En cuanto al módulo viscoso, disminuyen su valor y su dependencia con la frecuencia. Los geles con 0.75 y 1.5 % de algarrobo presentan comportamiento similar a pesar de que se duplica la concentración de algarrobo, lo que indica que su efecto en el comportamiento reológico de los geles de carragenina es más notorio en concentraciones bajas de algarrobo y total de goma

Al comparar los geles con una relación de gomas 1/1 pero a diferente concentración total (1 y 1.5 %), puede notarse que a la concentración menor, ambos módulos son menores y la dependencia de G' con la frecuencia de estos es similar en ambas concentraciones

La adición de una concentración baja de goma de algarrobo a la carragenina al 0.75 y 1 %, da los módulos viscosos mas altos, con la menor dependencia de la frecuencia (geles verdaderos) y módulos viscosos que disminuyen con la frecuencia (pérdida de fragilidad)

Figura 48 Espectro mecánico de geles con 0.75 % de carragenina y concentración variable de algarrobo. T=13 °C.



Cuadro 19. Valores de la pendiente (m) y ordenada al origen (b) de la regresión logarítmica de G' , G'' , G''' y $\tan \delta$ en función de la frecuencia para 0.75 % de carragenina.

Carragenina – Algarrobo (%)		G'	G''	G'''	$\tan \delta$
0.75 - 0.1875 (4/1)	r	0.8979	-0.8539	0.9197	-0.7245
	m	0.1203	-0.1295	0.2158	-0.4530
	b	353.264	202.788	363.667	0.9658
0.75 - 0.75 (1/1)	r	0.9138	-0.8322	0.9112	-0.8613
	m	0.1881	-0.0931	0.1763	-0.0098
	b	1445.770	744.2177	1545.966	0.4139
0.75 - 1.5 (1/2)	r	0.9151	-0.8460	0.9052	-0.8324
	m	0.1606	-0.0557	0.1506	-0.2646
	b	1205.59	354.977	1271.745	0.3146

El efecto más notorio de la goma de algarrobo en la pérdida de fragilidad y aumento de la "firmeza" del gel se presenta a la concentración de 0.66 / 0.33, lo cual indica que con la mezcla de gomas pueden obtenerse firmeza similar o ligeramente mayor pero sin la fragilidad característica de los geles de carragenina, a la misma concentración total de gomas

A tiempos cortos (frecuencias altas) con la adición de goma de algarrobo, la contribución del módulo viscoso disminuye y la del elástico aumenta, lo que se manifiesta en la $\tan \delta$ que tiene pendiente negativa. Este efecto es más notorio hasta la concentración de 0.5 % de algarrobo. Al predominar la goma de algarrobo, la $\tan \delta$ es casi independiente de la frecuencia y la pendiente de G'' se hace positiva.

Todo lo anterior indica que la goma de algarrobo modifica de manera importante los espectros mecánicos de los geles. El efecto depende tanto de la concentración total de gomas como de la proporción entre éstas. El efecto del algarrobo en la firmeza del gel (módulos elásticos altos) es mayor a concentraciones bajas de la misma. Cuando se sustituye parcialmente la carragenina por algarrobo manteniendo constante la concentración total de goma, a medida que se incrementa el algarrobo por arriba de la proporción 2/1, los geles se vuelven más suaves y su comportamiento se hace como el de un gel débil y poco frágil. Esto da una idea de la amplísima gama de tipos de geles que se pueden obtener con esta mezcla. Es posible tener geles de similar firmeza pero muy diferentes en cuanto a fragilidad

9. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

En ambas pruebas, dinámicas y de creep se notaron cambios importantes en el comportamiento de los geles con la adición de goma de algarrobo, que pueden resumirse como un sinergismo en la firmeza del gel a concentraciones bajas de goma de algarrobo, caracterizado por un aumento del módulo elástico G' en las pruebas dinámicas, una menor deformación total en las pruebas de creep y una disminución a concentraciones altas (0.8 % de algarrobo). En las pruebas dinámicas, la adición de goma de algarrobo a concentraciones hasta de 0.5 % influenciaron de manera importante la dependencia del módulo viscoso G'' y la $\tan \delta$ con la frecuencia, haciendo que disminuyan (pendiente negativa). En las pruebas de creep, la goma de algarrobo a concentraciones de hasta 0.5 % disminuyó el tiempo de retardo, la deformación total y aumento la contribución de los elementos elásticos (puro y retardado) a la deformación total, a expensas de la contribución de los elementos viscosos. Estos comportamientos pueden asociarse a la disminución de la fragilidad que imparten la goma de algarrobo a los geles de carragenina.

Parece ser que la separación de los módulos a frecuencias altas y la dependencia de G'' con la frecuencia pueden relacionarse con la pérdida de fragilidad impartida por la goma de algarrobo. Sería importante verificar si esto se observa en otros sistemas de geles mezclados o en geles simples por efecto de la presencia de cationes. También sería de utilidad efectuar pruebas de textura, en especial análisis de perfil de textura a los geles con las diferentes relaciones de gomas con la finalidad de observar que parámetro textural se ve más afectado por la presencia de algarrobo y relacionar los resultados de las pruebas dinámicas con las de textura.

Las pruebas de creep arrojaron que a la concentración total de 1% de gomas, la presencia de 0.2% de algarrobo hace los geles más fuertes (menor deformación total) mientras que las

dinámicas muestran que son más suaves (menores valores de G' , G'' y G''), pero en ambas se presentan cambios importantes en los parámetros evaluados. En las dos pruebas el máximo sinergismo en la firmeza del gel se presenta en las relaciones 4/1 y 2/1.

Por otra parte, se recomienda hacer un estudio más profundo en cuanto a parámetros texturales, (elasticidad, dureza, cohesividad, fragilidad) de los geles a esas mismas concentraciones, así como medir la sinéresis y turbidez del gel para tener una mayor información en cuanto a las características que le imparte el algarrobo a la carragenina. Lo anterior para tener más herramientas en la aplicación de estas mezclas y como complemento para la interpretación de los resultados de las pruebas reológicas.

Algunas de las desventajas de utilizar el prototipo de prueba, es que al tomar las lecturas se hace de forma manual (con cronómetro y viendo la carátula del indicador de cuadrante). La presión que se ejerce por parte de la bomba, también hay que estarla regulando, y esto puede causar algún error en las lecturas obtenidas. También la altura de la muestra al colocar el pistón puede ser muy variada entre muestra y muestra (se puede presionar de más o no tocar la muestra), por lo que se puede tener una serie de errores acumulados que contribuirán en el resultado final.

Su ventaja es su costo, ya que el reómetro es un equipo muy caro (aunque los resultados son mucho más rápidos y precisos) y se puede construir muy fácilmente, además de que muchos de los resultados reportados en artículos fueron realizados con equipos construidos en el laboratorio (21) y este puede ser un punto de referencia.

ANEXOS

ANEXO I

- Análisis de Varianza Este método se aplicó para ver si hay diferencia significativa entre réplicas de una misma prueba.

Ejemplo.

Si se considera la muestra de las tres réplicas de la prueba de deformación de carragenina 0.5% y algarrobo 0.5% y los distinguimos como A, B y C y cada una de ellas con 15 datos, tenemos

Frecuencia	DEFORMACIÓN			
	A	B	C	
0.5	2.24	2.73	2.813	k=3
0.3948	2.86	2.74	2.78	nT=45
0.9653	2.87	2.76	2.84	$\bar{X} = 44.06$
1.3415	2.90	2.82	2.84	$S^2 = 6.72$
1.8648	2.91	2.85	2.87	
2.5918	2.97	2.89	2.89	
3.6036	2.94	2.91	2.90	
5	2.98	2.93	2.96	
6.9565	2.99	2.96	2.98	
9.6772	3.01	2.99	3.02	
13.4829	3.03	3.02	3.06	
18.75	3.04	3.03	3.09	
26.086	3.06	3.02	3.11	
36.3632	3.10	3.05	3.17	
50	3.01	3.02	3.23	
	$n_A = 15$	$n_B = 15$	$n_C = 15$	
	$X_A = 43.91$	$X_B = 43.72$	$X_C = 44.55$	
	$S_A^2 = 6.74$	$S_B^2 = 6.71$	$S_C^2 = 6.72$	

n_A , n_B y n_C representan el número de datos por tratamiento

n_T muestra total

\bar{X} media de las tres medias, también llamado gran media

La varianza dentro de cada grupo de tratamiento se calculó dividiendo la suma de los cuadrados de las desviaciones de la media de cada tratamiento por $(N_A - 1)$, $(N_B - 1)$ y $(N_C - 1)$ respectivamente. Puesto que todos los tratamientos tienen el mismo número n de observaciones, la media de las varianzas de los grupos se calcula simplemente como la media de 6.74, 6.71 y 6.72, que es 6.72, la cual se representa por S^2 y se llama varianza intragrupal o varianza residual. k representa los grupos de tratamiento.

n_1 es la muestra total

Ahora bien,

$$\begin{array}{r}
 X_A = 43.91 \\
 X_B = 43.72 \\
 X_C = 44.55 \\
 \hline
 \bar{X} = 44.06
 \end{array}$$

Encontrando la suma de los cuadrados de las desviaciones de la gran media se puede calcular como

$$(43.91 - 44.06)^2 + (43.72 - 44.06)^2 + (44.55 - 44.06)^2 = 0.3782$$

Dividamos ahora la suma de los cuadrados (SC) por $(k - 1)$, que se reconoce como una estimación no sesgada de la varianza. Por lo tanto, obtenemos:

$$S^2 = \frac{SC}{k-1} = \frac{0.3782}{2} = 0.1891$$

Puesto que $S^2 = S_n^2$, se deduce que $S^2 = n \cdot S_n^2$, siendo n el número de duplicaciones por tratamiento, entonces.

$$S^2 = 15(0.1891) = 2.8365$$

que es una estimación de σ^2 obtenida de las diferencias entre las medias de los tratamientos

En el caso que consideremos, la estimación de σ^2 obtenida de las medias de los grupos de 2 8365 y la estimación proporcionada por la varianza intragrupal es 6.72. A continuación, debemos examinar si la estimación de la varianza obtenida de las medias de los tratamientos es solo una estimación de σ^2 o si contiene un componente adicional debida a diferencias entre las medias ocasionadas por los efectos diferenciales del experimento

Se hace esto empleando una razón de varianzas que tiene una distribución F (de la tablaVII) Por tanto,

$$F = \frac{\sigma^2 + K}{\sigma^2}$$

Siendo K la variabilidad de las medias de los tratamientos que excede a la que esperaríamos como una estimación de σ^2 sólo. Por ejemplo, si K fuera cero, el valor de F sería 1. Esto indicaría que la variabilidad entre las medias de los tratamientos es solo una estimación de σ^2 y no contiene una componente adicional que se debe a y se origina en los efectos de los tratamientos

En este ejemplo , se tiene:

$$F_{[2, 42]} = \frac{\sigma^2 + K}{\sigma^2} = \frac{2.8365}{6.72} = 0.4221$$

Los subíndices representan, respectivamente los grados de libertad de los tratamientos e intragrupales. Puesto que 2 grados de libertad están asociados con el numerador y 42 con el denominador, descendemos por la segunda columna hasta la duodécima fila. En donde se interceptan la fila y la columna, encontramos 3.22 y 5.15 como los valores críticos para los niveles 0.05 y 0.01, respectivamente. Puesto que se obtuvo un valor de F de 0.4221, éste no es igual ni superior al valor crítico 3.22. Por tanto, debemos concluir que no se tienen diferencias significativas entre A, B y C con respecto a lo que se midió. (19)

ANEXO 2

Análisis de Covarianza. Este método se aplicó para ver el efecto de una variable (τ) con diferentes niveles, por ejemplo, A, B y C. Por lo que experimentalmente y estadísticamente no se apoya una afirmación de que las pruebas A, B y C producen efectos significativamente distintos de la deformación relativa al esfuerzo (J).

Ejemplo: Se tomarán los datos de la prueba de creep de carragenina 0.5 % - Algarrobo 0.5 % a los tres esfuerzos manejados.

Tiempo (s) X	J (t)		
	Esfuerzo 3 Pa A	Esfuerzo 5 Pa B	Esfuerzo 7 Pa C
.1	0.002735	0.002274	0.003217
15.79	0.008671	0.008564	0.01550
31.58	0.01015	0.01027	0.01964
47.37	0.01114	0.01164	0.02179
63.16	0.01189	0.01231	0.02383
78.95	0.01251	0.01305	0.02554
94.74	0.01256	0.01369	0.02702
110.53	0.01351	0.01425	0.02835
126.32	0.01393	0.01476	0.02955
142.11	0.01431	0.01522	0.03065
157.89	0.01465	0.01564	0.03167
173.68	0.01497	0.01604	0.03262
189.47	0.01527	0.01641	0.03351
205.26	0.01555	0.01676	0.03435
221.05	0.01582	0.01709	0.03515
236.84	0.01607	0.0174	0.03591
252.63	0.01631	0.0177	0.03664
268.42	0.01654	0.01798	0.03735
284.21	0.01675	0.01825	0.03801
300.0	0.01696	0.01851	0.03865

NOTA: Como al realizar el análisis entre los tres esfuerzos nos produce un efecto significativo se eliminó el esfuerzo de 7 Pa, para realizar este ejemplo.

1. El primer paso es calcular varios datos. Los valores necesarios son.

$$\sum Y_A = 0.2703$$

$$\sum Y_B = 0.2878$$

$$\sum Y_A^2 = 0.003877$$

$$\sum Y_B^2 = 0.0044$$

$$\sum XY = 95.37$$

$$\sum Y = 0.5581$$

$$\sum Y = 0.008317$$

$$\sum X^2 = 1231569.5$$

$$n_i = 60$$

$$n_A = 20$$

$$n_B = 20$$

La ausencia de un subíndice indica la suma de todos los valores de X, Y o productos cruzados XY

2. A continuación se dividen la SC total de los valores X en una SC para el esfuerzo y una SC intragrupal o residual.

$$SC_{total} = \sum X^2 - \frac{(\sum X)^2}{n_i} = 1231569.5 - \frac{(6000.2)^2}{40} = 331509.50$$

$$SC_{esfuerzo} = \frac{(\sum X_A)^2}{n_A} + \frac{(\sum X_B)^2}{n_B} - \frac{(\sum X)^2}{n_i} = \frac{(3000.1)^2}{20} + \frac{(3000.1)^2}{20} - \frac{(6000.2)^2}{40} = 0$$

$$SC_{intragrupal} = SC_{total} - SC_{esfuerzo} = 331509.50 - 0 = 331509.50$$

3. A continuación se dividen la SC total para la variable Y en SC para dieta y SC intragrupal

$$SC_{total} = \sum Y^2 - \frac{(\sum Y)^2}{n_j} = 0.008317 - \frac{(0.5581)^2}{40} = 0.00053$$

$$SC_{dieta} = \frac{(\sum Y_A)^2}{n_A} + \frac{(\sum Y_B)^2}{n_B} - \frac{(\sum Y)^2}{n_j} = \frac{(0.2703)^2}{20} + \frac{(0.2878)^2}{20} - \frac{(0.5581)^2}{40} = 0.00000766$$

$$SC_{intragrupal} = SC_{total} - SC_{dieta} = 0.00053 - 0.00000766 = 0.000522$$

4. Ahora se dividen la SC para los productos cruzados (XY) en SC para la dieta y SC para intragrupal

$$SC_{total} = \sum XY - \frac{\sum X \sum Y}{n} = 95.37 - \frac{(6000.2)(0.5581)}{40} = 11.652$$

$$SC_{\text{intragrupal}} = \frac{(\sum Y_i)(\sum X_i)}{n_i} + \frac{(\sum Y_{ii})(\sum X_{ii})}{n_{ii}} - \frac{\sum X \sum Y}{n_i} = \frac{(30001)(270)}{20} + \frac{(30001)(0.2879)}{20} - \frac{(60002)(5581)}{40}$$

$$SC_{\text{intragrupal}} = SC_{\text{total}} - SC_{\text{entregrupos}} = 11.652 - 0 = 11.652$$

5. A continuación se suman la SC intragrupal a la SC de la dieta, esto produce

$$SC(X) = 331509.5 \quad SC(Y) = 0.0053 \quad SC(XY) = 11.65$$

6. Se calcula ahora el coeficiente de regresión para los valores “integrales más de la prueba”. Esto se hace mediante el empleo de la fórmula

$$b = \frac{\sum xy}{\sum x^2}$$

en la cual $\sum xy$ es otra manera de expresar $SC(XY)$, y x^2 es otro símbolo para $SC(X)$. Así,

$$b = \frac{11.65}{331509.5} = 0.000035$$

7. Ahora aplicando la ecuación de la covarianza, que nos permite restar la variabilidad de Y que se debe a y y se predice a partir de la variabilidad de X . Luego,

$$\begin{aligned} \sum (Y - Y_p)^2 &= \sum (Y - Y)^2 - b \sum XY \\ &= 0.00053 - (0.000035)(11.65) = 0.000122 \end{aligned}$$

8. A continuación efectuando la misma operación para la suma de los cuadrados “intragrupales” a fin de establecer el error experimental cuando la variabilidad debida a Y haya sido restada. Así

$$b = \frac{\sum xy}{\sum x^2} = \frac{11.65}{331509.5} = 0.000035$$

3

$$\begin{aligned}\sum(Y - Y_p)^2 &= \sum(Y - Y)^2 - b\sum XY \\ &= 0.00053 - (0.000035)(11.65) = 0.000122\end{aligned}$$

9. Para determinar los grados de libertad asociados con cada fuente, empezamos por restar uno del total. Restamos luego un grado de libertad asociado con la variable de control X y uno asociado con el efecto principal.

La SC debida sólo al esfuerzo se ha encontrado restando la SC "intragrupal + del esfuerzo"

10. Calculando el valor de F, tenemos:

$$F = \frac{MC(\text{esfuerzo})}{MC(\text{intragrupal})} = \frac{0}{0.0000033} = 0$$

Y puesto que el valor F es menor que la unidad, suponemos automáticamente una carencia de significación (19)

TABLA VII. Valores críticos de F

El valor obtenido de F es significativo a un nivel dado si es igual a o *mayor que* el valor que aparece en la tabla.

Los valores 0.05 (fila clara) y 0.01 (fila oscura) para la distribución de F .

		Grados de libertad para la media mayor de los cuadrados																								
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	14	16	20	24	30	40	50	75	100	200	500	∞	
Grados de libertad para la media menor de los cuadrados	1	161 4052	200 4999	216 5403	225 5625	230 5764	234 5859	237 5928	239 5981	241 6022	242 6056	243 6082	244 6106	245 6142	246 6169	248 6208	249 6234	250 6258	251 6286	252 6302	253 6323	253 6334	254 6352	254 6361	254 6366	
	2	18.51 98.49	19.00 99.01	19.16 99.17	19.25 99.25	19.30 99.30	19.33 99.33	19.36 99.34	19.37 99.36	19.38 99.38	19.39 99.40	19.40 99.41	19.41 99.42	19.42 99.43	19.42 99.44	19.44 99.45	19.44 99.46	19.46 99.47	19.47 99.48	19.47 99.48	19.48 99.49	19.48 99.49	19.49 99.49	19.49 99.49	19.50 99.50	19.50 99.50
	3	10.13 34.12	9.55 30.81	9.28 29.46	9.12 28.71	9.01 28.24	8.94 27.91	8.88 27.67	8.84 27.49	8.81 27.34	8.78 27.23	8.76 27.13	8.74 27.05	8.71 26.92	8.69 26.83	8.66 26.69	8.64 26.60	8.62 26.50	8.60 26.41	8.58 26.30	8.57 26.27	8.56 26.23	8.56 26.18	8.54 26.14	8.54 26.14	8.53 26.12
	4	7.71 21.20	6.94 18.00	6.59 16.69	6.39 15.98	6.26 15.52	6.16 15.21	6.09 14.98	6.04 14.80	6.00 14.66	5.96 14.54	5.93 14.45	5.91 14.37	5.87 14.24	5.84 14.15	5.80 14.02	5.77 13.93	5.74 13.83	5.71 13.74	5.70 13.69	5.68 13.61	5.66 13.57	5.66 13.52	5.65 13.48	5.64 13.48	5.63 13.46
	5	6.61 16.26	5.79 13.27	5.41 12.06	5.19 11.39	5.05 10.97	4.95 10.67	4.88 10.45	4.82 10.27	4.78 10.15	4.74 10.05	4.70 9.96	4.68 9.89	4.64 9.77	4.60 9.68	4.56 9.55	4.53 9.47	4.50 9.38	4.46 9.29	4.44 9.24	4.42 9.17	4.40 9.13	4.40 9.07	4.38 9.07	4.37 9.04	4.36 9.02
	6	5.99 13.74	5.14 10.92	4.76 9.78	4.53 9.15	4.39 8.75	4.28 8.47	4.21 8.26	4.15 8.10	4.10 7.98	4.06 7.87	4.03 7.79	4.00 7.72	3.96 7.60	3.92 7.52	3.87 7.39	3.84 7.31	3.81 7.23	3.77 7.14	3.75 7.09	3.72 7.02	3.71 6.99	3.69 6.94	3.68 6.90	3.67 6.88	3.67 6.88
	7	5.59 12.25	4.74 9.55	4.35 8.45	4.12 7.85	3.97 7.46	3.87 7.19	3.79 7.00	3.73 6.84	3.68 6.71	3.63 6.62	3.60 6.54	3.57 6.47	3.52 6.35	3.49 6.27	3.44 6.15	3.41 6.07	3.38 5.98	3.34 5.90	3.32 5.85	3.29 5.78	3.28 5.75	3.25 5.70	3.24 5.67	3.23 5.65	3.23 5.65
	8	5.32 11.26	4.46 8.65	4.07 7.59	3.84 7.01	3.69 6.63	3.58 6.37	3.50 6.19	3.44 6.03	3.39 5.91	3.34 5.82	3.31 5.74	3.28 5.67	3.23 5.56	3.20 5.48	3.15 5.36	3.12 5.28	3.08 5.20	3.05 5.11	3.03 5.06	3.00 5.00	2.98 4.96	2.96 4.91	2.94 4.88	2.93 4.88	2.93 4.86
	9	5.12 10.56	4.26 8.02	3.86 6.99	3.63 6.42	3.48 6.06	3.37 5.80	3.29 5.62	3.23 5.47	3.18 5.35	3.13 5.26	3.10 5.18	3.07 5.11	3.02 5.00	2.98 4.92	2.93 4.80	2.90 4.73	2.86 4.64	2.82 4.56	2.80 4.51	2.77 4.45	2.76 4.41	2.73 4.38	2.72 4.33	2.71 4.31	2.71 4.31
	10	4.96 10.04	4.10 7.56	3.71 6.55	3.48 5.99	3.33 5.64	3.22 5.39	3.14 5.21	3.07 5.06	3.02 4.95	2.97 4.85	2.94 4.78	2.91 4.71	2.86 4.60	2.82 4.52	2.77 4.41	2.74 4.33	2.70 4.25	2.67 4.17	2.64 4.12	2.61 4.05	2.59 4.01	2.56 3.96	2.55 3.93	2.54 3.91	2.54 3.91
	11	4.84 9.65	3.98 7.20	3.59 6.22	3.36 5.67	3.20 5.32	3.09 5.07	3.01 4.88	2.95 4.74	2.90 4.63	2.86 4.54	2.82 4.46	2.79 4.40	2.74 4.29	2.70 4.21	2.65 4.10	2.61 4.02	2.57 3.94	2.53 3.86	2.50 3.80	2.47 3.74	2.45 3.70	2.42 3.66	2.41 3.62	2.40 3.60	2.40 3.60
	12	4.75 9.33	3.88 6.93	3.49 5.95	3.26 5.41	3.11 5.06	3.00 4.82	2.92 4.65	2.85 4.50	2.80 4.39	2.76 4.30	2.72 4.22	2.69 4.16	2.64 4.05	2.60 3.98	2.54 3.86	2.50 3.78	2.46 3.70	2.42 3.61	2.40 3.56	2.36 3.49	2.35 3.46	2.32 3.41	2.31 3.38	2.30 3.38	2.30 3.36
	13	4.67 9.07	3.80 6.70	3.41 5.74	3.18 5.20	3.02 4.86	2.92 4.62	2.84 4.44	2.77 4.30	2.72 4.19	2.67 4.10	2.63 4.02	2.60 3.96	2.55 3.85	2.51 3.78	2.46 3.67	2.42 3.59	2.38 3.51	2.34 3.42	2.32 3.37	2.28 3.30	2.26 3.27	2.24 3.21	2.22 3.18	2.21 3.18	2.21 3.16
	14	4.60 8.86	3.74 6.51	3.34 5.56	3.11 5.03	2.96 4.69	2.85 4.46	2.77 4.28	2.70 4.14	2.65 4.03	2.60 3.94	2.56 3.86	2.53 3.80	2.48 3.70	2.44 3.62	2.39 3.51	2.35 3.43	2.31 3.34	2.27 3.26	2.24 3.21	2.21 3.14	2.19 3.11	2.16 3.06	2.14 3.02	2.13 3.00	2.13 3.00
	15	4.54 8.68	3.68 6.36	3.29 5.42	3.06 4.89	2.90 4.56	2.79 4.32	2.70 4.14	2.64 4.00	2.59 3.89	2.55 3.80	2.51 3.73	2.48 3.67	2.43 3.56	2.39 3.48	2.33 3.36	2.29 3.29	2.25 3.20	2.21 3.12	2.18 3.07	2.15 3.00	2.12 2.97	2.10 2.92	2.08 2.89	2.07 2.87	2.07 2.87

Los valores 0.05 (fila clara) y 0.01 (fila oscura) para la distribución de F .

		Grados de libertad para la media mayor de los cuadrados																							
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	14	16	20	24	30	40	50	75	100	200	500	∞
Grados de libertad para la media menor de los cuadrados	16	4.49 8.53	3.63 6.23	3.24 5.29	3.01 4.77	2.85 4.44	2.74 4.20	2.66 4.03	2.59 3.89	2.54 3.78	2.49 3.69	2.45 3.61	2.42 3.55	2.37 3.45	2.33 3.37	2.28 3.25	2.24 3.18	2.20 3.10	2.16 3.01	2.13 2.96	2.09 2.89	2.07 2.86	2.04 2.80	2.02 2.77	2.01 2.75
	17	4.45 8.40	3.59 6.11	3.20 5.18	2.96 4.67	2.81 4.34	2.70 4.10	2.62 3.93	2.55 3.79	2.50 3.68	2.45 3.59	2.41 3.52	2.38 3.45	2.33 3.35	2.29 3.27	2.23 3.16	2.19 3.08	2.15 3.00	2.11 2.92	2.08 2.86	2.04 2.79	2.02 2.76	1.99 2.70	1.97 2.67	1.96 2.65
	18	4.41 8.28	3.55 6.01	3.16 5.09	2.93 4.58	2.77 4.25	2.66 4.01	2.58 3.85	2.51 3.71	2.46 3.60	2.41 3.51	2.37 3.44	2.34 3.37	2.29 3.27	2.25 3.19	2.19 3.07	2.15 3.00	2.11 2.91	2.07 2.83	2.04 2.78	2.00 2.71	1.98 2.68	1.95 2.62	1.93 2.59	1.92 2.57
	19	4.38 8.18	3.52 5.93	3.13 5.01	2.90 4.50	2.74 4.17	2.63 3.94	2.55 3.77	2.48 3.63	2.43 3.52	2.38 3.43	2.34 3.36	2.31 3.30	2.26 3.19	2.21 3.12	2.15 3.00	2.11 2.92	2.07 2.84	2.02 2.76	2.00 2.70	1.96 2.63	1.94 2.60	1.91 2.54	1.90 2.51	1.88 2.49
	20	4.35 8.10	3.49 5.85	3.10 4.94	2.87 4.43	2.71 4.10	2.60 3.87	2.52 3.71	2.45 3.56	2.40 3.45	2.35 3.37	2.31 3.30	2.28 3.23	2.23 3.13	2.18 3.05	2.12 2.94	2.08 2.86	2.04 2.77	1.99 2.69	1.96 2.63	1.92 2.56	1.90 2.53	1.87 2.47	1.85 2.44	1.84 2.42
	21	4.32 8.02	3.47 5.78	3.07 4.87	2.84 4.37	2.68 4.08	2.57 3.81	2.49 3.65	2.42 3.51	2.37 3.40	2.32 3.31	2.28 3.24	2.25 3.17	2.20 3.07	2.15 2.99	2.09 2.88	2.05 2.80	2.00 2.72	1.96 2.63	1.93 2.58	1.80 2.51	1.87 2.47	1.84 2.42	1.82 2.38	1.81 2.36
	22	4.30 7.94	3.44 5.72	3.05 4.82	2.82 4.21	2.66 3.99	2.55 3.76	2.47 3.59	2.40 3.45	2.35 3.35	2.30 3.26	2.26 3.18	2.23 3.12	2.18 3.02	2.13 2.94	2.07 2.83	2.03 2.75	1.98 2.67	1.93 2.58	1.91 2.53	1.87 2.46	1.84 2.42	1.81 2.37	1.80 2.33	1.78 2.31
	23	4.28 7.88	3.42 5.66	3.03 4.76	2.80 4.26	2.64 3.94	2.53 3.71	2.45 3.54	2.38 3.41	2.32 3.30	2.28 3.21	2.24 3.14	2.20 3.07	2.14 2.97	2.10 2.89	2.04 2.78	2.00 2.70	1.96 2.62	1.91 2.53	1.88 2.48	1.84 2.41	1.82 2.37	1.79 2.32	1.77 2.28	1.76 2.26
	24	4.26 7.82	3.40 5.61	3.01 4.72	2.78 4.22	2.62 3.90	2.51 3.67	2.43 3.50	2.36 3.36	2.30 3.25	2.26 3.17	2.22 3.09	2.18 3.03	2.13 2.93	2.09 2.85	2.02 2.74	1.98 2.66	1.94 2.58	1.89 2.49	1.86 2.44	1.82 2.36	1.80 2.33	1.76 2.27	1.74 2.22	1.73 2.21
	25	4.24 7.77	3.38 5.57	2.99 4.68	2.76 4.18	2.60 3.86	2.49 3.63	2.41 3.46	2.34 3.32	2.28 3.21	2.24 3.13	2.20 3.05	2.16 2.99	2.11 2.89	2.06 2.81	2.00 2.70	1.96 2.62	1.92 2.54	1.87 2.45	1.84 2.40	1.80 2.32	1.77 2.29	1.74 2.23	1.72 2.19	1.71 2.17
	26	4.22 7.72	3.37 5.53	2.89 4.64	2.74 4.14	2.59 3.82	2.47 3.59	2.39 3.42	2.32 3.29	2.27 3.17	2.22 3.09	2.18 3.02	2.15 2.96	2.10 2.86	2.05 2.77	1.99 2.66	1.95 2.58	1.90 2.50	1.85 2.41	1.82 2.36	1.78 2.28	1.76 2.25	1.72 2.19	1.70 2.15	1.69 2.13
	27	4.21 7.68	3.35 5.49	2.96 4.60	2.73 4.11	2.57 3.79	2.46 3.56	2.37 3.39	2.30 3.26	2.25 3.14	2.20 3.06	2.16 2.98	2.13 2.93	2.08 2.83	2.03 2.74	1.97 2.63	1.93 2.55	1.88 2.47	1.84 2.38	1.80 2.33	1.76 2.25	1.74 2.21	1.71 2.16	1.68 2.12	1.67 2.10
	28	4.20 7.64	3.34 5.45	2.95 4.07	2.71 4.07	2.56 3.76	2.44 3.53	2.36 3.36	2.29 3.23	2.24 3.11	2.19 3.03	2.15 2.95	2.12 2.90	2.06 2.80	2.02 2.71	1.96 2.60	1.91 2.52	1.87 2.44	1.81 2.35	1.78 2.30	1.75 2.22	1.72 2.18	1.69 2.13	1.67 2.09	1.65 2.06
	29	4.18 7.60	3.33 5.52	2.93 4.54	2.70 4.04	2.54 3.73	2.43 3.50	2.35 3.32	2.28 3.20	2.22 3.08	2.18 3.00	2.14 2.92	2.10 2.87	2.05 2.77	2.00 2.68	1.94 2.57	1.90 2.49	1.85 2.41	1.80 2.32	1.77 2.27	1.73 2.19	1.71 2.15	1.68 2.10	1.65 2.06	1.64 2.03
	30	4.17 7.56	3.32 5.39	2.92 4.51	2.69 4.02	2.53 3.70	2.42 3.47	2.34 3.30	2.27 3.17	2.21 3.06	2.16 2.98	2.12 2.90	2.09 2.84	2.04 2.74	1.99 2.66	1.93 2.55	1.89 2.47	1.84 2.38	1.79 2.29	1.76 2.24	1.72 2.16	1.69 2.13	1.66 2.07	1.64 2.03	1.62 2.01

(continúa)

Los valores 0.05 (fila clara) y 0.01 (fila oscura) para la distribución de F.

		Grados de libertad para la media mayor de los cuadrados																								
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	14	16	20	24	30	40	50	75	100	200	500	∞	
Grados de libertad para la media menor de los cuadrados	32	4.15 7.50	3.30 5.34	2.90 4.46	2.67 3.97	2.51 3.66	2.40 3.42	2.32 3.25	2.25 3.12	2.19 3.01	2.14 2.94	2.10 2.86	2.07 2.80	2.02 2.70	1.97 2.62	1.91 2.51	1.86 2.42	1.82 2.34	1.76 2.25	1.74 2.20	1.69 2.12	1.67 2.08	1.64 2.02	1.61 1.98	1.59 1.96	
	34	4.13 7.44	3.28 5.29	2.86 4.42	2.65 3.93	2.49 3.61	2.38 3.38	2.30 3.21	2.23 3.08	2.17 2.97	2.12 2.89	2.08 2.82	2.05 2.76	2.00 2.66	1.95 2.58	1.89 2.47	1.84 2.38	1.80 2.30	1.74 2.21	1.71 2.15	1.67 2.08	1.64 2.04	1.61 1.98	1.59 1.94	1.57 1.91	
	36	4.11 7.39	3.26 5.25	2.86 4.38	2.63 3.89	2.48 3.58	2.36 3.35	2.28 3.18	2.21 3.04	2.15 2.94	2.10 2.86	2.06 2.78	2.03 2.72	1.99 2.62	1.93 2.54	1.87 2.43	1.82 2.35	1.78 2.26	1.72 2.17	1.69 2.12	1.65 2.04	1.62 2.00	1.59 1.94	1.56 1.90	1.55 1.87	
	38	4.10 7.35	3.25 5.21	2.85 4.34	2.62 3.86	2.46 3.54	2.35 3.32	2.26 3.15	2.19 3.02	2.14 2.91	2.09 2.82	2.05 2.75	2.02 2.69	1.96 2.59	1.92 2.51	1.85 2.40	1.80 2.32	1.76 2.22	1.71 2.14	1.67 2.08	1.63 2.00	1.60 1.97	1.57 1.90	1.54 1.86	1.53 1.84	
	40	4.08 7.31	3.23 5.18	2.84 4.31	2.61 3.83	2.45 3.51	2.34 3.29	2.25 3.12	2.18 2.99	2.12 2.88	2.07 2.80	2.04 2.73	2.00 2.66	1.95 2.56	1.90 2.49	1.84 2.37	1.79 2.29	1.74 2.20	1.69 2.11	1.66 2.05	1.61 1.97	1.59 1.94	1.55 1.88	1.53 1.84	1.51 1.81	
	42	4.07 7.27	3.22 5.15	2.83 4.29	2.59 3.80	2.44 3.49	2.32 3.26	2.24 3.10	2.17 2.96	2.11 2.86	2.06 2.77	2.02 2.70	1.90 2.64	1.94 2.54	1.89 2.46	1.82 2.35	1.78 2.26	1.73 2.17	1.68 2.08	1.64 2.02	1.60 1.94	1.57 1.91	1.54 1.85	1.51 1.80	1.49 1.78	
	44	4.06 7.24	3.21 5.12	2.82 4.26	2.58 3.78	2.43 3.46	2.31 3.24	2.23 3.07	2.16 2.94	2.10 2.80	2.05 2.75	2.01 2.68	1.98 2.62	1.92 2.52	1.88 2.44	1.81 2.32	1.76 2.24	1.72 2.15	1.66 2.06	1.63 2.09	1.58 1.92	1.56 1.88	1.52 1.88	1.50 1.82	1.48 1.78	1.48 1.75
	46	4.05 7.21	3.20 5.10	2.81 4.24	2.57 3.76	2.42 3.44	2.30 3.22	2.22 3.05	2.14 2.92	2.09 2.82	2.04 2.73	2.00 2.66	1.97 2.60	1.91 2.50	1.87 2.42	1.80 2.30	1.75 2.22	1.71 2.13	1.65 2.04	1.62 1.98	1.57 1.90	1.54 1.86	1.51 1.80	1.48 1.76	1.46 1.72	
	48	4.04 7.19	3.19 5.08	2.80 4.22	2.56 3.74	2.41 3.42	2.30 3.20	2.21 3.04	2.14 2.90	2.08 2.80	2.03 2.71	1.99 2.64	1.96 2.58	1.90 2.48	1.86 2.40	1.79 2.28	1.74 2.20	1.70 2.11	1.64 2.02	1.61 1.96	1.56 1.88	1.53 1.84	1.50 1.78	1.47 1.73	1.45 1.70	
	50	4.03 7.17	3.18 5.06	2.79 4.20	2.56 3.72	2.40 3.41	2.29 3.18	2.20 3.02	2.13 2.88	2.07 2.78	2.02 2.70	1.98 2.62	1.95 2.56	1.90 2.46	1.85 2.39	1.78 2.26	1.74 2.18	1.69 2.10	1.63 2.00	1.60 1.94	1.55 1.86	1.52 1.82	1.48 1.76	1.46 1.71	1.44 1.68	
	55	4.02 7.12	3.17 5.01	2.78 4.16	2.54 3.68	2.38 3.37	2.27 3.15	2.18 2.98	2.11 2.85	2.05 2.75	2.00 2.66	1.97 2.59	1.93 2.53	1.88 2.43	1.83 2.35	1.76 2.23	1.72 2.15	1.67 2.06	1.61 1.96	1.58 1.90	1.52 1.82	1.50 1.78	1.46 1.71	1.43 1.66	1.41 1.64	
	60	4.00 7.08	3.15 4.98	2.76 4.13	2.52 3.65	2.37 3.34	2.25 3.12	2.17 2.95	2.10 2.82	2.04 2.72	1.99 2.63	1.95 2.56	1.92 2.50	1.86 2.40	1.81 2.32	1.75 2.20	1.70 2.12	1.65 2.03	1.59 1.93	1.56 1.87	1.50 1.79	1.48 1.74	1.44 1.68	1.41 1.63	1.39 1.60	
	65	3.99 7.04	3.14 4.95	2.75 4.10	2.51 3.62	2.36 3.31	2.24 3.09	2.15 2.93	2.08 2.79	2.02 2.70	1.98 2.61	1.94 2.54	1.90 2.47	1.85 2.37	1.80 2.30	1.73 2.18	1.68 2.09	1.63 2.00	1.57 1.90	1.54 1.84	1.49 1.76	1.46 1.71	1.42 1.64	1.39 1.60	1.37 1.56	
	70	3.98 7.01	3.13 4.92	2.74 4.08	2.50 3.60	2.35 3.29	2.32 3.07	2.14 2.91	2.07 2.77	2.01 2.67	1.97 2.59	1.93 2.51	1.89 2.45	1.84 2.35	1.79 2.28	1.72 2.15	1.67 2.07	1.62 1.98	1.56 1.88	1.53 1.82	1.47 1.74	1.45 1.69	1.40 1.62	1.37 1.56	1.35 1.53	
	80	3.96 6.96	3.11 4.88	2.72 4.04	2.48 3.56	2.33 3.25	2.21 3.04	2.12 2.87	2.05 2.74	1.99 2.64	1.95 2.55	1.91 2.48	1.88 2.41	1.82 2.32	1.77 2.24	1.70 2.11	1.65 2.03	1.60 1.94	1.54 1.84	1.51 1.78	1.45 1.70	1.42 1.65	1.38 1.57	1.35 1.52	1.32 1.49	

Los valores 0.05 (fila clara) y 0.01 (fila oscura) para la distribución de F .

		Grados de libertad para la media mayor de los cuadrados																							
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	14	16	20	24	30	40	50	75	100	200	500	∞
Grados de libertad para la media menor de los cuadrados	100	3.94 6.90	3.09 4.82	2.70 3.98	2.46 3.51	2.30 3.20	2.19 2.99	2.10 2.82	2.03 2.69	1.97 2.59	1.92 2.51	1.88 2.43	1.85 2.36	1.79 2.26	1.75 2.19	1.68 2.06	1.63 1.98	1.57 1.89	1.51 1.79	1.48 1.73	1.42 1.64	1.39 1.59	1.34 1.51	1.30 1.46	1.28 1.43
	125	3.92 6.84	3.07 4.78	2.68 3.94	2.44 3.47	2.29 3.17	2.17 2.95	2.08 2.79	2.01 2.65	1.95 2.56	1.90 2.47	1.86 2.40	1.83 2.33	1.77 2.23	1.72 2.15	1.65 2.03	1.60 1.94	1.55 1.85	1.49 1.75	1.45 1.75	1.39 1.68	1.36 1.59	1.31 1.54	1.27 1.46	1.25 1.40
	150	3.91 6.81	3.06 4.75	2.67 3.91	2.43 3.44	2.27 3.13	2.16 2.92	2.07 2.76	2.00 2.62	1.94 2.53	1.89 2.44	1.85 2.37	1.82 2.30	1.76 2.20	1.71 2.12	1.64 2.00	1.59 1.91	1.54 1.83	1.47 1.72	1.44 1.66	1.37 1.56	1.34 1.51	1.29 1.43	1.25 1.37	1.22 1.33
	200	3.89 6.76	3.04 4.71	2.65 3.38	2.41 3.41	2.26 3.11	2.14 2.90	2.05 2.73	1.98 2.60	1.92 2.50	1.87 2.41	1.83 2.34	1.80 2.28	1.74 2.17	1.69 2.09	1.62 1.97	1.57 1.88	1.52 1.79	1.45 1.69	1.42 1.62	1.35 1.53	1.32 1.48	1.26 1.39	1.22 1.33	1.19 1.28
	400	3.86 6.70	3.02 4.66	2.62 3.83	2.39 3.36	2.23 3.06	2.12 2.85	2.03 2.69	1.96 2.55	1.90 2.46	1.85 2.37	1.81 2.29	1.78 2.23	1.72 2.12	1.67 2.04	1.60 1.92	1.54 1.84	1.49 1.74	1.42 1.64	1.38 1.57	1.32 1.47	1.28 1.42	1.22 1.32	1.16 1.24	1.13 1.19
	1000	3.85 6.66	3.00 4.62	2.61 3.80	2.38 3.34	2.22 3.04	2.10 2.82	2.02 2.66	1.95 2.53	1.89 2.43	1.84 2.34	1.80 2.26	1.76 2.20	1.70 2.09	1.65 2.01	1.58 1.89	1.53 1.81	1.47 1.71	1.41 1.61	1.36 1.54	1.30 1.44	1.26 1.38	1.19 1.28	1.13 1.19	1.08 1.11
	∞	3.84 6.64	2.99 4.60	2.60 3.78	2.37 3.32	2.21 3.02	2.09 2.80	2.01 2.64	1.94 2.51	1.88 2.41	1.83 2.32	1.79 2.24	1.75 2.18	1.69 2.07	1.64 1.99	1.57 1.87	1.52 1.79	1.46 1.69	1.40 1.59	1.35 1.52	1.28 1.41	1.24 1.36	1.17 1.25	1.11 1.15	1.00 1.00

Tomada de G. W. Snedecor, *Statistical Methods*, 5.^a edición. Copyright ©1956 por Iowa State University Press, Ames, Iowa.
Reproducida con permiso del editor.

BIBLIOGRAFIA

BIBLIOGRAFÍA

1. Minifie, Bernard W , 1989. Chocolate, cocoa and confectionary. Science and Technology. Thrid edition, New York,
2. Bourne, Malcolm. 1982. Food Texture and Viscosity: conceptain measurement. Academic Press, New York
3. Blanshard, JMV. y Lillford, P 1987. Food structure and behaviur: Gels and networks in practice and theory. Food Science and Technology, a series of monographs, Ed. A P . London
4. Charalambous, Goerge. 1989. Food emulsifiers: Properties and applications. Chemistry Technology, Developments in Food Science, Ed. Eiseuiers. Amsterdam.T 19. pp. 349-359
5. Glyn, David J, Phillips O. 1985 Gums and stabilizers for the food industry 3. Elseuier applied science, London
6. Morris, Edwin R.1990. Mixed polymer gels. Food Gels. Editado por Peter Harris. Departament Research and Technology. Cranfield Instrtuid of Technology Ed Elseuier Londres
7. Fennema, O. R. 1969. Introducción a la química de los alimentos. Ed. Reverte, Vol II
8. Furia E., Thomas. 1972 Handbook of food additives Cleveland, USA
9. Glicksman, M. 1969. Gum Technology in the food industry. Food Science and Technology. Academic press mc. Ed. Board. USA
10. Glicksman, N. M 1982. Foods hidrocolloids. C.R.C Press, USA
11. Graham, H. 1977. Foods colloids. The Avi Pub. Co. USA
12. Godines, F.1994 Instrumentación v validación de un prototipo para pruebas de compresión en alimentos. Cátedra de Propiedades Reológicas y Funcionales en Alimentos. Tesis FES Cuauhtlán, UNAM, México
13. Kirt – Othmer 1961. Enciclopedia de tecnología química México T XIII
14. Myers, Raymond 1982. Probabilidad y estadística para ingenieros Ed Interamericana México. 2a. edición
15. Mitchell, J R 1980. Review Paper the rheology of gels Journal of Texture Studies. Vol II
16. Morris. V J 1985. Multicomponent gels. Chem Ind Ed Elseuier. Londres Vol 159

17. Muller, H. G. Introducción a la química de los alimentos Ed Acribia, España, 1973
18. Shaw. 1973 Introducción a la química de superficies y sistemas dispersos. Ed Alambra. México
19. Scheffler. William. 1983. Bioestadística Fondo Educativo Interamericano, México
20. Steffe, J. F 1992. Viscoelastic proprieties of foods. Elseuier Applied Science, New York
21. Vernon, E. J., Torreblanca, C.A. Estudio de las propiedades viscoelásticas de productos alimenticios. Tecnología de Alimentos. Vol 18, No. 2
22. Barbosa, G V., y L. Ma. 1993. Review: Rheological properties of food gums and food gum mixtures. Revista Española de Ciencia y Tecnología de Alimentos España, 33 (2), pp 133 - 163
23. Damasio, M.H 1990. Influencia de la composición en las propiedades mecánicas de geles mixtos de kappa carragenato - goma de garrofin y goma guar. Resistencia a la penetración. Revista Agroquímica y tecnología de alimentos 30/1
24. Shoemaker, F. N, Jody 1992. Rcologycal Characterization of dairy products. Food Technology. January, Vol. 46, No 1
25. Konstance and Holsinger.1992. Development of rheological test methods for cheese Food Technology. January, No. 2
26. Mills, Patricia L. y J.L., Kokini.1984. Comparison of steady shear and dynamic viscoelastic properties of guar and karava gums. Journal of Food Science. Vol 49
27. Villamil, Rosa Ma. 1987. Aproximación a la reología: Teoría, aspectos prácticos e investigación en alimentos. Tesis FES Cuautitlán, UNAM México
28. HERCULES. 1993. Descripción general de carragenina. México
29. Marine Colloids División. 1993. General carrageenan application technology. México
30. Edwards. 1992. A series of monographs. Food Science and Technology, Ed. A. P.
31. Blanco Lozano, José. 1993. Little course in rheology. Part 1 oscillation; Part 2 rotation. Reometry Paar Physica, USA, Inc.
32. Kamata y Kinsella. 1989 A comparison of creep phenomena in food protein gels Journal of Food Science Vol 14
33. Wilfrid J D. 1965 Introducción al análisis estadístico. McGraw Hill, México

- 34 Fiszman, S. M 1984 Medida del comportamiento reológico de geles de pectina de alto metoxilo con un reómetro cono - placa Relación con la composición Revista Agroquímica Tecnología de Alimentos. 24(2)
35. Sosa II, Ma Guadalupe 1997 Funciones materiales de viscoelasticidad lineal en cizalla oscilatoria de geles formados por mezclas de Gelana - Caragenina Tesis, FES Cuautitlán, UNAM, México
- 36 Rosas M, Marta 1994 Caracterización reológica de geles de alginato Tesis FES Cuautitlán, UNAM, México