



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTITLAN

"REOLOGIA Y TEXTURA DE MATERIALES
BIOLOGICOS. PROPIEDADES DE CIZALLA
ESTACIONARIA Y CIZALLA OSCILATORIA DE
CAJETAS COMERCIALES".

TRABAJO DE SEMINARIO

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

INGENIERO EN ALIMENTOS

P R E S E N T A :

JOSE LUIS VARGAS MARTINEZ

ASESOR: DR. ALBERTO TECANTE CORONEL



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.

**ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA**

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



UNIVERSIDAD NACIONAL
AVENIDA DE
MEXICO

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. 51 del Reglamento de Exámenes Profesionales de la FES-Cuautitlán, nos permitimos comunicar a usted que revisamos el Trabajo de Seminario:

Reología y textura de materiales biológicos. Propiedades de cizalla estacionaria
y cizalla oscilatoria de cajetas comerciales.

que presenta el pasante: José Luis Vargas Martínez

con número de cuenta: 9256428-2 para obtener el título de :

Ingeniero en Alimentos

Considerando que dicho trabajo reúne los requisitos necesarios para ser discutido en el EXÁMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VISTO BUENO.

A T E N T A M E N T E

“POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU”

Cuautitlán Izcalli, Méx. a 27 de Febrero de 2002.

| MODULO | PROFESOR | FIRMA |
|------------|--|----------------|
| <u>I</u> | <u>M.C. María Eugenia Ramirez Ortiz</u> | <u>[Firma]</u> |
| <u>II</u> | <u>Dr. Laura Patricia Martínez Padilla</u> | <u>[Firma]</u> |
| <u>III</u> | <u>Dr. Alberto Tecante Coronel</u> | <u>[Firma]</u> |

AGRADECIMIENTOS

A Dios por darnos la vida y seguir permitiéndonos convivir con todos nuestros semejantes.

A mis padres José Luis y María Luisa que nos cuidaron, educaron y además enseñaron a mí y a mis hermanos a trabajar, a luchar por nuestras convicciones y a entender que en esta vida uno recibe lo que ha sembrado , cuidado y cosechado.

A mis hermanas Guadalupe, Gabriela y Claudia por su apoyo incondicional y por haberme sabido entender en las buenas y en las malas.

A mi esposa Alicia y mi hijo Diego por comprender estas largas ausencias en casa, gracias por creer en mí y gracias Dios por haberme dado esta familia que ha hecho aflorar lo mejor de mí que creía que lo había perdido.

A todos mis amigos y familiares que he tenido y al pasar del tiempo he tenido que dejar por seguir adelante en mis convicciones y sueños.

A la Sociedad Cooperativa de Trabajadores de Pascual S.C.L. por aportarme el tiempo y la confianza, también a Antonio Alcántara por creer en mí y apoyarme incondicionalmente.

A todos las instituciones y profesores que complementaron mi educación en especial a la U.N.A.M. y sus catedráticos que impartieron este seminario: Dra. Laura Patricia, IBQ. Norma Casas, M.C. Ma. Eugenia, M.C. Virginia Delgado, y al Dr. Alberto Tecante por aportar sus conocimientos, tiempo y paciencia en el logro de este anhelado título.

Gracias.

José Luis Vargas Martínez.

RESUMEN

Se determinaron las propiedades reológicas de cajetas comerciales a 25 y 40 °C bajo régimen de cizalla estacionaria rotacional y cizalla no estacionaria oscilatoria. Se seleccionaron tres sabores diferentes: Quemada, Vainilla y Envinada. Las muestras fueron examinadas sin ningún tratamiento posterior al de su producción industrial. Bajo cizalla rotacional todas las muestras mostraron un comportamiento no-newtoniano fluidificado por cizalla (pseudoplástico) así como un comportamiento de dependencia con el tiempo de la viscosidad a 25 y 40 °C. El grado de dependencia, fue sin embargo, diferente para cada muestra. La Envinada fue la más viscosa y la que mostró más histéresis y dependencia del tiempo. La Quemada fue la menos viscosa mientras que la sabor Vainilla mostró viscosidades intermedias. En estas dos últimas la histéresis fue escasa y la viscosidad disminuyó ligeramente con el tiempo. Asimismo, después de dejarlas en reposo fueron las únicas en mostrar una recuperación de viscosidad. En la envinada, no hubo tal recuperación después de un tiempo de reposo de 600 segundos. Todas las marcas mostraron ser sensibles al aumento de temperatura. Aunque mantuvieron el mismo comportamiento no newtoniano, de histéresis y dependencia del tiempo, a 40 °C se observaron disminuciones importantes de la viscosidad de cizalla estacionaria. Bajo cizalla oscilatoria de baja amplitud todas las muestras mostraron un comportamiento más viscoso que elástico con el módulo de almacenamiento inferior al módulo de pérdida y ambos notablemente dependientes de la frecuencia de oscilación. La viscosidad dinámica disminuyó con la frecuencia confirmando el comportamiento de fluidificación por cizalla observado en cizalla rotacional.

INTRODUCCIÓN

Existen razones fundamentales para justificar el estudio del comportamiento reológico de los materiales. En primer lugar, contribuye al conocimiento de su estructura; por ejemplo, existe cierta relación entre el tamaño y forma molecular de las sustancias en disolución y su viscosidad, así como el grado de entrecruzamiento de los polímeros y su elasticidad. En segundo lugar, en la industria se efectúan con frecuencia medidas reológicas sobre las materias primas y los productos elaborados, que son de gran utilidad para el control de los procesos. En tercer lugar, la reología presta una valiosa ayuda al diseño de máquinas; es preciso que tolvas, tuberías y bombas se adecuen a las características de los productos con los que van a ser utilizadas. Los ingenieros juegan siempre con un margen, o factor de seguridad que cuesta dinero (Muller, 1978).

Cuanto mejor se conozcan las propiedades reológicas del material con el que se trabaja, más eficaces serán las operaciones involucradas en su procesamiento y movimiento. Finalmente, sus características reológicas influyen de un modo considerable en la aceptación del producto, por ejemplo, la viscosidad aparente de los batidos, la untabilidad de margarinas, mayonesas, cajetas, la firmeza de la carne, entre otros.

La cajeta es un producto viscoso de color café oscuro preparado a partir de leche y azúcar caramelizada. Tradicionalmente se usa leche de cabra pero con frecuencia también se usa leche de vaca. En el mercado mexicano, de Centro América y los Estados Unidos se encuentra disponible en varios sabores, principalmente: Cajeta Quemada, Cajeta Vainilla y Cajeta Envinada.

En América del Sur existen versiones locales de productos similares. Por ejemplo, en Argentina el producto llamado "Dulce de leche" es también muy popular. En todos los países donde la cajeta se encuentra disponible es consumida como postre ya sea sola o como cubierta en helados, frutas, "hot cakes" y muchos otros alimentos. Su preparación empieza agregando una pequeña cantidad de bicarbonato de sodio a la leche para aumentar el pH y prevenir la coagulación de proteínas durante el posterior tratamiento térmico. Una vez agregado el bicarbonato, la leche es evaporada a presión ambiente y en un cierto momento durante la evaporación se agrega azúcar. Con mucha frecuencia el azúcar es reemplazada parcialmente por jarabe de glucosa para prevenir la cristalización del azúcar al enfriar y la consecuente aparición de una textura "vidriosa" en el producto final (Profeco, 2001). Durante el calentamiento, tiene lugar la desnaturalización de las proteínas del suero y reacciones no enzimáticas de pardeamiento también llamadas de Maillard, así como una concentración de la cajeta.

Esto da como resultado un aumento de la viscosidad así como la aparición de un color café característico altamente apreciado por los consumidores. La preparación de la cajeta es muy similar a la versión argentina, "Dulce de leche". Sin embargo, existen algunas diferencias en las proporciones de los ingredientes principales así como en el tipo de leche usada ya que el producto argentino es elaborado únicamente con leche de vaca. En el caso de la cajeta el producto final fluye aunque es muy viscoso; no obstante, es posible encontrar diferencias en la textura y consistencia de distintas marcas comerciales.

Existen reportes en la literatura en los cuales se discuten las propiedades reológicas de "Dulce de leche". Se ha reportado un comportamiento tixotrópico para un gran número de muestras comerciales (Pauletti et al., 1988).

Se ha investigado también el efecto del pH y la temperatura sobre la viscosidad de muestras comerciales de "dulce de leche" para consumo doméstico y para consumo industrial en confitería (Rovedo et al., 1991).

Al igual que en otros reportes se ha señalado la presencia de comportamiento tixotrópico y pseudoplástico. Las propiedades viscoelásticas en cizalla oscilatoria de este mismo postre en sus versiones para consumo doméstico e industrial también han sido objeto de estudio. Además de la presencia de tixotropía y pseudoplasticidad se ha reportado un comportamiento viscoelástico intermedio entre una solución concentrada y un gel, predominando el módulo G'' por arriba de G' .

Los comportamientos han sido atribuidos a las diferencias de composición entre las marcas comerciales y a la presencia o ausencia de agentes espesantes (Navarro et al., 1999).

A diferencia del producto argentino, el cual ha sido investigado de manera más sistemática con el objeto de determinar su comportamiento reológico, no existen trabajos publicados en los cuales se reporte el correspondiente comportamiento para la cajeta. Por lo tanto el objetivo de este trabajo es determinar las propiedades de flujo y viscoelásticas de cajetas comerciales bajo cizalla rotatoria estacionaria y cizalla oscilatoria no estacionaria para describir cuantitativamente la consistencia de este producto en términos de su viscosidad y su comportamiento viscoelástico.

MATERIALES Y METODOS

MATERIALES

Las muestras examinadas consistieron de diferentes marcas comerciales de cajeta adquiridas en un mercado local. Las cajetas fueron usadas directamente sin ningún tratamiento. Las marcas usadas y la descripción de ingredientes proporcionada en la etiqueta fueron:

- Cajeta Coronado "Quemada" presentación de 660 g, en envase de plástico tipo "apachurrable".

Ingredientes: Leche de cabra, azúcar, glucosa, sorbato de potasio como conservador.

- Cajeta Yopi "Vainilla" presentación de 250 g, en envase de plástico tipo "apachurrable".

Ingredientes: Leche de cabra, glucosa, azúcar, sal y sabor vainilla.

- Cajeta Coronado "Envinada" presentación de 310 g, en envase de vidrio.

Ingredientes: Leche de cabra, azúcar, glucosa y vino.

MÉTODOS

Cizalla estacionaria

La caracterización reológica a 25 y 40°C se hizo en un reómetro de esfuerzo controlado (RT20, Haake, Alemania) y en un viscosímetro de velocidad de cizalla controlada (Rheomat 115-A, Contraves, Suiza).

En el reómetro se usó la geometría de placas paralelas rugosas (PP35; 35 mm de radio) con una separación entre placas de 1 mm.

Las curvas de flujo (τ vs. $\dot{\gamma}$) se obtuvieron con un ascenso-descenso de la velocidad de cizalla en el intervalo de 0.2 a 60 s⁻¹, en un tiempo total de 60 segundos. Se obtuvieron 50 datos de ascenso y 50 de descenso.

Se aplicó la corrección del esfuerzo $\tau_{corr.} = \tau (n + 3) / 4$.

En el viscosímetro se usó la geometría de cilindros concéntricos (DIN 114; Ri = 14 mm, Ro = 15 mm, L = 21 mm). La curva de flujo (τ vs. $\dot{\gamma}$) se obtuvo con un ascenso-descenso de la velocidad de cizalla en el intervalo de 6.65 a 1008 s⁻¹ con 15 velocidades en un tiempo total de 145 segundos. Se obtuvieron 15 datos de ascenso y 15 datos de descenso.

El cambio de la viscosidad con el tiempo a se examinó en el reómetro a 25 °C y en el viscosímetro a 40 °C. En el reómetro a 25 °C, las curvas de viscosidad vs. tiempo (η vs. t) se obtuvieron a una velocidad de cizalla constante de 2 s⁻¹ en un tiempo de 600 segundos. Las muestras se dejaron reposar 10 minutos para investigar la recuperación de su viscosidad y después se realizó nuevamente la prueba de cizalla constante. Se obtuvieron un total de 100 datos.

En el viscosímetro las pruebas se efectuaron a 40°C con una velocidad de cizalla de 19.5 s⁻¹ en un tiempo total de 600 segundos. Las muestras se dejaron reposar por un espacio de 10 minutos y después se realizó nuevamente la prueba de cizalla constante. Se obtuvieron un total de 60 datos. En todas las pruebas la superficie expuesta de las muestras se cubrió con una película de aceite mineral para evitar su deshidratación.

No se realizaron replicas de las pruebas, solo se realizó un evento de cada prueba.

Cizalla oscilatoria

Para estas pruebas se usó únicamente el reómetro a 25 °C. Previamente a los barridos de frecuencia se hicieron barridos de esfuerzo para determinar la zona de viscoelasticidad lineal. Se usó la geometría de placas paralelas rugosas con un espacio entre placas de 1 mm. El esfuerzo inicial fue 40 Pa y el final 1000 Pa a una frecuencia de 1 Hz. Se obtuvieron un total de 50 datos. Los barridos de frecuencia se hicieron de forma descendente desde una frecuencia inicial de 66 Hz hasta una final de 0.01 Hz a un esfuerzo constante de 40 Pa. Se obtuvieron un total de 50 datos.

En todas las pruebas la superficie expuesta de las muestras fue cubierta con aceite mineral para evitar la deshidratación de las mismas.

No se realizaron replicas de las pruebas, solo se realizó un evento de cada prueba.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

CIZALLA ROTACIONAL

Propiedades de flujo a 25°C

La curva de flujo de cada marca de cajeta se muestra en la Figura 1. Las tres marcas mostraron un comportamiento no-newtoniano adelgazado por cizalla o pseudoplástico. La Coronado Quemada fue la menos viscosa mientras que la Coronado Envinada fue la más viscosa. Asimismo, esta última mostró una marcada histéresis típica de un comportamiento de dependencia de la viscosidad con el tiempo, característica de la tixotropicidad ya que los valores de ascenso fueron superiores a los de descenso. En las otras dos marcas hubo una ligera histéresis entre los valores de ascenso y descenso de la velocidad de cizalla.

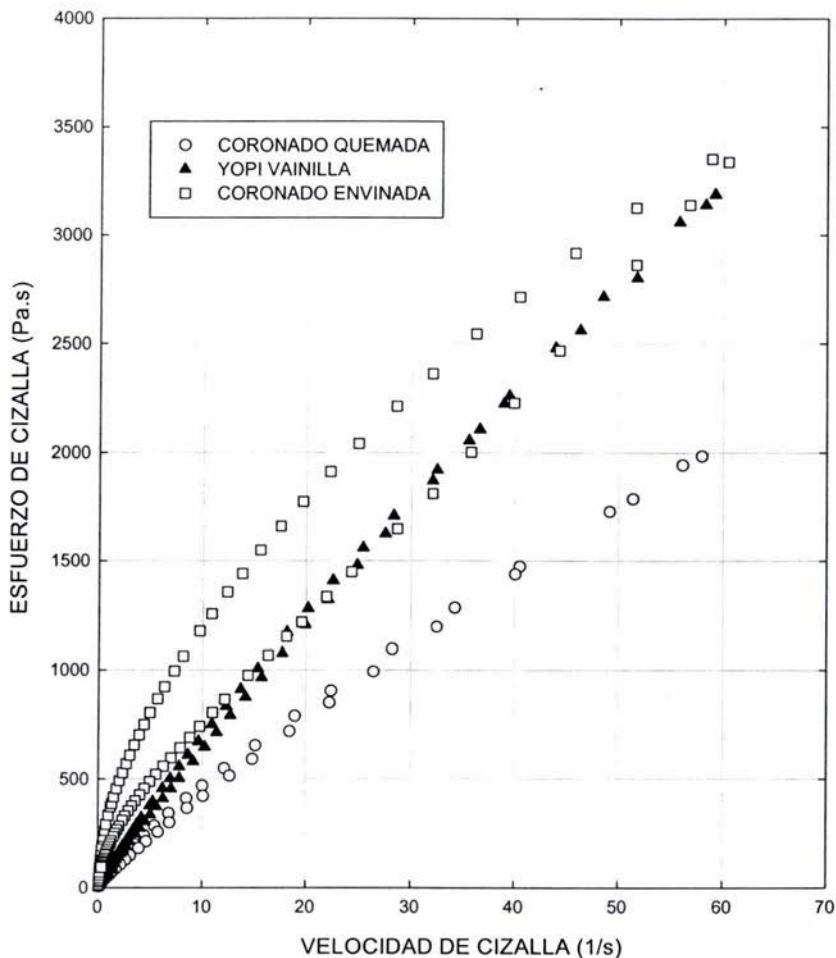


Figura 1. Relación entre el esfuerzo y la velocidad de cizalla para las tres marcas de cajeta examinadas a 25 °C en placas paralelas. Realizado en un Reómetro Haake RT20 de placas paralelas rugosas con una geometría PP35 y una separación entre ellas de 1 mm.

De acuerdo con la información proporcionada en las respectivas etiquetas no parece que la ausencia o presencia de un ingrediente de las marcas entre sí pueda explicar las diferencias de comportamiento y de viscosidad.

Por ejemplo, la diferencia entre la Coronado Quemada y la Coronado Envinada es que esta última contiene "vino" y no se indica si tiene o no algún conservador como en el caso de la Quemada. La designación "vino" es ambigua porque estrictamente se usa para el vino de mesa. Quizás deba entenderse como alcohol aunque no se sabe ni el tipo ni el grado. Esta diferencia de ingredientes no explica la gran diferencia de comportamiento observada. Sin embargo, no se dispone de ninguna otra información para poder explicar las diferencias.

La Figura 2 muestra las diferencias de viscosidad en los ascensos y descensos en las tres muestras. La curva de cada marca confirma lo observado en la Figura 1; la Coronado Envinada fue la más viscosa, pero también la más fluidificada por cizalla ya que mostró una disminución de casi una década logarítmica para el mismo intervalo de cizalla. En las tres marcas se observó un aumento gradual de la viscosidad con la velocidad de cizalla para bajas velocidades de cizalla. Después, se observó una disminución de la viscosidad característica del comportamiento ya mencionado. El incremento inicial de la viscosidad con la cizalla no fue dependiente en cada muestra. Por ejemplo, para la Coronado Envinada ocurrió un aumento notable (de 100 a aproximadamente 600 Pa.s) entre 0.07 y 0.3 s⁻¹, mientras que para la Yopi Vainilla y la Coronado Quemada, se observó un incremento menor (40 a 90 Pa.s) entre 0.1 y 0.4 s⁻¹. Este comportamiento puede deberse a la inercia del equipo y no al comportamiento real de las muestras, por lo que es muy probable que se trate de un "artefacto".

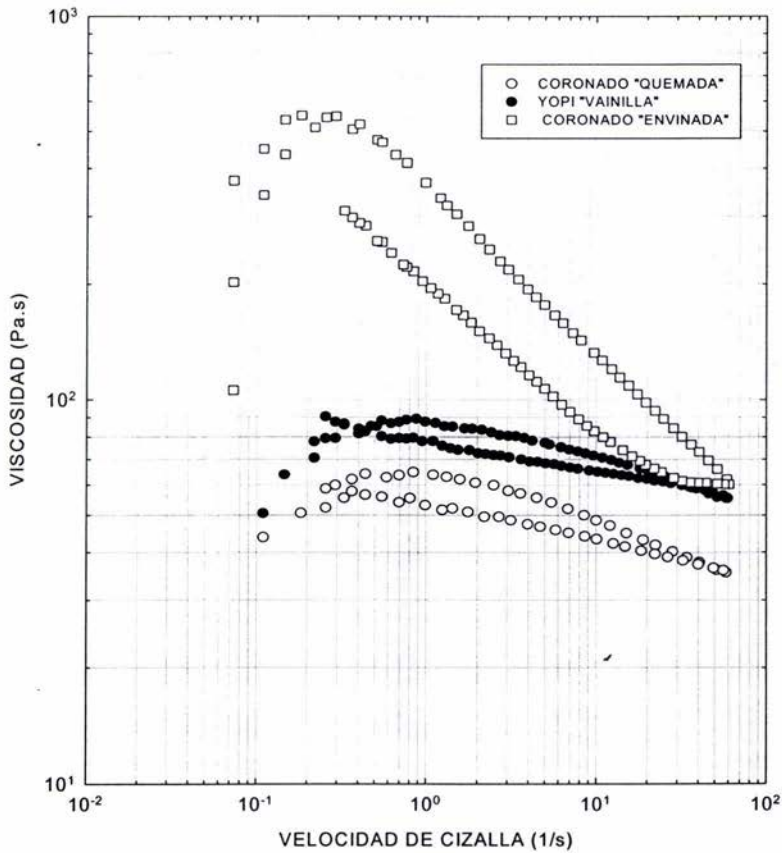


Figura 2. Curvas viscosidad-cizalla para las tres marcas examinadas a 25 °C en placas paralelas. Realizado en un Reómetro Haake RT20 de placas paralelas rugosas con una geometría PP35 y una separación entre ellas de 1 mm.

A diferencia de las curvas de la Figura 1, en las cuales no parece haber una considerable histéresis para las muestras Yopi Vainilla y Coronado Quemada, las curvas de viscosidad muestran una diferencia poco despreciable si se considera que aún en escalas logarítmicas, es posible apreciarla entre los valores de ascenso (arriba) y los de descenso (abajo). Este comportamiento dificulta la obtención de una única correlación empírica que describa la variación de la viscosidad con la cizalla.

De hecho tendrían que existir dos correlaciones para cada marca; una para el ascenso y otra para el descenso en cizalla. En el caso de la Yopi Vainilla y la Coronado Quemada la situación se complica además por el hecho de que si se considera el intervalo de cizalla de 0.5 s^{-1} en adelante, existe una pequeña zona newtoniana que no puede ser correlacionada con un modelo empírico de ley de potencia. Entonces en estos casos, otro modelo que incluya este rasgo de comportamiento podría ser usado. No obstante, se determinaron los parámetros k y n del modelo de ley de potencia por medio de una regresión no lineal de los datos con la ecuación $\tau = k \dot{\gamma}^n$ y el promedio entre el ascenso y el descenso de las dos marcas en donde no existen grandes diferencias entre las curvas de ascenso y descenso, se muestra en el Cuadro 1.

Cuadro 1. Parámetros del modelo $\tau = k \dot{\gamma}^n$ a $25 \text{ }^\circ\text{C}$. Realizado en un Reómetro Haake RT20 de placas paralelas rugosas con una geometría PP35 y una separación entre ellas de 1 mm.

| Marca | $k \text{ (Pa.s}^n\text{)}$ | n | R^2 |
|-------------------|-----------------------------|------|--------|
| Coronado Quemada | 62.9 | 0.86 | 0.9995 |
| Yopi Vainilla | 89.2 | 0.89 | 0.9997 |
| Coronado Envinada | 230.5 | 0.67 | 0.9822 |
| (Ascenso) | 315.0 | 0.58 | 0.9994 |
| (Descenso) | 122.7 | 0.79 | 0.9938 |

Las pruebas efectuadas en el viscosímetro mostraron las mismas tendencias en los parámetros y en los comportamientos reológicos. Sin embargo, a diferencia de las efectuadas en el reómetro el intervalo de cizalla fue mayor y llegó hasta

aproximadamente 300 s^{-1} y 1000 s^{-1} para la Yopi Vainilla y la Coronado Quemada, respectivamente, como se puede ver en la figura 3 .

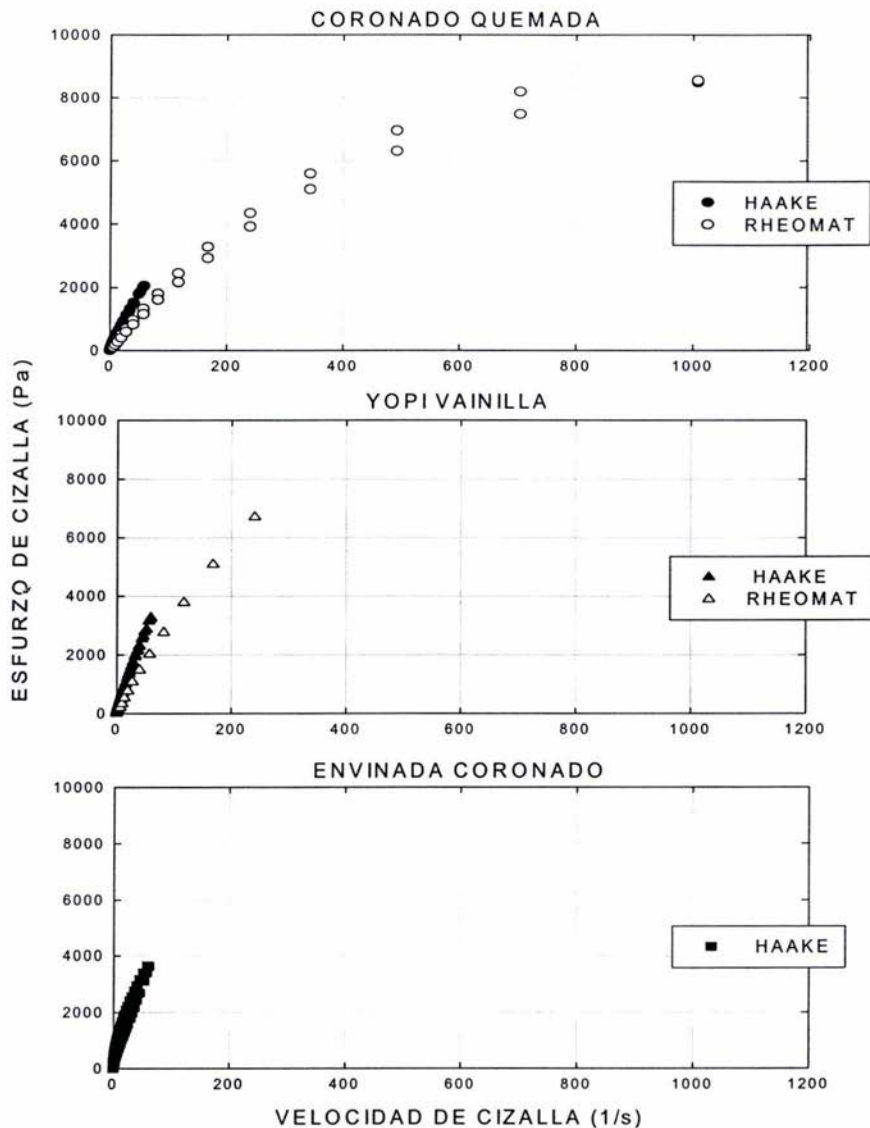


Figura 3. Relación entre el esfuerzo y la velocidad de cizalla para las tres marcas de cajeta examinadas a $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Realizado en un Reómetro Haake RT20 de placas paralelas rugosas con una geometría PP35 y una separación entre ellas de 1 mm. y en un viscosímetro Rheomat 115-A con una geometría de cilindros concéntricos con un sensor DIN 114.

Propiedades de flujo a 25 y 40 °C .

La Figura 4 muestra el comportamiento de las muestras a 25 y 40 °C.

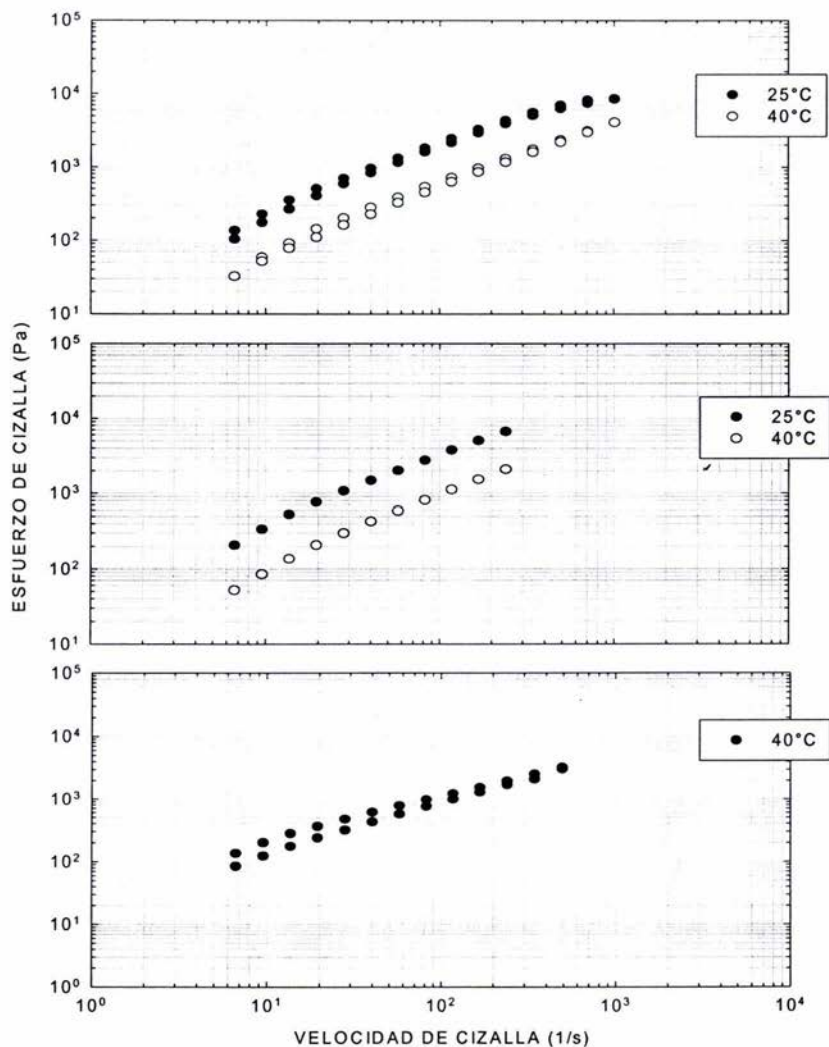


Figura 4. Relación esfuerzo-cizalla a 25 °C y 40 °C. Coronado quemada; gráfica superior, Yopi Vainilla; gráfica intermedia, Coronado Evinada; gráfica inferior. Realizadas en viscosímetro Rheomat 115-A con una geometría de cilindros concéntricos con un sensor DIN 114.

A 40 °C se observó una disminución del esfuerzo y por ende de la viscosidad aparente. Las muestras se hicieron más fluidas y para una misma velocidad de cizalla la viscosidad disminuyó en promedio alrededor de 71 % para la Coronado Quemada y 72% para la Yopi Vainilla.

Estas pruebas muestran que las cajetas son sensibles a los cambios de temperatura por lo que sería quizás conveniente considerar la posibilidad de hacer un estudio más completo y detallado del efecto de la temperatura sobre la viscosidad y el comportamiento reológico de las marcas examinadas en este trabajo.

Se determinaron los parámetros k y n del modelo de ley de potencia por medio de una regresión no lineal de los datos con la ecuación $\tau = k \dot{\gamma}^n$ y el promedio entre el ascenso y el descenso para las tres marcas, se muestra en el Cuadro 2.

Cuadro 2. Parámetros del modelo $\tau = k \dot{\gamma}^n$ incluyendo el ascenso y descenso, en viscosímetro Rheomat 115-A con una geometría de cilindros concéntricos con un sensor DIN 114 a 25 y 40 ° C.

| MARCA | k (Pa.s ⁿ) | n | R ² |
|--------------------------|------------------------|------|----------------|
| Coronado Quemada a 25 °C | 57.32 | 0.77 | 0.9908 |
| Coronado Quemada a 40 °C | 12.04 | 0.84 | 0.9984 |
| Yopi Vainilla a 25 °C | 65.03 | 0.85 | 0.9987 |
| Yopi Vainilla a 40 °C | 15.20 | 0.89 | 0.9992 |
| Coronado Envinada a 40 ° | 49.16 | 0.67 | 0.9996 |

Cambio de la viscosidad con el tiempo a 25 y 40°C

La Figura 5 muestra la variación de la viscosidad con el tiempo a 25 °C. En el tiempo cero se aplicó una velocidad de cizalla constante de 2 s^{-1} y la viscosidad aumento repentinamente hasta su valor inicial a partir del cual se observó el cambio mostrado en la Figura 5. La Coronado Quemada y la Yopi Vainilla mostraron un comportamiento similar; sus viscosidades no disminuyeron notablemente con el tiempo. La viscosidad de la Coronado Quemada disminuyó de 58 a 54 Pa.s, mientras que la de la Yopi Vainilla disminuyó de 82 a 78 Pa.s, es decir entre un 5 y un 7%, a lo largo de un intervalo de 600 segundos. La Coronado Envinada, por el contrario sí mostró un claro comportamiento de dependencia con el tiempo; en el mismo intervalo de tiempo su viscosidad disminuyó de 241 a 199 Pa.s, es decir cerca de un 20%. Esta variación de viscosidad junto con la histéresis mostrada en las Figuras 1 y 2, sugieren un comportamiento tixotrópico.

Sin embargo, hay que resaltar que la tixotropía se define como la disminución de viscosidad con el tiempo a cizalla constante y la posterior recuperación reversible de la viscosidad cuando el material deja de ser cizallado (Barnes et al., 1990).

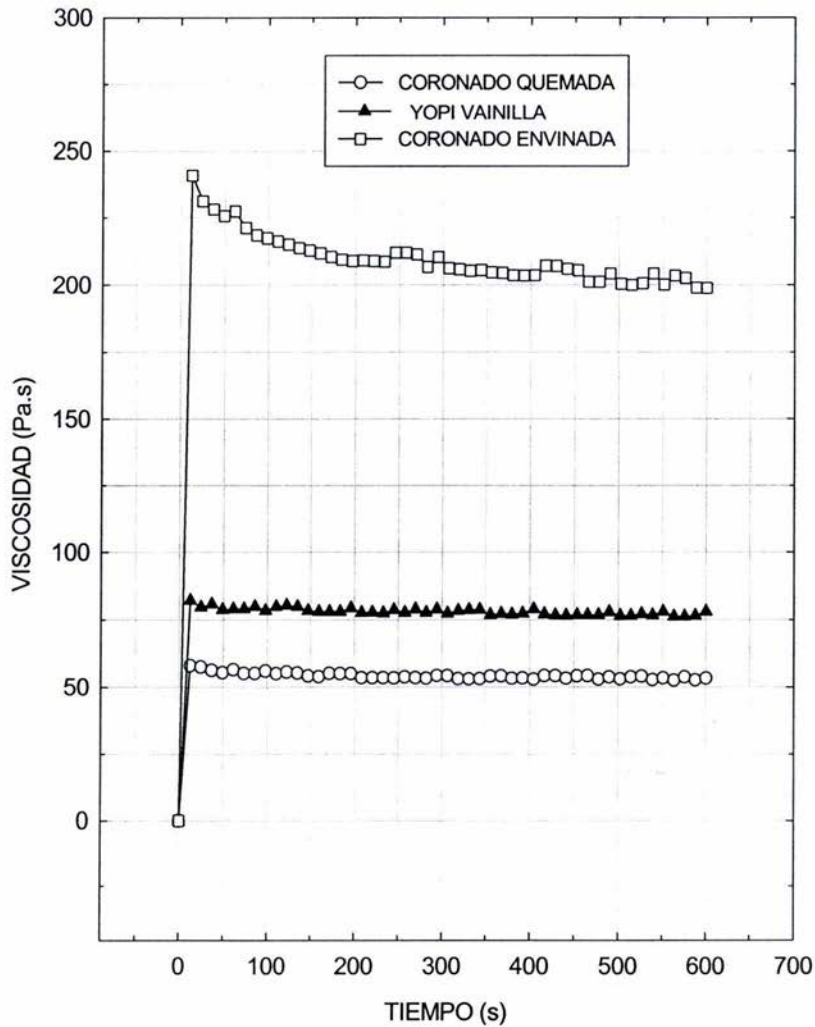


Figura 5. Variación de la viscosidad con el tiempo de las tres marcas de cajeta. La prueba fue realizada a 25 °C y a una velocidad de cizalla constante de 2 s^{-1} . Realizado en un Reómetro Haake RT20 de placas paralelas rugosas con una geometría PP35 y una separación entre ellas de 1 mm.

Para probar esta definición, las muestras se dejaron reposar por al menos el mismo intervalo de tiempo durante el cual fueron cizalladas, 600 segundos, y posteriormente se volvió a examinar el cambio con el tiempo de la viscosidad, ver Figura 6.

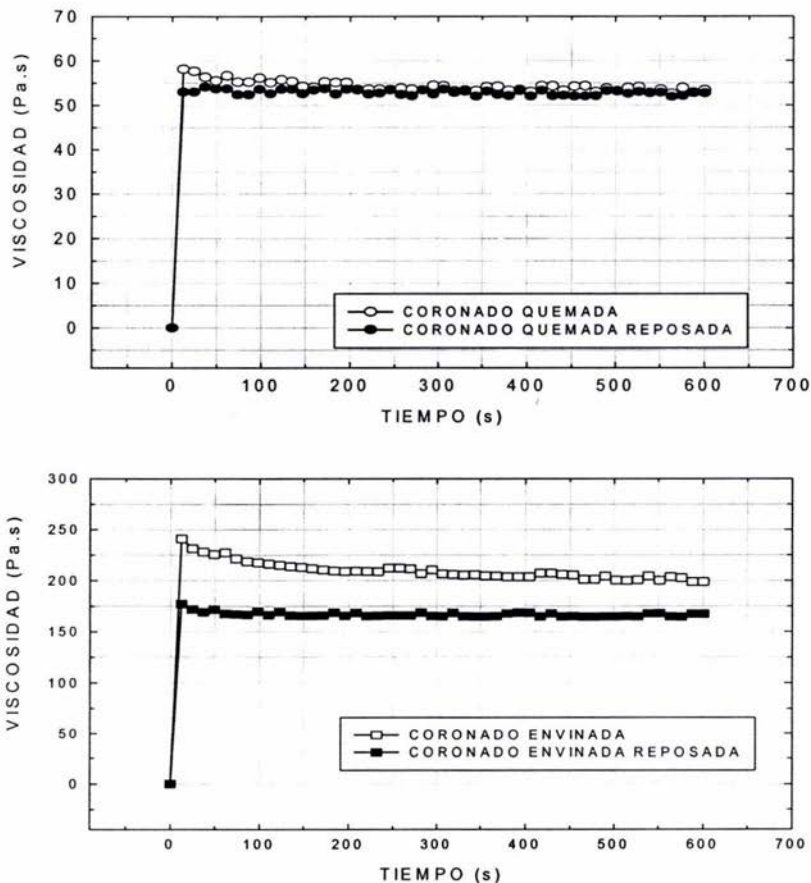


Figura 6. Cambio de la viscosidad con el tiempo a 25 °C de las dos presentaciones de cajeta Coronado; Quemada (gráfica superior), Envinada (gráfica inferior). Los símbolos vacíos representan el cizallamiento inicial y los símbolos llenos el cizallamiento después de 600 segundos de reposo a cizalla nula. Realizado en un Reómetro Haake RT20 de placas paralelas rugosas con una geometría PP35 y una separación entre ellas de 1 mm.

La Figura 6 muestra los resultados para la marca Coronado en sus dos presentaciones. La cajeta Coronado Quemada recuperó prácticamente su viscosidad inicial lo mismo que la Yopi Vainilla (datos no mostrados). Sin embargo, la cajeta Coronado Envinada no recuperó su viscosidad inicial. No obstante, no es posible concluir inmediatamente que este comportamiento no se ajusta a la definición de tixotropía en lo que a recuperación reversible de la viscosidad se refiere porque quizás el tiempo de reposo no fue el suficiente. Otros factores a considerar son la magnitud y la duración de la rapidez de cizalla.

Lo que queda claro es que esta marca sí muestra un comportamiento de dependencia con el tiempo, presumiblemente tixotrópico, que requeriría una caracterización más sistemática y un estudio más detallado.

Un comportamiento diferente se observó a 40 °C según se muestra en la Figura 7. Sólo la Coronado Quemada mantuvo su viscosidad constante, 7 Pa.s, con el tiempo y prácticamente recuperó su viscosidad, 6.7 Pa.s, después de reposo a cizalla nula. Por otro lado, la Yopi Vainilla mostró una disminución de 12.3 a 9.3 Pa.s, 24%, y la Coronado Envinada de 17.7 a 15.4 Pa.s; 13% de disminución. Después de reposo a cizalla nula ninguna de estas dos marcas recuperó totalmente su viscosidad. Nuevamente, es posible que el tiempo de reposo no haya sido suficiente. Aunque está clara la dependencia de la viscosidad con el tiempo, no es posible en este momento ofrecer una explicación de por qué a 40 °C se observó mayor variación de la viscosidad y menor recuperación que a 25 °C por lo menos para las marcas Yopi Vainilla y Coronado Envinada.

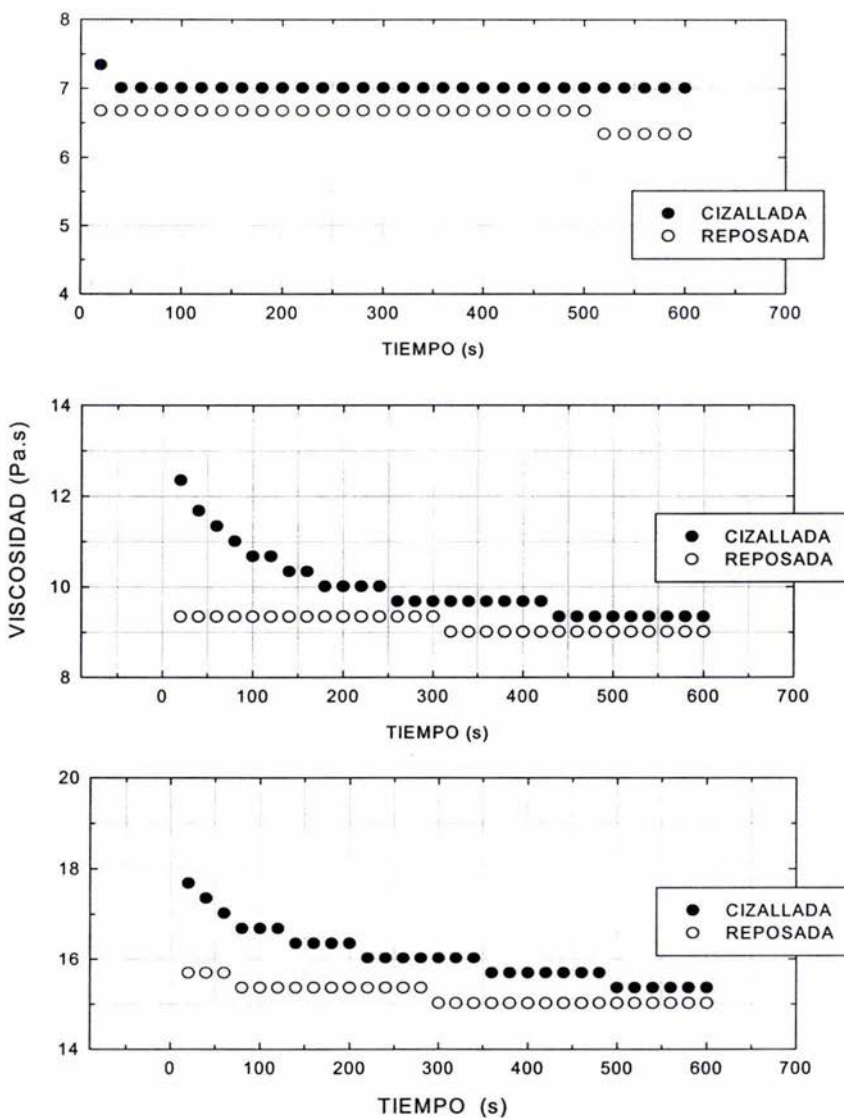


Figura 7. Cambio de la viscosidad con el tiempo a 40 °C y una velocidad de cizalla constante de 19.5 s^{-1} . Realizadas en viscosímetro Rheomat 115-A con una geometría de cilindros concéntricos con un sensor DIN 114. Coronado Quemada (gráfica superior), Yopi Vainilla (gráfica intermedia), Coronado Evinada (gráfica inferior).

CIZALLA OSCILATORIA

Barrido de esfuerzo

Las Figuras 8 y 9 muestran, respectivamente, el comportamiento con el esfuerzo de los módulos de almacenamiento y pérdida y de la viscosidad dinámica y la viscosidad fuera de fase. En las cajetas Coronado y Yopi Vainilla los módulos y las viscosidades fueron prácticamente independientes de la frecuencia, mientras que en la Coronado Envinada, hubo una marcada dependencia de los módulos con la frecuencia y una menos pronunciada variación de las viscosidades. Considerando estos resultados se decidió hacer los barridos de frecuencia a un esfuerzo constante de 40 Pa.

Barrido de frecuencia

El espectro dinámico de las muestras se ilustra en la Figura 10. En todos los casos el módulo de almacenamiento, G' , fue inferior al módulo de pérdida, G'' y ambos mostraron una marcada dependencia con la frecuencia. Sin embargo, en el caso de Coronado Envinada la superioridad del módulo de pérdida no fue tan notable como en las otras dos muestras. La Yopi Vainilla y la Coronado Quemada mostraron módulos de aproximadamente el mismo orden de magnitud, mientras que la Coronado Envinada mostró módulos ligeramente mayores. En la Coronado Quemada y la Yopi Vainilla se observó que el módulo de pérdida, G'' , fue proporcional a $\omega^{0.9}$, mientras que el módulo de almacenamiento, G' , fue proporcional a ω . En la Coronado Envinada se observó la misma relación sólo que para frecuencias superiores a 0.1 Hz ya que para frecuencias inferiores, se observó una tendencia de ambos módulos a ser independientes de la frecuencia.

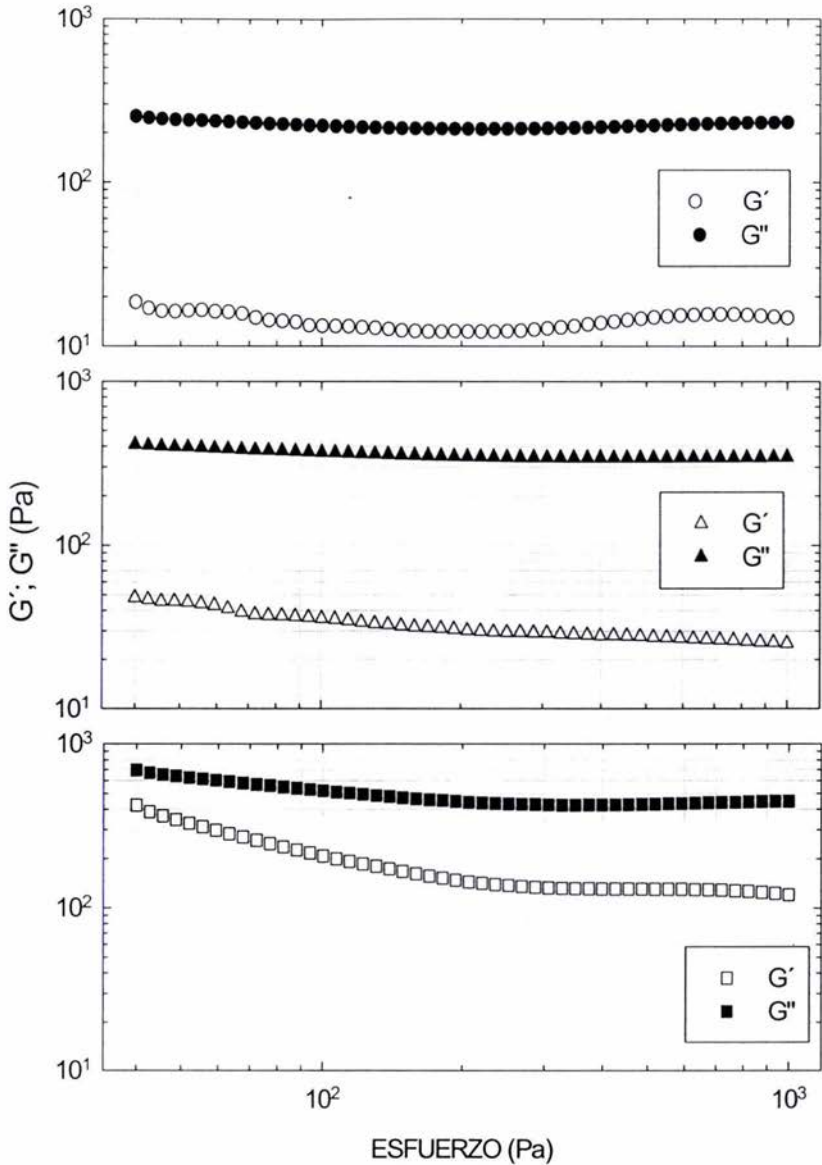


Figura 8. Barridos de esfuerzo a 1 Hz y 25 °C de los módulos de almacenamiento y pérdida para Coronado Quemada (gráfica superior); Yopi Vainilla (gráfica intermedia); Coronado Envinada (gráfica inferior). Realizado en un Reómetro Haake RT20 de placas paralelas rugosas con una geometría PP35 y una separación entre ellas de 1 mm.

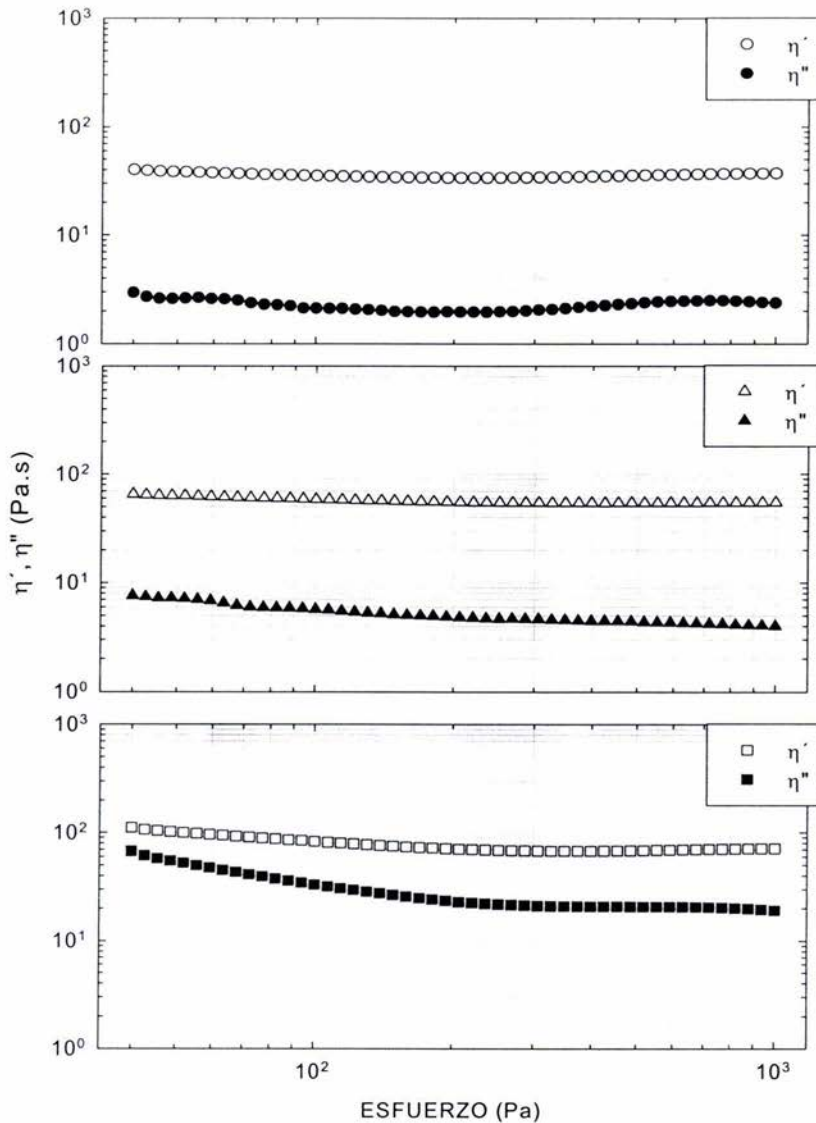


Figura 9. Barridos de esfuerzo a 1 Hz y 25 °C de la viscosidad dinámica y la parte imaginaria de la viscosidad compleja para Coronado Quemada (gráfica superior); Yopi Vainilla (gráfica intermedia); Coronado Envinada (gráfica inferior). Realizado en un Reómetro Haake RT20 RM de placas paralelas rugosas con una geometría PP35 y un gap de 1 mm.

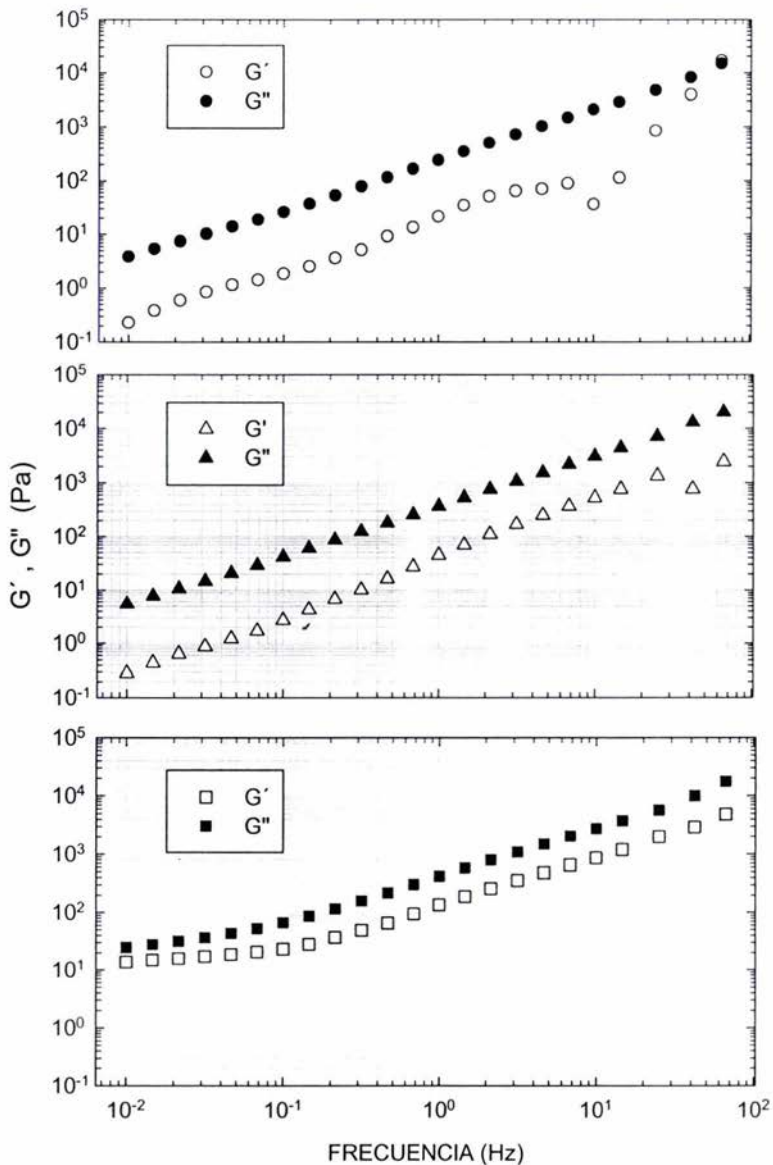


Figura 10. Espectro dinámico a 25 °C y 40 Pa de Coronado Quemada (gráfica superior), Yopi Vainilla (gráfica intermedia) y Coronado Envinada (gráfica inferior). Realizado en un Reómetro Haake RT20 de placas paralelas rugosas con una geometría PP35 y una separación entre ellas de 1 mm.

Este comportamiento no es el esperado puesto que no es lógica la aparición de un "plateau" a bajas frecuencias, es decir, a tiempos de observación muy largos. El material aunque muy viscoso, fluye aun para tiempos de observación cortos y por ello debe ser todavía más fácil verlo fluir para tiempos de observación muy largos y la presencia de un "plateau" significaría un comportamiento elástico que no es lógico que se manifieste a bajas frecuencias pero que no lo haga a altas frecuencias en donde claramente la cajeta fluye.

Por otro lado la dependencia $G'' \propto \omega^{0.9}$ sobre todo el intervalo de frecuencia indica un comportamiento más viscoso, mientras que el hecho de que G' sea directamente proporcional a la frecuencia denota una baja influencia elástica. Por ende, es posible afirmar que aunque las muestras mostraron un comportamiento viscoelástico, en éste predominan más las características viscosas que las elásticas. Vale la pena comentar que en el caso de la Coronado Envinada la presencia de dependencia de la viscosidad con el tiempo detectada en cizalla rotacional, afecta de alguna manera la respuesta en cizalla oscilatoria ya que ésta fue llevada a cabo sin haber "destruido" la dependencia del tiempo. Idealmente, la Coronado Envinada debió haber sido cizallada a una velocidad de giro constante por el tiempo suficiente para eliminar la dependencia con el tiempo de la viscosidad y posteriormente cizallada en forma oscilatoria para estar completamente seguros de que los cambios observados no se vieran "contaminados" por la dependencia con el tiempo. En estudios futuros esta deberá ser una condición importante a tomar en cuenta antes de examinar la respuesta en cizalla oscilatoria. La Figura 11 muestra la dependencia de la viscosidad dinámica y la viscosidad fuera de fase con la frecuencia.

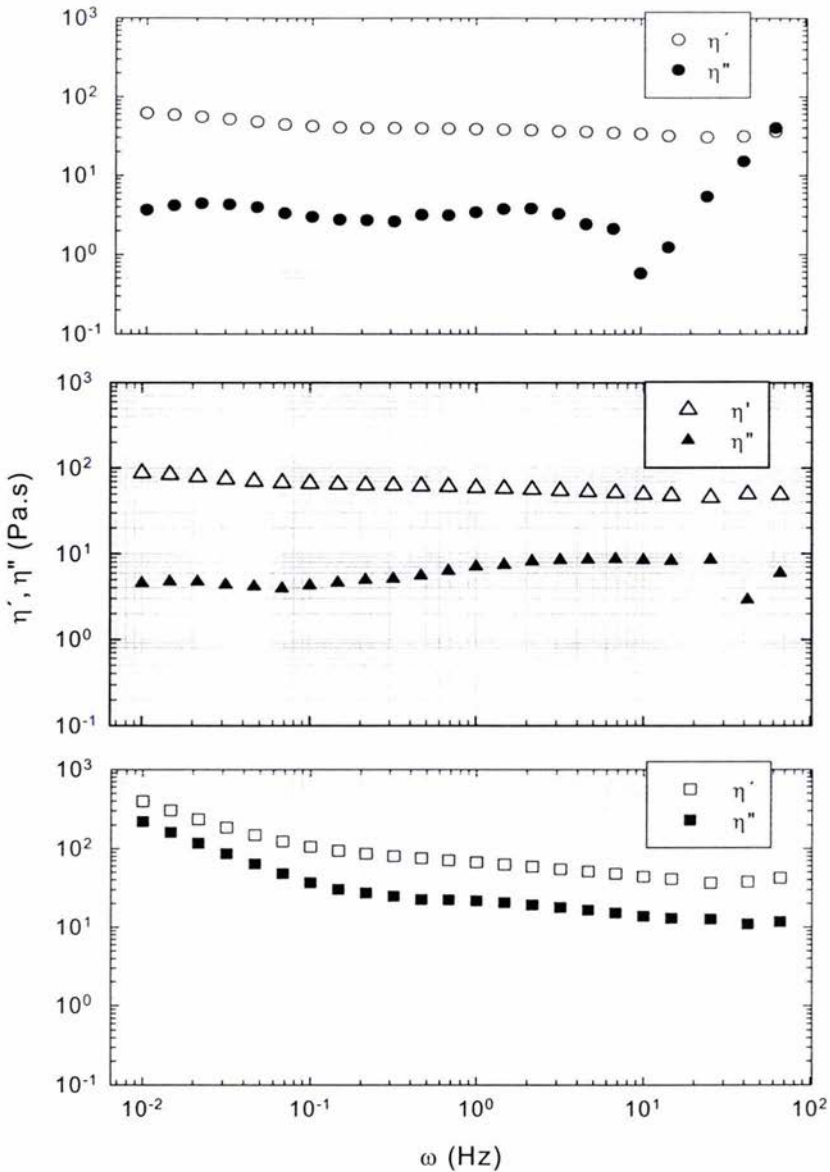


Figura 11. Espectro dinámico de viscosidades a 25 °C y 40 Pa de Coronado Quemada (gráfica superior), Yopi Vainilla (gráfica intermedia) y Coronado Envinada (gráfica inferior). Realizado en un Reómetro Haake RT20 de placas paralelas rugosas con una geometría PP35 y una separación entre ellas de 1 mm.

Excepto en la Coronado Envinada, el comportamiento de la viscosidad fuera de fase fue errático y poco útil para el análisis. Esto se debe a la relativa baja elasticidad de las muestras en relación con sus características viscosas. Por otro lado, la viscosidad dinámica, η' , varió de manera más regular. En este régimen de cizalla se observó una disminución de la viscosidad dinámica con la frecuencia; de 61 a 36 Pa.s (41%) para la Coronado Quemada, de 87 a 49 Pa.s (44%) para la Yopi Vainilla y de 397 a 42 Pa.s (89%) para la Coronado Envinada. Esto demuestra que hubo un adelgazamiento por cizalla esencialmente comparable con el mostrado en cizalla estacionaria rotatoria donde las disminuciones fueron de aproximadamente 42% para la Coronado Quemada, 27% para la Yopi Vainilla y 85% para la Coronado Envinada. Más aún, la dependencia de la viscosidad dinámica con la frecuencia fue proporcional a 0.93 para la Coronado Quemada y la Yopi Vainilla y 0.76 para la Coronado Envinada. Esta dependencia es muy similar a la mostrada en cizalla oscilatoria de acuerdo con los respectivos valores del índice de comportamiento de flujo mostrados en el Cuadro 1.

CONCLUSIONES

El examen reológico de las muestras revela que las cajetas comerciales seleccionadas tienen un comportamiento no-newtoniano adelgazado por cizalla con una dependencia del tiempo cuya intensidad se manifestó de manera notable en una sola muestra (Coronado Envinada). La temperatura afecta de manera significativa la viscosidad de las muestras aunque el presente estudio se limitó únicamente al examen de dos temperaturas diferentes. La cizalla oscilatoria muestra un débil carácter elástico y un marcado carácter viscoso. Es posible afirmar que las cajetas son fluidos viscosos no-newtonianos con una ligera viscoelasticidad. Esta última podría deberse a la presencia de algún compuesto macromolecular no presente de manera natural en la leche.

BIBLIOGRAFÍA

- Barnes, H. A., Hutton, J. F. y Walters, K. (1990). "An Introduction to Rheology". Elsevier Science, Amsterdam.
- Navarro, A. S., Ferrero, C. y Zaritzky, N. E. (1999). "Rheological characterization of "dulce de leche" by dynamic and steady shear measurements". *J. Texture Stud.*, **30** (1), 43-58.
- Pauletti, M. S., Venier, A., Stechina, D., Sabbag, N. y Castelao, E. (1988). "Caracterización reológica de dulce de leche". *Rev. Agroquim. Tecnol. Alim.*, **28** (2), 303-307.
- Rovedo, C., Viollaz, P. E. y Suárez, C. (1991). "The effect of pH and temperature on the rheological behavior of dulce de leche, a typical Argentine dairy product". *J. Dairy Sci.*, **74** (5), 1497-1502.
- Lewis, M. J. (1993). "Propiedades Físicas de los Alimentos y Sistemas de Procesado", Acribia, Zaragoza, España.
- Muller, H. G. (1978). "Introducción a la Reología de lo Alimentos", Acribia, España.
- Prentice, J. H. (1992). "Dairy Rheology", A concise Guide, VHC Publishers Inc., U.S.A.
- Profeco, 2001. <http://www.profeco.gob.mx/tecnodom/lacteos/cajeta1.htm>

ANEXO 1. CAJETAS COMERCIALES UTILIZADAS EN LAS PRUEBAS.



**CORONADO "QUEMADA"
EN ENVASE TIPO
"APACHURRABLE"**



**YOPI "VAINILLA"
EN ENAVSE TIPO
"APACHURRABLE"**



**CORONADO "ENVINADA"
EN FRASCO DE VIDRIO**

**ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA**

ANEXO 2. REÓMETRO HAAKE RT20 DE PLACAS PARALELAS.

