



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN INGENIERÍA
INGENIERÍA QUÍMICA – ALIMENTOS**

**PROPIEDADES REOLÓGICAS DE SUSPENSIONES
CON PARTÍCULAS MILIMÉTRICAS EN UN FLUIDO VISCOELÁSTICO
(ALMIDÓN MODIFICADO Y GOMA GELANA)**

TESIS

QUE PARA OPTAR POR EL GRADO DE:

MAESTRA EN INGENIERÍA

PRESENTA:

I.A. YAZMÍN REBECA PONCE DE LEÓN RAMÍREZ

TUTORA:

DRA. LAURA PATRICIA MARTÍNEZ PADILLA
FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN, UNAM

MÉXICO, D. F. JUNIO 2013



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.

JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dr. Manero Brito Octavio
Secretario: Dr. Herrera Najera Rafael
Vocal: Dra. Sosa Herrera María Guadalupe
1^{er} Suplente: Dr. Zenit Camacho José Roberto
2^{do} Suplente: Dra. Martínez Padilla Laura Patricia

La presente tesis se realizó en el Laboratorio de Propiedades Reológicas y Funcionales en Alimentos en la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, UNAM,

TUTOR DE TESIS:

Dra. Laura Patricia Martínez Padilla

A handwritten signature in dark ink, appearing to read 'L. Martínez P.', is written over a horizontal dashed line. The signature is stylized and somewhat cursive.

FIRMA

AGRADECIMIENTOS

A la Dra. Laura Patricia Martínez Padilla.

A los miembros del jurado, por sus
valiosas aportaciones

Al CONACYT, por la beca otorgada para
la realización de éste estudio de maestría.

“Las actitudes son más importantes
que las aptitudes” W. Churchill.

ÍNDICE GENERAL

Índice de cuadros	iii
Índice de figuras	iv
RESUMEN	1
ABSTRACT	3
INTRODUCCIÓN	5
I ANTECEDENTES	
1.1 Suspensiones	8
1.2 Reología de suspensiones coloidales	10
1.2.1 Factores que afectan la reología de suspensiones coloidales	13
1.3 Reología de suspensiones no coloidales	18
1.3.1 Reometría de suspensiones con partículas no coloidales en geometrías convencionales	20
1.3.2 Reometría de suspensiones con partículas no coloidales en geometrías no convencionales	26
1.4 Propiedades de los hidrocoloides	42
1.4.1 Gelana	42
1.4.2 Almidón	48
II METODOLOGÍA DE INVESTIGACIÓN	
2.1 Objetivos	56
2.1.1 Objetivo general	56
2.1.2 Objetivos particulares	56
2.2 Materiales y métodos	57
2.2.1 Materiales	57
2.2.2 Partículas	57
2.2.3 Diseño del sistema modelo (fase continua)	61

2.2.4 Propiedades reológicas	65
III RESULTADOS Y DISCUSIÓN	
3.1 Propiedades viscoelásticas de la fase continua	68
3.2 Propiedades de flujo de la fase continua	79
3.3 Propiedades de flujo de las suspensiones	85
3.4 Viscosidad relativa	91
CONCLUSIONES	95
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	99
ANEXO	106

ÍNDICE DE CUADROS

Cuadro 1.1	Clasificación de las suspensiones.	10
Cuadro 1.2	Características de sistemas y condiciones de flujo en estudios realizados de suspensiones no coloidales en tubería.	25
Cuadro 1.3	Modificaciones del almidón y proceso de obtención.	51
Cuadro 1.4	Propiedades y aplicaciones de los almidones modificados.	52
Cuadro 1.5	Reacciones químicas de la modificación del almidón.	53
Cuadro 2.1	Características físicas de las partículas milimétricas.	60
Cuadro 2.2	Formulaciones preliminares para la fase continua.	61
Cuadro 2.3	Densidad de la fase continua y fracción volumétrica de las suspensiones de estudio.	64
Cuadro 3.1	Valores de $b_{G'}$ y $b_{G''}$ correspondientes a la dependencia con ω , de las tres fases continuas analizadas para las suspensiones con esferas, cilindros y cubos, geometría de cilindros concéntricos (DG1), 25 °C.	79
Cuadro 3.2	Parámetros del modelo de la potencia, de las fases continuas y suspensiones con esferas, cilindros y cubos, geometría de cilindros concéntricos (DG1), geometría de paleta (FL40), 25 °C.	87
Cuadro 3.3	Viscosidad relativa, de suspensiones con partículas esféricas, cilíndricas y cúbicas como fase dispersa, a 25 °C.	93

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1	Impulsores usados para la determinación de propiedades reológicas.	27
Figura 1.2	Estructura de la goma gelana.	43
Figura 1.3	Modelos para la gelificación de la gelana.	46
Figura 1.4	Estructura de la amilosa y la amilopectina.	49
Figura 2.1	Geometría de paleta.	66
Figura 3.1	Módulos de almacenamiento (G') y pérdida (G'') en función del esfuerzo de cizalla, de la fase continua, geometría de cilindros concéntricos, a 25 °C.	69
Figura 3.2	Espectro mecánico de la fase continua, geometría de cilindros concéntricos, a 25 °C.	69
Figura 3.3	Espectros mecánicos de la fase continua para las suspensiones con partículas esféricas, geometría de cilindros concéntricos, a 25 °C.	74
Figura 3.4	Espectros mecánicos de la fase continua para las suspensiones con partículas cilíndricas, geometría de cilindros concéntricos, a 25 °C.	75
Figura 3.5	Espectros mecánicos, de la fase continua para las suspensiones con partículas cúbicas, geometría de cilindros concéntricos, a 25 °C.	76
Figura 3.6	Valores de la $\tan \delta$, con respecto a la ω , de las fases continuas para las suspensiones de partículas a) esféricas, b) cilíndricas y c) cúbicas, a 25 °C.	77
Figura 3.7	Curva de flujo de ascenso y viscosidad en escala logarítmica, en función de la velocidad de cizalla, de la fase continua, geometría de cilindros concéntricos, a 25 °C.	81

Figura 3.8	Reogramas de la fase continua (geometrías DG1, FL40) y suspensión (S), correspondientes a la experimentación con partículas esféricas, a 25 °C.	82
Figura 3.9	Reogramas de la fase continua (geometrías DG1, FL40) y suspensión (S), correspondientes a la experimentación con partículas cilíndricas, a 25 °C.	83
Figura 3.10	Reogramas de la fase continua (geometrías DG1, FL40) y suspensión (S), correspondientes a la experimentación con partículas cúbicas, a 25 °C.	85
Figura 3.11	Viscosidad bajo cizalla en función de la velocidad de cizalla, de la fase continua (geometría FL40) y suspensiones (S), correspondientes a la experimentación con partículas a) esféricas, b) cilíndricas y c) cúbicas, a 25 °C.	90
Figura 3.12	Viscosidad relativa en función de la velocidad de cizalla, de las suspensiones, correspondientes a la experimentación con partículas a) esféricas, b) cilíndricas y c) cúbicas, a 25 °C.	92

RESUMEN

En el presente trabajo se desarrolló un fluido con propiedades viscoelásticas, denominado fase continua, constituida por almidón de maíz ceroso entrecruzado pregelatinizado, goma gelana y CaCl_2 . Esta fase continua fue capaz de mantener en suspensión partículas esféricas, cilíndricas y cúbicas milimétricas, las primeras hechas de polímero de acetato de celulosa, y las otras hechas de resina base poliéster. Las partículas presentaron una longitud y/o diámetro característico de aproximadamente 1 mm. El sistema, integrado por la fase continua y las partículas, fue considerado una suspensión pseudo-homogénea. Las propiedades viscoelásticas y de flujo de la fase continua se determinaron utilizando un reómetro de esfuerzos de cizalla pequeños, en una geometría convencional cilíndrica de doble espacio anular. Las propiedades de flujo de las suspensiones al 20% p/p, se determinaron en un reómetro utilizando una geometría no convencional de paleta (cuatro aspas). Las propiedades viscoelásticas de la fase continua mostraron que el módulo elástico (G') prevalece sobre el módulo viscoso (G''), observándose un ligero aumento de ambos módulos con la frecuencia. Todos los sistemas, bajo condiciones de flujo estacionario, mostraron un comportamiento fluidificante a la cizalla que sigue una función tipo potencia, en el intervalo de velocidad de cizalla de 1 a 50 s^{-1} , al ser caracterizados con la geometría de paleta, y de 1 a 100 s^{-1} con la geometría de cilindros concéntricos. La fase continua que conformó la suspensión con partículas esféricas, presentó un índice de consistencia de $5 \text{ Pa}\cdot\text{s}^n$ (11.9% C.V.) en el reómetro con la geometría convencional, y $5.3 \text{ Pa}\cdot\text{s}^n$ (5.7% C.V.) con la geometría no convencional, el índice de comportamiento al flujo (n), para ambos casos, se encontró en un intervalo de 0.32 a 0.37. La suspensión de partículas esféricas presentó una n similar a la de su fase continua, mientras

que el índice de consistencia, de $6.9 \text{ Pa}\cdot\text{s}^n$ (8.2% C.V.) fue 1.3 veces mayor. Respecto a los sistemas con partículas cilíndricas, el índice de consistencia de la suspensión fue 1.57 veces mayor que el de su fase continua, $10.3 \text{ Pa}\cdot\text{s}^n$ (22% C.V.), mientras que el índice de consistencia de la suspensión con partículas cúbicas presentó un aumento de 1.87 veces, $12.6 \text{ Pa}\cdot\text{s}^n$ (11% C.V.), al compararla con su correspondiente fase continua. Se calculó la viscosidad relativa de la suspensión con partículas milimétricas con respecto a su fase continua, ésta fue mayor en las suspensiones con partículas cúbicas, 2.1, seguido de la viscosidad relativa de las suspensiones con partículas cilíndricas, 1.8 y finalmente la de las suspensiones con partículas esféricas, 1.4, esta última viscosidad relativa, muy cercana a la predicha con la ecuación teórica para la viscosidad de Einstein.

ABSTRACT

A viscoelastic fluid, named continuous phase, was developed. It consisted of pregelatinized crosslinked waxy maize starch, gellan gum, and CaCl_2 . This continuous phase was able to keep millimeter sized particles suspended. Spherical, cylindrical and cubical shaped particles were employed; spherical ones were made of cellulose acetate polymer and the other ones of polyester based resin. Particles had a characteristic diameter or length of approximately 1 mm. The studied systems, integrated by particles and continuous phase, were considered pseudo-homogenous suspensions. Viscoelastic and flow properties of the continuous phase were obtained using a low stress rheometer, with a conventional cylindrical double gap geometry. Flow properties of the suspension (20% p/p) were determined in a rheometer, with a non-conventional vane geometry (four-blades). Viscoelastic properties of the continuous phase showed that elastic modulus (G') was higher than the loss modulus (G''), with a slight increasing dependence with the frequency. All systems under steady flow conditions showed a shear-thinning behavior that follows the power law model, in a shear rate ranging from 1 to 50 s^{-1} for vane geometry, and from 1 to 100 s^{-1} for cylindrical geometry. The continuous phase presented a consistency index of $5 \text{ Pa}\cdot\text{s}^n$ (10.5% V. C.) in the cylindrical geometry, and $5.3 \text{ Pa}\cdot\text{s}^n$ (5.7% V. C.) in the vane geometry; the flow behavior index (n) obtained for both tests ranged between 0.32 and 0.37. Suspensions with spherical particles showed an n similar to that of the continuous phase in itself, but a consistency index 1.3 times higher, $6.9 \text{ Pa}\cdot\text{s}^n$ (8.2% V. C.). The consistency index for suspensions with cylindrical particles was 1.57 times higher than its respective continuous phase, $10.3 \text{ Pa}\cdot\text{s}^n$ (22% V.C.). Finally, suspensions with cubical particles showed the highest consistency index, $12.6 \text{ Pa}\cdot\text{s}^n$ (11% V.C.), it was 1.87 times higher than

its respective continuous phase. Relative viscosity was calculated at the same shear rate as the ratio of viscosity of suspensions to viscosity of the continuous phase. Relative viscosity of suspensions with cubical particles was 2.1, for cylindrical particles it was 1.8 and for the spherical ones it was, 1.4. Relative viscosity for the suspensions with spherical particles was predicted employing Einstein's theoretical viscosity equation.

INTRODUCCIÓN

En la industria procesadora de alimentos, hay una gran variedad de productos tipo suspensión, constituidos por una fase continua y una fase dispersa de partículas milimétricas. Algunos ejemplos son: purés y mermeladas de frutas que pueden contener trozos o pequeñas semillas, yogurt con frutas, así como también salsas y aderezos con partículas duras, sopas tipo crema con partículas de vegetales o de origen animal (Martínez-Padilla, 2005). La mayoría de estas suspensiones requieren ser bombeadas o sometidas a tratamientos térmico-mecánicos en alguna parte del proceso de producción, por lo que se hace necesario conocer su comportamiento al flujo.

Las fases continuas en los ejemplos anteriores son altamente viscosas, lo que permite una suspensión pseudo-homogénea. También están las suspensiones obtenidas de frutas o vegetales, donde la fase continua es poco viscosa, y depende de la composición, como el contenido de azúcar y pectina, así como de la presencia de sales o ácidos orgánicos (Rao y col., 2005). Estos sistemas en su conjunto presentan alta viscosidad y comportamiento no newtoniano, fluidificante a la cizalla, como es el caso del puré y concentrado de tomate.

Las frutas en almíbar, leguminosas en salmuera o en guisado, son sistemas en donde las partículas están inmersas en un fluido de comportamiento newtoniano, el cual además de constituir la suspensión, puede servir como medio de transporte hacia la etapa de envasado (Martínez-Padilla, 2005). La viscosidad del jarabe, la salmuera, o el líquido caldoso no sobrepasa los 20 mPa·s (Cornejo y col., 1995).

La caracterización reológica de suspensiones milimétricas no es posible realizarla en reómetros con geometrías convencionales (cilindros concéntricos,

cono y placa, placas paralelas) debido a las limitaciones del pequeño espacio anular que se requiere, por lo que se han desarrollado investigaciones acerca de cómo caracterizar suspensiones con partículas no coloidales, o modelos de suspensión con partículas de dimensiones milimétricas suspendidas en fluidos con diferentes comportamientos reológicos, principalmente del tipo fluidificante a la cizalla, en geometrías con un espacio mayor (Genovese y col., 2007; Martínez-Padilla y col., 1999).

Se han reportado estudios en viscosímetros rotacionales, en los que se incrementó el tamaño tradicional de las geometrías, como placas paralelas con amplio espesor (Pordesimo y col., 1994), o también han sido empleados principios de mezclado, con diferentes impulsores, tratando de aplicar la analogía Searle-Couette, en geometría de ancla (De Souza y col., 2010), cinta helicoidal (Martínez-Padilla y col., 1999) y paleta (Bayod y col., 2008; Martínez-Padilla y Rivera-Vargas, 2006). Pocos estudios se encuentran reportados para alimentos fluidos aplicando flujo Poiseuille en viscosimetría de tubo (Chakrabandhu y Singh, 2005a, b; Bhamidipati y Singh, 1990).

Entre algunas de las causas que permiten que las partículas milimétricas tiendan a sedimentar espontáneamente, se encuentran el radio de las partículas, así como la diferencia de densidad entre las mismas y su fase continua, por lo que para mantenerlas suspendidas, se recurre a la adición de hidrocoloides espesantes o gelificantes (con capacidad de formar redes tridimensionales), desarrollando propiedades viscosas o viscoelásticas, que modifican las propiedades de flujo y en algunos casos, el esfuerzo de cedencia o esfuerzo mínimo requerido para fluir.

Considerando que no se han caracterizado sistemas con partículas milimétricas en donde la fase continua tenga propiedades viscoelásticas, en este proyecto se

estudiaron las propiedades de flujo de una suspensión cuya fase dispersa está constituida por partículas milimétricas de geometría esférica, cilíndrica o cúbica y la fase continua por un fluido viscoelástico, cuya composición y propiedades reológicas permite suspender partículas milimétricas, y caracterizar los sistemas como suspensiones pseudo-homogéneas. La finalidad de este proyecto es proporcionar las propiedades reológicas que definen el flujo y predecir las propiedades reológicas de otros sistemas similares.

En la estructura de este trabajo se muestra en primer lugar los antecedentes del tema, donde se desarrollan algunos puntos sobre las suspensiones: clasificación, reología, fuerzas que intervienen en su comportamiento; así como también se hace referencia a los hidrocoloides (gelana y almidón), que formaron la fase continua del sistema en estudio.

Posteriormente se hace una breve descripción de los materiales y métodos que se siguieron en el desarrollo experimental, haciendo hincapié en las características de las partículas milimétricas utilizadas y la preparación de la fase continua.

En el tercer capítulo se muestran los resultados y se discute acerca de ellos, comenzando con las propiedades viscoelásticas y de flujo de la fase continua, seguidas de las de las suspensiones. Posteriormente, se exponen los resultados de la viscosidad relativa de las suspensiones; y para concluir este trabajo se hace mención de los puntos relevantes del mismo, así como también de algunas recomendaciones para trabajos futuros.

1 ANTECEDENTES

1.1 Suspensiones

Definición de suspensión

Las suspensiones son definidas como materiales heterogéneos u homogéneos, en los cuales se mezclan partículas rígidas o deformables, separadas y distribuidas al azar, en una fase continua fluida (medio de dispersión). El comportamiento reológico de sistemas dispersos como las emulsiones, espumas y suspensiones son similares, en este trabajo solamente se hará referencia a las suspensiones.

Actualmente no existe una clasificación universal de suspensiones, una propuesta consiste en agrupar las suspensiones en el intervalo coloidal (0.001- 10 μm), denominadas brownianas, y el intervalo no-coloidal (0.1-10 mm) (Fischer y Erni, 2007). El comportamiento coloidal también se puede observar en sistemas que contienen partículas donde sólo dos dimensiones están en el intervalo coloidal, por ejemplo, las fibras contenidas en algunas suspensiones (Genovese y col., 2007; Quemada y Berli, 2002; Mewis y Macosko, 1994; Tsai y Zammouri, 1988), en el caso de las partículas coloidales, éstas son mayores que las moléculas simples, pero lo suficientemente pequeñas para que sus fuerzas en la interfase e inerciales determinen las propiedades del sistema.

Algunos ejemplos de suspensiones coloidales en la industria de alimentos, son jugos y néctares de fruta turbios, leche y suspensiones de soya (Martínez-Padilla, 2005). En estos sistemas, el movimiento browniano promueve las colisiones entre parejas de partículas coloidales, mientras que las fuerzas interpartícula determinan si dos partículas colisionadas se agregan o no. El arreglo de las partículas en sistemas coloidales depende del volumen ocupado por las mismas

en relación al volumen total, esto es, la fracción volumen de la partícula (ϕ). A baja ϕ , la distancia promedio entre las partículas es grande comparada al radio de la partícula, por tanto, las partículas pueden moverse libremente a través del medio dominado por las fuerzas brownianas, este régimen ($\phi \rightarrow 0$) es considerado como el límite de dilución. Si ϕ incrementa, las interacciones hidrodinámicas y la probabilidad de colisión entre las partículas comienzan a ser importantes, como consecuencia, el movimiento browniano de cada partícula es obstaculizado por la presencia de otras partículas; en esta región, la suspensión es considerada como concentrada (Quemada y Berli, 2002).

Para las suspensiones con partículas no coloidales, el movimiento browniano y las fuerzas interpartícula son despreciables comparadas con las fuerzas hidrodinámicas, sin embargo los parámetros no hidrodinámicos tales como la forma de la partícula, tamaño de la partícula, distribución del tamaño de la partícula, deformabilidad de la partícula y polaridad del líquido pueden afectar la estructura y el comportamiento al flujo (Tsai y Zammouri, 1988). Tales dispersiones han sido llamadas simplemente no coloidales o no-brownianas.

En el Cuadro 1.1, se presenta una clasificación adicional de las suspensiones con partículas, denominándolas: molecular/coloidal, microscópico/coloidal, microscópico/no-coloidal y macroscópico/no-coloidal, en las que se incluye también una columna que indica las fuerzas naturales que gobiernan la viscosidad de cada una de estas suspensiones (Genovese y col, 2007) y se puede comentar que al aumentar el tamaño de partícula, las fuerzas hidrodinámicas son las que gobiernan la reología de dichas suspensiones.

Cuadro 1.1 Clasificación de las suspensiones (Genovese y col., 2007).

	Tamaño de partícula/naturaleza	Fuerzas naturales que gobiernan la viscosidad
Polímeros de aproximadamente 1 nm	Molecular/coloidal	Diluido: intermolecular-browniana Concentrado: entrelazamientos y reptación
1 nm-10 μm	Microscópico/coloidal	Baja velocidad de cizalla: hidrodinámica-interpartícula-browniana Alta velocidad de cizalla: hidrodinámica
10 μm – 100 μm	Microscópico/no-coloidal	Hidrodinámica
>100 μm	Macroscópico/no-coloidal	Hidrodinámica

Ejemplos de suspensiones no coloidales que pueden contener partículas macroscópicas ($> 100 \mu\text{m}$), son sopas de vegetales o cremas, frutas en almíbar o yogurts, aderezos o salsas con semillas, y pastas o carnes en salsa, estas suspensiones alimenticias son usualmente consideradas como mezclas líquido-partícula, y algunas veces el líquido mismo que las contiene puede ser una dispersión coloidal (Martínez-Padilla, 2005).

1.2 Reología de suspensiones coloidales

El conocimiento de la reología de las suspensiones es indispensable para el dimensionamiento de bombas, sistemas de tuberías, intercambiadores de calor, y selección de mezcladores, entre otros dispositivos, que son utilizados en un gran número de procesos de transformación y conservación de alimentos, lo que repercute en la optimización del proceso.

Antes de describir los factores que influyen en la reología de suspensiones coloidales es importante definir el tipo de fuerzas que puede evidenciarse en las suspensiones (Advani, 1994; Mewis y Macosko 1994; Barnes y col., 1989).

Fuerzas coloidales

Las fuerzas coloidales se originan de las interacciones entre partículas a través de cargas electrostáticas o por repulsión entrópica de un material polimérico o surfactante presente en la superficie de la partícula. Estas fuerzas son controladas por las propiedades del fluido, tales como la carga o el pH, involucrando una repulsión o atracción global entre las partículas.

El efecto electroviscoso primario ocurre cuando se aplica un cizallamiento, ya que se distorsiona la doble capa eléctrica, produciéndose una distribución desigual de las cargas. Esto tiene como efecto aumentar las fuerzas de fricción interparticular y, por ende, la viscosidad. El efecto electroviscoso secundario se debe a que las partículas colisionan, haciendo que las dobles capas eléctricas se solapen. Esto tiene como resultado la aparición de una elevada fuerza de repulsión, lo cual se traduce en un aumento de viscosidad. El efecto electroviscoso terciario se origina en suspensiones estabilizadas con polielectrolitos. Cuando cambia el pH o la fuerza iónica, se produce un cambio en la doble capa eléctrica la cual, a su vez, provoca un aumento de la viscosidad.

Si el resultado neto de todas las fuerzas es una atracción, las partículas tienden a flocular.

Fuerzas brownianas

El movimiento browniano de las partículas en un medio se debe a las desproporcionalidades instantáneas en las fuerzas ejercidas por las pequeñas

moléculas del medio continuo sobre la partícula, debido a que las partículas coloidales son demasiado grandes comparadas con las del fluido y están bombardeadas por éstas desde todos los sentidos, cada partícula sufre una fuerza no balanceada que hace que se mueva en todas direcciones. Estas fuerzas son importantes en tamaños de partícula menores a 1 micrómetro.

Las fuerzas brownianas hacen que las partículas estén en constante movimiento y que cualquier descripción en cuanto a su distribución espacial, corresponda a un promedio con el tiempo. Según la distribución de Maxwell-Boltzmann, la energía es independiente de la masa de las partículas y sólo es determinada por la temperatura. La aleatoriedad térmica influye en la forma de la función de distribución, la cual describe en promedio como están distribuidas radialmente unas moléculas alrededor de otras en un sistema.

Fuerzas viscosas o hidrodinámicas

Las fuerzas viscosas son proporcionales a la diferencia de la velocidad local entre la partícula y el fluido circundante. Estas fuerzas actúan sobre la superficie de la partícula o agregados de partícula. Las magnitudes relativas de las fuerzas que actúan sobre las partículas en una suspensión dependen del tamaño de partícula, mientras que las fuerzas viscosas, que surgen debido a la aplicación de un esfuerzo de cizalla sobre el fluido en la interfase sólido-líquido, siempre están presentes en una suspensión con partículas deformables.

Las fuerzas coloidales y de movimiento browniano sólo son relevantes cuando se trata de partículas submicrométricas, pero, aún en una suspensión coloidal, estas últimas pueden ser completamente despreciables cuando las fuerzas viscosas dominan (líquido viscoso). En el caso de la presencia de estabilizadores estéricos o electrostáticos, las fuerzas brownianas pueden ser parcialmente despreciables.

1.2.1 Factores que afectan la reología de suspensiones coloidales

La reología de suspensiones coloidales ha sido estudiada desde muchos puntos de vista, a continuación se enumeran los principales factores que afectan el comportamiento al flujo de las mismas (Martínez-Padilla, 2005; Larson, 1999; Barnes y col., 1989), que en la mayoría de los casos, también afectan en la reología de suspensiones no coloidales.

Concentración de las partículas

En una suspensión de partículas coloidales suspendidas en un fluido newtoniano, cuando la concentración de partículas se incrementa, la viscosidad de la suspensión crece, ya que el volumen de la fase dispersa aumenta y el volumen de la fase continua disminuye. El efecto de la concentración en las propiedades reológicas se debe a la interacción hidrodinámica (las partículas están tan cerca que el arrastre sobre una, es influenciado por una segunda partícula cercana), y/o por interacciones coloidales partícula-partícula.

Para una concentración relativamente pequeña de partículas sólidas en medio newtoniano, el comportamiento de la suspensión es generalmente newtoniano ($\phi < 10\%$). Algunas suspensiones en fase acuosa newtoniana de concentraciones intermedias ($\phi < 45\%$), pueden exhibir un comportamiento no newtoniano del tipo adelgazante a la cizalla, presentando meseta newtoniana a bajas y altas velocidades de cizalla. Por otro lado, las suspensiones concentradas ($\phi > 45\%$), pueden presentar comportamiento tixotrópico, donde la tixotropía incrementa cuando la concentración aumenta; también se incrementa la tixotropía cuando las partículas son de tamaño más pequeño o están cargadas eléctricamente, al compararlas en la misma fracción volumétrica.

Cuando se tiene una fracción volumétrica más alta de partículas cargadas, las partículas se encuentran más cercanas unas de las otras, estableciéndose una estructura ordenada dentro de la suspensión, debido a las fuerzas electrostáticas repulsivas.

El espesamiento a la cizalla, por la presencia de mayor concentración de partículas, es poco común, la dependencia de la viscosidad con la velocidad de cizalla se puede explicar como una alteración del espaciado interparticular que hay en el equilibrio causado por una velocidad de cizalla suficientemente alta. A dicho comportamiento se le conocía como dilatancia, ahora se denomina reoespesamiento. Las suspensiones reoespesantes son fluidos en los que se produce un aumento de la viscosidad al incrementar la velocidad de cizalla.

El fenómeno reoespesante se produce debido a la fase dispersa del fluido. En dicho fluido tiene lugar un empaquetamiento de las partículas, dejando a la fase continua casi sin espacio. Si a continuación se aplica una velocidad de cizalla mayor, el empaquetamiento se altera y los huecos entre las partículas dispersas aumentan. Conforme aumenta la velocidad de cizalla aplicada, aparece mayor turbulencia y es más difícil el movimiento de la fase continua por los huecos, dando lugar a un mayor esfuerzo de cizalla. Los reacomodos son instantáneos, por lo que este comportamiento no es dependiente del tiempo de cizallamiento.

Por otro lado, en el comportamiento reopéctico o llamado actualmente antitixotrópico, los fluidos no newtonianos del tipo reoespesante, muestran variaciones de su viscosidad con el tiempo de cizallamiento. Se caracterizan por tener un comportamiento en el que su viscosidad aumenta con el tiempo y con el aumento de la velocidad de cizalla aplicada, presentando histéresis inversa a la de los fluidos tixotrópicos; así, cuanto más tiempo se encuentra el fluido en cuestión bajo

la influencia de velocidades de cizalla, mayor es su viscosidad. En el caso de suspensiones coloidales con partículas cargadas, si se aplica un movimiento, se produce formación de enlaces intermoleculares, lo que conlleva también a un aumento de la viscosidad, mientras que si el movimiento cesa, se produce una destrucción de los enlaces, dando lugar a una disminución de la viscosidad.

En el caso de que la fase continua sea no newtoniana, el comportamiento reológico de los sistemas con partículas suspendidas, se ve afectado por los mismos factores que los detectados para las suspensiones newtonianas. Sin embargo, la función de distribución radial, como ya se explicó previamente, puede cambiar, alterando los perfiles de flujo y esfuerzo, cerca y entre las partículas. La adición de partículas que no interactúan entre sí en un fluido adelgazante a la cizalla, no afecta la forma general de la curva de viscosidad, hasta concentraciones moderadas. Sin embargo, el adelgazamiento a la cizalla cambia a velocidades de cizalla más pequeñas con un incremento en la concentración. A concentraciones mayores, se puede detectar algunas veces un pequeño decremento en el índice de comportamiento al flujo en un material que sigue una función potencia. Para efectos coloidales adicionales, el comportamiento reológico puede cambiarse drásticamente, de adelgazante a la cizalla a un comportamiento tixotrópico, o de espesante a la cizalla a un comportamiento antitixotrópico.

Existen pocos estudios para el caso de suspensiones en donde la fase continua sea viscoelástica. Se ha reportado que ambos módulos, el de almacenamiento (G') y el de pérdida (G''), se incrementan con el contenido de sólidos; sin embargo, el efecto viscoso medido con G'' puede ser significativamente mayor. En la región no-newtoniana la elasticidad también incrementa, pero menos que la viscosidad. Es importante mencionar que todas las mezclas pseudo-homogéneas

líquido-sólido demuestran algún grado de viscoelasticidad en un intervalo de baja cizalla cerca del movimiento inicial.

Densidad de partícula

La viscosidad de la suspensión incrementa con la densidad de la partícula, además las partículas pueden sedimentar si la densidad de la fase continua es menor que la de la partícula. Por otro lado, las partículas con una densidad menor a la densidad de la fase continua tienden a elevarse flotando hacia la superficie. Por tanto, si ambas fases tienen distinta densidad puede darse el caso de una migración o segregación de ambas.

Forma de la partícula

A medida que la forma de la partícula es menos similar a una esfera, a la misma concentración, la viscosidad de la suspensión se incrementa. En general, las suspensiones alimenticias no tienen formas simples o regulares. En partículas no esféricas como esferoides rígidos en suspensiones diluidas, la orientación de las partículas depende del balance entre la difusión browniana y las fuerzas hidrodinámicas (el número de Péclet es el factor gobernante), debido a que las fuerzas hidrodinámicas son proporcionales a la viscosidad del medio y tienden a alinear el eje mayor con el flujo, mientras el movimiento Browniano tiende a aleatorizar la orientación

Dureza de la partícula

Algunas partículas alimenticias son flexibles, como ciertas partículas coloidales obtenidas de residuos de tejidos de frutos; otras son rígidas como los residuos de semillas, que provienen de la reducción de tamaño, estas últimas le confieren una mayor viscosidad a las suspensiones.

Tamaño de la partícula

Las partículas de mayor tamaño causan mayor resistencia al flujo que las pequeñas a una misma concentración. Cuando el tamaño de partícula no es homogéneo, las partículas más pequeñas se acomodan entre las más grandes, por lo que la fracción de espacios vacíos en el sistema disminuye, mientras que la fracción volumen de empacamiento máximo aumenta. Como resultado, la viscosidad de una suspensión que tiene una gran distribución de tamaños es menor que aquella de una suspensión con partículas cuyas dimensiones son similares entre sí, a la misma concentración. Además, la rotación de la partícula se incrementa con el tamaño de la partícula en fluidos de baja viscosidad y disminuye en fluidos de alta viscosidad. La rotación de la partícula también disminuye conforme aumenta la viscoelasticidad del medio de suspensión.

Naturaleza de la superficie de las partículas

Se ha observado que las suspensiones de gránulos con bordes pronunciados tienen una viscosidad mayor que aquellas esferas o gránulos de bordes redondos a concentración constante de la fase sólida, esto es debido a que las líneas de flujo se ven modificadas en su forma, lo que provoca que se produzca un aumento de la disipación de energía, llevando a un incremento de la viscosidad. Cuando las suspensiones son concentradas, las líneas de flujo se modifican notablemente y unas partículas interactúan con otras aumentando aún más la viscosidad de la suspensión.

Otros factores que también afectan la reología de las suspensiones coloidales son la presión y la temperatura, ya que al incrementar la presión, la fase sólida se ve afectada en la reducción de la fracción de espacios vacíos; y la viscosidad de la fase líquida disminuye al incrementar la temperatura. Esta dependencia de la

temperatura puede expresarse con la ecuación clásica de Arrhenius. El efecto de temperatura en la fase sólida de la suspensión se evidencia con la variación de la fracción de espacios vacíos, especialmente para suspensiones que contienen partículas compresibles.

Se ha reportado también que la aplicación de campos eléctricos externos a las partículas puede inducir solidificación con un campo eléctrico fuerte en el que se aplique una pequeña o despreciable deformación. El efecto es reversible bajo la acción de cizalla o en el caso de suspensiones muy fluidas por la cinética de la agitación.

Otros ejemplos de modificación de la reología de suspensiones están relacionados con las operaciones de transformación, como la homogeneización, tratamiento térmico y operaciones finales. Durante la homogeneización, la suspensión está sujeta a altas presiones o altas velocidades de cizalla, resultando en una reducción del tamaño de partícula. El comportamiento al flujo de la suspensión presentará cambios significativos, dependiendo de la cantidad de partículas no solubles y su distribución de tamaño obtenida. Los tratamientos térmicos, como en los procesos de cocción o esterilización, producirán cambios en la textura de la partícula, impactando en la reología de las suspensiones.

1.3 Reología de suspensiones no coloidales

El comportamiento al flujo de muchos alimentos fluidos ha sido estudiado y reportado ampliamente en la literatura (Rao y col., 2005; Steffe, 1996; Lewis, 1993). Sin embargo, existen pocas investigaciones enfocadas a suspensiones que contienen partículas no coloidales, de tamaño milimétrico, debido

principalmente a la dificultad de que sean homogéneas y a las limitaciones en el empleo de geometrías convencionales, en donde el espacio de cizallamiento es casi del tamaño de las partículas de la suspensión que se quiere evaluar, lo cual origina caracterizaciones incorrectas.

En términos prácticos, el uso de partículas grandes requiere líquidos de alta viscosidad, de otro modo, las partículas tienden a sedimentarse rápidamente bajo la influencia de la fuerza de gravedad. Algunos polímeros son intencionalmente adicionados a las suspensiones para retardar la sedimentación de partículas por largos periodos. Los polímeros de cadena larga no sólo incrementan la viscosidad de la fase continua retardando la sedimentación sino que pueden formar una red tridimensional que es capaz de atrapar físicamente a las partículas. Independientemente de que la fase líquida sea newtoniana o no, la adición de partículas incrementa la viscosidad debido a la modificación del flujo en presencia de sólidos (Advani, 1994).

A continuación se describen únicamente los resultados reportados de la caracterización reológica en sistemas en donde las partículas milimétricas se han suspendido en medios altamente viscosos, y las geometrías convencionales fueron escaladas, es decir, aumentadas de tamaño. Los sistemas en los cuales el medio es newtoniano, y no se obtiene una suspensión pseudo-homogénea, han sido estudiados desde un punto de vista de transporte de mezcla de sólido-líquido (Eesa y Barigou, 2009; Legrand y col., 2007; Lareo y col., 1997), y no se abordarán en este trabajo

1.3.1 Reometría de suspensiones con partículas no coloidales en geometrías convencionales

Cilindros concéntricos

En otras índoles de la ingeniería, se propuso la construcción de un reómetro de cilindros concéntricos a gran escala (500 L), con la finalidad de caracterizar suspensiones con partículas milimétricas de lodos, conteniendo partículas gruesas. Las dimensiones principales fueron, diámetro de cilindro interno 0.8 m y el diámetro del cilindro externo 1.2 m, tratando de mantener la analogía Searle-Couette. La profundidad fue de 0.8 m para evitar los efectos de borde en el fondo y se adicionó una barra (dentro de un tubo) a la mitad del espesor anular, capaz de rotar cuando una fuerza fuese aplicada en uno de sus extremos, con la finalidad de asegurar que siempre existiese flujo por lo menos 0.05 m por debajo de la superficie y 0.08 m por arriba del fondo del cilindro (Coussot y Piau, 1995).

Placas paralelas

Uno de los primeros estudios reportados en geometrías de tipo convencional de grandes dimensiones fue el realizado por Pordesimo y col. (1994) donde una placa de 0.1087 m de diámetro con un espesor de 0.012 m, y una separación entre placas de 0.0191 m fue adaptada a un viscosímetro Brookfield Rheoset HB, con un torque máximo (T) de 1.15×10^{-3} Nm. La velocidad de cizalla ($\dot{\gamma}$) se determinó con la velocidad de rotación (Ω), radio de la placa (R) y espesor entre placas (h), con la siguiente ecuación:

$$\dot{\gamma}_R = \frac{\Omega R}{h} \quad 1$$

y el esfuerzo de cizalla (σ_r) por:

$$T + \frac{\Omega}{3} \left(\frac{dT}{d\Omega} \right) = \frac{2\pi R^3 \sigma_r}{3} \quad 2$$

donde el término entre paréntesis, se obtiene de una regresión polinomial o potencial entre T y Ω .

La caracterización se realizó en un sistema modelo con una fase continua adelgazante a la cizalla, constituida por una solución acuosa de carboximetilcelulosa a tres concentraciones (0.25, 0.4 y 0.5% p/p) y partículas de papa milimétricas, en forma de cubos (0.0036 ± 0.0003 y 0.0065 ± 0.0005 m), cilindros (diámetro 0.0071 ± 0.0011 y longitud 0.0086 ± 0.0017 m) y discos (diámetro 0.0093 ± 0.0014 y espesor 0.0039 ± 0.0007 m), en concentraciones de 0-30% peso/peso.

Los investigadores reportaron que las suspensiones con partículas milimétricas cúbicas, presentaban un comportamiento adelgazante a la cizalla que se describe por el modelo de la potencia, al igual que la fase continua que las contenía. En general, el índice de consistencia de la suspensión que contenía los cubos más grandes (6.5 mm), aumentó exponencialmente al incrementar la concentración de partículas, comportamiento más evidente, en las fases continuas denominadas de media y alta viscosidad. En cuanto al índice de comportamiento al flujo, del modelo de la potencia, no se observa una tendencia definida por el efecto de las partículas milimétricas, oscilando entre 0.5 y 1.

Finalmente, al comparar la influencia de la forma de las partículas, se registraron mayores índices de consistencia en las partículas cúbicas.

Viscosimetría de tubo

En la viscosimetría de tubo las propiedades de flujo se determinan a través de la caída de presión del fluido en estudio, medida en un tubo en función del flujo

volumétrico o velocidad media, y de igual manera que la geometría de placas paralelas, se ha aplicado principalmente a suspensiones que se ajustan al modelo de la potencia. En este caso es importante conocer la velocidad del fluido, al igual que la longitud del tubo, cuando se considera un flujo laminar pseudo-homogéneo; además de evitar los efectos de borde originados por los cambios en el flujo y cuantificar el fenómeno de deslizamiento.

El método se basa en las siguientes suposiciones: el flujo es unidireccional, en un tubo horizontal o vertical, es isotérmico, estacionario y fluye en régimen laminar; el fluido es incompresible e independiente del tiempo de cizallamiento; no hay componentes radiales o tangenciales en la velocidad del fluido; la energía cinética es constante, y se aplica a un fluido cuyo comportamiento obedece a la ley de la potencia.

El esfuerzo de cizalla en la pared (σ_p) y la rapidez de deformación bajo corte o velocidad de cizalla ($\dot{\gamma}_p$), se calculan usando los resultados de la caída de presión (ΔP) y la velocidad promedio de una suspensión (\bar{v}_s), que fluye en un tubo estándar de diámetro D y longitud L , con las relaciones clásicas de Rabinowitsch-Mooney para fluidos de la potencia para cada velocidad. La ecuación para calcular el esfuerzo de cizalla en la pared (σ_p) es:

$$\sigma_p = \frac{D\Delta P}{4L} \quad 3$$

La expresión para calcular la velocidad de cizalla en la pared ($\dot{\gamma}_p$):

$$\dot{\gamma}_p = \frac{8\bar{v}_s}{D} \left[\frac{3n + 1}{4n} \right] \quad 4$$

El índice (n) del modelo de la potencia está calculado por:

$$n = \frac{d \ln \sigma_p}{d \ln \dot{\gamma}_p} \approx \frac{d \ln \sigma_p}{d \ln \frac{8 \bar{v}_s}{D}} \quad 5$$

Las desventajas de este método, es el manejo de grandes volúmenes de suspensión (60-150 L), y gran espacio requerido para hacer el experimento, además de que no se puede realizar fácilmente la estimación de la velocidad de deslizamiento, ya que se requiere variar el diámetro, manteniendo la longitud constante.

Los estudios realizados se llevaron a cabo en tubos de acero inoxidable, que fueron de 0.022 a 0.048 m de diámetro, de 1.5 a 9.2 m de longitud, como se muestra en el Cuadro 1.2 (Legrand y col., 2007; Chakrabandhu y Singh 2005a; Martínez-Padilla y col., 1999; McCarthy y Kerr, 1998; Bhamidipati y Singh, 1990). Se ha reportado también una longitud antes de la toma de presión inicial, entre 1.21 y 3.43 m, para evitar los efectos de borde.

Otros experimentos realizados con partículas no coloidales, de escala milimétrica, caen en un intervalo de 3 a 26% p/p, tales como chicharos congelados, frijoles escaldados, frijoles secos de soya, esferas de alginato, semillas de chile y semillas de tomate (Cuadro 1.2).

En general, los fluidos que contienen las partículas, presentan un comportamiento adelgazante a la cizalla, para los cuales, se incrementa el índice de consistencia al aumentar la concentración de partículas milimétricas y el índice de comportamiento al flujo disminuye.

En el estudio de McCarthy y Kerr (1998), se reporta un sistema de fase continua newtoniana (jarabe de sacarosa) conteniendo semillas de mostaza, en donde la viscosidad relativa ($\eta_r = \eta_{\text{suspension}} / \eta_{\text{fase continua}}$) se incrementa

exponencialmente con la fracción volumen, ϕ , de partículas, de acuerdo al siguiente modelo:

$$\eta_r = \exp(B\phi) \quad 6$$

donde la constante $B=21.4$.

En otro estudio, la viscosidad aparente de suspensiones con partículas esféricas ($\eta_{ap} = K\dot{\gamma}^{n-1}$), en un material adelgazante a la cizalla, se ajustó tomando como base la ecuación de Einstein, en un modelo polinomial de tercer grado (Chakrabandhu y Singh, 2005a) que se muestra en la siguiente ecuación:

$$\eta_r = 1 + 2.5\phi + 10.05\phi^2 + 20.84\phi^3 \quad 7$$

Mientras que en suspensiones con discos de tamaño milimétrico al 5% p/p, la viscosidad aparente se predijo con la relación de Einstein (Martinez-Padilla y col., 1999):

$$\eta_r = 1 + 2.5\phi \quad 8$$

Es importante remarcar que en el estudio de Chakrabandhu y Singh (2005b) se cuestionó la manera de evaluar el coeficiente de deslizamiento, a través de la variación de la fracción volumen de partículas, en lugar de la variación del diámetro de tubería (Martín, 2008).

Cuadro 1.2 Características de sistemas y condiciones de flujo en estudios realizados de suspensiones no coloidales en tubería.

Partícula			Fase continua			Diámetro de tubería [m]	Longitud de tubería [m]	Flujo volumétrico o velocidad de flujo	Temperatura de medición [°C]	Referencia
Tipo	Diámetro promedio [m]	Porcentaje [%]	Densidad [kg/m ³]	Tipo	Densidad [kg/m ³]					
Partículas de alginato	0.009	6-26 p/p	1048±8	Disolución acuosa carboximetilcelulosa 1.8% p/p	1005±1	0.036 para la tubería horizontal (L1) y 0.048 para la tubería vertical (L2 y L3)	2.3 para L1, 9.2 para L2 y 1.5 para L3	8.77x10 ⁻⁵ a 8.12x10 ⁻⁴ m ³ /s	20±2	Legrand y col., 2007
Frijol cocido	0.012	3-20 p/p	1116±64	Disolución acuosa de xantana al 0.6% p/p	1101±2					
Chícharos verdes	0.0084±0.0025	15-30 v/v	1026±9.77	Disolución acuosa CMC 15% p/p	1022±5	0.022	2.89	1.26x10 ⁻⁴ a 3.15x10 ⁻⁴ m ³ /s	85-135	Chakrabandhu y Singh, 2005a
Semillas de:										
Tomate	0.002	5 p/p	1014.6	Mezcla acuosa de goma xantana al 0.6% w/w y celulosa microcristalina al 0.8% p/p	993.6	0.035	4.5	0.02 a 0.5 m/s	25±1	Martínez-Padilla y col., 1999
chile de árbol	0.004		1029.9							
chile mulato	0.005		919.7							
Semillas de mostaza	0.026	0 y 20 v/v	1120	Disolución acuosa de sucrosa al 30% p/p	~1120	0.0262	4.585	0.099 a 0.192 m/s	-----	McCarthy y Kerr, 1998
Chícharos congelados	0.0076-0.0056	2 y 5 p/p	-----	Salsa de tomate	-----	3.048 (L1)	0.0154 (L1)	3.154x10 ⁻⁵ a 3.785x10 ⁻⁴ m ³ /s	71.1, 82.2, 93.3 y 99	Bhamidipati y Singh, 1990
Frijoles de soya secos	0.0084	2 y 5 p/p				3.048 (L2)	0.0244 (L2)			

1.3.2 Reometría de suspensiones con partículas no coloidales en geometrías no convencionales

Las geometrías no convencionales están basadas principalmente en sistemas de mezclado comerciales que utilizan impulsores de diferente configuración geométrica como: propela marina, turbina, cinta helicoidal, bandera, tornillo, ancla, hoja y paleta. En reometría de mezclado, algunos de estos impulsores han sido probados con el objetivo de que durante la caracterización de las propiedades reológicas se tenga una mezcla homogénea, ya que al mismo tiempo que se realiza la determinación, también se lleva a cabo un mezclado, evitando de esta forma, las limitaciones del pequeño espacio anular presente en las geometrías convencionales, minimizando la sedimentación de partículas y el deslizamiento de fluido en las paredes lisas. En la Figura 1.1, se muestran algunos ejemplos de estos impulsores.

Las geometrías no convencionales, comúnmente usadas para estudiar suspensiones no coloidales con aplicaciones en la industria alimentaria, son el listón helicoidal, el ancla y la paleta, además esta última ha sido utilizada ampliamente en la determinación del esfuerzo de cedencia, evitando el deslizamiento en la superficie de la geometría que rota (Cullen y col., 2003).

Al igual que con las técnicas rotacionales convencionales, el principio fundamental de operación es la transferencia de cantidad de movimiento de un material fluido confinado entre dos cilindros, uno que gira en el centro y el otro estático que lo contiene, a través de la determinación del torque del motor del eje que sostiene el impulsor, como una función de la velocidad rotacional, no obstante, debido a los patrones de flujo complejos, es difícil definir con precisión velocidades de cizalla, por lo que se estiman valores promedio.

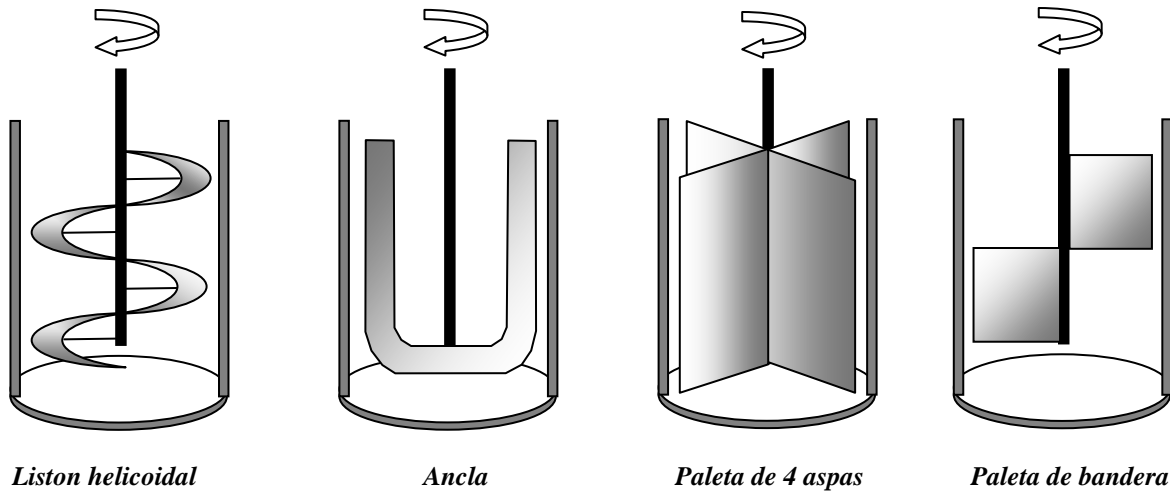


Figura 1.1 Impulsores usados para la determinación de propiedades reológicas (Cullen y col., 2003).

Reometría de mezclado

En la reometría de mezclado se aplican los principios de mezclado que involucran el consumo de energía de la suspensión fluyendo en régimen laminar durante la agitación. El consumo de energía para fluidos newtonianos dentro de un sistema de mezclado puede ser deducido mediante un análisis dimensional, en términos del número de potencia $P_0 = P/(\rho d^5 \Omega^3)$ y el número de Reynolds de mezclado $Re = (\rho d^2 \Omega)/\eta$, los cuales incluyen las variables, densidad (ρ) y viscosidad (η) del fluido, diámetro (d) y velocidad de rotación del impulsor (Ω), así como la potencia consumida (P); pueden ser empíricamente relacionados en la región de flujo laminar ($Re < 10$), como se muestra en la Ecuación 9, donde K_p es la constante geométrica, característica de cada sistema de mezclado (impulsor-recipiente) (Geankoplis, 2003; Cullen y col., 2003):

$$P_0 = \frac{K_p}{R_e} \quad 9$$

Para fluidos cuyo comportamiento se describe por el modelo de la potencia, la viscosidad aumenta desde un valor mínimo, cercano al impulsor, hasta un valor máximo lejos del mismo. Metzner y Otto (1957), sugirieron que la Ecuación 10 se puede usar para fluidos no-newtonianos si la viscosidad aparente se calcula a la velocidad de cizalla promedio, basándose en la suposición de que es directamente proporcional a la velocidad rotacional del impulsor (Ω) (Cullen y col., 2003):

$$\dot{\gamma}_a = k_s \Omega \quad 10$$

La constante de proporcionalidad de la velocidad de cizalla k_s , en este caso, es dependiente de la geometría del impulsor e independiente de la velocidad del mismo. Existen técnicas para determinar la constante k_s , Rieger y Novak (1973) demostraron que si la ecuación anterior es válida, al graficar $[\log_{10}(P/K\Omega^{n+1}d^3)]$ en función de $(1-n)$, donde n es el índice de comportamiento al flujo, se obtiene una línea recta cuya pendiente es $-k_s$ del impulsor, esta técnica es comúnmente conocida como el método de la pendiente. Para cualquier geometría de impulsor, las variables requeridas incluyen: requerimiento de energía, velocidad rotacional, diámetro del impulsor y los parámetros del modelo de la potencia (n y K).

Listón helicoidal

Como se mencionó previamente, las ecuaciones reológicas fundamentales, utilizadas en los viscosímetros de mezclado cuya geometría para realizar la

caracterización reológica es el listón helicoidal, no se pueden resolver fácilmente, únicamente se estima una velocidad de cizalla promedio a través de la clásica relación de Metzner y Otto (Cullen y col., 2003). Se ha propuesto que el flujo entre la superficie del listón helicoidal rotatorio y la pared del recipiente, puede ser simulado mediante el flujo Searle-Couette. La relación entre el diámetro del recipiente y el diámetro del listón helicoidal, debe ser cercano a 1.1, para aproximar el sistema a un cilindro concéntrico de espacio anular estrecho. El diámetro equivalente del listón helicoidal (d_e), que se calcula de acuerdo a las relaciones propuestas por Chavan y Ulbrecht (1973), el diámetro del recipiente (D_v) y el índice del comportamiento al flujo (n), son datos que se requieren para hacer los cálculos, de acuerdo con la Ecuación 11 (Brito y col., 1992):

$$k_s = \frac{4\pi \left[\left(\frac{D_v}{d_e} \right)^2 - 1 \right]^{\frac{1}{n-1}}}{\left[n \left(\frac{D_v}{d_e} \right)^{\frac{2}{n}} - 1 \right]^{\frac{n}{n-1}}} \quad 11$$

Para estimar el esfuerzo de cizalla promedio $\bar{\sigma}$, se puede usar la Ecuación 12 (Kemblowsky y Kristiansen, 1986):

$$\bar{\sigma} = \frac{2\pi M k_{\dot{\gamma}}}{k_p d_i^3} \quad 12$$

Donde la constante geométrica k_p requerida para el cálculo del esfuerzo de cizalla promedio se evalúa con la correlación clásica del número adimensional de potencia en función del número de Reynolds del impulsor en la región laminar.

El listón helicoidal se ha utilizado como geometría alternativa en la obtención de las propiedades de flujo de un sistema modelo adelgazante a la cizalla, formado

por una disolución acuosa de goma xantana y avicel (celulosa microcristalina con carboximetilcelulosa) al 0.5-0.8% respectivamente. En éste se suspendieron partículas milimétricas de chile y tomate, 0.002, 0.004 y 0.005 m, en concentraciones del 10, 15 y 20% p/p a 25 °C.

Las suspensiones con los discos de tamaño milimétrico presentaron un comportamiento adelgazante a la cizalla, como la fase continua que los contenía, donde el índice de consistencia, de igual manera que en viscosimetría de tubo, se incrementó al aumentar la concentración de partículas. En este caso se calculó la viscosidad relativa a partir de los datos de viscosidad aparente a la misma velocidad de cizalla y únicamente las concentraciones del 10 y 15% p/p se ajustaron al modelo de Happel. Lo anterior se hizo con la finalidad de predecir la viscosidad relativa en sistemas similares sin realizar determinaciones experimentales. Se seleccionó este modelo, ya que es aplicable a suspensiones semiconcentradas ($0.05 < \phi < 0.5$), además de que sólo depende de la fracción volumétrica (ϕ) (Martínez-Padilla y col., 1999):

$$\eta_r = (1 + 5.5\phi) \left[\frac{4\phi^{7/3} + 10 - \left(\frac{84}{11}\right)\phi^{2/3}}{10(1 - \phi^{10/3}) - 25\phi(1 - \phi^{4/3})} \right] \quad 13$$

Paleta

Otro impulsor propuesto para la obtención de propiedades de flujo, es el mezclador de paleta. Este sistema de agitación tiene dos aplicaciones importantes, la primera correspondiente a la más antigua, está relacionada con la determinación del tan cuestionado en reología, esfuerzo mínimo para que inicie el flujo, denominado esfuerzo de cedencia. La segunda, correspondiente a la

caracterización del flujo aplicando la analogía Searle-Couette e inclusive la determinación de los módulos a muy bajas deformaciones bajo pruebas de cizalla oscilatoria, para caracterizar el comportamiento viscoelástico de fluidos estructurados (Barnes y Nguyen, 2001).

Se encuentran artículos reportados sobre su uso en: suelos, suspensiones de arcilla, grasas, emulsiones, dispersiones coloidales inorgánicas, alimentos, caldos de fermentación, entre otros, algunos pueden ser sistemas floculados donde se ha formado una red tridimensional (Barnes y Carnalli, 1990). Entre las principales ventajas de este impulsor se tiene:

- Se causa menor daño a la estructura del fluido en estudio al insertar la paleta dentro del mismo, lo cual es un factor importante en los sistemas tixotrópicos.
- El espacio anular de la geometría es grande, lo que favorece la evaluación de materiales con partículas milimétricas.
- El fluido en estudio se encuentra también entre las hojas de la paleta, por lo que se asume se mueve junto con la paleta, como un cuerpo sólido cilíndrico.
- Permite la evaluación del esfuerzo de cedencia dentro del fluido mismo, entre sus capas y el límite de la paleta, y no por deslizamiento en la superficie, como ocurre en la geometría lisa de cilindros concéntricos.

Básicamente, la paleta consiste de un eje central con cuatro aspas distribuidas uniformemente, la cual se adapta al eje del elemento rotatorio (motor) del viscosímetro (Figura 1.1). La paleta es inmersa dentro de la muestra, y se hace rotar a una velocidad controlada o a un torque fijo, dependiendo de las

características del instrumento disponible, o de cómo se prefiera realizar la prueba.

Determinación de esfuerzo de cedencia con geometría de paleta

En este caso usualmente se determina con una paleta, de diámetro (d) o radio (r) y altura (h) girando a una velocidad constante y muy baja (<1 rpm). Se realiza el seguimiento del torque medido (M) en función del tiempo (t), en el que la respuesta inicial es proporcional y corresponde a una deformación elástica, hasta eventualmente alcanzar un valor máximo (M_0) y entonces cae hasta alcanzar un valor de equilibrio constante. El torque máximo alcanzado con la paleta de superficie hipotética (superficie que emula un cilindro que gira), es interpretado como el esfuerzo de cedencia (σ_0). Este dato corresponde al valor estimado de σ_0 obtenido de la extrapolación al origen de una curva de flujo de esfuerzo de cizalla en función de la velocidad de cizalla, o de una curva de relajación del esfuerzo u otras técnicas (Barnes y Carnalli, 1990). Suponiendo que la muestra presenta cedencia en el extremo de las aspas, al igual que en las superficies superior e inferior de la paleta, el balance de fuerzas resultante es:

$$M_0 = \left(\frac{\pi h d^2}{2}\right) \sigma_0 + 4\pi \int_0^{d/2} r^2 \left(\frac{2r}{d}\right)^2 \sigma_0 dr \quad 14$$

donde h es la altura y r es el radio de la paleta. La solución de la integral para σ_0 da la siguiente expresión:

$$\sigma_0 = \left(\frac{2M_0}{\pi d^3}\right) \left(\frac{h}{d} + \frac{1}{m+3}\right)^{-1} \quad 15$$

donde m es una constante (adimensional). Si los efectos de borde se desprecian, $m=0$. Por lo tanto, el esfuerzo de cedencia puede ser calculado como:

$$\sigma_0 = \frac{2M_0}{\pi d^3} \left(\frac{h}{d} + \frac{1}{3} \right)^{-1} \quad 16$$

Analogía Searle-Couette para la geometría de paleta

En este caso la paleta se trata matemáticamente como un cilindro que gira inmerso en el material de estudio, contenido también en otro cilindro. Las ecuaciones que describen el esfuerzo (σ) y velocidad de cizalla ($\dot{\gamma}$), son las clásicas empleadas en viscosímetros rotacionales de cilindros concéntricos, y su deducción se resume a continuación (Steffe, 1996), tomando en cuenta las suposiciones siguientes:

- Flujo laminar y estacionario
- Efectos de borde despreciables
- Fluido incompresible
- Las propiedades no son función de la presión
- Temperatura constante
- No hay deslizamiento en las paredes del instrumento
- Los componentes de la velocidad radial y axial son cero.

Aplicando un balance de fuerzas en el cilindro rotatorio, de radio (r) y altura (h):

$$M = 2\pi r h r \sigma = 2\pi h r^2 \sigma \quad 17$$

donde M representa el torque, despejando el esfuerzo:

$$\sigma = f(r) = \frac{M}{2\pi h r^2} \quad 18$$

En el caso del cilindro que gira $r=R_b$:

$$\sigma_b = \frac{M}{2\pi h R_b^2} \quad 19$$

Para determinar la velocidad de cizalla en coordenadas cilíndricas, se considera flujo unidireccional cuya velocidad en la dirección θ , está definida por la velocidad angular (ω) y el radio (r):

$$v_\theta = r\omega \quad 20$$

La definición de la velocidad de cizalla para el viscosímetro de cilindros concéntricos es

$$\dot{\gamma} = - \left[r \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{v_\theta}{r} \right) + \frac{1}{r} \frac{\partial v_r}{\partial \theta} \right] \quad 21$$

tomando en cuenta que $v_r = v_z = 0$

$$\dot{\gamma} = -r \frac{\partial}{\partial r} \left(\frac{r\omega}{r} \right) \quad 22$$

Simplificando

$$\dot{\gamma} = - \frac{rd\omega}{dr} \quad 23$$

Para relacionar la velocidad angular con el esfuerzo de cizalla, se considera torque constante en flujo estacionario, primero se despeja r de la definición de esfuerzo de cizalla:

$$r = \left(\frac{M}{2\pi h \sigma} \right)^{1/2} = \left(\frac{M}{2\pi h} \right)^{1/2} (\sigma)^{-1/2} \quad 24$$

y se deriva el radio con respecto al esfuerzo de cizalla:

$$\frac{dr}{d\sigma} = \left(\frac{M}{2\pi h}\right)^{1/2} \left(-\frac{1}{2}\right) (\sigma)^{-3/2} \quad 25$$

Sustituyendo el valor del torque obtenido en el balance de fuerzas:

$$\frac{dr}{d\sigma} = \left(\frac{2\pi h r^2 \sigma}{2\pi h}\right)^{1/2} \left(-\frac{1}{2}\right) (\sigma)^{-3/2} = -\frac{r}{2\sigma} \quad 26$$

Simplificando:

$$\frac{dr}{d\sigma} = -\frac{d\sigma}{2\sigma} \quad 27$$

Considerando que la velocidad de cizalla es función del esfuerzo de cizalla:

$$\dot{\gamma} = -r \frac{d\omega}{dr} = f(\sigma) \quad 28$$

despejando la diferencial de la velocidad angular:

$$d\omega = -\frac{dr}{r} f(\sigma) \quad 29$$

Que puede ser expresada en términos de $d\sigma$, sustituyendo

$\frac{dr}{d\sigma} = -\frac{d\sigma}{2\sigma}$ en la ecuación anterior, se tiene:

$$d\omega = \frac{1}{2} f(\sigma) \frac{d\sigma}{\sigma} \quad 30$$

Al integrar esta ecuación sobre todo el fluido presente en el espacio anular de los cilindros, interno giratorio (“bob”) y externo estacionario (“cup”), diferenciados por las letras b y c, por sus siglas en inglés, se deduce una expresión general para la velocidad angular del cilindro que está girando (b), como una función del esfuerzo de cizalla en el espacio anular:

$$\int_{\omega=\Omega}^{\omega=0} d\omega = \frac{1}{2} \int_{\sigma_b}^{\sigma_c} f(\sigma) \frac{d\sigma}{\sigma} \quad 31$$

Los límites de integración se establecen considerando el esfuerzo de cizalla en cada cilindro, que no hay deslizamiento en la pared en el cilindro estacionario ($\omega = 0$) y que el cilindro interno gira a la velocidad ω .

Resolviendo la integral del lado izquierdo, se tiene una expresión general que se deberá integrar para la función del esfuerzo de cizalla que define a cada tipo de fluido:

$$\Omega = \frac{1}{2} \int_{\sigma_b}^{\sigma_c} f(\sigma) \frac{d\sigma}{\sigma} \quad 32$$

Por ejemplo, para un fluido newtoniano, la función del esfuerzo de cizalla está definida por:

$$\dot{\gamma} = f(\sigma) = \frac{\sigma}{\eta} \quad 33$$

donde η es la viscosidad, sustituyendo:

$$\Omega = -\frac{1}{2} \int_{\sigma_b}^{\sigma_c} f(\sigma) \frac{d\sigma}{\sigma} = -\frac{1}{2} \int_{\sigma_b}^{\sigma_c} \left(\frac{\sigma}{\eta}\right) \frac{d\sigma}{\sigma} = -\frac{1}{2\eta} \int_{\sigma_b}^{\sigma_c} d\sigma \quad 34$$

e integrando, se obtiene:

$$\Omega = \frac{1}{2\eta} (\sigma_b - \sigma_c) \quad 35$$

sustituyendo por la definición del esfuerzo de cizalla para cada cilindro:

$$\Omega = \frac{1}{2\eta} \left[\frac{M}{2\pi h R_b^2} - \frac{M}{2\pi h R_c^2} \right] \quad 36$$

simplificando se tiene la clásica expresión de Margules, que describe el comportamiento de un fluido newtoniano en un sistema de cilindros concéntricos, en donde se confirma la proporcionalidad entre la velocidad de rotación aplicada y el torque medido (Steffe, 1996).

$$\Omega = \frac{M}{4\pi\eta h} \left[\frac{1}{R_b^2} - \frac{1}{R_c^2} \right] \quad 37$$

Para la determinación de la velocidad de cizalla, considerando un flujo de cizalla simple, despreciando la curvatura de las paredes, para un espacio anular pequeño: $(R_c - R_b) \ll R_b$, se ha reportado la siguiente relación:

$$\dot{\gamma}_b = \frac{\Omega R_b}{R_c - R_b} = \frac{\Omega}{\alpha - 1} \quad 38$$

donde $\alpha = R_c/R_b$, y el esfuerzo de cizalla promedio, puede ser definido por:

$$\bar{\sigma}_{cb} = \frac{1}{2}(\sigma_c - \sigma_b) = \frac{1}{2} \left[\frac{M}{2\pi h R_c^2} + \frac{M}{2\pi h R_b^2} \right] = \frac{M(1 - \alpha^2)}{4\pi h R_c^2} \quad 39$$

Sin embargo, se ha reportado una expresión similar para la velocidad de cizalla, para fluidos de Newton, de la siguiente manera:

$$\dot{\gamma}_b = (2\Omega) \left(\frac{\alpha^2}{\alpha^2 - 1} \right) \quad 40$$

Que difiere en 8/3 de Ω , cuando se considera $\alpha = 2$. En la práctica, los reómetros comerciales incluyen en el cálculo, una velocidad de cizalla promedio ($\dot{\gamma}_{bc} = \dot{\gamma}_b + \dot{\gamma}_c/2$) entre los dos cilindros, utilizando la siguiente expresión (Martínez-Padilla y Rivera-Vargas, 2006):

$$\dot{\gamma}_{bc} = \left[\frac{(\alpha^2 + 1)}{(\alpha^2 - 1)} \right] \Omega_b = F_{\dot{\gamma}} \Omega_b \quad 41$$

Así como la ecuación respectiva, para el esfuerzo de cizalla promedio ($\sigma_{bc} = \sigma_b + \sigma_c/2$):

$$\sigma_{bc} = \left[\frac{\alpha^2 + 1}{4\pi R_c^2 h} \right] M = F_{\sigma} M \quad 42$$

Donde $F_{\dot{\gamma}}$ y F_{σ} corresponden a constantes promedio que definen cada geometría y que por lo general, se ajustan a la norma DIN alemana.

A continuación se hará una breve descripción sobre algunas ecuaciones desarrolladas para: “cilindro interno finito dentro de un cilindro externo infinito”, con el propósito de proveer un panorama de los beneficios y limitaciones de tales ecuaciones.

Analogía de la paleta girando como un cilindro interno finito dentro de un cilindro externo infinito

En el caso de un cilindro interno girando en un medio infinito con espacio anular muy grande, se tiene que considerar la modificación del perfil de velocidades por efecto del comportamiento no-newtoniano. Considerando que muchos alimentos fluidos presentan un comportamiento adelgazante a la cizalla, que puede ser modelado por una función potencia, se mencionarán las ecuaciones básicas, reportadas para definir la velocidad de cizalla en cilindros concéntricos, de espacio anular muy grande y que han sido aplicadas a la paleta.

Algunos autores de libros de reología (Rao, 2007; Steffe, 1996; Macosko, 1994; Barnes y col, 1989; Midoux, 1985), reportan que el cálculo de la velocidad de cizalla en un cilindro concéntrico rotatorio $\dot{\gamma}_b$, inmerso en un cilindro de dimensiones características, con un fluido cuyo comportamiento está descrito por el modelo de la potencia, puede ser realizado con:

$$\dot{\gamma}_b = \frac{2}{n} \left(\frac{\alpha^{2/n}}{\alpha^{2/n} - 1} \right) \Omega_b \quad 43$$

donde se requiere conocer el índice de comportamiento al flujo (n) del material de estudio, la relación de radios, α , y la velocidad angular a la que está girando el cilindro Ω_b .

Para un espacio anular infinito se ha reportado la siguiente expresión (Rao, 2007; Steffe, 1996; Macosko, 1994; Barnes y col., 1989; Midoux, 1985):

$$\dot{\gamma}_b = \frac{2\Omega_b}{n} \quad 44$$

Quedando una ecuación también en función de (n).

Es importante mencionar, que para espacios anulares grandes ($\alpha=2$), no infinitos, Macosko (1994) proporciona dos ecuaciones para los cilindros externo e interno, que se presentan respectivamente, considerando constante el índice de comportamiento al flujo:

$$\dot{\gamma}_b = \frac{1}{n} \left(\frac{2}{1 - \left(\frac{R_b}{R_c}\right)^{2/n}} \right) \Omega_b \quad 45$$

$$\dot{\gamma}_c = -\frac{1}{n} \left(\frac{2}{1 - \left(\frac{R_b}{R_c}\right)^{-2/n}} \right) \Omega_b \quad 46$$

La primera ecuación proporciona los mismos resultados que la ecuación descrita precedentemente para fluidos de la potencia en cilindros de dimensiones características.

Otra aproximación para calcular la velocidad de cizalla usando la analogía Couette-Searle, fue propuesta por Bousmina y col. (1999) de la siguiente manera:

$$\frac{\dot{\gamma}(r)}{\dot{\gamma}_{\text{newtoniano}}} = \left[\frac{2}{n} \left(\frac{R_c}{r} \right)^{2/n} \left(\frac{\ln \alpha}{\alpha^{2/n} - 1} \right) \right] \quad 47$$

El método de Krieger (Krieger y Elrod, 1952) que ha sido usado extensamente en la literatura (Rao, 2007):

$$\dot{\gamma} = \left[\frac{1}{\ln \alpha} \left\{ 1 + n \ln \alpha + \frac{(n \ln \alpha)^2}{3} - \frac{(n \ln \alpha)^4}{45} \right\} \right] \Omega_b \quad 48$$

Donde n se calcula como $\frac{d(\ln \Omega)}{d(\ln \sigma)}$.

Por su lado, Baravian y col. (2002), basado en el trabajo de Krieger propuso la siguiente relación para estimar la viscosidad bajo cizalla correcta para un fluido cuyo comportamiento está descrito por el modelo de la potencia:

$$\eta_{\text{corregida}} = \frac{\eta_{\text{aparente}}}{1 + C_r} \quad 49$$

Donde C_r es un factor de corrección, aproximado por series de potencias:

$$C_r = \frac{(\alpha^2 - 1)}{(2\alpha^2)} \frac{\alpha'}{\ln \alpha} \times \left[1 + \frac{2}{3} \ln \alpha + \frac{1}{3} \alpha' - \frac{1}{45} \alpha'^3 + \frac{2}{945} \alpha'^5 + \frac{1}{4725} \alpha'^7 \right] \quad 50$$

Con $\alpha' = \frac{d \ln \eta_{\text{aparente}}}{d \ln \sigma_b} \ln \alpha$. Esta ecuación no se puede comparar a las anteriores,

debido a que el índice de comportamiento al flujo (n) no está incluido.

Finalmente, en estudios previos realizados en el laboratorio, se utilizó una paleta de 4 aspas de 4 cm de diámetro, en un reómetro Haake RT20, y se adaptó un cilindro contenedor de 10 cm de diámetro, con 8 deflectores rectangulares de 1

cm de ancho, distribuidos uniformemente proporcionando un radio efectivo de 8 cm, correspondiendo $\alpha = 2$, o paleta en medio infinito. El cilindro tiene una chaqueta que regula la circulación de agua para mantener la temperatura constante.

Se propusieron las ecuaciones, para este sistema, considerando comportamiento regido por una función tipo potencia, Steffe (1996) definió la relación entre la Ω_b aplicada y el torque (M). En este caso, los parámetros de la función potencia (n y K), pueden ser calculados directamente usando la ecuación derivada, primero obteniendo n, de una gráfica log-log de M vs Ω_b y calculando K:

$$\Omega_b = \frac{n}{2K^{\frac{1}{n}}} \left[\left(\frac{M}{2\pi h R_b^2} \right)^{\frac{1}{n}} - \left(\frac{M}{2\pi h R_c^2} \right)^{\frac{1}{n}} \right] \quad 51$$

La ecuación propuesta en este estudio para calcular el esfuerzo de cizalla representativo, fue obtenida considerando la velocidad de cizalla promedio y manipulando la ecuación anterior, de una forma similar como en la relación de Margules, para obtener un factor de velocidad de cizalla (Martínez-Padilla y Rivera-Vargas, 2006). Por tanto, se calculó un promedio de la velocidad de cizalla para la geometría de paleta en un contenedor grande, de la siguiente manera:

$$\dot{\gamma}_{bc} = \left[\frac{2}{\ln 2^{\frac{1}{n}}} \left(\frac{(\alpha^2 + 1)}{(\alpha^2 - 1)} \right)^{1/n} \right] \Omega_b \quad 52$$

La ecuación anterior se reduce a la ecuación utilizada de la velocidad de cizalla promedio, utilizada en los reómetros de cilindros concéntricos rotacionales para $n=1$.

1.4 Propiedades de hidrocoloides

Con la finalidad de obtener una fase acuosa que suspendiera las partículas milimétricas del sistema de estudio, se requirió aplicar el conocimiento de las propiedades funcionales de hidrocoloides para diseñar una mezcla de polisacáridos, que proporcionara propiedades elásticas para mantener en suspensión las partículas y aportara viscosidad al medio para proporcionar flujo en régimen laminar.

Los hidrocoloides seleccionados fueron la goma gelana y un almidón modificado, a continuación se resumen sus principales propiedades. Además se describen brevemente los estudios reportados relacionados de cada uno en mezcla con otros polisacáridos.

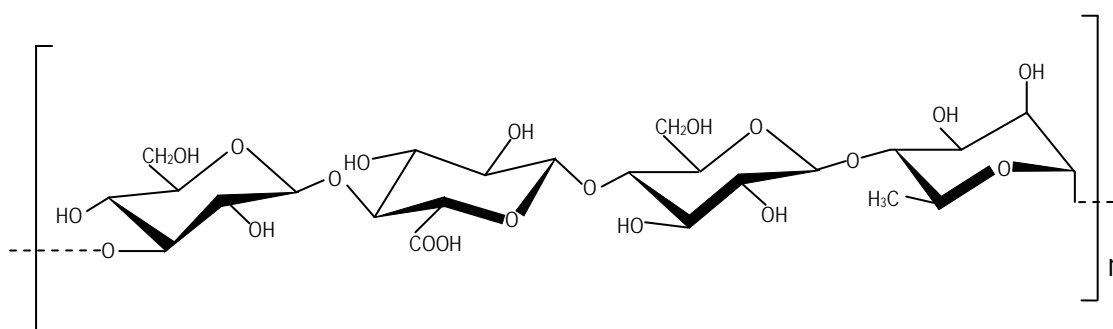
1.4.1 Gelana

La goma gelana es un hidrocoloide multifuncional usado ampliamente en productos alimenticios como gelificante, texturizante, estabilizador de emulsiones, estabilizador de suspensiones, formador de películas y también se utiliza para preparar líquidos estructurados, referidos como “geles fluidos”. El gel fluido es comúnmente empleado en la producción de natillas y salsas por ser particularmente útil suspendiendo materiales dispersos, por ejemplo hierbas y especias en aderezos. En contraste con otros agentes gelificantes, la goma gelana es funcional a bajas concentraciones y es capaz de formar geles en presencia de iones mono y divalentes, mediante la asociación de dobles hélices.

Obtención

La gelana es un polisacárido bacteriano extracelular sintetizado por la bacteria *Sphingomonas elodea* (ATCC31461), formalmente conocida como *Auromonas elodea* o *Pseudomonas elodea*, este polisacárido tiene un peso molecular alrededor de 0.5×10^6 Da (Pollock, 1993).

Su potencial comercial fue identificado en 1978 (Sanderson, 1990) durante un extenso programa de investigación de bacterias de agua y suelo, realizado por Kelco (San Diego, USA). La gelana, inicialmente conocida como polisacárido S-60, es un polímero lineal aniónico con una secuencia repetitiva de tetrasacáridos (Jansson y col., 1983; O'Neill y col., 1983) la cual consiste de dos residuos de β -D-glucosa, uno de β -D- glucoronato y uno de α -L-ramnosa (Figura 1.2).



3)- β -D-glucosa-(1→4)- β -D-ácido glucorónico-(1→4)- β -D-glucosa-(1→4)- α -L-ramnosa-(1→

Figura 1.2 Estructura de la goma gelana (Gibson y Sanderson, 1997).

El polisacárido nativo tiene un sustituyente L-gliceril sobre el O(2) de los 3-enlaces de glucosa residual de la secuencia de tetrasacáridos, y por lo menos en alguna de las unidades repetidas, un grupo acetil en el O(6) del mismo residuo (Kuo y col., 1986). Sin embargo, para la producción comercial, ambos

sustituyentes son removidos por tratamientos a temperaturas elevadas en caldos de fermentación alcalinos. El polímero desacilado resultante es conocido generalmente como “goma gelana” o por su nombre patentado, Kelcogel (grado alimenticio) o Gelrite (para aplicaciones no-alimenticias).

Muchos (o quizás todos) de los grupos acilo pueden ser conservados para suavizar procesos de extracción, obteniéndose gelana de “alto acilo” (Sworn y col., 1995).

Estudios de difracción de rayos X de la gelana desacilada muestran que en el estado sólido, el polisacárido tiene un arreglo que involucra dos hélices izquierdas de tres espirales organizadas de manera paralela con doble entrelazamiento (Chandrasekaran y col., 1992; Attwool y col., 1986).

Mecanismo de gelificación

Comúnmente, los geles de gelana son producidos hidratando la goma en agua caliente y adicionando iones en la disolución. La gelificación de la goma gelana es inducida por un amplio intervalo de iones, incluidos sodio, potasio, calcio e hidrógeno, comúnmente encontrados en los alimentos (Sworn y col., 1995).

El mecanismo por el cual la goma gelana forma geles en agua no ha sido totalmente comprendido, pero muchos autores sugieren que la gelificación ocurre inicialmente por la formación de dobles hélices seguida por una asociación iónica inducida de éstas.

En la Figura 1.3 se muestran dos modelos, a y b, propuestos para la estructura interna de los geles de gelana. El primero (a) se basa en la evidencia experimental de la calorimetría diferencial de barrido y de la reología (Morris y col., 1996; Robinson y col., 1988 y 1991). El modelo propuesto por Gunning y

Morris (1990) (b) sugiere que el calentamiento y enfriamiento en la ausencia de cationes que promuevan la gelificación, favorece la formación de fibrillas por la formación de la doble hélice entre los extremos de las moléculas vecinas. En la presencia de un catión promotor de la gelificación, estas fibrillas se asocian, con la consecuente formación de geles. Independientemente del mecanismo preciso de gelificación, los sustituyentes del grupo acil tienen un impacto marcado sobre el orden del proceso, cuando están ausentes, los agregados de doble hélices, resultan en geles quebradizos, cuando están presentes, el gliceril estabiliza la doble hélice mientras que el grupo acetil interfiere con la agregación de hélice-hélice, haciendo geles elásticos (Morris y col., 1996).

Aunque visualmente hay bastantes diferencias, los dos modelos tienen muchas características en común. Ambos conciben la formación de geles verdaderos por asociación de las dobles hélices en la presencia de “cationes promotores de gelificación” (por ejemplo, iones metálicos). En el documento de Robinson y col., (1991) las hélices asociadas son llamadas “agregados catión-mediador” y en el documento de Gunning y Morris (1990) son descritos como “zonas de intersección cristalinas”, pero el concepto esencial de ensamblajes ordenados de dobles hélices incorporando cationes metálicos para balancear las cargas negativas del polisacárido, parece ser la misma en ambas.

La gelificación es dependiente de la fuerza iónica y de la identidad del catión. Las disoluciones de goma gelana preparadas a temperatura ambiente reaccionan con la adición de cationes monovalentes o divalentes para formar geles, esto se logra más fácilmente difundiendo los iones dentro de la solución de goma gelana, siendo los cationes divalentes más efectivos que los cationes monovalentes, produciendo geles con alrededor del 3-7% del nivel requerido de cationes monovalentes.

La temperatura de gelificación para las disoluciones de goma gelana depende de la concentración del catión, y generalmente aumenta, de alrededor de 25 °C a 50 °C, con el incremento de la concentración catiónica. Mientras que las disoluciones sean mantenidas por arriba de su temperatura de transición, la formación del gel puede ser prevenida (Gibson y Sanderson, 1997).

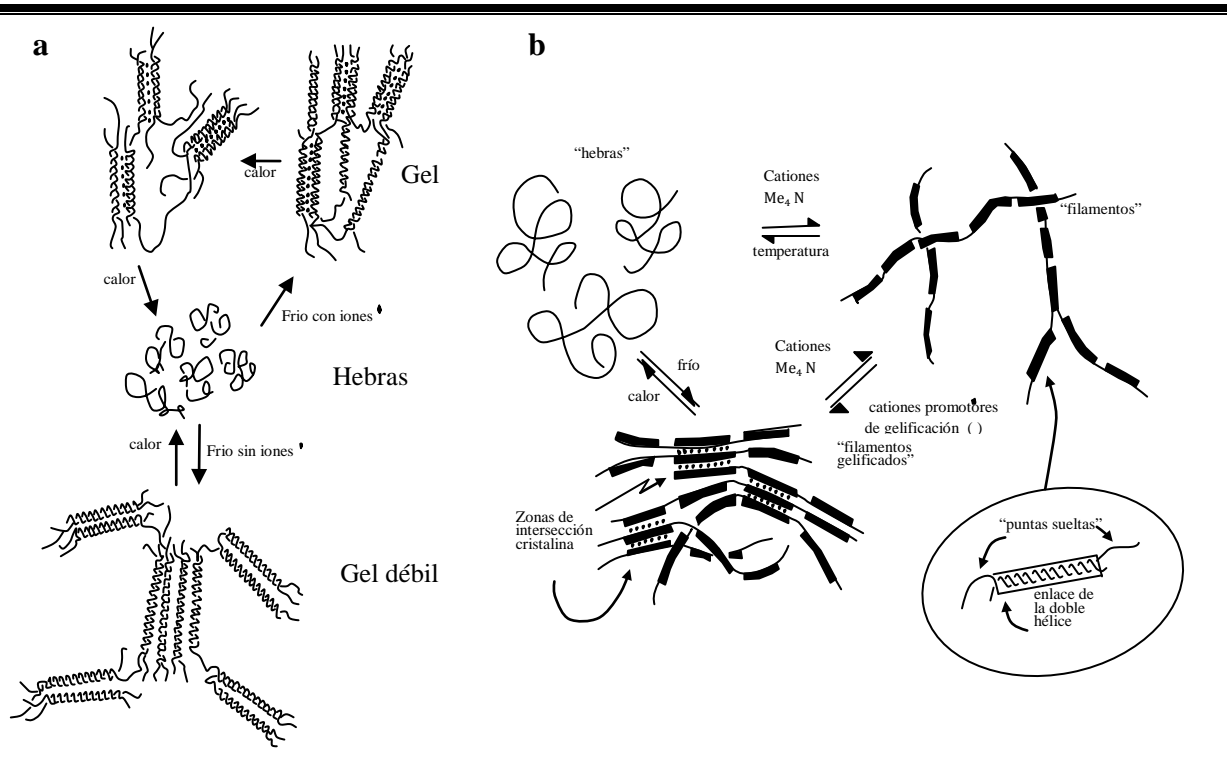


Figura 1.3 Modelos para la gelificación de la gelana, propuestos por (a) Robinson y col., (1991) y (b) Gunning y Morris (1990). En ambos modelos, los círculos llenos son cationes que promueven la agregación de la gelana en dobles hélices.

Reología de gelana sin iones

Al estar la goma gelana en disolución sin la presencia de iones, ésta se comporta como una disolución polimérica normal, presentando un comportamiento fluidificante a la cizalla (su viscosidad aparente disminuye conforme aumenta la

velocidad de cizalla), donde los espirales o hebras libres se mueven independientemente.

Al determinar su espectro mecánico, el módulo viscoso, G'' , predomina sobre el módulo elástico G' , debido a que la resistencia a la deformación proviene principalmente del movimiento (flujo) de las moléculas poliméricas a través de la fase continua.

Por otro lado, las pruebas de cizalla estacionaria de las disoluciones de gelana sin iones, muestran comportamiento al flujo de tipo newtoniano (Morris y col., 2012).

Reología de gelana con iones

La adición de sales monovalentes o divalentes a la gelana le confiere un comportamiento típico de gel, donde G' es siempre mayor a G'' .

En la caracterización de flujo, su comportamiento es de un fluido no-newtoniano con la aparición de esfuerzo de cedencia, tixotropía y un alto grado de fluidificación a la cizalla, lo cual confirma las típicas propiedades de un “gel fluido” (Morris y col., 2012).

Mezclas gelana-polisacárido

Frecuentemente, para aplicaciones comerciales, es necesario combinar la goma gelana con otros hidrocoloides, con el fin de modificar las propiedades de flujo, hacer al producto más grato al paladar, y en general, con la finalidad de obtener propiedades con una funcionalidad específica, por ejemplo, cuando la gelana es mezclada con altas concentraciones de azúcar (mayor al 70% p/p), se inhibe la agregación, dando como resultado un bajo entrecruzamiento de las redes, lo cual se puede verificar durante su enfriamiento.

Cuando la gelana se mezcla con polisacáridos, como la glucomanana (del konjac) y el xyloglucan (del tamarindo), se forman redes asociadas; la mezcla de gelana con kappa carragenina o alginato de calcio da como resultado redes con fases separadas; con la agarosa y la maltrodextrina puede formar redes interpenetradas; y cuando se mezcla con gelatina, bajo condiciones de acidez, se forman complejos coacervados (Morris y col., 2012); cuando la gelana es mezclada con la xantana, en presencia de iones, se desarrolla un importante incremento de la viscosidad del sistema, así como también una mayor dependencia con la velocidad de cizalla (Martínez-Padilla y col., 2004).

1.4.2 Almidón

El almidón es un carbohidrato al cual se le presta gran atención debido a su amplio uso en la industria alimentaria, ya que contribuye en gran manera en las propiedades texturales de muchos alimentos y es ampliamente usado como un agente espesante, estabilizador coloidal, agente gelificante, y como agente para retener el agua.

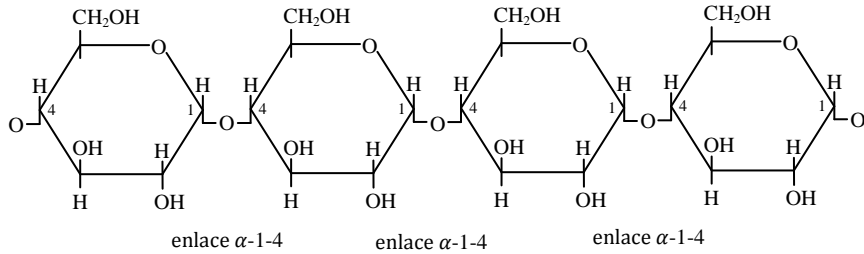
Obtención

Las propiedades fisicoquímicas y características funcionales del almidón varían de acuerdo a su origen (maíz, trigo, papa, tapioca, arroz, entre otros).

El almidón está constituido principalmente por amilosa y amilopectina (Figura 1.4). La amilosa es esencialmente un polímero lineal, el cual contiene alrededor de 4000 unidades de glucosa. La amilopectina es un polisacárido ramificado compuesto por alrededor de 100,000 unidades de glucosa. El almidón contiene aproximadamente un 20% p/p de amilosa, sin embargo, hay algunos almidones de maíz que contienen menos del 1% de este polisacárido, estos almidones

muestran ciertos niveles típicos de un orden molecular y cristalinidad, por tanto, se sugiere que estas características internas en su estructura pueden ser debidas a la amilopectina presente, tales almidones son llamados cerosos o céreos.

Amilosa:



Amilopectina:

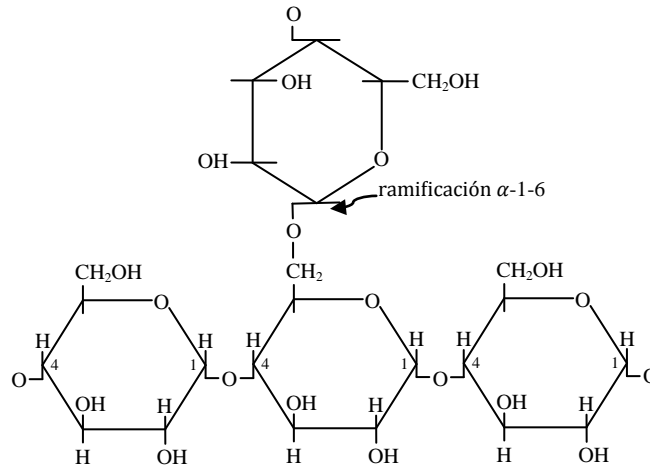


Figura 1.4 Estructura de la amilosa y la amilopectina (Tester y col., 2004).

Modificaciones del almidón

El almidón nativo es un buen estabilizador de textura pero tiene ciertas limitaciones tales como una baja resistencia a la cizalla y la descomposición térmica, y además presenta una alta tendencia a la retrogradación

(insolubilización y precipitación espontánea, principalmente de las fracciones de amilosa o las secciones lineales de amilopectina, por puentes de hidrógeno).

Los almidones de grado alimenticio se modifican principalmente para incrementar su consistencia, suavidad y claridad, así como para impartir estabilidad en el almacenamiento en frío y el descongelamiento de ciertos alimentos (Singh y col., 2007; Hermansson y Svegmarm, 1996).

La modificación del almidón puede ser de tres maneras: física, conversión o derivación (Cuadro 1.3). Generalmente se lleva a cabo aplicando calor, el cual es un tipo de tratamiento físico, mientras que la hidrólisis por vía ácida o enzimática, es una modificación química denominada por conversión. La esterificación, el entrecruzamiento y la ramificación, son ejemplos de modificación por derivación.

De los métodos a continuación citados, el entrecruzamiento de las cadenas de almidón sucede principalmente en la amilopectina, por lo que se realiza en almidón de maíz céreo. Esta modificación, más la pregelatinización, produce almidones viscosos, que brindan cuerpo, y en comparación con los almidones no modificados, éste es poco propenso a romperse cuando es expuesto a altas temperaturas durante largos intervalos de tiempo, además de que resiste el incremento de la acidez o agitación severa (Hirsch y Kokini, 2002).

Otra forma de modificación química, consiste en la introducción de grupos funcionales en la molécula de almidón, lo cual altera marcadamente sus propiedades funcionales (fisicoquímicas, gelatinización, pastosidad y retrogradación) (Choi y Kerr, 2003). En el Cuadro 1.4, se resumen las principales aplicaciones de algunos almidones modificados y sus propiedades.

Cuadro 1.3. Modificaciones del almidón y proceso de obtención (Singh y col., 2007).

<i>Modificación</i>	<i>Tipo</i>	<i>Proceso</i>
Física	Tratamiento de calor/humedad	Tratamiento calor-humedad. Calentamiento del almidón por arriba de su punto de gelatinización con insuficiente humedad como para causar la gelatinización. Atemperar-calentar una suspensión de almidón granular a una temperatura menor de su punto de gelatinización por periodos prolongados de tiempo
	Pregelatinización	Pre-gel/instantáneo/los almidones hidratados en agua fría se deshidratan en un proceso a base de calentamiento esparado/extrusión/base-solvente
Conversión	Hidrólisis ácida parcial	Tratamiento con ácido hidroclicórico o ácido orto-fosfórico o ácido sulfúrico
	Hidrólisis enzimática parcial	Tratamiento en una solución acuosa a temperatura menor de la del punto de gelatinización con una o más enzimas amilolíticas de grado alimenticio.
	Tratamiento alcalino	Tratamiento con hidróxido de sodio o hidróxido de potasio
	Oxidación/blanqueado	Tratamiento con ácido peracético y/o peróxido de hidrogeno, o hipoclorito de sodio o clorito de sodio, o dióxido de sulfuro, o permanganato de potasio o persulfato de amonio.
	Piroconversión (dextrinización)	Pirodextrinas- Preparadas por secado directo del almidón acidificado
Derivación	Eterificación	Almidón hidroxipropilado- Eterificación con óxido de propileno
	Esterificación	Almidón acetato- Esterificación con anhídrido acético o vinil acetato Dialmidón adipate acetilado- Esterificación con anhídrido acético y anhídrido adípico Sodio almidón octenilsuccinato - Esterificación con anhídrido octenilsuccinico
	Entrecruzamiento	Fosfato monoalmidón - Esterificación con ácido ortofosfórico, o sodio o ortofosfato o tripolifosfato de sodio Fosfato dialmidón- Esterificación con trimetafosfato de sodio Fosfato dialmidón fosfatado - Combinación de los dos anteriores
	Modificación dual	Fosfato dialmidón acetilado - Esterificación con trimetafosfato de sodio o oxicluro de fosfato combinado con esterificación con acetato anhídrido o vinil acetato. Fosfato dialmidón hidroxipropil- Esterificación con trimetafosfato de sodio u oxicluro de sodio combinados con esterificación por óxido de propileno.

Cuadro 1.4. Propiedades y aplicaciones de los almidones modificados (Singh y col., 2007).

<i>Tipo</i>	<i>Propiedades</i>	<i>Aplicaciones</i>
Pregelatinización	Dispersabilidad en agua fría	Útil en alimentos instantáneos
Hidrólisis parcial ácida o parcial enzimática	Peso molecular del polímero reducido, exhibe viscosidad disminuida, retrogradación incrementada	Útil en confitería, masas y cubiertas
Oxidación/blanqueamiento	Baja viscosidad, alta claridad, y baja temperatura de estabilidad	Usado en masas y cubiertas de panificación para rellenos, en confitería como ligantes y formadores de película, en lácteos como texturizadores
Piroconversión (dextrinización)	Solubilidad de alta a baja dependiendo de la conversión, baja viscosidad, reduce altamente el contenido de azúcar	Usado como cubierta para varios alimentos, buena capacidad para formar películas
Eterificación	Mejora la claridad de las pastas de almidón, aumenta la viscosidad, reduce la sinéresis y funciona como estabilizador durante la descongelación	Usado en una amplia variedad de aplicaciones alimentarias tales como jugos, salsas, rellenos en pasteles de frutas y pudines
Esterificación	Bajas temperaturas de gelatinización y retrogradación, baja tendencia a formar geles y alta claridad en pasta	Usado en alimentos refrigerados y congelados, estabilizador de emulsiones y encapsulador
Entrecruzamiento	Alta estabilidad de los gránulos durante la hidratación, altas temperaturas, altas condiciones de cizalla y acidez	Usado para aumentar la viscosidad y textura en sopas, salsas, jugos, productos de panadería y lácteos
Modificación Dual	Estabilidad contra degradación ácida, térmica y mecánica, retrasa la retrogradación durante el almacenamiento	Usado en alimentos enlatados, refrigerados y congelados, aderezos de ensalada, pudines y jugos

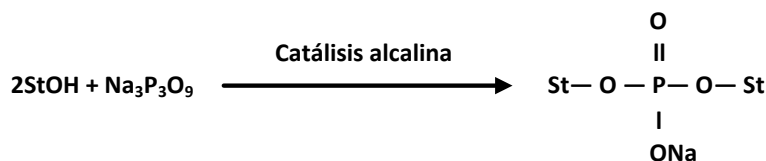
Cuadro 1.5 Reacciones químicas de la modificación del almidón (Singh y col., 2007).

<i>Tipo de modificación</i>	
Eterificación Almidón hidroxialquilado (con óxido de alquileo)	$\text{St-OH} + \text{H}_2\text{C} \begin{array}{l} \diagup \\ \text{O} \\ \diagdown \end{array} \text{C-R} \xrightarrow{\text{NaOH}} \text{St-O-CH}_2\text{-R}$ <div style="text-align: center; margin-left: 150px;"> $\begin{array}{c} \\ \text{OH} \end{array}$ </div>
Esterificación Acetato de almidón (con vinilacetato)	$\text{St-OH} + \text{CH}_2 = \text{CH} - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \text{CH}_3 \xrightarrow{\text{NaOH}} \text{St-O} - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \text{CH}_3 + \text{CH} - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \text{OH}$
Acetato de almidón (con anhídrido acético)	$\text{St-OH} + \text{CH}_3 - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \text{O} - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \text{CH}_3 \xrightarrow{\text{NaOH}} \text{St-O} - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \text{CH}_3 + \text{CH} - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \text{OH}$
Almidón fosfatado (con ortofosfatos)	$\text{St-OH} + \text{NaH}_2\text{PO}_4 / \text{Na}_2\text{HPO}_4 \xrightarrow{\hspace{1.5cm}} \text{St-O} - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{P} - \text{O} \text{Na}$ <div style="text-align: center; margin-left: 150px;"> $\begin{array}{c} \\ \text{OH} \end{array}$ </div>
Almidón carboximetilado (con ácido monocloroacético)	$\text{St-OH} + \text{ClCH}_2\text{COOH} \xrightarrow{\hspace{1.5cm}} \text{St-O} - \overset{\text{ONa}}{\text{C}} = \text{O}$ <div style="text-align: center; margin-left: 150px;"> $\begin{array}{c} \\ \text{CH}_2 \end{array}$ </div>
Entrecruzamiento Con POCl ₃	$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{P} + \text{StOH} \\ / \quad \backslash \\ \text{Cl} \quad \text{Cl} \quad \text{Cl} \end{array} \xrightarrow{\hspace{1.5cm}} \begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{St-O} - \text{P} - \text{O} - \text{St} + \text{NaCl} \\ \\ \text{ONa} \end{array}$

**Cuadro 1.5 Reacciones químicas de la modificación del almidón (Singh y col., 2007)
(continuación).**

**Tipo de
modificación**

Con STMP



Con EPI



St= Almidón, POCl₃ = oxiclоро de fosforo, STMP= Trimetafosfato de sodio, EPI= Epiclorohidrina

Al revisar la información bibliográfica relativa al almidón, se seleccionó el almidón de maíz céreo entrecruzado pregelatinizado, debido a que está constituido principalmente de amilopectina, es resistente al daño mecánico, no es necesario aplicar tratamiento térmico para desarrollar viscosidad y no presenta retrogradación.

Mezclas almidón- polisacárido

Las interacciones almidón-hidrocoloide son en gran medida responsables de la textura y de la consistencia de muchos sistemas alimenticios. Por ello es de sumo interés su estudio desde el punto de vista reológico. Entre los hidrocoloides

cuyas mezclas con almidón han sido objeto de estudio, se encuentran las galactomananas, las carrageninas y la xantana, entre otros, los cuales tienen una gran aplicación en la industria de alimentos.

Se sabe que el almidón con bajas concentraciones de otras macromoléculas, pueden causar un importante incremento en la viscosidad del sistema durante su gelatinización y subsecuente enfriamiento. Este incremento se ha atribuido a un aumento de la concentración del hidrocoloide presente en la fase continua cuando el almidón se gelatiniza, tal es el caso de las mezclas con goma guar o algarrobo (Alloncle y col., 1989), así como de las mezclas de almidón de maíz con galactomananas o xantana (Alloncle y col., 1991).

Los estudios realizados con almidón de maíz nativo sugieren que la presencia de amilosa en la fase continua hace al sistema más complejo y difícil de analizar. Por ello se ha promovido el estudio de las propiedades reológicas de sistemas integrados por dos o más fases bien definidas, en los cuales los gránulos de almidón hinchados compuestos de amilopectina, se encuentran dispersos en una fase continua libre de amilosa, en la cual se encuentra sólo él o los hidrocoloides agregados. Al evitar la presencia de amilosa empleando almidones cerosos, es posible analizar el efecto de la fase dispersa sobre las propiedades reológicas de las mezclas, a partir de lo cual se ha observado que la fracción volumen que ocupan los gránulos hinchados juega un papel importante sobre las propiedades reológicas de los sistemas, de tal forma que entre mayor es la fracción volumen, las propiedades de los sistemas son dominadas por el almidón (Abdulmola y col., 1996, y Tecante y Doublier, 1999).

II. METODOLOGÍA DE LA INVESTIGACIÓN

2.1 Objetivos

2.1.1 Objetivo general

Evaluar las propiedades de flujo, mediante un reómetro con geometría de paleta, de una suspensión con partículas milimétricas de tres formas distintas (esféricas, cilíndricas y cúbicas) en una concentración de 20% p/p suspendidas en una fase continua con propiedades viscoelásticas, para establecer la relación que existe entre la forma de las partículas con el comportamiento reológico de la suspensión.

2.1.2 Objetivos particulares

- 1.- Desarrollar un sistema modelo con propiedades viscoelásticas que represente una suspensión alimenticia multifásica utilizando las propiedades funcionales de la gelana y el almidón ceroso entrecruzado como fase continua para estabilizar partículas milimétricas.
- 2.- Determinar las propiedades viscoelásticas y de flujo de la fase continua utilizando la geometría de cilindros concéntricos, para relacionar sus propiedades con las respectivas de las suspensiones.
- 3.- Evaluar el efecto de la forma de la partícula (esférica, cilíndrica y cúbica) en las propiedades de flujo del sistema modelo seleccionado, utilizando un reómetro con la geometría de paleta en suspensiones al 20% p/p, para determinar su influencia en el comportamiento reológico.

4.- Comparar las propiedades de flujo de las suspensiones con respecto a las de la fase continua, y determinar la viscosidad relativa, con la finalidad de predecir la viscosidad en sistemas similares.

2.2 Materiales y métodos

2.2.1 Materiales

Para la preparación de la fase continua se utilizaron los siguientes materiales: almidón de maíz céreo entrecruzado y pregelatinizado (National Starch de México, México) gelana (Kelcogel F, Kelco, San Diego, EUA), cloruro de calcio, grado analítico (J.T. Baker S.A. de C.V., México), azida de sodio (Hycel de México, S.A. de C.V., México) como conservador y agua desionizada.

2.2.2 Partículas

Para la preparación de las suspensiones de partículas milimétricas sólidas en el fluido multifásico, como fase continua, se seleccionaron los siguientes materiales:

- Partículas esféricas de polímero de acetato de celulosa (Engineering Laboratory, EUA).
- Partículas cilíndricas de resina base poliéster (Difacto, México).
- Partículas cúbicas de resina base poliéster (Difacto, México).

Las partículas cilíndricas y cúbicas se obtuvieron mediante un proceso “artesanal”, llevado a cabo por la compañía Difacto, Mex. A grandes rasgos el procedimiento fue el siguiente: se diseñaron, con precisión laser, 6 plantillas de silicón de 10 x 20 cm (3 plantillas para las partículas cilíndricas y 3 plantillas para las partículas cúbicas), conteniendo 500 moldes cada una, con la forma de cilindro o cubo y las dimensiones solicitadas. En ellas se vació la resina sintética, dejando reposar para su secado 24 h bajo condiciones de temperatura ambiente, una vez secas, se desmoldaron una por una con ayuda de instrumentos con punta especiales para este fin. Posteriormente las partículas fueron separadas de las impurezas por medio de un lecho fluidizado y finalmente fueron estandarizadas pasándolas a través de los tamices 14 (1.19 mm) y 18 (0.841mm) de la serie Tyler, las retenidas en este intervalo fueron las que se utilizaron para preparar las suspensiones.

Propiedades físicas de las partículas

Densidad

La densidad de la partícula de acetato se determinó por el método de desplazamiento de líquido en picnómetro, descrito por Koichi y col. (1991), utilizando agua destilada a una temperatura ambiente de $25 \pm 1^\circ\text{C}$. Para lo cual, primero se evalúa la densidad del líquido a partir de los siguientes datos:

m'_0 = masa del picnómetro vacío

m_w = masa del picnómetro conteniendo agua

ρ_w = masa del agua

m'_1 = masa del picnómetro conteniendo líquido.

La densidad del líquido se evalúa con la siguiente ecuación:

$$\rho_l = \frac{m'_1 m'_0}{m_w - m'_0} \rho_w \quad 53$$

Posteriormente, en el picnómetro limpio y a peso constante, se coloca una muestra de partículas y se toma el peso, a continuación se llena el picnómetro con líquido, con la muestra de partículas aún dentro de él y se pesa nuevamente. Todo el proceso debe realizarse a temperatura constante para evitar errores debidos a ligeras variaciones del volumen por efecto de la temperatura y también debe evitarse la presencia de burbujas.

m_s = masa del picnómetro incluyendo la muestra

m_{s1} = masa del picnómetro conteniendo líquido

La densidad de la partícula ρ_p , puede determinarse con la siguiente ecuación:

$$\rho_p = \frac{m_s - m'_0}{(m'_1 - m'_0) - (m_{s1} - m_s)} \rho_l \quad 54$$

Dimensiones

El diámetro y altura de las partículas cilíndricas, así como las dimensiones (aristas) del cubo, se midieron con un calibrador Vernier digital marca Mitutoyo (Japón) con una precisión de ± 0.02 mm, siguiendo el método propuesto por Pordesimo y col., (1994), según el cual se toma una muestra aleatoria de 50 partículas y se miden la longitud y radio, según corresponda, realizando posteriormente un análisis estadístico para obtener el promedio y desviación estándar de la muestra.

Las características de las partículas utilizadas durante la experimentación se resumen en el Cuadro 2.1.

Cuadro 2.1 Características físicas de las partículas milimétricas.

Geometría	Densidad [kg/m ³]			Dimensiones [mm]		
	\bar{x}	Desviación Estándar	C.V. [%]	\bar{x} (mm)	Desviación Estándar	C.V. [%]
Esférica ¹	1280	--	--	Diámetro: 1	0.002	--
Cilíndrica	1173	1.1	0.094	Diámetro: 1.04 Altura: 0.99	0.06 0.07	6.6 7.7
Cúbica	1188	1.1	0.093	Altura: 0.96 Ancho: 0.84 Profundidad: 0.92	0.07 0.09 0.17	7.8 10.7 18.7

¹ Valores especificados por el proveedor

Se pueden observar valores cercanos de densidad entre las partículas cilíndricas y cúbicas, ya que fueron fabricadas con el mismo material (resina base poliéster). Las partículas esféricas fueron más densas (polímero de acetato de celulosa).

En cuanto al tamaño de las partículas, las partículas esféricas fueron fabricadas con mayor precisión, de 1 ± 0.002 mm de diámetro. Las partículas cilíndricas, sus dimensiones fueron de 1.04 ± 0.06 mm de diámetro y 0.99 ± 0.07 mm de altura, mientras que partículas cúbicas, se aproximaron más a un prisma rectangular de $0.96 \pm 0.07 \times 0.84 \pm 0.09 \times 0.92 \pm 0.17$ mm, por dificultades en el moldeo. Sin embargo, se les siguió denominando cubos, ya que al menos una de sus aristas fue cercana a 1 mm.

2.2.3 Diseño del sistema modelo (fase continua)

Ensayo preliminar

Se realizó un ensayo preliminar con los polisacáridos seleccionados en diferentes proporciones y con la adición de cloruro de calcio (ion divalente, Ca^{2+}) con la finalidad de propiciar la red tridimensional de la gelana. El ensayo consistió en diseñar y elaborar 9 formulaciones diferentes como propuesta de fase continua, para determinar la composición adecuada que fuese capaz de mantener las partículas milimétricas en suspensión, ya que por la diferencia de densidad tendían a sedimentar (Cuadro 2.2). Se seleccionó la formulación i, ya que al realizar la prueba de estabilidad, permitía suspender en su seno las partículas milimétricas al 20% p/p, y no se observó precipitación de las mismas por más de 8 horas, lo cual fue monitoreado visualmente.

Cuadro 2.2 Formulaciones preliminares para la fase continua.

Formulación	Almidón ceroso entrecruzado pregelatinizado [%]	Goma gelana [%]	CaCl₂ [mM]
a	8	0.03	5
b	6	0.03	5
c	4	0.03	5
d	4	0.05	10
e	4	0.07	10
f	4	0.1	10
		Cambio de lote	
g	4	0.15	10
h	4	0.15	15
i	4	0.15	18

Preparación de la fase continua

Una vez seleccionada las concentraciones de polisacáridos y de CaCl_2 adecuadas para la suspensión de partículas milimétricas, se ejecutó el siguiente procedimiento en el desarrollo de la experimentación.

Para la preparación de la fase continua se utilizó 4% de almidón ceroso entrecruzado pregelatinizado, 0.15% de gelana, 18 mM de cloruro de calcio, 0.03% de azida de sodio como conservador y agua desionizada.

Todas las concentraciones se expresan como porcentaje en peso, para el cálculo se consideró el agua que contenían los polvos. Los polisacáridos se prepararon por separado y al doble de la concentración, finalmente se incorporaron en partes iguales para obtener la concentración deseada.

En primer lugar se dispersó aproximadamente la mitad de almidón con agitador magnético por alrededor de 1.5 horas y posteriormente con agitador de propela (RW28 Ika, diámetro de 10 cm, velocidad de 1200 rpm), se agregó la otra mitad de la muestra de almidón para su dispersión, la cual concluyó en un lapso de 2 horas más, ambos procedimientos se realizaron a temperatura ambiente (25 °C).

La gelana se dispersó con agitación magnética, aproximadamente 1 hora (25 °C), una vez dispersa se inició su calentamiento hasta 90 °C con agitación constante y se mantuvo esta temperatura por 10 minutos, posteriormente se le agregó el CaCl_2 , previamente hidratado, sin dejar de agitar por otros 20 minutos.

Una vez hidratados por separado los polisacárido que constituyeron la fase continua, se incorporaron y se adicionó azida de sodio como conservador, mezclando manualmente, posteriormente se refrigeró por 1 hora, al terminar este lapso, se sometió a una homogeneización (homogeneizador Silverson modelo

L4R, Inglaterra) durante 5 minutos a velocidad de 3000 rpm, con la finalidad de destruir el gel sólido formado y obtener un sistema fluido.

Por último se volvió a refrigerar, 4 °C, por 12 horas, previo a la evaluación reológica.

Considerando que para la caracterización de la fase continua y suspensiones en el reómetro RT20 (Haake) con la geometría de paleta, son necesarios alrededor de 700 ml de muestra, y para el reómetro LS100 (Physica) con geometría de doble espacio anular, se utiliza una muestra de 8 ml, el lote preparado de fase continua fue de 4.5 litros por evento, es decir, por sesión experimental, la cual comprende la preparación y caracterización del sistema, para disponer de material suficiente para tres réplicas en cada evento.

Densidad relativa de la fase continua

La densidad relativa de la fase continua se midió en un densímetro digital modelo DMA 38 (Paar, Austria), a temperatura ambiente.

La densidad relativa, densidad del fluido con respecto a la del agua pura a la misma temperatura de prueba, es un valor requerido para calcular la densidad absoluta, necesaria para cuantificar la fracción volumétrica. Además permite calcular la diferencia de densidades entre la fase continua y la fase dispersa. Los valores de densidad relativa se resumen en el Cuadro 2.3.

Cuadro 2.3 Densidad de la fase continua y fracción volumétrica de las suspensiones de estudio.

Sistema con partículas:	Densidad relativa de la fase continua			Densidad absoluta de la fase continua a 25 °C	Fracción volumétrica ϕ
	\bar{x}	Desviación estándar	C.V. [%]		
Esférica	1.0176	4.1×10^{-4}	0.044	1.0146	0.165
Cilíndrica	1.0181	5×10^{-5}	0.005	1.0150	0.176
Cúbica	1.0176	5.4×10^{-4}	0.043	1.0146	0.178

Se puede observar que la densidad relativa de la fase continua fue de 1.018, lo que corresponde a una densidad absoluta de 1015 kg/m^3 a 25 °C , proporcionando una diferencia de densidades entre las partículas más densas y la fase continua de 26%. La fracción volumétrica correspondiente al 20% p/p es de 0.17 para las esferas y 0.18 para los cilindros y cubos.

Preparación de suspensiones

Para la elaboración de las suspensiones, se adicionaron, según fue el caso, partículas esféricas o partículas cilíndricas o partículas cúbicas, al 20% p/p, éstas se incorporaron manualmente, poco a poco a la fase continua, con la ayuda de una espátula, con el siguiente protocolo de mezclado: 7 vueltas hacia la derecha y 7 vueltas a la izquierda, posteriormente 7 movimientos ascendentes hacia la derecha, desde la base del contenedor hacia su superficie, colocando la espátula cercana a la pared del recipiente, y 7 movimientos ascendentes con la misma técnica, pero esta vez hacia la izquierda.

2.2.4 Propiedades reológicas

Fase continua

Las propiedades viscoelásticas y de flujo de la fase continua, se determinaron a 25 ± 0.1 °C, utilizando un reómetro Physica de esfuerzos de cizalla pequeños (LS 100, Austria) con geometría convencional de doble espacio anular (DG, doble área de contacto), relación de radios de 1.041.

Se aplicó un programa para la determinación de la zona de viscoelasticidad lineal bajo cizalla oscilatoria de pequeña amplitud, que consistió en un barrido de esfuerzo de cizalla (0.03 a 0.3 Pa), manteniendo la frecuencia constante (6.28 s^{-1}), una vez determinada la zona de viscoelasticidad lineal se aplicó un barrido de frecuencia (0.6 a 6 rad s^{-1}) manteniendo, en todas las muestras, el esfuerzo de cizalla constante (0.12 Pa). Con la finalidad de determinar las propiedades de flujo, sobre la misma muestra, éstas se sometieron a un barrido de ascenso-descenso de velocidad de cizalla de 1 a 100 s^{-1} , en una distribución logarítmica, estableciendo 20 lecturas para ascenso y lo mismo para el descenso, con un tiempo de 7 s en cada valor de velocidad de cizalla ($\dot{\gamma}$), en el cual se midió el esfuerzo de cizalla resultante (σ).

Suspensiones

Las propiedades de flujo de la fase continua y de la suspensión, se determinaron a 25 ± 0.5 °C, en un reómetro Haake (Rotovisco RT20, Alemania) con una geometría no convencional de paleta con 4 aspas (FL40), 40 mm de diámetro y 55 mm de alto. Las aspas fueron de 0.9 mm de espesor y el eje tuvo un radio de 12 mm. Se utilizó un contenedor cilíndrico con deflectores (diámetro interno de 100 mm, con 8 deflectores cúbicos alargados, 10 x10 x100 mm colocados

simétricamente, con un diámetro efectivo de 80 mm). Para eliminar los efectos de borde, la parte superior de la paleta se colocó en la superficie del fluido, dejando 35 mm entre el final de la paleta y la base del recipiente, Figura 2.1.

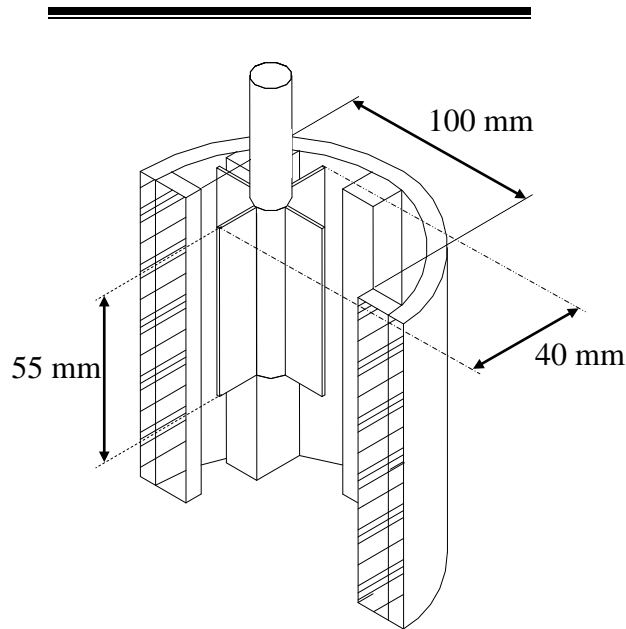


Figura 2.1 Geometría de paleta
(Martínez-Padilla y Rivera-Vargas, 2006).

Con la finalidad de realizar comparaciones de las propiedades de flujo de la muestra cizallada bajo las mismas condiciones, en el reómetro Haake se aplicó un programa similar al programado en cilindros concéntricos.

Considerando que en el reómetro de cilindros concéntricos se aplicó un programa bajo cizalla oscilatoria para caracterizar las propiedades viscoelásticas de la fase continua, en el reómetro de paleta en medio infinito se programó la cizalla oscilatoria mínima que el equipo permite, la cual consistió en un barrido de esfuerzo de cizalla de 1.5 a 3 Pa, manteniendo la frecuencia constante (2.15 rad s^{-1}), posteriormente se aplicó un barrido de frecuencia (0.063 a 29.15 rad s^{-1})

manteniendo el esfuerzo de cizalla constante (1.6 Pa). Seguido de esto, se determinaron las propiedades de flujo en la misma muestra, sometiénolas a un barrido de ascenso-descenso de velocidad de cizalla de 1 a 50 s⁻¹, en el cual se midió el esfuerzo de cizalla resultante (σ), tomando 30 puntos por segmento, con un tiempo de 2 s en cada valor de velocidad de cizalla ($\dot{\gamma}$). Es importante mencionar que en la geometría de paleta no se obtuvieron condiciones en el régimen de viscoelasticidad lineal, ya que la zona lineal se encontraba en esfuerzos inferiores a 0.12 Pa, por lo que estos resultados no se reportaron.

En el cálculo del esfuerzo de cizalla y la velocidad de cizalla se emplearon las ecuaciones correspondientes al aplicar la analogía Couette (Ec. 42 y 52, respectivamente), considerando el sistema como un cilindro en medio infinito y un índice al comportamiento al flujo de 0.3, de igual manera que en la investigación llevada a cabo por Martínez-Padilla y Rivera-Vargas (2006), con salsas mexicanas conteniendo partículas milimétricas. El considerar el índice de comportamiento al flujo de 0.3 se justifica por el grado de complejidad similar de las salsas mexicanas con la fase continua de este trabajo. Esta alta dependencia de la velocidad de cizalla fue confirmada experimentalmente, como puede constatarse en el capítulo de resultados.

Seleccionada la fase continua, se prepararon lotes independientes, uno por sesión experimental o evento, y cada uno se sometió a la metodología de experimentación correspondiente, realizándose 3 réplicas, bajo las mismas condiciones de prueba. En todos los casos, los datos se ajustaron a una función potencial (σ vs $\dot{\gamma}$, G' vs ω , G'' vs ω).

Como parte del análisis de resultados, se aplicó ANOVA y prueba de Tukey.

III RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Propiedades viscoelásticas de la fase continua

Para caracterizar las propiedades viscoelásticas de la fase continua, compuesta principalmente por goma gelana, almidón modificado y CaCl_2 , se realizaron barridos de esfuerzo de cizalla con la geometría convencional de cilindros concéntricos, con la finalidad de delimitar la zona de viscoelasticidad lineal, como se mencionó en la metodología.

En la Figura 3.1 se muestran los valores representativos del módulo de almacenamiento (G') y módulo de pérdida (G'') en función del esfuerzo de cizalla aplicado, ambos módulos presentan nula dependencia y los valores de G' son superiores a los del módulo de pérdida o módulo viscoso (G'') en todo el intervalo.

Una vez delimitada la zona de viscoelasticidad lineal, se procedió a obtener el barrido de frecuencia, con el objeto de determinar el espectro mecánico de la fase continua.

La Figura 3.2, muestra que los valores del módulo de almacenamiento (G') son superiores a los del módulo de pérdida (G'') en todo el intervalo de frecuencia estudiado, lo cual indica que el comportamiento predominante es el elástico más que el viscoso, característico de un material viscoelástico que gelifica (Steffe, 1996).

Se puede observar una ligera dependencia con la frecuencia de los módulos, con tendencia al aumento. En el gráfico están superpuestas 3 réplicas de un mismo lote, cuyas curvas no se superponen completamente, por esta razón, se aplicó un Análisis estadístico de varianza (Anova).

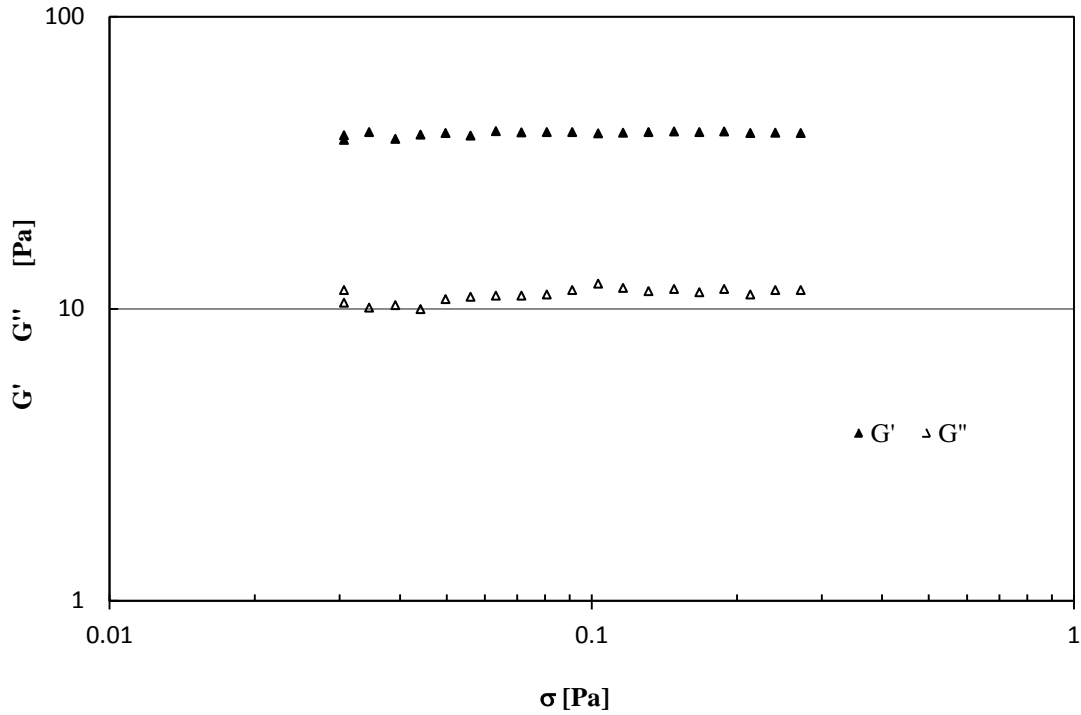


Figura 3.1 Módulos de almacenamiento (G') y pérdida (G'') en función del esfuerzo de cizalla, de la fase continua, geometría de cilindros concéntricos (G' símbolos llenos, G'' símbolos vacíos; 1, 2, 3 réplicas a 25 °C).

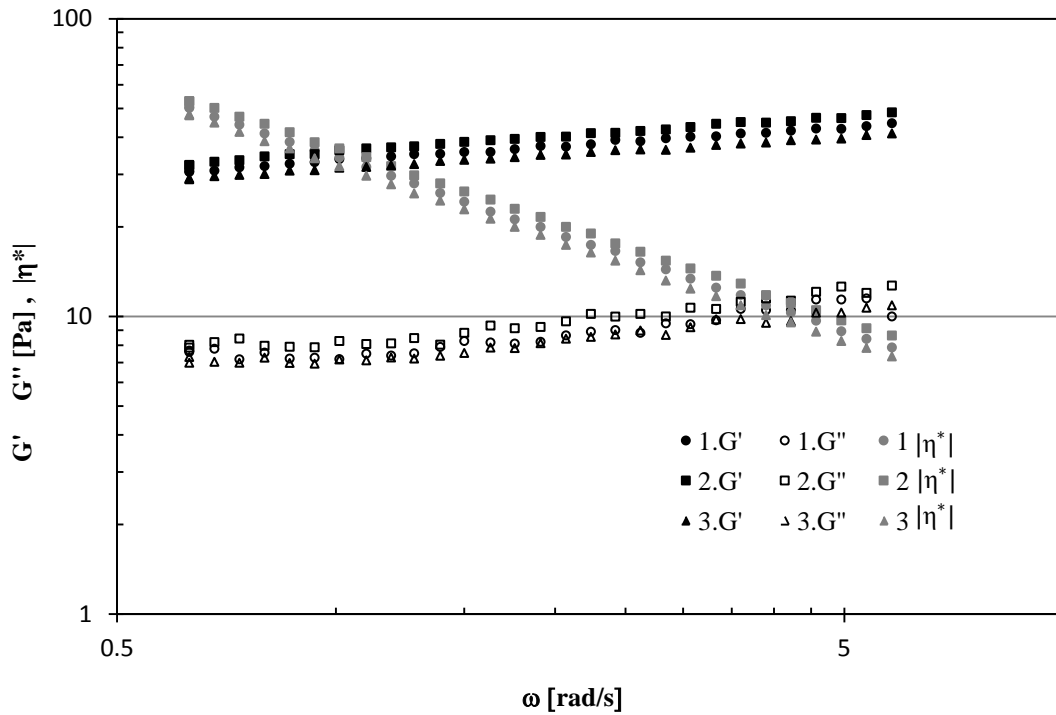


Figura 3.2 Espectro mecánico de la fase continua, geometría de cilindros concéntricos (G' símbolos llenos, G'' símbolos vacíos, $|\eta^*|$ símbolos grises; 1, 2, 3 réplicas a 25 °C).

El Anova realizado a cada uno de los módulos obtenidos en el espectro mecánico, 3 réplicas de la caracterización de la fase continua indica que si hay diferencias significativas $p < 0.05$ (Anexo 1a). Al realizar la prueba de Tukey en el módulo elástico, las réplicas 1 y 3 son semejantes, mientras que para el módulo viscoso, tanto las réplicas 1 y 2, así como la 1 y 3, son estadísticamente semejantes. Considerando que la tendencia por módulos no es consistente, se calculó el Anova en la $\tan \delta$ (relación del módulo viscoso entre el módulo elástico), que es un valor que define el comportamiento reológico y que involucra las propiedades viscosas y elásticas al mismo tiempo. La prueba de Tukey demostró que no hay diferencias estadísticamente significativas en los valores medios de la tangente delta de las tres réplicas, como puede verificarse en el Anexo 1a.

El comportamiento observado en el sistema modelo desarrollado, es una consecuencia de las dos macromoléculas que lo conforman, goma gelana y almidón ceroso entrecruzado pregelatinizado, en donde se desarrollan propiedades específicas que permiten posea elasticidad, debido a la matriz gelificante de gelana, y un medio viscoso, aportado por el almidón modificado.

En la gelana, la gelificación ocurre por la agregación de sus dobles hélices, cuya asociación se favorece por la presencia de iones monovalentes y divalentes. A bajas concentraciones de cationes monovalentes, la gelana en agua se comporta como una disolución polimérica normal; conforme la concentración de cationes aumenta se forman “geles débiles”, hasta que la concentración catiónica llegue a ser suficiente para formar geles verdaderos (Morris y col., 2012). En el caso de la presencia de cationes divalentes, como el CaCl_2 adicionado en el sistema modelo, la agregación y consecuente gelificación ocurre por la unión del Ca^{2+} directamente en los grupos carboxilos, acelerando la formación de las dobles

hélices y de la estructura tridimensional de la gelana, proporcionando comportamiento viscoelástico característico de geles verdaderos, en donde el módulo elástico siempre predomina sobre el módulo viscoso, ambos independientes de la frecuencia (Sanderson, 1990).

Se han obtenido geles fluidos de gelana empleando bajas concentraciones de hidrocoloide (0.05%) y relativamente bajas concentraciones de sales (100 mM de NaCl, 5 mM CaCl₂) (Sworn y col., 1995; Morris y col., 2012), donde a pesar de obtener módulos de magnitudes pequeñas (10-100 Pa), se observó la característica de geles, donde G' predomina en al menos una década sobre G'' y no hay dependencia con la frecuencia. Se denominaron geles fluidos, ya que en condiciones de flujo, estos geles estructurados presentan un esfuerzo de cedencia, que al sobrepasarlo fluyen fácilmente como líquidos poco viscosos.

Al adicionar otra macromolécula al sistema modelo, el almidón ceroso entrecruzado pregelatinizado, formado principalmente por amilopectina, modificada para resistir el proceso mecánico y desarrollar sus propiedades espesantes sin tratamiento térmico, aportó propiedades viscosas, de manera que cuando se sobrepasa el esfuerzo de cedencia, se comporta como fluido viscoso en régimen laminar. Las dispersiones acuosas de este almidón presentan un módulo viscoso mayor a su módulo elástico en concentraciones de 3 a 4%, mostrando comportamiento cercano a un fluido polimérico (Nayouf y col., 2003). En flujo, predominan las propiedades desarrolladas por el almidón y en reposo las de la gelana, del tipo gel fluido como el que presentaron las mezclas de gelana-xantana-CaCl₂ (Martínez-Padilla y col., 2004).

En la Figura 3.2 se incluye también el valor de la viscosidad compleja, con la finalidad de visualizar el carácter viscoso del modelo, se observa que ésta

disminuye al aumentar la velocidad angular, de igual manera que disminuye la viscosidad al aumentar la velocidad de cizalla en las pruebas de flujo estacionario, las cuales se analizarán posteriormente.

Una vez determinadas las propiedades viscoelásticas del primer lote de fase continua preparado (4.5 litros), se procedió a realizar los lotes restantes, para cada tipo de suspensión. Los resultados obtenidos para las fases continuas de los diferentes lotes preparados se comparan a continuación. Es importante mencionar que debido a las variaciones observadas entre réplicas dentro un mismo lote, se procedió a evaluar en la misma sesión, la suspensión y su fase continua.

Con el propósito de que el análisis de resultados sea claro, se definen tres tipos de fase continua, como la respectiva de la fase dispersa de las suspensiones que se van a formar. En su caso se denominan, la fase continua para las suspensiones de esferas, cilindros o cubos, ya que como se mencionó previamente, las propiedades del sistema gel fluido son afectadas por el manejo del mismo, y presentaron variaciones dentro de réplicas del mismo lote.

En las Figuras 3.3a, 3.3b y 3.3c, se muestran los espectros mecánicos de las fases continuas para las suspensiones de esferas correspondientes a los 3 lotes estudiados, en las Figuras 3.4a, 3.4b y 3.4c, los respectivos de la fase continua para las suspensiones de cilindros y los correspondientes a la fase continua para las suspensiones de cubos, en las Figuras 3.5a, 3.5b y 3.5c. Se confirma que todos ellos exhiben un comportamiento elástico predominante al viscoso.

En la Figura 3.6, se presentan los valores de la tangente delta ($\tan \delta = G''/G'$), con respecto a la frecuencia de las fases continuas para las suspensiones de esferas, cilindros y cubos.

De igual manera, se aplicó un Anova y la prueba de Tukey a la $\tan \delta$ (9 muestras), también se obtuvieron diferencias significativas entre muestras ($p < 0.05$), y se encontraron muestras semejantes de la fase continua para las suspensiones de esferas, en los lotes 1 y 2 (muestras: 1.1, 1.2, 2.1, 2.2 y 2.3, Figura 3.6a), además de que la muestra 1.2 es similar a la 3.2, y la 2.1 a la 1.3 (Anexo 1b).

En el caso de la fase continua para suspensiones de cilindros, se observaron muestras semejantes que incluyen a los tres lotes (muestras: 1.1, 2.1, 2.2, 2.3 y 3.2 Figura 3.6b) (Anexo 1b).

Sin embargo, los lotes de la fase continua para las suspensiones de cubos, fueron estadísticamente diferentes (Anexo 1b), y al observar el gráfico, se puede constatar mayores fluctuaciones que las mostradas en los sistemas anteriores.

Es importante mencionar que el intervalo de valores medios de $\tan \delta$ de la fase continua para las suspensiones con esferas fue de 0.227 a 0.256, y en las muestras semejantes osciló entre 0.235 y 0.244. En el caso de las fases continuas para la suspensión de cilindros, el intervalo de valores medios de $\tan \delta$ fue el mayor de 0.238 a 0.309, mostrando los valores semejantes un intervalo entre 0.252 y 0.261. Finalmente los valores medios de $\tan \delta$ de las fases continuas para las suspensiones con cubos, oscilaron entre 0.203 y 0.256.

Tomando en cuenta que el valor de $\tan \delta$ es igual a 1 para un material viscoelástico, y mucho mayor que la unidad para un material fluido, estos valores de $\tan \delta$ entre 0.2 y 0.3, confirman el predominio del comportamiento elástico (o sólido).

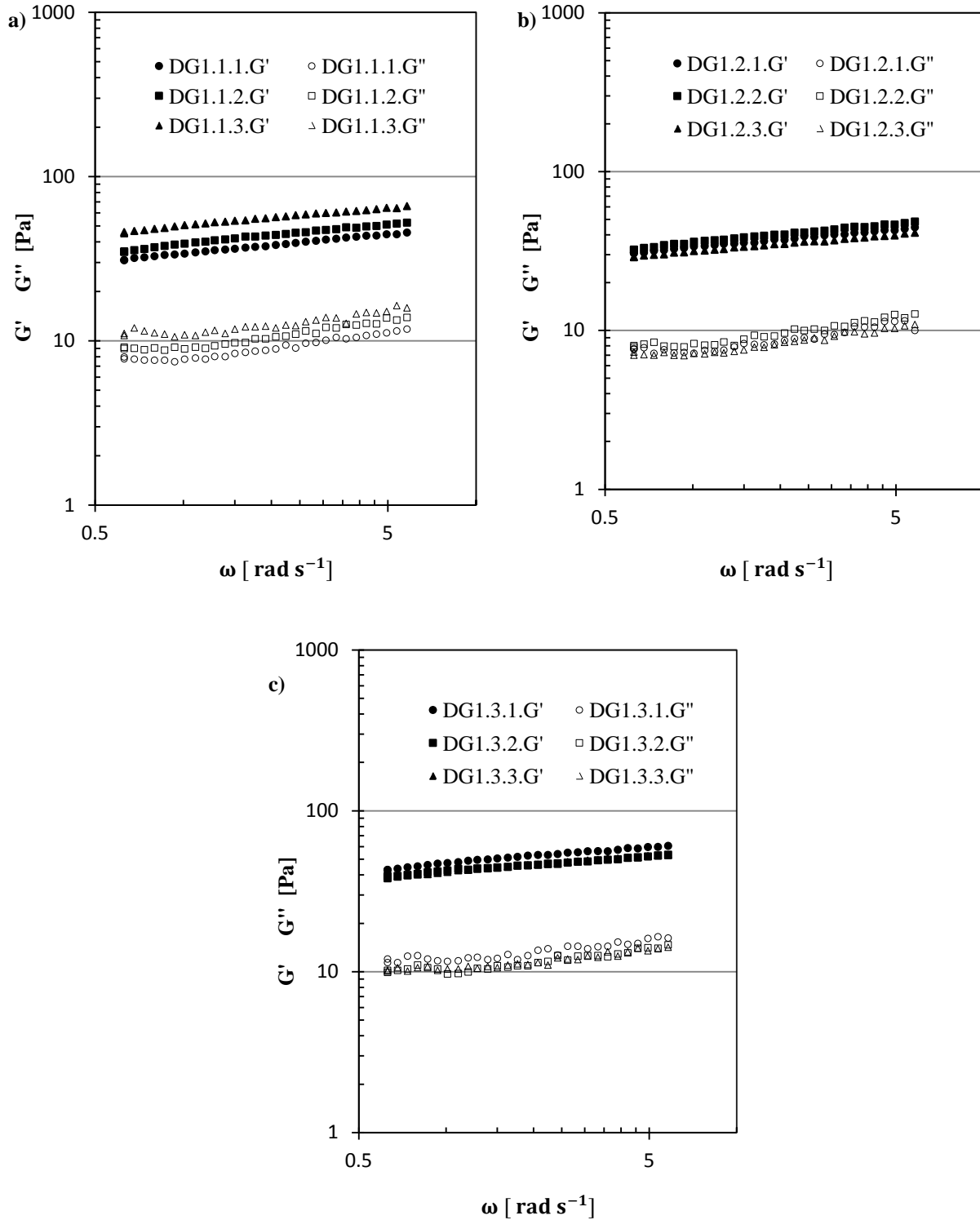


Figura 3.3 Espectros mecánicos, de la fase continua para las suspensiones con partículas esféricas, geometría de cilindros concéntricos (G' símbolos llenos, G'' símbolos vacíos, 1, 2, 3 réplicas a 25 °C). a, b y c corresponden a los tres eventos realizados.

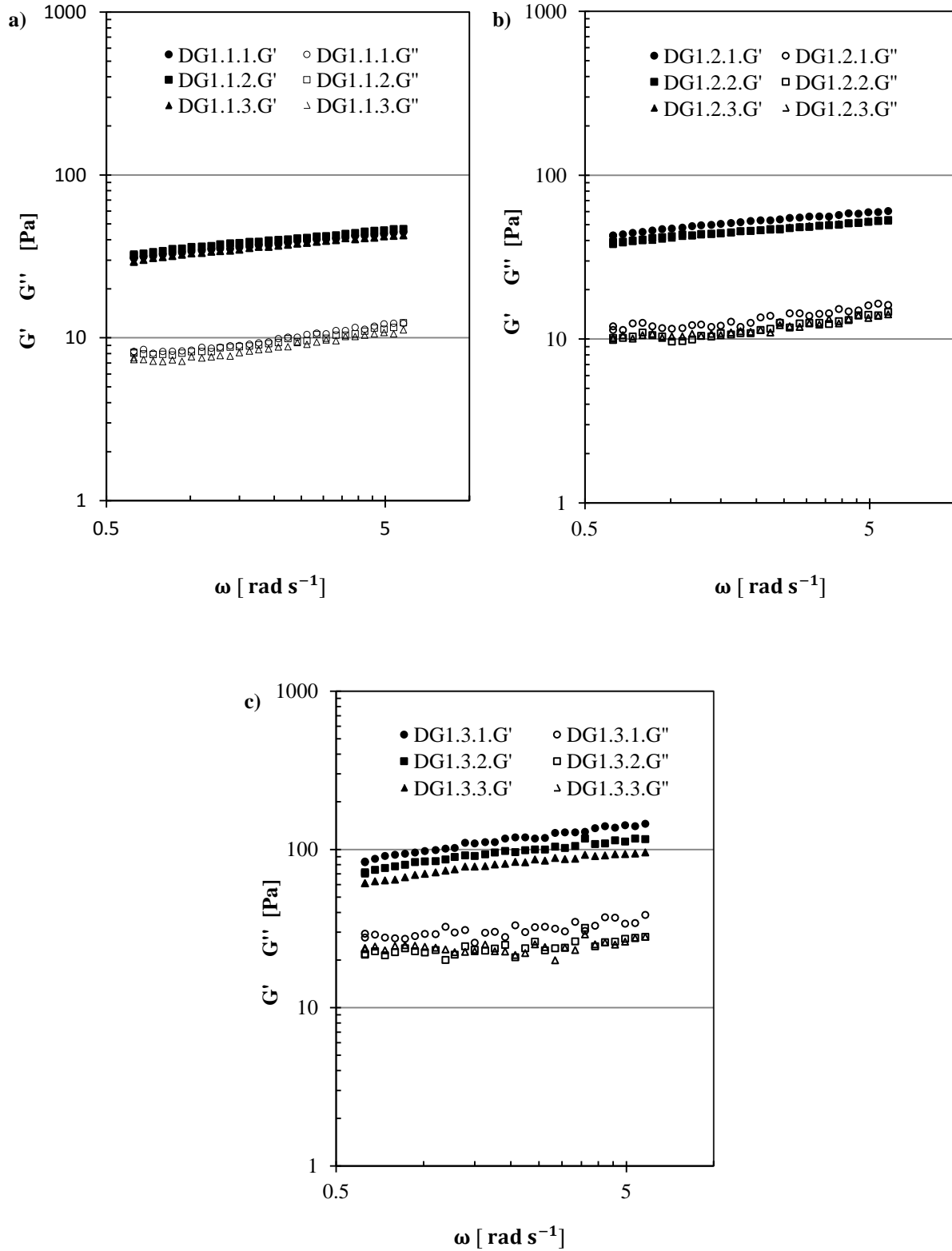


Figura 3.4 Espectros mecánicos, de la fase continua para las suspensiones con partículas cilíndricas, geometría de cilindros concéntricos (G' símbolos llenos, G'' símbolos vacíos, 1, 2, 3 réplicas, a 25 °C). a, b y c corresponden a los tres eventos realizados.

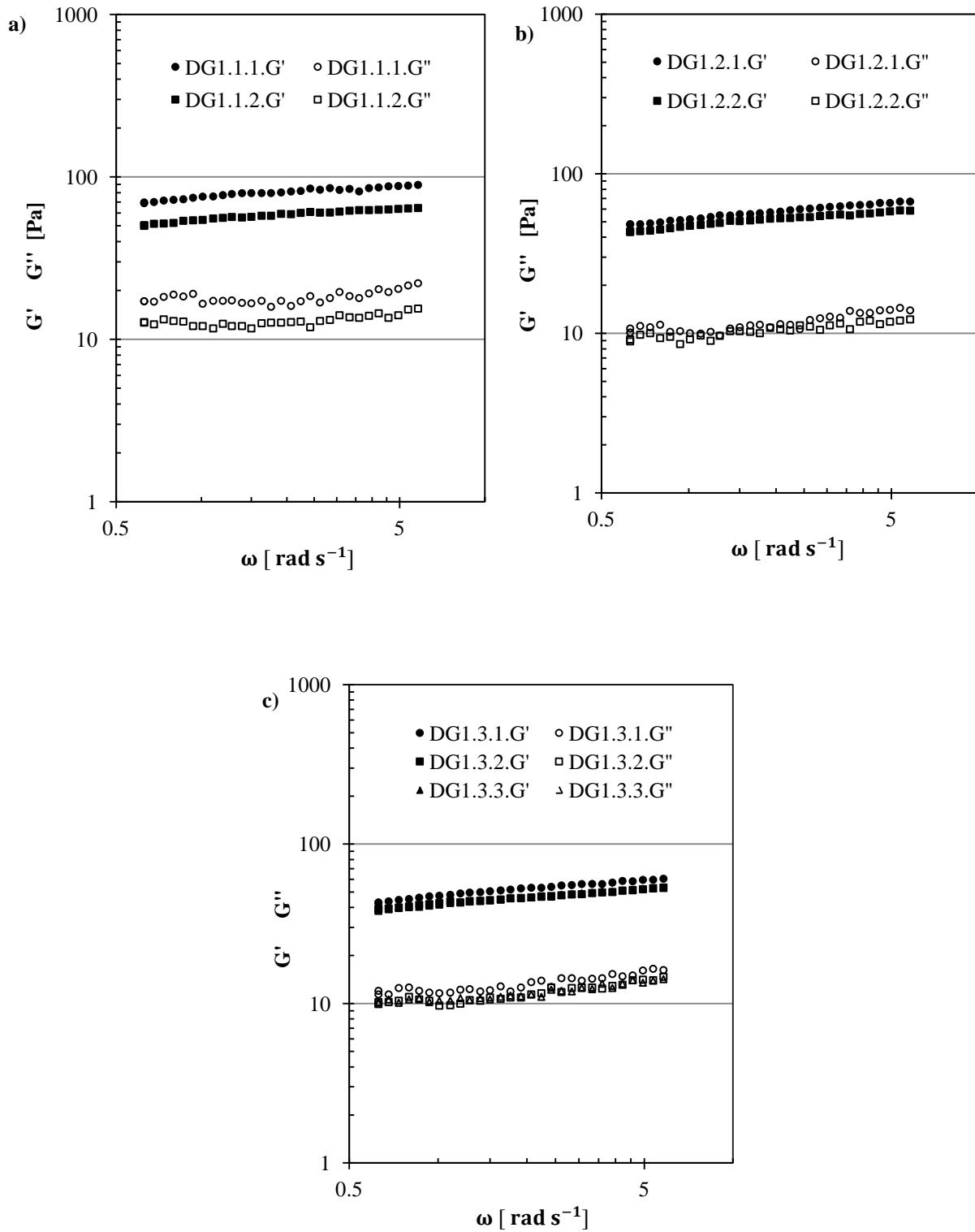


Figura 3.5 Espectros mecánicos, de la fase continua para las suspensiones con partículas cúbicas, geometría de cilindros concéntricos (G' símbolos llenos, G'' símbolos vacíos, 1, 2, 3 réplicas, a 25 °C). a, b y c corresponden a los tres eventos realizados.

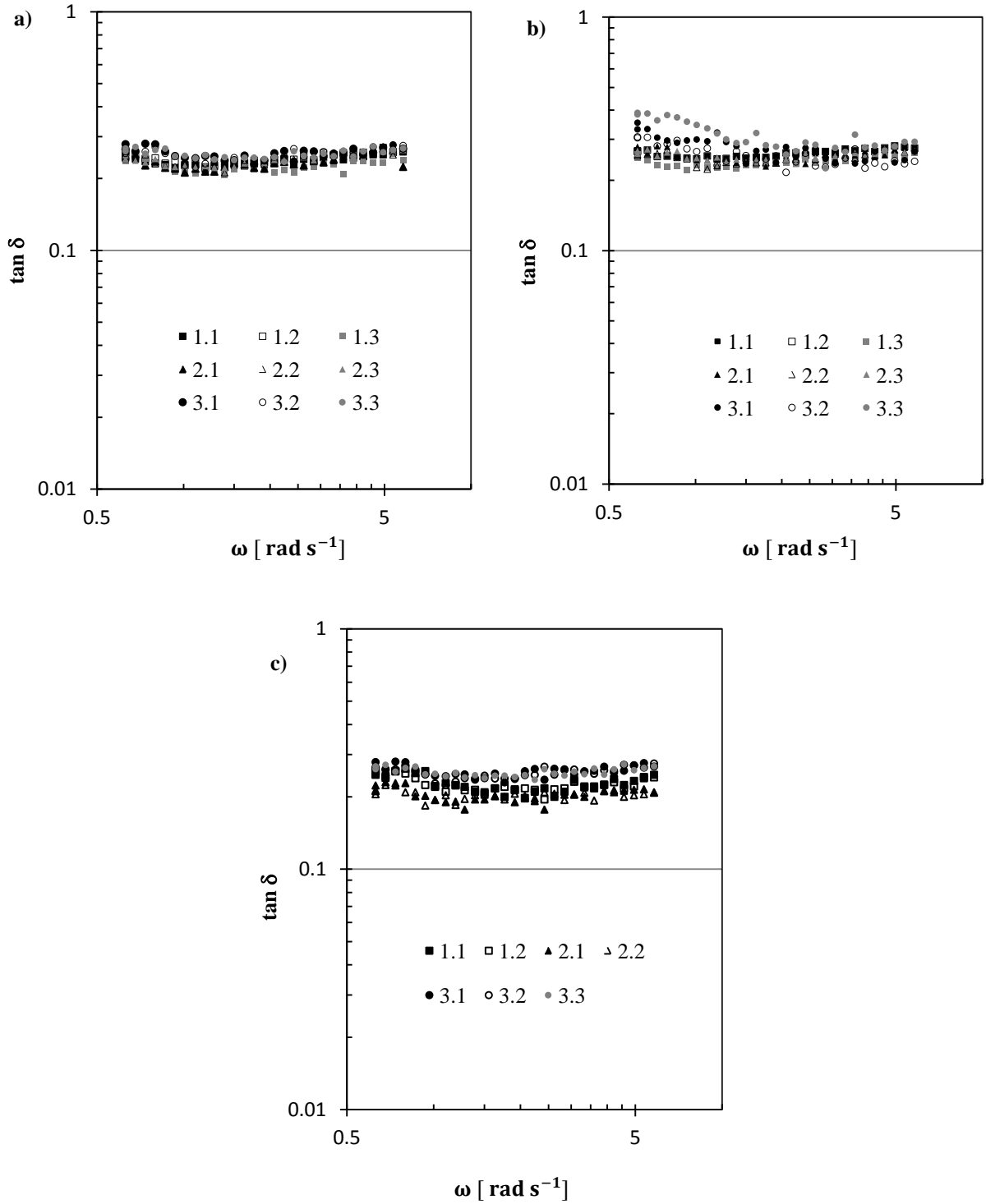


Figura 3.6 Valores de la $\tan \delta$, con respecto a la ω , de las fases continuas para las suspensiones con partículas a) esféricas, b) cilíndricas y c) cúbicas (1ras réplicas símbolos llenos, 2das réplicas símbolos vacíos, 3ras réplicas símbolos grises, a 25 °C).

Las variaciones obtenidas entre lotes de fase continua, se pueden atribuir además de la fragilidad con respecto al manejo mecánico de este gel fluido, a otros factores, uno de ellos puede ser la heterogeneidad de la muestra en polvo, principalmente en la goma gelana, ya que existen reportes de que el peso molecular promedio de una misma muestra comercial, varía debido al proceso de obtención y la presencia de agregados residuales intermoleculares (Morris y col., 2012); otra fuente de variación pueden ser diferencias en el proceso experimental usado en la preparación, sobre todo en los tiempos de hidratación. Por esta razón se explica que algunos valores de $\tan \delta$ fueran estadísticamente diferentes.

Con la finalidad de realizar un análisis global de los módulos, se procedió a aplicar una función potencia a la dependencia con la frecuencia de la siguiente manera (Steffe, 1996).

$$G' = a_{G'} w^{b_{G'}} \quad 55$$

$$G'' = a_{G''} w^{b_{G''}} \quad 56$$

Donde $b_{G'}$ representa la dependencia de G' con la velocidad angular, así como $b_{G''}$ la dependencia de G'' . $a_{G'}$ y $a_{G''}$, representan el valor del módulo respectivo a la velocidad angular de 1 rad/s.

En el Cuadro 3.1 se resumen los valores de $b_{G'}$ y $b_{G''}$, de la dependencia con la frecuencia de las tres fases continuas correspondientes a las suspensiones de estudio.

Se observa que los exponentes, $b_{G'}$ y $b_{G''}$, que definen la dependencia con la frecuencia de cada uno de los módulos, presentan valores cercanos a 0.2, encontrándose entre los valores típicos de un gel ($b_{G''}=0.014$ y $b_{G'}=0.037$) y una

solución concentrada ($b_{G''}=0.52$ y $b_{G'}=0.84$), de acuerdo a lo reportado en Steffe (1996). No se incluyen los valores de $a_{G'}$ y $a_{G''}$, ya que se pueden localizar en los espectros mecánicos correspondientes, y como ya se demostró estadísticamente presentaron oscilaciones importantes.

Cuadro 3.1 Valores de $b_{G'}$ y $b_{G''}$, correspondientes a la dependencia con ω , de las tres fases continuas analizadas para las suspensiones con esferas, cilindros y cubos (repeticiones 1, 2, 3 a 25 °C), geometría de cilindros concéntricos (DGI).

SISTEMA	$x > \omega < x$	$b_{G'}$	r^2	$b_{G''}$	r^2	
<i>Esferas</i>	1	0.628-5.81	0.18	0.993	0.21	0.938
	2	0.628-5.81	0.16	0.863	0.21	0.866
	3	0.628-5.81	0.13	0.993	0.16	0.858
<i>Cilindros</i>	1	0.628-5.81	0.16	0.992	0.19	0.949
	2	0.628-5.81	0.14	0.994	0.15	0.891
	3	0.628-5.81	0.21	0.967	0.11	0.553
<i>Cubos</i>	1	0.628-5.81	0.11	0.945	0.07	0.353
	2	0.628-5.81	0.14	0.978	0.13	0.827
	3	0.628-5.81	0.13	0.993	0.16	0.858

3.2 Propiedades de flujo de la fase continua

La fase continua caracterizada como un fluido viscoelástico en las pruebas bajo cizalla oscilatoria, mostró en condiciones de flujo (cizalla estacionaria), comportamiento fluidificante, que se ajustó a una función potencia. La Figura 3.7 presenta la curva de flujo de la fase continua para la suspensión de esferas, caracterizada con la geometría de cilindros concéntricos, de doble espacio anular, y se observa también que al incrementar la velocidad de cizalla, el

esfuerzo de cizalla se incrementa siguiendo la función potencia. En este caso, se constata menor variación entre las tres réplicas de un lote.

De igual manera, se aplicó un análisis estadístico (Anova y prueba de Tukey) a los valores del esfuerzo de cizalla obtenidos para cada lote con sus respectivas réplicas (9 curvas). A diferencia de los resultados obtenidos en la $\tan \delta$, en este caso, los tres lotes de la fase continua para la suspensión con esferas, no se determinaron diferencias significativas ($p=0.539$). Es importante mencionar, que la prueba bajo cizalla estacionaria, prosiguió inmediatamente sobre las mismas muestras a las que se les determinó el espectro mecánico, y que presentaron solamente entre dos de tres lotes, muestras similares estadísticamente (Anexo 1c). En la misma figura se encuentra la viscosidad, correspondiente a cada una de las curvas de flujo, y se observa que disminuyó conforme la velocidad de cizalla aumentó, este comportamiento es muy parecido en las tres réplicas llevadas a cabo, confirmándose que en condiciones de flujo se registran menores variaciones entre ellas.

A continuación, en la Figura 3.8, se presentan los gráficos de los tres lotes de fase continua para suspensiones con esferas, correspondientes a las curvas de flujo en escala logarítmica, caracterizados con la geometría de cilindros concéntricos (DG1) y la de paleta (FL40). Se puede constatar una aceptable concordancia, entre las curvas de flujo obtenidas, ya que presentan la misma dependencia con la velocidad de cizalla, y los esfuerzos de cizalla de las dos geometrías resultantes, alcanzan valores similares.

Esta comparación valida el uso de las ecuaciones propuestas de acuerdo a la analogía Couette en medio infinito, para el tratamiento de datos de las variables de torque y velocidad angular, obtenidas con la geometría de paleta.

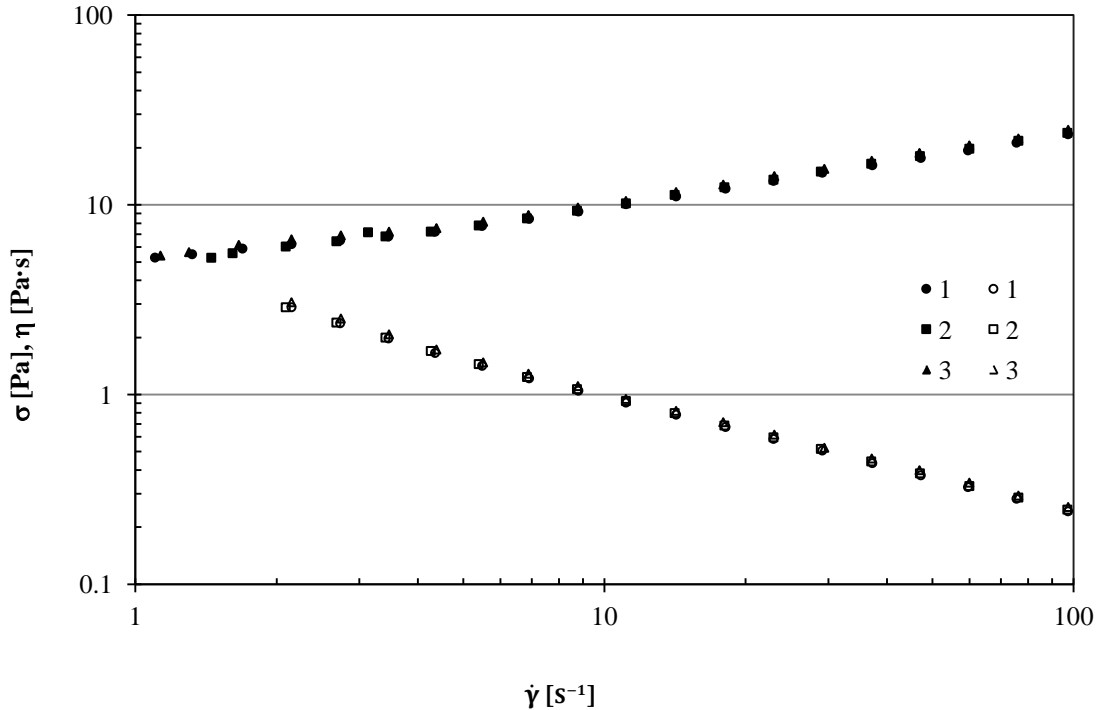


Figura 3.7 Curvas de flujo de ascenso y viscosidad en escala logarítmica, en función de la velocidad de cizalla, de la fase continua, geometría de cilindros concéntricos (σ símbolos llenos, η símbolos vacíos, 1, 2, 3 réplicas, a 25 °C).

Se aplicó también un análisis de varianza a las 3 réplicas con sus 3 repeticiones obtenidas de la fase continua en los cilindros concéntricos y se compararon contra las 3 réplicas con sus 2 repeticiones obtenidas con la paleta, empleando únicamente los valores de esfuerzo de cizalla en el mismo intervalo de velocidad de cizalla. No se encontraron diferencias estadísticas significativas en las réplicas b y c, como se puede observar en el Anexo 1d.

En cuanto a los resultados obtenidos en las fases continuas para las suspensiones con cilindros (Figura 3.9) y cubos (Figura 3.10), se obtuvieron resultados más homogéneos, ya que estadísticamente no se detectaron diferencias significativas entre los valores obtenidos para las dos geometrías, entre todas sus réplicas y repeticiones (Anexo 1d).

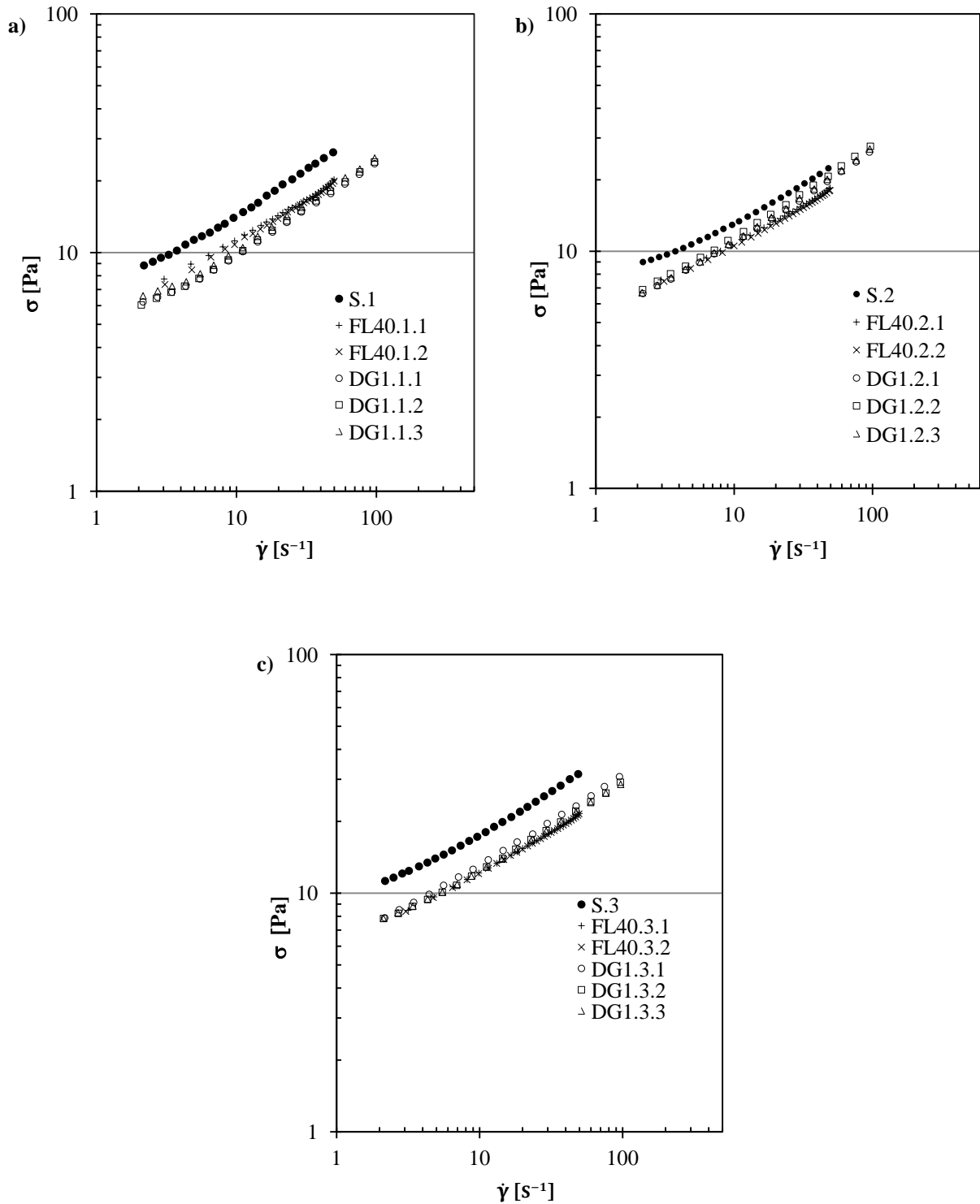


Figura 3.8 Reogramas de la fase continua (geometrías DG1, FL40) y suspensión (S), correspondientes a la experimentación con partículas esféricas. a, b y c corresponden a los tres eventos realizados, a 25 °C.

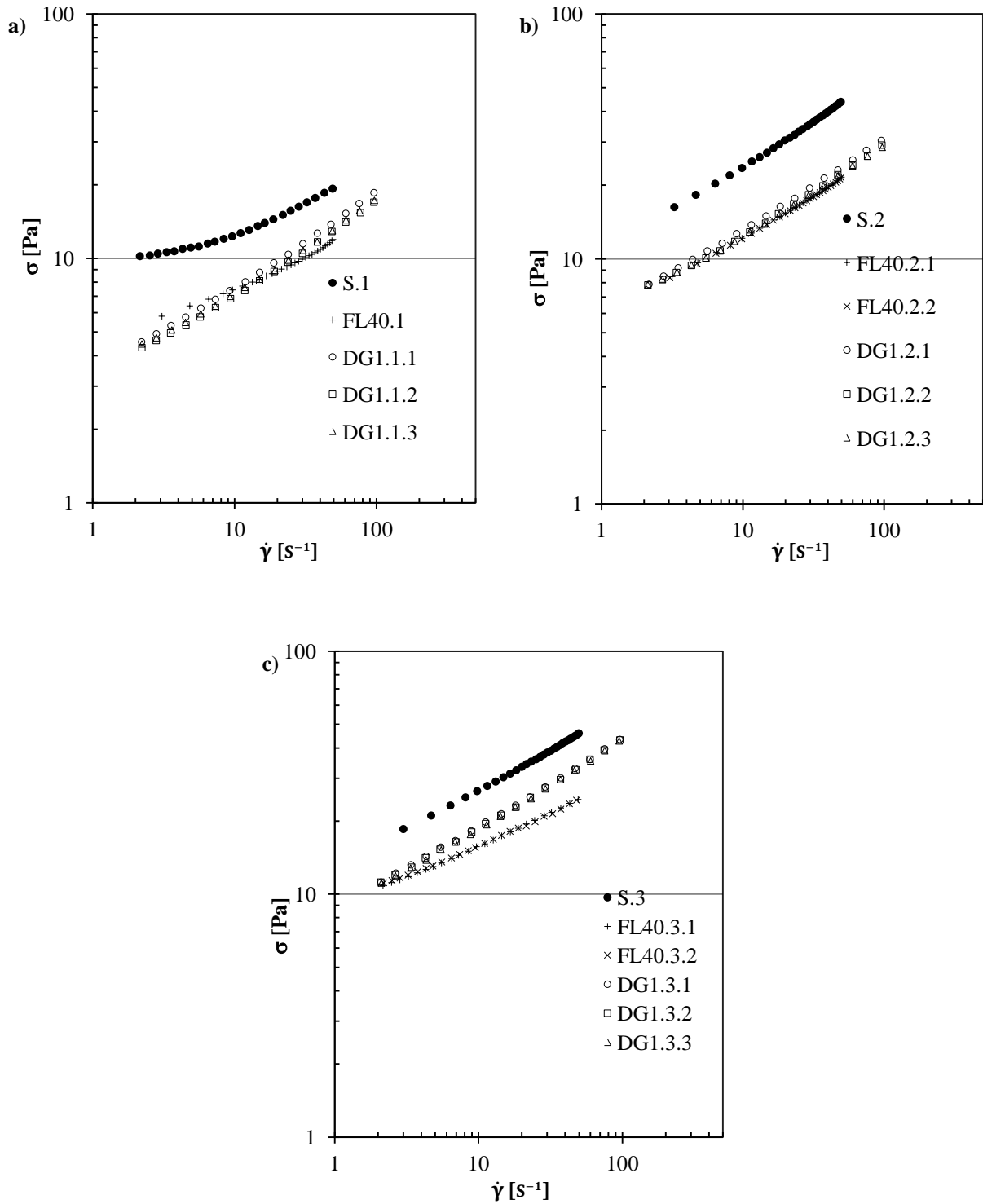


Figura 3.9 Reogramas, de la fase continua (geometrías DG1, FL40) y suspensión (S), correspondientes a la experimentación con partículas cilíndricas. a, b y c corresponden a los tres eventos realizados, a 25 °C.

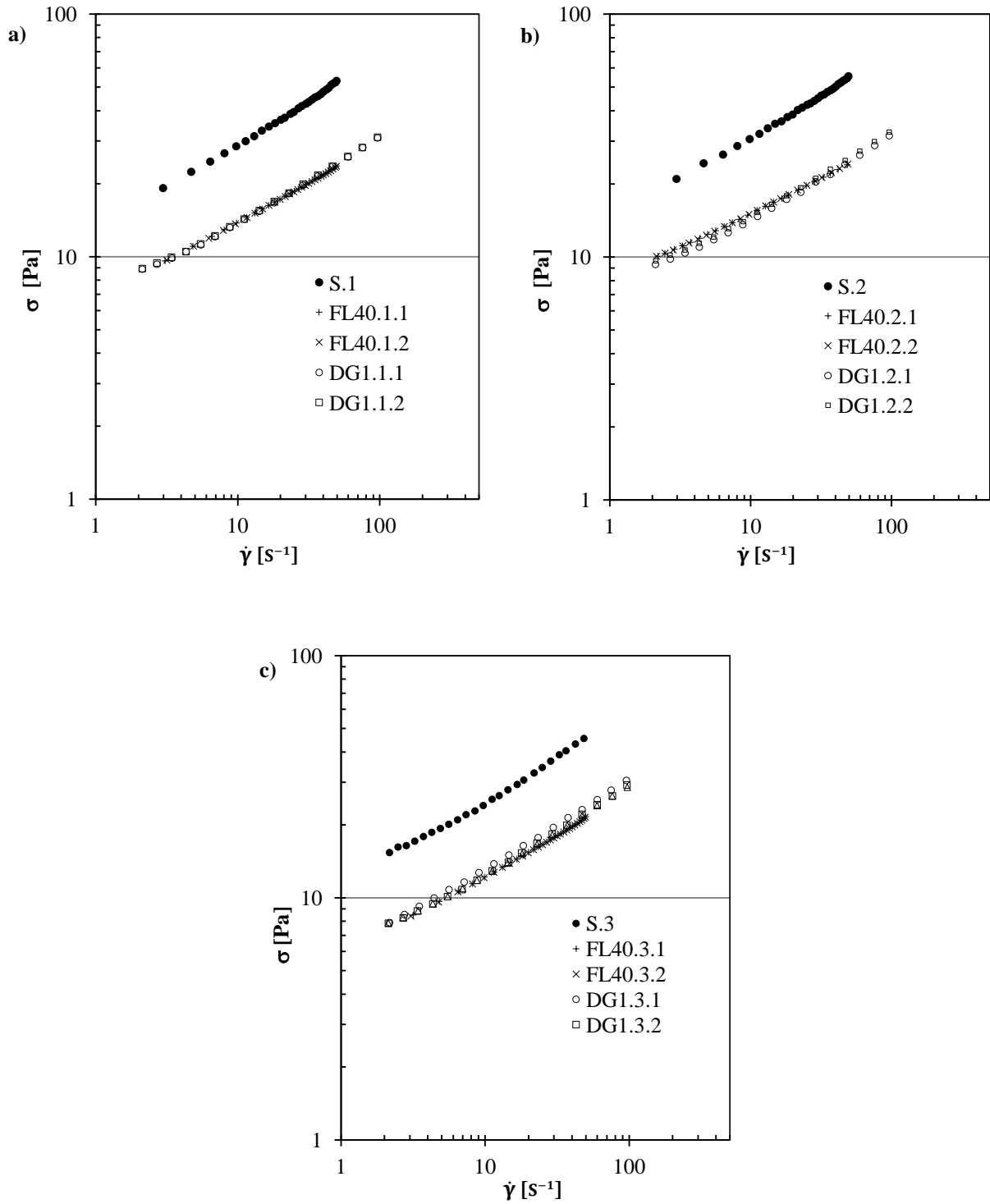


Figura 3.10 Reogramas, de la fase continua (geometrías DG1, FL40) y suspensión (S), correspondientes a la experimentación con partículas cúbicas. a, b y c corresponden a los tres eventos realizados, a 25 °C.

3.3 Propiedades de flujo de las suspensiones

En los gráficos descritos anteriormente también se incluye el comportamiento al flujo de la suspensión correspondiente, definidos como S1, S2 y S3. En razón de las dimensiones de las partículas, las suspensiones sólo se caracterizaron mediante la geometría de paleta.

Las curvas de flujo de las suspensiones con partículas esféricas, muestran también un comportamiento que corresponde al de un material fluidificante a la cizalla, que se ajusta aceptablemente al modelo de la potencia en el intervalo de velocidad de cizalla aplicado. Se observa que los valores del esfuerzo de cizalla correspondiente a cada velocidad de cizalla, son mayores respecto a los de su fase continua, pero con la misma dependencia de la velocidad de cizalla que la fase continua que la conforma.

Esto representa un aumento de consistencia que es atribuido a la naturaleza y tamaño de la fase dispersa, ya que las partículas milimétricas dificultan el flujo, pero estas partículas no modifican la dependencia con la velocidad de cizalla, al igual que ha sido reportado en estudios de sistemas fluidificantes con partículas milimétricas, por ejemplo los resultados reportados por Pordesimo y col. (1994), en donde las suspensiones con fase dispersa de partículas milimétricas cúbicas, aumentaron exponencialmente el índice de consistencia al flujo al incrementar la concentración de partículas, no observándose una tendencia definida por el efecto de las partículas en el índice de comportamiento al flujo, o como en los resultados de Martínez-Padilla y col. (1999), cuyo estudio de suspensiones con partículas de chile o tomate, mostró un incremento al aumentar la concentración de las partículas sin variar significativamente la dependencia con la velocidad de cizalla.

En el Cuadro 3.2, se resumen los parámetros de la función potencia, n y k denominados índice de comportamiento al flujo e índice de consistencia respectivamente, los cuales describen el comportamiento de los sistemas, en el intervalo de velocidades de cizalla estudiado. Los resultados que se presentan corresponden a la fase continua y sus respectivas suspensiones, tanto del reómetro con geometría de cilindros concéntricos, como del reómetro con geometría de paleta.

Al observar las pruebas realizadas a las suspensiones y fases continuas correspondientes a las partículas esféricas, Cuadro 3.2, se aprecia como las fases continuas tuvieron un índice de consistencia de 4.3 a 5.8 Pa·sⁿ, mientras que el de las suspensiones fue de 6.4 a 7.5 Pa·sⁿ, así pues, puede observarse un aumento de alrededor de 2 Pa·sⁿ, cuando a la fase continua se le agregan 20% p/p de partículas esféricas de 1 mm de diámetro.

El índice de comportamiento varió de 0.3 a 0.37, incluyendo las fases continuas caracterizadas en DG1 y FL40 y la suspensión en la geometría FL40, lo cual confirma la dependencia similar del esfuerzo de cizalla respecto a la velocidad de cizalla de los sistemas estudiados, independientemente de la presencia de partículas milimétricas.

Para los sistemas con partículas cilíndricas, las fases continuas tuvieron un índice de consistencia, tanto en geometría DG1 como FL40, de 3 a 8.8 Pa·sⁿ y los índices de comportamiento al flujo de 0.26 a 0.36, mientras que en las suspensiones, el índice de consistencia osciló entre 8.1 y 12.6 Pa·sⁿ, y el índice de comportamiento al flujo, para este sistema, fue de 0.21 a 0.36.

Cuadro 3.2 Parámetros del modelo de la potencia, de las fases continuas y suspensiones con esferas, cilindros y cubos, geometría de cilindros concéntricos (DGI), geometría de paleta (FL40), 25 °C.

SISTEMA	$\dot{\gamma}$ (s^{-1})	k ($Pa \cdot s^n$)	n	r^2	
Esferas	S.1	2.2-49.1	6.38	0.36	0.996
	FL40.1.1	3-49.8	5.23	0.34	0.998
	FL40.1.2	3-49.9	4.9	0.35	0.999
	DG1.1.1	2.1-97.2	4.34	0.36	0.995
	DG1.1.2	2-96.9	4.31	0.37	0.997
	DG1.1.3	2.1-97.3	4.56	0.36	0.993
	S.2	2.2-48	6.74	0.30	0.993
	FL40.2.1	2.9-49.5	5.18	0.32	0.998
	FL40.2.2	3.1-40	5.03	0.32	0.998
	DG1.2.1	2.2-95.2	4.81	0.37	0.998
	DG1.2.2	2.2-96.8	5	0.37	0.998
	DG1.2.3	2.2-95.9	4.83	0.37	0.998
	S.3	3-49.8	7.48	0.36	0.994
	FL40.3.1	3.2-49.9	5.62	0.34	0.999
	FL40.3.2	3-49.5	5.61	0.34	0.999
DG1.3.1	2.2-95.6	5.85	0.36	0.999	
DG1.3.2	2.1-96.4	5.66	0.35	0.996	
DG1.3.3	2.1-96.9	5.71	0.35	0.996	
Cilindros	S.1	2.2-49	8.1	0.21	0.963
	FL40.1	3.1-49.3	4.14	0.26	0.989
	DG1.1.1	2.2-96	3.28	0.37	0.998
	DG1.1.2	2.2-95.9	3.09	0.37	0.997
	DG1.1.3	2.2-96.7	3.18	0.36	0.997
	S.2	3.3-49.4	10.21	0.36	0.998
	FL40.2.1	3.2-49.9	5.62	0.34	0.999
	FL40.2.2	3.1-49.5	5.61	0.34	0.999
	DG1.2.1	2.2-95.6	5.85	0.36	0.999
	DG1.2.2	2.1-96.4	5.66	0.35	0.996
	DG1.2.3	2.1-96.9	5.71	0.35	0.996
	S.3	3-49.8	12.63	0.32	0.999
	FL40.3.1	2.2-49.3	8.62	0.26	0.999
	FL40.3.2	2.2-48	8.84	0.26	0.997
	DG1.3.1	2.1-95.8	8.53	0.35	0.999
DG1.3.2	2.1-96.2	8.4	0.35	0.999	
DG1.3.3	2.1-95	8.3	0.35	0.999	

Cuadro 3.2 Parámetros del modelo de la potencia, de las fases continuas y suspensiones con esferas, cilindros y cubos, geometría de cilindros concéntricos (DG1), geometría de paleta (FL40) (continuación), 25 °C.

SISTEMA	$\dot{\gamma}$ (s^{-1})	k ($Pa \cdot s^n$)	n	r^2	
Cubos	S.1	2.9-49.6	12.56	0.36	0.997
	FL40.1.1	3.1-49.5	6.59	0.32	0.999
	FL40.1.2	3.2-49.6	6.58	0.32	0.999
	DG1.1.1	2.1-96.4	6.5	0.33	0.996
	DG1.1.2	2.1-96.6	6.56	0.33	0.996
	S.2	2.9-49.5	13.95	0.35	0.997
	FL40.2.1	2.2-48.5	7.94	0.28	0.999
	FL40.2.2	2.2-49	7.93	0.28	0.999
	DG1.2.1	2.1-96.4	6.91	0.32	0.995
	DG1.2.2	2.1-96.4	7.13	0.33	0.995
	S.3	2.17-48.5	11.19	0.35	0.994
	FL40.3.1	3.16-49.9	5.62	0.34	0.999
	FL40.3.2	3.1-49.5	5.61	0.34	0.999
	DG1.3.1	2.2-95.6	5.84	0.36	0.999
	DG1.3.2	2.1-96.4	5.66	0.35	0.996
DG1.3.3	2.1-96.9	5.71	0.35	0.996	

Cabe señalar que el primer evento en la experimentación con las partículas cilíndricas tuvo valores muy por debajo de los otros dos eventos experimentales, de ahí el amplio intervalo mostrado entre estos resultados. En general, la suspensión fue mayor a su fase continua en cerca de 4 Pa·sⁿ y los coeficientes de correlación están por arriba de 0.960.

En la experimentación concerniente a las fases continuas y suspensión con partículas cúbicas, el índice de consistencia para la fase continua caracterizada tanto en geometría convencional (DG1) como no convencional (FL40) estuvo entre 5.6 y 7.9 Pa·sⁿ, mientras que el índice de comportamiento al flujo fue de

0.28 a 0.36. En la suspensión el índice de comportamiento al flujo osciló entre 11.2 y 14 Pa·sⁿ y su índice de consistencia entre 0.35 y 0.36.

El agregar partículas cúbicas a la fase continua hace que su consistencia aumente en alrededor de 6 Pa·sⁿ, mientras que el índice de comportamiento al flujo sigue en aproximadamente en 0.3, tanto para fases continuas como para suspensiones. Los coeficientes de correlación de estas pruebas están por arriba de 0.995.

En la Figura 3.11 se muestran los gráficos de viscosidad en función de la velocidad de cizalla de los tres sistemas modelo estudiados. En el inciso a) está graficada la viscosidad de la fase continua (FC) y su respectiva suspensión (S) conformada en su fase dispersa por 20% p/p de partículas esféricas, en el inciso b) se encuentra la viscosidad de la fase continua y la suspensión, pero ahora conformada en su fase dispersa por 20% p/p de partículas cilíndricas y en el inciso c) la viscosidad de la fase continua y de la suspensión con partículas cúbicas al 20% p/p como fase dispersa.

Se puede apreciar que tanto las fases continuas como las suspensiones respectivas, presentan la misma dependencia de la viscosidad con la velocidad de cizalla en los gráficos logarítmicos (Figura 3.11); pendientes similares de las curvas linealizadas, muy pronunciadas, confirmando los valores del índice de comportamiento al flujo tan bajos registrados (Cuadro 3.2).

Por otro lado, en las suspensiones se puede observar la influencia de la fase dispersa, ya que al irse complicando la geometría de ésta, la viscosidad de la suspensión va en aumento, separándose cada vez más del comportamiento al flujo de la fase continua correspondiente, reflejándose en los índices de consistencia mayores de las suspensiones (Cuadro 3.2).

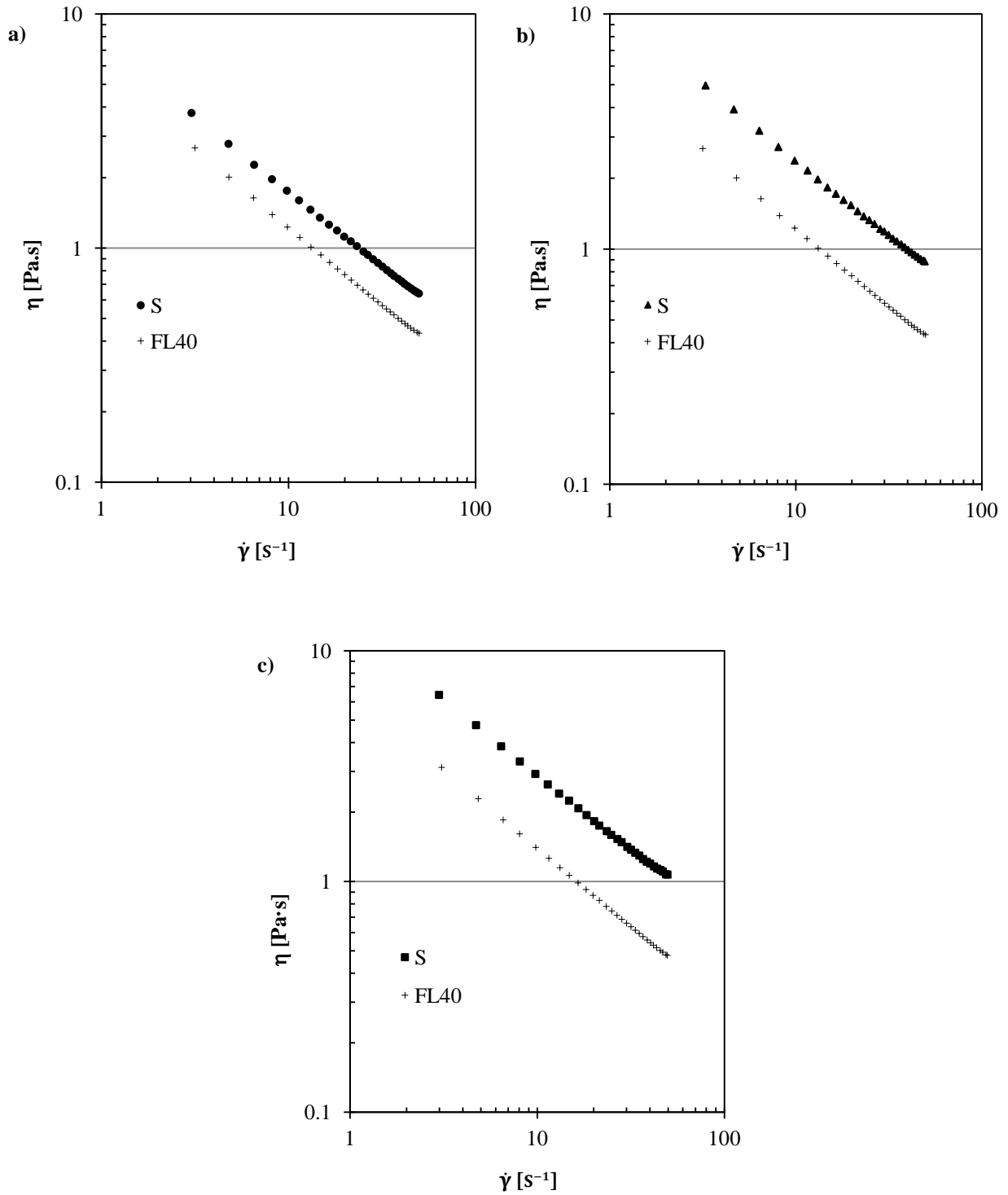


Figura 3.11 Viscosidad bajo cizalla en función de la velocidad de cizalla, de la fase continua (geometría FL40) y suspensiones (S), correspondientes a la experimentación con partículas a) esféricas, b) cilíndricas y c) cúbicas, a 25 °C.

3.4 Viscosidad relativa

Con la finalidad de cuantificar el efecto por la forma de cada geometría, se procedió a calcular la viscosidad relativa de cada suspensión, como la viscosidad de la suspensión entre la viscosidad de la respectiva fase continua a la misma velocidad de cizalla. Tomando en cuenta que en el reómetro Haake el principio de operación es controlando el esfuerzo de cizalla, se obtuvo una ligera variación entre la velocidad de cizalla solicitada y la obtenida, por lo que se calculó una velocidad de cizalla promedio entre la correspondiente a la de la fase continua y la de la suspensión, para así poder obtener el gráfico respectivo. Es importante mencionar que el coeficiente de variación fue menor al 1%, por lo que se considera que esta operación no afectó el cálculo.

En la Figura 3.12 se presenta la variación de la viscosidad relativa de las tres suspensiones de estudio, en función de la velocidad de cizalla. Se observa un ligero incremento conforme la velocidad de cizalla aumenta, mostrando fluctuaciones entre los tres eventos realizados. Por ejemplo, para los sistemas con partículas esféricas, la viscosidad inició entre 1.1 y terminó cerca de 1.5. En el caso de las partículas cilíndricas, la viscosidad relativa registrada, inició con valores superiores a 1.5 y llegó hasta poco más de 2. Finalmente la suspensión con partículas cúbicas presentó, una viscosidad relativa inicial de 1.8 hasta superar los 2.3. Estos valores confirman que la presencia de las partículas milimétricas (20% p/p), de diferente forma, modifican la resistencia al flujo presentada por las suspensiones.

El incremento de viscosidad en función del aumento de la velocidad de cizalla, puede ser debido a las colisiones adicionales entre partículas milimétricas, provocadas por el mismo aumento de velocidad en el sistema.

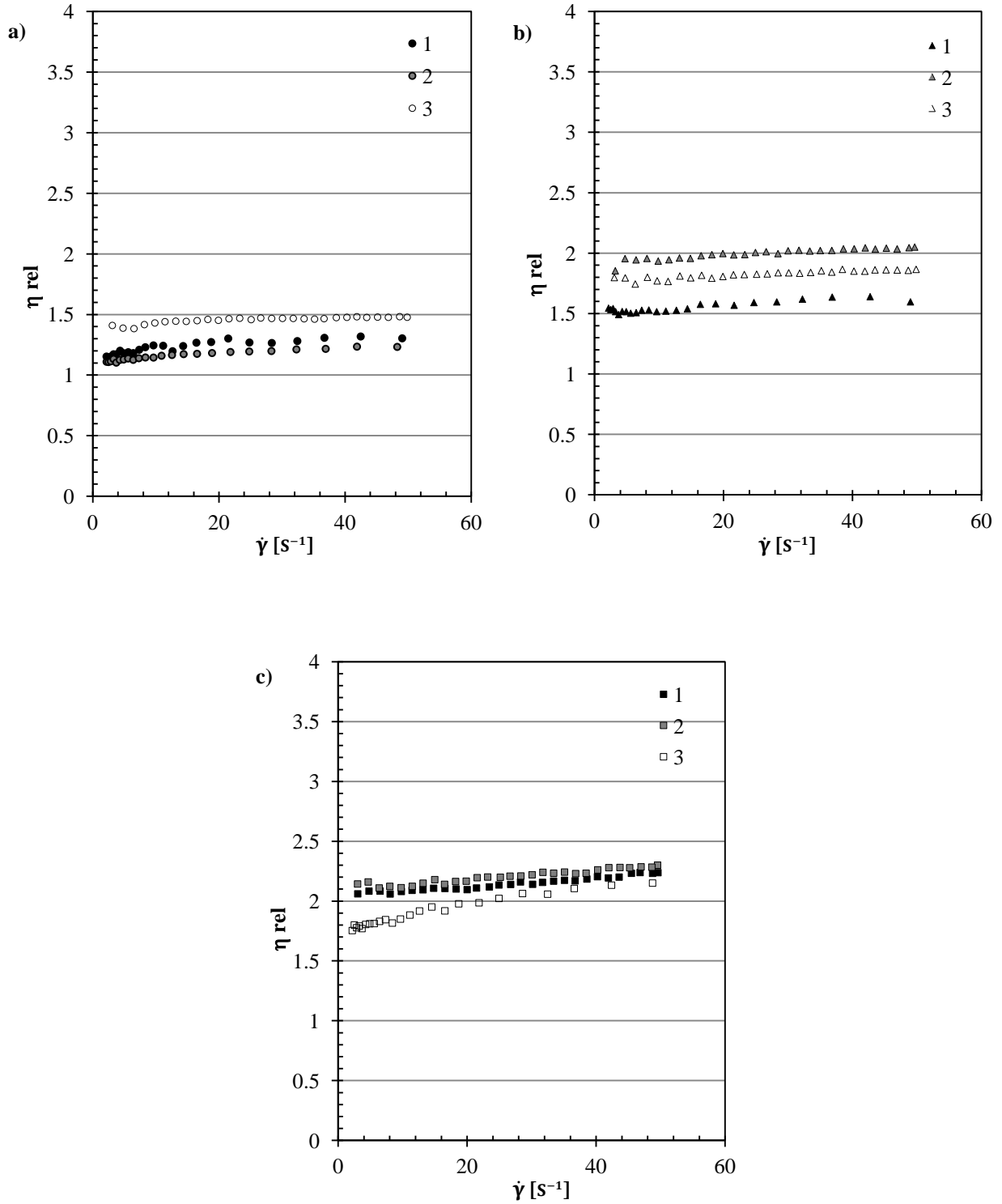


Figura 3.12 Viscosidad relativa en función de la velocidad de cizalla, de las suspensiones, correspondientes a la experimentación con partículas a) esféricas, b) cilíndricas y c) cúbicas, a 25 °C.

Con la finalidad de realizar una comparación, se calculó el promedio de las viscosidades relativas para cada sistema estudiado (Cuadro 3.3), así como la desviación estándar y el coeficiente de variación (%).

En los sistemas con partículas esféricas, se obtuvieron desviaciones estándar pequeñas, menores a 0.05, proporcionando coeficientes de variación inferiores al 4.5%, por lo que se considera que la viscosidad relativa promedio, 1.3, puede ser representativa del aumento de viscosidad obtenido por la presencia de las partículas esféricas. De igual manera, la viscosidad relativa característica de las suspensiones con cilindros y cubos suspendidos, es 1.8 y 2.1, respectivamente, con coeficientes de variación inferiores al 4%.

Cuadro 3.3 Viscosidad relativa, de suspensiones con partículas esféricas, cilíndricas y cúbicas como fase dispersa, a 25 °C.

SISTEMA		η rel	Desviación estándar	C.V. %
<i>Esferas</i>	1	1.23	0.05	4.45
	2	1.16	0.04	3.47
	3	1.46	0.03	1.83
<i>Cilindros</i>	1	1.55	0.04	2.74
	2	1.99	0.04	2.19
	3	1.82	0.03	1.75
<i>Cubos</i>	1	2.14	0.05	2.4
	2	2.2	0.06	2.56
	3	1.91	0.12	6.52

Por lo anterior se confirma que la forma de la partícula influye en el aumento de la consistencia o viscosidad, y por ende viscosidad relativa de las suspensiones.

Por tanto, la suspensión con partículas cúbicas es la que alcanza una mayor η_{rel} , seguido de la suspensión con partículas cilíndricas y al final la correspondiente a las partículas esféricas, esto reafirma lo reportado en la bibliografía, ya que a medida de que la forma de la partícula es menos similar a una esfera, la viscosidad de la suspensión incrementa, y aunque el volumen de la fase dispersa sea el mismo (así como las dimensiones de las partículas), la fracción volumen de empacamiento máxima es mayor en la suspensión con partículas cúbicas, dando como resultado que la fracción de espacios vacíos disponibles disminuya, además, se sabe que las suspensiones de partículas con bordes pronunciados (en este caso cubos) tienen una viscosidad mayor que aquellas con partículas de bordes redondos (cilindros y esferas) a concentración constante de la fase dispersa.

Por último, se realizó un cálculo de predicción de la viscosidad relativa con las ecuaciones reportadas para suspensiones con fase continua newtoniana, utilizando una fracción volumen de 0.166 para partículas esféricas milimétricas, siendo la ecuación de Einstein (Ec. 8) la que predice un valor de 1.415, cercano a la viscosidad relativa promedio, 1.413, obtenida experimentalmente, con un 0.73% de diferencia.

CONCLUSIONES

Se desarrolló un sistema modelo con propiedades viscoelásticas, el cual fue capaz de representar una suspensión alimenticia multifásica, mediante el empleo de las propiedades funcionales de la gelana, la cual aportó estructura de soporte y el almidón ceroso entrecruzado pregelatinizado, que proveyó consistencia, con la finalidad de suspender en el seno de esta fase continua, partículas milimétricas.

A la fase continua del sistema modelo se le determinaron sus propiedades viscoelásticas y de flujo, utilizando para ello la geometría de cilindros concéntricos. Esta fase continua presentó módulos elásticos superiores a los módulos viscosos, en todo el intervalo de frecuencia estudiado. Los módulos presentaron dependencia similar con la frecuencia, entre 0.11 y 0.21, para el elástico, mientras que la dependencia con la frecuencia del módulo viscoso, fue de 0.13 a 0.21.

En lo referente al cálculo de la tangente delta ($\tan \delta = G''/G'$), se obtuvieron valores entre 0.1 y 0.3, y se observa que las propiedades viscoelásticas exhibidas son semejantes, además se confirma el predominio del comportamiento elástico tipo gel, sobre el viscoso, en el intervalo de frecuencia estudiado.

En cuanto a las propiedades de flujo de la fase continua constituida por gelana y almidón ceroso, se constató que este material viscoelástico, cuando fluye presenta un carácter fluidificante al incrementar la velocidad de cizalla ($1-100 \text{ s}^{-1}$), que puede ser descrito por la función potencia, con valores del índice de consistencia oscilando entre 4.3 y 8.5 $\text{Pa}\cdot\text{s}^n$, mientras que el índice de flujo, varió entre 0.32 y 0.37.

Se confirmó que el comportamiento observado en el sistema modelo desarrollado, es debido a las dos macromoléculas que lo estructuran, goma gelana y almidón ceroso modificado. Este sistema con propiedades elásticas, proporcionadas por la matriz gelificante de gelana, interaccionando con un medio viscoso (almidón modificado), presenta una viscosidad alta, que disminuye por el cizallamiento, como una consecuencia de la ruptura parcial de la red tridimensional formada y la alineación y/o ruptura de las macromoléculas entrelazadas del almidón modificado en la dirección del flujo.

Una vez caracterizada la fase continua, se evaluó el efecto que causó la adición de las partículas milimétricas, manteniendo constante la fracción peso adicionada (20% p/p de esféricas, cilíndricas y cúbicas, cada una de ellas por separado) en las propiedades viscoelásticas y de flujo del sistema modelo seleccionado, utilizando para esto un reómetro con la geometría de paleta.

Las propiedades de flujo de las suspensiones, fueron evaluadas en un intervalo menor de velocidad de cizalla ($1-50 \text{ s}^{-1}$) asegurando el flujo laminar. De igual manera que en la fase continua se presentó fluidificación a la cizalla, ajustada al modelo de la potencia, donde los valores del índice de consistencia para las suspensiones con partículas esféricas milimétricas fueron de 6.3 a 7.4 $\text{Pa}\cdot\text{s}^n$ mientras que para las suspensiones con partículas milimétricas cilíndricas, variaron entre 8 a 12.6 $\text{Pa}\cdot\text{s}^n$, de igual manera que en las que contenían partículas cúbicas, los índices variaron de 11.2 a 12.5 $\text{Pa}\cdot\text{s}^n$. El índice de comportamiento al flujo disminuyó ligeramente al compararlo con el de la fase continua, por la presencia de partículas, oscilando entre 0.3 y 0.36.

Al final, se hizo una comparación de las propiedades de flujo de las suspensiones, con respecto a las de su fase continua, para poder determinar las

viscosidades relativas y comparar las suspensiones con sus respectivas fases continuas. Se obtuvieron viscosidades relativas representativas de 1.4 para las suspensiones con partículas esféricas, 1.8 para las cilíndricas y 2.1 para las cúbicas, que fueron seleccionadas como representativas por mostrar el menor porcentaje del coeficiente de variación. Es importante mencionar que éstos son valores promedio de la viscosidad relativa obtenida en el intervalo de velocidad de cizalla empleado, y que se observó una ligera tendencia al aumento de ésta, al incrementar la velocidad de cizalla, atribuida a un aumento en las colisiones entre partículas.

Como contribución de esta investigación, se pueden mencionar:

- La reología de partículas de grandes dimensiones en suspensión pseudo-homogénea en un fluido viscoelástico puede definirse a través de su viscosidad relativa.
- La viscosidad relativa experimental fue muy cercana a la obtenida por la Ecuación de Einstein, lo que implica nula interacción entre partículas, que cause una disipación de energía adicional.
- El tipo de forma de la partícula milimétrica, influye en la viscosidad relativa, siendo la suspensión con partículas cúbicas la que presentó la mayor η_{rel} , seguida de la suspensión con partículas cilíndricas y finalmente la correspondiente a las partículas esféricas.
- La fase continua con propiedades viscoelásticas, cuando fluye presenta características fluidificantes, comportamiento que se ajusta a la ley de la potencia, al igual que sus respectivas suspensiones con partículas milimétricas, lo puede ser útil para predecir flujo por bombeo.

- Los resultados obtenidos en este sistema modelo permite predecir el comportamiento de suspensiones encontradas ampliamente en la Industria de Alimentos.

Algunas recomendaciones para desarrollar trabajos futuros, son las siguientes:

- Utilizar un reómetro con la geometría de paleta, que permita registrar menores esfuerzos de cizalla, en nuestro caso, menor de 1.5 Pa.
- Experimentar con diferentes concentraciones de partículas milimétricas, diferentes fluidos viscoelásticos, así como con diferentes formas geométricas a las presentadas en este trabajo.
- Desarrollar nuevos modelos que tomen en cuenta variables tales como suspensiones milimétricas multimodales, la caracterización a bajas y altas velocidades de cizalla.
- El diseño de experimentos que los validen.

Lo anterior con la finalidad de incrementar el conocimiento, su utilidad y conducir a realizar mejores predicciones.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Abdulmola, N.A., Hember, M.W.N., Richardson, R.K., Morris, E.R. (1996). Effect of xanthan on the small-deformation rheology of crosslinked and uncrosslinked waxy maize starch. *Carbohydrate Polymers*, 31, 65-78.
- Advani, S.G. (1994). *Flow and Rheology in Polymer Composites Manufacturing*. Elsevier Science Publishers, Amsterdam, 1-608.
- Alloncle, M., Doublier, J.L. (1991). Viscoelastic properties of maize starch/hydrocolloid pastes and gels. *Food Hydrocolloids*, 5, 455-467.
- Alloncle, M., Lefebvre, J., Llamas, G., Doublier, J.L. (1989). A rheological characterization of cereal starch-galactomannan mixtures. *Cereal Chemistry*, 66, 90-93.
- Attwool, P.T., Atkins, E.D.T., Upstill, C., Miles, M.J., Morris, V.J. (1986). Gellan gum; an X-ray fiber diffraction study. En *Gums and stabilizers for the food industry 3*. Phillips, G.O., Wedlock, D.J., Williams, P. (Eds.). Elsevier Applied Publishers, New York, 135-145.
- Baravian, C., Lalante, A., Parker, A. (2002). Vane rheometry with a large, finite gap. *Applied Rheology*, 12(2), 81-7.
- Barnes, H.A., Nguyen Q.D. (2001). Rotating vane rheometry—a review. *Journal of Non-newtonian Fluid Mechanics*, 98, 1-14.
- Barnes, H.A., Hutton, J.F., Walters, K. (1993). *An introduction to rheology*. Elsevier Applied Science, Amsterdam, 1-199.
- Barnes, H.A., Carnalli, J.O. (1990). The vane-in-cup as a novel rheometer geometry or shear thinning and thixotropic materials. *Journal of Rheology*, 34, 841-866.
- Barnes H.A., Hutton J.F., Walters, K. (1989). Rheology of Suspensions en *An introduction to Rheology*. Elsevier Science Publishers, Amsterdam, Cap. 7, 115-139.

-
- Bayod, E., Willers E.P., Tornberg, E. (2008). Rheological and structural characterization of tomato paste and its influence on the quality of ketchup. *Lebensmittel-Wissenschaft und -Technologie*, 41, 1289-1300.
- Bhamidipati, S., Singh, R. K. (1990). Flow behavior of tomato sauce with or without particulates in tube flow. *Journal of Food Process Engineering*, 12, 275-293.
- Bousmina, M., Ait-Kadi, A., Faisant, B. (1999). Determination of shear rate and viscosity from batch mixer data. *Journal of Rheology*, 43(2), 415–433.
- Brito de la fuente, E., Leuliet, J.C., Choplin, L., Tanguy, P.A. (1992). On the effect of shear thinning behavior on mixing with helical ribbon impeller. En *Process Mixing. Chemical and Biochemical Applications*. Tatterson G.B., Calabrese R.V. (Ed.). AIChE Symposium Series, New York, 286 (88), 28-32.
- Chakrabandhu, K., Singh, R. K. (2005a). Rheological properties of coarse food suspensions in tube flow at high temperatures. *Journal of Food Engineering*, 66, 117-128.
- Chakrabandhu, K., Singh, R. K. (2005b). Wall slip determination for coarse food suspensions in tube flow at high temperatures. *Journal of Food Engineering*, 70, 73–81.
- Chandrasekaran, R., Lee, E. J., Radha, A., Thailambal, V. G. (1992). Correlation of molecular architectures with physical properties of gellan related polymers. En *Frontiers in carbohydrate research*. R. Chandrasekaran (Ed). Elsevier, London, 65–84
- Chavan, V.V., Ulbrecht, J. (1973). Power correlations for close-clearance helical impeller in Non-Newtonian liquids. *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development*, 12 (4), 472-476.
- Choi, S.G., Kerr, W. L. (2003). Effects of chemical modification of wheat starch on molecular mobility as studied by pulsed ^1H NMR. *Lebensmittel-Wissenschaft und -Technologie*, 51, 1–8.
-

- Cornejo, R.L., Cruz C.C.M., Jaquez H.C.C. (1995). Caída de presión y velocidad promedio de suspensiones pseudoplásticas. Efecto del tamaño de partícula. Tesis Ingeniería en Alimentos, FES Cuautitlán, UNAM.
- Coussot, P., Piau, J.M. (1995). A large-scale field coaxial cylinder rheometer for the study of the rheology of natural coarse suspensions. *Journal of Rheology*, 39 (1), 105-124.
- Cullen, P.J., O'Donnell, C P., Houska, M. (2003). Rotational rheometry using complex geometries—a review. *Journal of Texture Studies*, 34, 1–20.
- De Souza, A.C., Telis-Romero J., Nicoletti, T.V.R. (2010). Rheological characterization of suspensions of sucrose crystals in saturated sucrose solutions. *Journal of Food Process Engineering*, 33, 992-1009.
- Eesa, M., Barigou, M. (2009). CFD investigation of the pipe transport of coarse solids in laminar power law fluids. *Chemical Engineering Science*, 64, 322-333.
- Fischer, P., Erni, P. (2007). Emulsion drops in external flow fields—the role of liquid interfaces. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 12, 196–205.
- Geankoplis, D.J. (2003). *Procesos de Transporte y Operaciones Unitarias*. 4^a Ed. Cecs. México, 1-1034.
- Genovese, D.B., Lozano, J.E., Rao, M.A. (2007). The rheology of colloidal and noncolloidal food dispersions. *Journal of Food Science*, 72, 11-20.
- Gunning, A.P., Morris, V.J. (1990). Light scattering studies of tetramethyl ammonium gellan. *International Journal of Biological Macromolecules*, 12, 338-341.
- Gibson, W., Sanderson, G.R. (1997). Gellan gum. En *Thickening and gelling agents for food*. 2^a Ed. Imeson, A. (Ed.). Springer, London, 119-143.
- Hermansson, A.M., Svegmak, K. (1996). Developments in the understanding of starch functionality. *Trends in Food Science and Technology*, 7, 345–353.

-
- Hirsch, J.B., Kokini, J. L. (2002). Understanding the mechanism of cross-linking agents (POCl₃, STMP, and EPI) through swelling behaviour and pasting properties of cross-linked waxy maize starches. *Cereal Chemistry*, 79, 102–107.
- Jansson, P., Lindberg, B., Sandford, P.A. (1983). Structural studies of gellan gum, an extracellular polysaccharide elaborated by *Pseudomonas elodea*. *Carbohydrate Research*, 124, 135-139.
- Kemblowsky, Z., Kristianse, B. (1986). Rheometry of fermentation liquids. *Biotechnology and Bioengineering*, 28, 1474-1483.
- Koichi, L., Keishi, G., Ko. H. (1991). *Power Technology Handbook*. Marcel Dekker, New York. 1-50
- Krieger, I.M., Elrod, H. (1953). Direct determination of the flow curves of non-Newtonian fluids. II. Shearing rate in the concentric cylinder viscometer. *Journal of Applied Physics*, 24 (2), 134-36.
- Kuo, M.S., Mort, A.J., Dell, A. (1986). Identification and location of L-glycerate, an unusual acyl substituent in gellan gum. *Carbohydrate Research*, 156, 173-187.
- Lareo, C.A., Fryer, P.J. (1998). Vertical flow of solid-liquid mixture. *Journal of food Engineering*, 36. 417-443.
- Larson, G.R. (1999). Particulate suspensions. Cap. 6 en *The Structure and Rheology of Complex Fluids*. University Press Oxford, New York, 263-319.
- Legrand, A., Berthou, M., Filladeau, L. (2007). Characterization of solid-liquid suspensions (real, large non-spherical particles in non-Newtonian carrier fluid) flowing in horizontal and vertical pipes. *Journal of Food Engineering*, 78, 345-355.
- Lewis, M.J. (1993). *Propiedades físicas de los alimentos y de los sistemas de procesado*. Acribia, Zaragoza. 1-514.
- Macosko, C.V. (1994). *Rheology: Principles, Measurements and Applications*. Wiley-VCH, Michigan, 1-350.

-
- Martin, P.J. (2008). Comentario sobre “Wall slip determination for coarse food suspensions in tube flow at high temperatures” por Chakrabandhu, K., Singh R.K. [Journal of Food Engineering 70 (2005) 73–81]. *Journal of Food Engineering*, 84, 495–496.
- Martínez-Padilla, L.P., Rivera-Vargas, C. (2006). Flow behavior of Mexican sauces using a vane-in-a-large cup rheometer. *Journal of Food Engineering*, 72, 189-196.
- Martínez-Padilla, L.P. (2005). Food suspensions. En *Food engineering*. Barbosa-Canovas G.V. (Ed.). EOLSS Publishers UNESCO, Paris, 323-338.
- Martínez-Padilla, L.P., López-Araiza, F., Tecante, A. (2004). Steady and oscillatory shear behavior of fluid gels formed by binary mixtures of xanthan and gellan. *Food Hydrocolloids*, 18, 471-481.
- Martínez-Padilla, L.P., Cornejo-Romero, L., Cruz-Cruz C. M., Jáquez-Huacuja, C.C. (1999). Rheological characterization of a model food suspensión containing discs using three different geometries. *Journal of Food Process Engineering*, 22, 55-79.
- McCarthy, K.L., Kerr, W. (1998). Rheological characterization of a model suspension during pipe flow using MRI. *Journal of food Engineering*, 37, 11-23.
- Metzner, A. B., Otto, R. E. (1957). Agitation of non-Newtonian fluids. *American Institute of Chemical Engineers Journal*. 3, 3-10.
- Mewis, J., Macosko, C.W. (1994). Rheology suspensions en *Rheology: Principles, Measurements and Applications*. Cap. 10. Macosko, C.W. (Ed.). Wiley-VCH, Michigan, 425-474.
- Midoux, N. (1985). Mécanique et rhéologie des fluides en génie chimique. *Technique et Documentation*. Lavoisier (Ed.). Tech & Doc, Paris, 215–221.
- Morris, E.R., Nishinari, K., Rinaudo, M. (2012). Gelation of gellan – A review. *Food Hydrocolloids*, 28, 373-411.

- Morris, E.R., Gothard, M.G.E., Hember, M.W.N., Manning, C. E., Robinson, G. (1996). Conformational and rheological transitions of welan, rhamosan and acylated gellan. *Carbohydrate Polymers*, 30, 165-175.
- Nayouf, M., Loisel, C., Doublier, J.L. (2003). Effect of thermomechanical treatment on the rheological properties of crosslinked waxy corn starch. *Journal of Food Engineering*, 59, 209-219.
- O'Neill, M.A., Selvendran, R.R., Morris, V.J. (1983). Structure of the acidic extracellular gelling polysaccharide produced by *Pseudomonas elodea*. *Carbohydrate Research*, 124, 123-133.
- Pollock, T.J. (1993). Gellan-related polysaccharides and the genus *Sphingomonas*. *Journal of General Microbiology*, 139, 1939-1945.
- Pordesimo, L.O., Zuritz C.A., Sharma, M.G. (1994). Flow Behaviour of Coarse Solid-Liquid Food Mixtures. *Journal of Food Engineering*, 21, 495-511.
- Quemada, D., Berli, C. (2002). Energy of interaction in colloids and its implications in rheological modeling. *Advances in Colloids Interface Science*, 98, 51-85.
- Rao, M.A. (2007). *Rheology of fluid and semisolid foods: principles and application*. 2^a Ed. Barbosa-Canovas G.V. (Ed). Springer, New York, 1-482.
- Rao, M.A., Rizvi S.S.H., Datta, A.K. (2005). *Engineering properties of foods*. Rao, M.A., Rizvi S.S.H., Datta, A.K. (Eds.). CRC Press, Boca Raton, 1-761.
- Rieger, F., Novak, V., (1973). Power consumption of agitators in highly non-Newtonian liquids. *Transactions of the Institute of Chemical Engineers*, 51, 105-111.
- Robinson, G., Manning, C.E., Morris, E.R. (1991). Conformation and physical properties of the bacterial polysaccharides gellan, welan and rhamosan. En *Food polymers, gels and colloids*. Dickinson E. (Ed.). Royal Society of Chemistry, Cambridge, 22-33.

- Robinson, G., Manning, C.E., Morris, E. R., Dea, I.C.M. (1988). Side-chain-mainchain interactions in bacterial polysaccharides. En *Gums and stabilisers for the food industry 4*. Phillips, G. O., Williams, P.A., Wedlock, D. J. (Eds.). IRL Press, Oxford, 173-181.
- Sanderson, G.R. (1990). Gellan. En *Food gels*. Harris, P. (Ed.). Elsevier Applied Food Science, New York, 201-232.
- Singh, J., Kaur, L., McCarthy, O.J. (2007). Factors influencing the physicochemical, morphological, thermal and rheological properties of some chemically modified starches for food applications - A review. *Food Hydrocolloids*, 21, 1-22.
- Steffe, J.F. (1996). *Rheological Methods in Food Process Engineering*. 2^a Ed. Freeman Pres, Michigan, 1-418.
- Sworn, G., Sanderson, G.R., Gibson, W. (1995). Gellan gum fluid gels. *Food Hydrocolloids*, 9, 265-271.
- Tecante, A., Doublier, J.L. (1999). Steady flow and viscoelastic behavior of crosslinked waxy corn starch-k-carrageenan pastes and gels. *Carbohydrate Polymers*, 40, 221-231.
- Tester, R.F., Karkalas, J. & Xin, Qi. (2004). Starch-composition, fine structure and architecture. *Journal of Cereal Science*, 39, 151-165.
- Tsai, S.C., Zammouri, K., (1988). Role of interparticular van der Waals force in rheology of concentrated suspensions. *Journal of Rheology*, 32 (7), 737-750.

ANEXO

1a)

ANOVA unidireccional, Valores de la Figura 3.2: 1.G', 2.G', 3.G'

Fuente	GL	SC	CM	F	P
Factor	2	423.4	211.7	11.77	0.000
Error	87	1564.5	18.0		
Total	89	1987.9			

S = 4.241 R-cuad. = 21.30% R-cuad.(ajustado) = 19.49%

				ICs de 95% individuales para la media basados en Desv.Est. agrupada	
Nivel	N	Media	Desv.Est.		
1.G'	30	37.040	4.189	(-----*-----)	
2.G'	30	39.913	4.802	(-----*-----)	
3.G'	30	34.607	3.652	(-----*-----)	
				35.0	37.5

Desv.Est. agrupada = 4.241

Agrupar información utilizando el método de Tukey

	N	Media	Agrupación
2.G'	30	39.913	A
1.G'	30	37.040	B
3.G'	30	34.607	B

ANOVA unidireccional, Valores de la Figura 3.2: 1.G'', 2.G'', 3.G''

Fuente	GL	SC	CM	F	P
Factor	2	25.12	12.56	6.27	0.003
Error	87	174.32	2.00		
Total	89	199.44			

S = 1.416 R-cuad. = 12.59% R-cuad.(ajustado) = 10.58%

				ICs de 95% individuales para la media basados en Desv.Est. agrupada	
Nivel	N	Media	Desv.Est.		
1.G''	30	8.748	1.388	(-----*-----)	
2.G''	30	9.615	1.568	(-----*-----)	
3.G''	30	8.350	1.276	(-----*-----)	
				8.40	9.00

Desv.Est. agrupada = 1.416

Agrupar información utilizando el método de Tukey

	N	Media	Agrupación
2.G''	30	9.615	A
1.G''	30	8.748	A B
3.G''	30	8.350	B

Las medias que no comparten una letra son significativamente diferentes.

ANOVA unidireccional, Valores calculados de la Figura 3.2: tangente delta = G''/G' , 1, 2 y 3

Fuente	GL	SC	CM	F	P
Factor	2	0.000452	0.000226	1.07	0.349
Error	87	0.018464	0.000212		
Total	89	0.018917			

S = 0.01457 R-cuad. = 2.39% R-cuad.(ajustado) = 0.15%

Nivel	N	Media	Desv.Est.	ICs de 95% individuales para la media basados en Desv.Est. agrupada
1	30	0.23542	0.01600	(-----*-----)
2	30	0.24001	0.01402	(-----*-----)
3	30	0.24032	0.01357	(-----*-----)

-----+-----+-----+-----+-----
0.2320 0.2360 0.2400 0.2440

Desv.Est. agrupada = 0.01457

Agrupar información utilizando el método de Tukey

	N	Media	Agrupación
3	30	0.24032	A
2	30	0.24001	A
1	30	0.23542	A

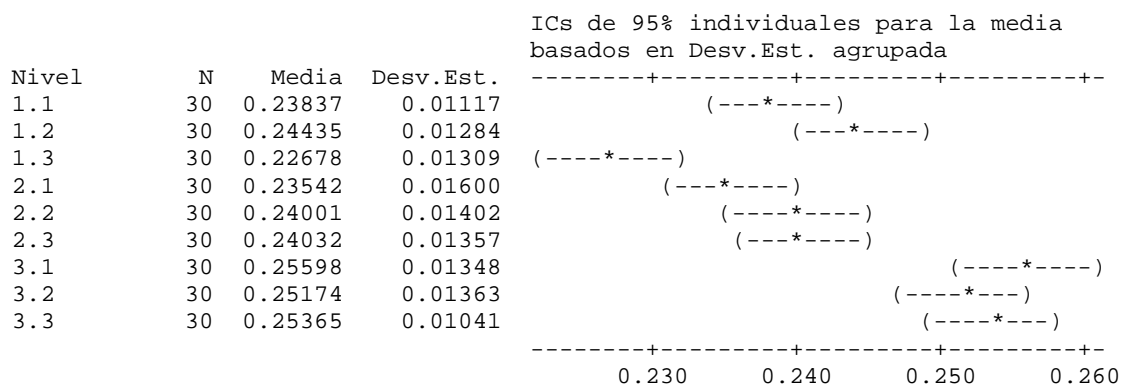
Las medias que no comparten una letra son significativamente diferentes.

1b)

ANOVA unidireccional, Valores de la Figura 3.6a: Esferas tangente delta 1.1, 1.2, 1.3, 2.1, 2.2, 2.3, 3.1, 3.2 y 3.3

Fuente	GL	SC	CM	F	P
Factor	8	0.021551	0.002694	15.41	0.000
Error	261	0.045624	0.000175		
Total	269	0.067175			

S = 0.01322 R-cuad. = 32.08% R-cuad.(ajustado) = 30.00%



Desv.Est. agrupada = 0.01322

Agrupar información utilizando el método de Tukey

Nivel	N	Media	Agrupación
3.1	30	0.25598	A
3.3	30	0.25365	A B
3.2	30	0.25174	A B
1.2	30	0.24435	B C
2.3	30	0.24032	C
2.2	30	0.24001	C
1.1	30	0.23837	C
2.1	30	0.23542	C D
1.3	30	0.22678	D

Las medias que no comparten una letra son significativamente diferentes.

ANOVA unidireccional, Valores de la Figura 3.6b: Cilindros tangente delta 1.1, 1.2, 1.3, 2.1, 2.2, 2.3, 3.1, 3.2 y 3.3

Fuente	GL	SC	CM	F	P
Factor	8	0.110180	0.013772	27.96	0.000
Error	261	0.128567	0.000493		
Total	269	0.238746			

S = 0.02219 R-cuad. = 46.15% R-cuad.(ajustado) = 44.50%

ICs de 95% individuales para la media
basados en Desv.Est. agrupada

Nivel	N	Media	Desv.Est.	
1.1	30	0.26118	0.01033	(--*--)
1.2	30	0.23789	0.01012	(--*--)
1.3	30	0.24063	0.01138	(--*--)
2.1	30	0.25598	0.01348	(--*--)
2.2	30	0.25174	0.01363	(--*--)
2.3	30	0.25365	0.01041	(--*--)
3.1	30	0.27681	0.03140	(--*--)
3.2	30	0.25615	0.02581	(--*--)
3.3	30	0.30884	0.04435	(---*--)

-----+-----+-----+-----+-----
0.250 0.275 0.300 0.325

Desv.Est. agrupada = 0.02219

Agrupar información utilizando el método de Tukey

	N	Media	Agrupación
3.3	30	0.30884	A
3.1	30	0.27681	B
1.1	30	0.26118	B C
3.2	30	0.25615	C D
2.1	30	0.25598	C D
2.3	30	0.25365	C D E
2.2	30	0.25174	C D E
1.3	30	0.24063	D E
1.2	30	0.23789	E

Las medias que no comparten una letra son significativamente diferentes.

ANOVA unidireccional, Valores de la Figura 3.6c: Cubos tangente delta 1.1, 1.2, 1.3, 2.1, 2.2, 2.3, 3.1, 3.2 y 3.3

Fuente	GL	SC	CM	F	P
Factor	6	0.092891	0.015482	83.69	0.000
Error	203	0.037555	0.000185		
Total	209	0.130446			

S = 0.01360 R-cuad. = 71.21% R-cuad.(ajustado) = 70.36%

ICs de 95% individuales para la media
basados en Desv.Est. agrupada

Nivel	N	Media	Desv.Est.	
1.1	30	0.22754	0.01797	(--*--)
1.2	30	0.22508	0.01507	(--*--)
2.1	30	0.20373	0.01338	(--*--)
2.2	30	0.20376	0.00949	(--*--)
3.1	30	0.25598	0.01348	(--*--)
3.2	30	0.25174	0.01363	(--*--)
3.3	30	0.25365	0.01041	(---*--)

-----+-----+-----+-----+-----
0.208 0.224 0.240 0.256

Desv.Est. agrupada = 0.01360

Agrupar información utilizando el método de Tukey

	N	Media	Agrupación
3.1	30	0.25598	A
3.3	30	0.25365	A
3.2	30	0.25174	A
1.1	30	0.22754	B
1.2	30	0.22508	B
2.2	30	0.20376	C
2.1	30	0.20373	C

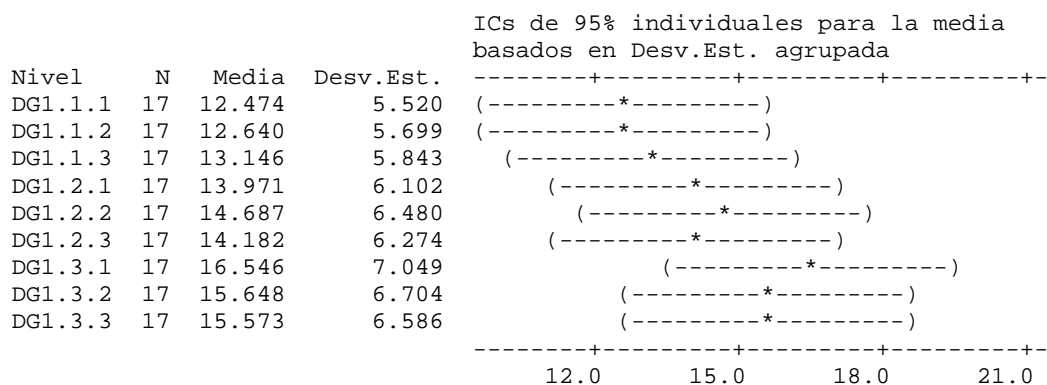
Las medias que no comparten una letra son significativamente diferentes.

1c)

ANOVA unidireccional, Valores de la Figura 3.8: Esferas DG1.1.1, DG1.1.2, DG1.1.3, DG1.2.1, DG1.2.2, DG1.2.3, DG1.3.1, DG1.3.2, DG1.3.3

Fuente	GL	SC	CM	F	P
Factor	8	275.0	34.4	0.87	0.539
Error	144	5659.1	39.3		
Total	152	5934.1			

S = 6.269 R-cuad. = 4.63% R-cuad.(ajustado) = 0.00%



Desv.Est. agrupada = 6.269

Agrupar información utilizando el método de Tukey

	N	Media	Agrupación
DG1.3.1	17	16.546	A
DG1.3.2	17	15.648	A
DG1.3.3	17	15.573	A
DG1.2.2	17	14.687	A
DG1.2.3	17	14.182	A
DG1.2.1	17	13.971	A
DG1.1.3	17	13.146	A
DG1.1.2	17	12.640	A
DG1.1.1	17	12.474	A

Las medias que no comparten una letra son significativamente diferentes.

1d)**ANOVA unidireccional, Valores de la Figura 3.8a: Esferas DG1.1.1, DG1.1.2, DG1.1.3, FL40.1.1, FL40.1.2.**

Fuente	GL	SC	CM	F	P
Factor	4	171.0	42.7	2.86	0.028
Error	92	1375.7	15.0		
Total	96	1546.7			

S = 3.867 R-cuad. = 11.05% R-cuad.(ajustado) = 7.19%

ICs de 95% individuales para la media basados en Desv.Est. agrupada

Nivel	N	Media	Desv.Est.	ICs
DG1.1.1	13	12.992	4.598	(-----*-----)
DG1.1.2	13	13.198	4.751	(-----*-----)
DG1.1.3	13	11.461	3.948	(-----*-----)
FL40.1.1	29	15.221	3.447	(-----*-----)
FL40.1.2	29	14.882	3.440	(-----*-----)

-----+-----+-----+-----+-----
10.0 12.0 14.0 16.0

Desv.Est. agrupada = 3.867

Agrupar información utilizando el método de Tukey

	N	Media	Agrupación
FL40.1.1	29	15.221	A
FL40.1.2	29	14.882	A B
DG1.1.2	13	13.198	A B
DG1.1.1	13	12.992	A B
DG1.1.3	13	11.461	B

Las medias que no comparten una letra son significativamente diferentes.

ANOVA unidireccional, Valores de la Figura 3.8b: Esferas: DG1.2.1, DG1.2.2, DG1.2.3, FL40.2.1, FL40.2.2

Fuente	GL	SC	CM	F	P
Factor	4	62.3	15.6	1.25	0.295
Error	92	1146.5	12.5		
Total	96	1208.8			

S = 3.530 R-cuad. = 5.16% R-cuad.(ajustado) = 1.03%

ICs de 95% individuales para la media basados en Desv.Est. agrupada

Nivel	N	Media	Desv.Est.	ICs
DG1.2.1	13	12.244	4.056	(-----*-----)
DG1.2.2	13	12.853	4.303	(-----*-----)
DG1.2.3	13	12.408	4.168	(-----*-----)

-----+-----+-----+-----+-----

Nivel	N	Media	Desv.Est.	Agrupación
FL40.2.1	29	14.233	3.088	A
FL40.2.2	29	13.936	2.996	A

ICs de 95% individuales para la media basados en Desv.Est. agrupada

Desv.Est. agrupada = 3.530

Agrupar información utilizando el método de Tukey

Nivel	N	Media	Agrupación
FL40.2.1	29	14.233	A
FL40.2.2	29	13.936	A
DG1.2.2	13	12.853	A
DG1.2.3	13	12.408	A
DG1.2.1	13	12.244	A

Las medias que no comparten una letra son significativamente diferentes.

ANOVA unidireccional, Valores de la Figura 3.8c: Esferas: DG1.3.1, DG1.3.2, DG1.3.3, FL40.3.1, FL40.3.2

Fuente	GL	SC	CM	F	P
Factor	4	137.9	34.5	2.12	0.085
Error	92	1499.8	16.3		
Total	96	1637.7			

S = 4.038 R-cuad. = 8.42% R-cuad.(ajustado) = 4.44%

Nivel	N	Media	Desv.Est.	Agrupación
DG1.3.1	13	14.592	4.749	A
DG1.3.2	13	13.728	4.473	A
DG1.3.3	13	13.692	4.402	A
FL40.3.1	29	16.401	3.669	A
FL40.3.2	29	16.350	3.682	A

ICs de 95% individuales para la media basados en Desv.Est. agrupada

Desv.Est. agrupada = 4.038

Agrupar información utilizando el método de Tukey

Nivel	N	Media	Agrupación
FL40.3.1	29	16.401	A
FL40.3.2	29	16.350	A
DG1.3.1	13	14.592	A
DG1.3.2	13	13.728	A
DG1.3.3	13	13.692	A

Las medias que no comparten una letra son significativamente diferentes.

ANOVA unidireccional, Valores de la Figura 3.9a: Cilindros DG1.1.1, DG1.1.2, DG1.1.3, FL40.1

Fuente	GL	SC	CM	F	P
Factor	3	27.87	9.29	1.70	0.175
Error	64	349.26	5.46		
Total	67	377.14			

S = 2.336 R-cuad. = 7.39% R-cuad.(ajustado) = 3.05%

ICs de 95% individuales para la media basados en Desv.Est. agrupada

Nivel	N	Media	Desv.Est.
DG1.1.1	13	8.560	2.877
DG1.1.2	13	7.921	2.655
DG1.1.3	13	8.061	2.649
FL40.1	29	9.405	1.703

Desv.Est. agrupada = 2.336

Agrupar información utilizando el método de Tukey

	N	Media	Agrupación
FL40.1	29	9.405	A
DG1.1.1	13	8.560	A
DG1.1.3	13	8.061	A
DG1.1.2	13	7.921	A

Las medias que no comparten una letra son significativamente diferentes.

ANOVA unidireccional, Valores de la Figura 3.9b: Cilindros DG1.2.1, DG1.2.2, DG1.2.3, FL40.2.1, FL40.2.2

Fuente	GL	SC	CM	F	P
Factor	4	137.9	34.5	2.12	0.085
Error	92	1499.8	16.3		
Total	96	1637.7			

S = 4.038 R-cuad. = 8.42% R-cuad.(ajustado) = 4.44%

ICs de 95% individuales para la media basados en Desv.Est. agrupada

Nivel	N	Media	Desv.Est.
DG1.2.1	13	14.592	4.749
DG1.2.2	13	13.728	4.473
DG1.2.3	13	13.692	4.402
FL40.2.1	29	16.401	3.669
FL40.2.2	29	16.350	3.682

Desv.Est. agrupada = 4.038

Agrupar información utilizando el método de Tukey

	N	Media	Agrupación
FL40.2.1	29	16.401	A
FL40.2.2	29	16.350	A
DG1.2.1	13	14.592	A
DG1.2.2	13	13.728	A
DG1.2.3	13	13.692	A

Las medias que no comparten una letra son significativamente diferentes.

ANOVA unidireccional, Valores de la Figura 3.9c: Cilindros DG1.3.1, DG1.3.2, DG1.3.3, FL40.3.1, FL40.3.2

Fuente	GL	SC	CM	F	P
Factor	4	355.4	88.9	3.09	0.020
Error	82	2357.1	28.7		
Total	86	2712.5			

S = 5.361 R-cuad. = 13.10% R-cuad.(ajustado) = 8.86%

Nivel	N	Media	Desv.Est.	ICs de 95% individuales para la media basados en Desv.Est. agrupada
DG1.3.1	13	20.785	6.647	(-----*-----)
DG1.3.2	13	20.500	6.589	(-----*-----)
DG1.3.3	13	20.338	6.591	(-----*-----)
FL40.3.1	24	16.477	4.200	(-----*-----)
FL40.3.2	24	16.492	4.059	(-----*-----)

-----+-----+-----+-----+-----
15.0 17.5 20.0 22.5

Desv.Est. agrupada = 5.361

Agrupar información utilizando el método de Tukey

	N	Media	Agrupación
DG1.3.1	13	20.785	A
DG1.3.2	13	20.500	A
DG1.3.3	13	20.338	A
FL40.3.2	24	16.492	A
FL40.3.1	24	16.477	A

Las medias que no comparten una letra son significativamente diferentes.

ANOVA unidireccional, Valores de la Figura 3.10a: Cubos DG1.1.1, DG1.1.2, FL40.1.1, FL40.1.2

Fuente	GL	SC	CM	F	P
Factor	3	184.4	61.5	3.57	0.018
Error	80	1379.3	17.2		
Total	83	1563.7			

S = 4.152 R-cuad. = 11.79% R-cuad.(ajustado) = 8.49%

Nivel	N	Media	Desv.Est.	ICs de 95% individuales para la media basados en Desv.Est. agrupada
DG1.1.1	13	15.045	4.628	(-----*-----)
DG1.1.2	13	15.145	4.645	(-----*-----)
FL40.1.1	29	18.335	3.937	(-----*-----)
FL40.1.2	29	18.264	3.916	(-----*-----)

-----+-----+-----+-----+-----
14.0 16.0 18.0 20.0

Desv.Est. agrupada = 4.152

Agrupar información utilizando el método de Tukey

	N	Media	Agrupación
FL40.1.1	29	18.335	A
FL40.1.2	29	18.264	A
DG1.1.2	13	15.145	A
DG1.1.1	13	15.045	A

Las medias que no comparten una letra son significativamente diferentes.

ANOVA unidireccional, Valores de la Figura 3.10b: Cubos DG1.2.1, DG1.2.2, FL40.2.1, FL40.2.2

Fuente	GL	SC	CM	F	P
Factor	3	2.3	0.8	0.04	0.990
Error	70	1387.8	19.8		
Total	73	1390.1			

S = 4.453 R-cuad. = 0.16% R-cuad.(ajustado) = 0.00%

Nivel	N	Media	Desv.Est.	ICs de 95% individuales para la media basados en Desv.Est. agrupada
DG1.2.1	13	15.540	4.620	(-----*-----)
DG1.2.2	13	16.123	4.844	(-----*-----)
FL40.2.1	24	15.873	4.269	(-----*-----)
FL40.2.2	24	15.900	4.329	(-----*-----)

-----+-----+-----+-----+-----
13.5 15.0 16.5 18.0

Desv.Est. agrupada = 4.453

Agrupar información utilizando el método de Tukey

	N	Media	Agrupación
DG1.2.2	13	16.123	A
FL40.2.2	24	15.900	A
FL40.2.1	24	15.873	A
DG1.2.1	13	15.540	A

Las medias que no comparten una letra son significativamente diferentes.

ANOVA unidireccional, Valores de la Figura 3.10c: Cubos DG1.3.1, DG1.3.2, DG1.3.3, FL40.3.1, FL40.3.2

Fuente	GL	SC	CM	F	P
Factor	4	137.9	34.5	2.12	0.085
Error	92	1499.8	16.3		
Total	96	1637.7			

S = 4.038 R-cuad. = 8.42% R-cuad.(ajustado) = 4.44%

ICs de 95% individuales para la media basados en Desv.Est. agrupada

Nivel	N	Media	Desv.Est.
DG1.3.1	13	14.592	4.749
DG1.3.2	13	13.728	4.473
DG1.3.3	13	13.692	4.402
FL40.3.1	29	16.401	3.669
FL40.3.2	29	16.350	3.682

-----+-----+-----+-----+-----
 (-----*-----)
 (-----*-----)
 (-----*-----)
 (-----*-----)
 (-----*-----)
 -----+-----+-----+-----+-----
 12.0 14.0 16.0 18.0

Desv.Est. agrupada = 4.038

Agrupar información utilizando el método de Tukey

	N	Media	Agrupación
FL40.3.1	29	16.401	A
FL40.3.2	29	16.350	A
DG1.3.1	13	14.592	A
DG1.3.2	13	13.728	A
DG1.3.3	13	13.692	A

Las medias que no comparten una letra son significativamente diferentes.