

17
2eje.



**UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTONOMA DE MEXICO**

**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTITLAN**



**"CARACTERIZACION REOLOGICA DE
GELES DE ALGINATO"**

T E S I S

**QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERA EN ALIMENTOS
P R E S E N T A :
MARTA ELVIA ROSAS MENDOZA**

A S E S O R :

DRA. LAURA PATRICIA MARTINEZ PADILLA

CUAUTITLAN IZCALLI, EDO. DE MEX.

1984

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



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 está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

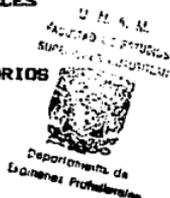
El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición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



UNIVERSIDAD NACIONAL
AVÁNZAME DE
MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN
UNIDAD DE LA ADMINISTRACIÓN ESCOLAR
DEPARTAMENTO DE EXÁMENES PROFESIONALES

ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS



DR. JAIME KELLER TORRES
DIRECTOR DE LA F.E.B.-CUAUTITLÁN
P R E S E N T E .

AT'N: Ing. Rafael Rodríguez Ceballos
Jefe del Departamento de Exámenes
Profesionales de la F.E.B. - C.

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

Caracterización reológica de aceites de Alginato

que presenta la pasante: Marta Elvia Rosas Mendoza
con número de cuenta: 8857486-0 para obtener el TÍTULO de:
Ingeniero en Alimentos

Considerando que dicha tesis reúne los requisitos necesarios para ser discutida en el EXÁMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO.

A T E N T A M E N T E .
"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"
Cuautitlán Izcalli, Edo. de Méx., a 6 de abril de 1994

PRESIDENTE I.B.Q. Rosa Manuela Arriaga Orihuela

VOCAL Q.F.B. S. Patricia Miranda Castro

SECRETARIO Dra. Laura Patricia Martínez Padilla

PRIMER SUPLENTE Dra. Sara E. Valdés Martínez

SEGUNDO SUPLENTE Q.F.B. Ma. Esther Revuelta Miranda

Este trabajo quizás no sea lo suficientemente bueno o extenso para ser dedicado. Sin embargo, quiero aprovechar este espacio para agradecer de corazón a quienes han permanecido a mi lado allanándome el camino hacia ésta meta.

A Dios, por la gran oportunidad de vida.

A mi abuc Mago (q. c. p. d.), por su gran ejemplo de fortaleza, amor y bondad.

A mis padres, Eduardo y Elvia, por el amor, el apoyo y la confianza.

A mis hermanos, Ana, Guayo y Mary, por que no me pudieron tocar mejores.

A Mario, simplemente, por coincidir...te amo.

A Paty, Erika, Gabriela e Itzú, por la hermandad.

A la I.A. Rosalía Mcléndez Pérez, por la amistad y confianza.

Al Dr. José Luis Arjona Román, por la ternura y apoyo.

Al I.A. Alfredo Alvarez Cárdenas, por la alegría y el cariño.

**A la Dra. Laura Patricia
Martínez Padilla, por la guía y
la paciencia.**

**A todos mis compañeros y amigos,
por que con su presencia le dan sentido
a mi meta diaria: ser un mejor ser humano.**

Con infinito aprecio y respeto, un millón de GRACIAS.

Gracias al Dr. Octavio Manero del Instituto de Materiales. C.U.-UNAM, por las facilidades prestadas para la realización de éste trabajo.

RESUMEN

Existe una gran variedad de hidrocoloides que tienen aplicación en diferentes industrias, por ejemplo en la de papel, la farmacéutica y en la de confitería. Dentro de la industria de alimentos encuentran una amplia gama de aplicaciones, que dependen de las propiedades funcionales que éstos presentan y que son requeridas para ciertos productos: el aumento en viscosidad, estabilización de suspensiones y espumas, formación de geles, etc.

El objetivo de este trabajo fue la formación de geles con dos alginatos de sodio comerciales, a diferentes concentraciones de calcio y pH, y la determinación y comparación de sus parámetros reológicos, obtenidos mediante pruebas dinámicas u oscilatorias y pruebas estáticas o de "creep compliance" (deslizamiento). También se caracterizaron las dispersiones de éstos alginatos, para tratar de relacionar sus parámetros reológicos con los de los geles.

Para las pruebas reológicas se hizo uso de un reómetro, de la marca CarriMed (CLS 50), con la geometría de cono y plato, el cual se maneja mediante un software y trabaja bajo el principio de control neumático de esfuerzo. Las muestras comerciales de alginato de sodio fueron proporcionadas por Kelco (Division of Merck) con los nombres de Kelcotone HV y Kelcosol. Se utilizó carbonato de calcio como fuente de iones y soluciones de ácido cítrico para ajustar el pH de las muestras.

Se prepararon dispersiones en agua destilada al 1% en peso de ambas gomas, así como dispersiones con 40 y 75% de calcio, en relación a la cantidad de alginato, también para ambas gomas. Estas fueron caracterizadas, aproximadamente 24 horas después de su preparación, como fluidos obteniéndose el mayor índice de consistencia para las muestras de Kelcosol adicionadas con 75% de calcio y observándose un decremento en éste índice para la muestras de Kelcosol según aumentaba la concentración de calcio. Todas las muestras presentaron un comportamiento que se ajustó al modelo del plástico Hershel-Bulckley.

Se partió de estas mismas dispersiones para formar los geles, preparándose tanto geles ácidos como geles de calcio, lo cual se logró ajustando el pH a menos de 4 y a pH neutro, respectivamente. Los geles fueron caracterizados con el mismo tiempo de diferencia, desde su preparación, que las dispersiones. Se cortaron muestras cilíndricas de aproximadamente 2 cm. de diámetro por 0.5 cm. de altura para colocarlas en el equipo y poder correr las pruebas. Los reogramas de cada prueba, así como los parámetros reológicos, fueron obtenidos con el mismo software que controla el equipo. De la caracterización reológica de geles se encontró que: los geles formados con Kelcosol son menos rígidos y elásticos que los preparados con Kelcotone. Estas características se atribuyen a la estructura de cada alginato, las cuales presentan diferentes proporciones de ácido gulurónico y manurónico así como de segmentos alternantes, y a la capacidad de los mismos para captar calcio y formar redes tridimensionales bajo condiciones específicas de concentración y pH.

ÍNDICE

	Pag.
INTRODUCCIÓN	1
OBJETIVOS	3
CAPITULO I - Alginatos	4
1.1.- Gomas, origen y usos	5
1.2.- Alginatos: origen, estructura, propiedades y usos	7
1.2.1.- Origen	7
1.2.2.- Obtención	8
1.2.3.- Estructura	9
1.2.4.- Propiedades	10
1.2.5.- Usos	17
CAPITULO II - Formación de geles	19
2.1.- Propiedad funcional de los alginatos	20
2.1.1.- Gelación	20
2.1.2.- Factores que influyen en la gelación de alginatos	21
2.2.- Descripción técnica de alginatos	28
CAPITULO III - Caracterización reológica	30
3.1.- Reología	31
3.2.- Propiedades reológicas de geles	33
3.2.1.- Materiales ideales	33
3.2.2.- Materiales Viscoelásticos	35
3.2.2.1.- Pruebas estáticas	39
3.2.2.2.- Pruebas dinámicas	40
3.2.3.- Materiales plásticos	43
3.2.4.- Materiales tixotrópicos	45
3.3.- Relación de propiedades reológicas con la estructura	46
3.4.- Pruebas realizadas en geles de alginato	47
CAPITULO IV - Instrumentación	48
4.1.- Instrumentos de evaluación reológica	49
4.1.1.- Medición de propiedades reológicas en líquidos	49

4.1.1.1.- Viscosímetros capilares	49
4.1.1.2.- Viscosímetros rotacionales	50
4.1.2.- Medición de propiedades reológicas en sólidos	50
4.2.- Reómetros rotacionales	52
4.2.1.- Geometría de cono y plato	53
4.2.2.- Geometría de cilindros concéntricos	54
4.2.3.- Geometría de platos paralelos	55
4.3.- Otros instrumentos de prueba	56
CAPITULO V - Diseño experimental	58
5.1.- Metodología	59
5.1.1.- Preparación de muestras	61
5.1.1.1.- Preparación de dispersiones	61
5.1.1.2.- Preparación de geles	61
5.1.2.- Caracterización reológica de dispersiones	62
5.1.2.1.- Pruebas de flujo	64
5.1.3.- Caracterización reológica de geles	65
5.1.3.1.- Pruebas dinámicas	67
5.1.3.2.- Pruebas estáticas	69
CAPITULO VI - Resultados	71
6.1.- Resultados y Análisis	72
6.1.1.- Caracterización reológica de dispersiones	72
6.1.2.- Caracterización reológica de geles	75
6.1.2.1.- Pruebas dinámicas	75
6.1.2.2.- Pruebas estáticas	80
6.2.- Discusión de resultados	84
Conclusiones	86
ANEXOS	87
Anexo I	88
Anexo II	91
BIBLIOGRAFÍA	93

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura	Pag.
1.1.- Estructura del alginato	9
1.2.- Humedad de equilibrio para tres tipos de alginato	11
1.3.- Tiempo de disolución para alginato de sodio de viscosidad media	13
1.4.- Influencia de la temperatura para dispersiones de alginato de propilenglicol de alta viscosidad	14
1.5.- A) Comportamiento reológico para diferentes tipos de alginato	15
B) Comportamiento reológico de dispersiones de alginato de sodio a diferentes concentraciones	15
C) Efecto de la concentración en la viscosidad aparente de varios tipos de alginato	16
1.6.- Efecto del pH en diferentes dispersiones de alginato	17
2.1.- Posible mecanismo de enlaces cruzados del alginato con iones de calcio	21
2.2.- Modelo caja de huevo	22
2.3.- Efecto de los iones de calcio en la viscosidad de dispersiones de alginato de sodio	23
2.4.- Tipos de gelación	24
2.5.- Efecto del secuestrante en una dispersión de alginato de sodio-calcio	25
2.6.- Efecto del calcio en las dispersiones de alginato de sodio	26
3.1.- Cuerpo perfectamente elástico o líquido Newtoniano	34
3.2.- Cuerpo elástico retardado	34
3.3 - Cuerpo viscoelástico	36
3.4.- Experimento de deslizamiento	37

3.5.- Modelos Viscoelásticos	38
3.6.- Curva típica de creep compliance	39
3.7.- Experimento dinámico	42
3.8.- Modelos mecánicos	43
3.9.- Cuerpo de Bingham	44
3.10.- Cuerpo de Bingham después del esfuerzo cortante inicial	45
3.11.- Cuerpo tixotrópico	45
3.12.- Relación entre modulo elástico, esfuerzo cortante y peso molecular para geles	46
4.1.- Instrumento de Myers	52
4.2.- Viscosímetro de cono y plato	53
4.3.- Viscosímetro de cilindros concéntricos	54
4.4.- Viscosímetro de platos paralelos	55
5.1.- Metodología experimental	60
5.2.- Preparación de muestras	62
5.3.- Caracterización reológica de dispersiones	63
5.4.- Caracterización reológica de geles	66
5.5.- Determinación de la zona lineal	67
5.6.- Tratamiento vectorial de la deformación sinusoidal	68
5.7.- Determinación de parámetros reológicos en pruebas de deslizamiento	69
6.1.- Comportamiento reológico de dispersiones de alginato de sodio (1%): Kelcotone y Kelcosol	72
6.2.- Comportamiento reológico de alginatos comerciales	74
6.3.- Curvas de viscosidad en función a la velocidad de deformación para los dos tipos de alginato a diferentes concentraciones de calcio	74
6.4.- Comparación de los módulos G' y G'' en geles de alginato	76

6.5.- Comportamiento general de los parámetros reológicos en geles de alginato	77
6.6.- Modelización del comportamiento de geles de alginato de sodio	81
6.7.- Cálculo de parámetros para las unidades de Voight-Kelvin	81
6.8.- Comparación del comportamiento en pruebas de deslizamiento	83
A.1.- Descripción del equipo	90
A.2.- Colocación correcta de la muestra	91

ÍNDICE DE CUADROS

Cuadro	Pag.
1 - Clasificación de hidrocoloides	6
2 - Fuentes de alginato	8
3 - Composición del alginato según su origen	10
4 - Propiedades físicas de varios alginatos	11
5 - Propiedades físicas de una dispersión de alginato de sodio al 1%	12
6 - Usos de alginatos	18
7 - Información técnica de alginatos comerciales	29
8 - Clasificación reológica de materiales	32
9 - Parámetros reológicos de dispersiones	73
10 - Parámetros reológicos de geles de alginato	78
11 - Tiempo promedio de respuesta para el registro de datos por el reómetro rotacional	79
12 - Cambio en la consistencia de geles de alginato medida con un Penetrómetro universal	80
13 - Resultados de la prueba de deslizamiento	82

SIMBOLOGÍA

τ	esfuerzo cortante
τ_{y0}	esfuerzo cortante inicial
τ_0	amplitud del esfuerzo
τ_c	esfuerzo aplicado (Ley de Hooke)
η	viscosidad dinámica
η', η''	viscosidades dinámicas (prueba oscilatoria)
η_0	viscosidad Newtoniana (zona lineal de la curva de deslizamiento)
η_N	viscosidad Newtoniana (zona curva en la prueba de deslizamiento)
η_m	viscosidad media (asociada a la elasticidad)
η^*	viscosidad dinámica compleja
J	carga o relación deformación/esfuerzo (Compliance)
J_0	deformación instantánea en prueba de deslizamiento
J_R	deformación en la respuesta elástica retardada de una prueba de deslizamiento
J_m	deformación promedio en prueba de deslizamiento
J_N	deformación en la zona curva de la prueba de deslizamiento
J^*	módulo complejo (prueba de deslizamiento)
J_0^c	carga de estado estable en prueba de deslizamiento
E	módulo de elasticidad
E_0	módulo elástico instantáneo
J_1, η_1, E_1	deformación, viscosidad Newtoniana y módulo elástico, respectivamente, para la zona elástica retardada en prueba de deslizamiento
$\dot{\gamma}$	velocidad de corte o de deformación
γ	deformación
γ_p	deformación permanente
γ_0	deformación repentina
γ_0	amplitud de la deformación
e	base del logaritmo natural
t	tiempo
T_m	tiempo de retardo
T	temperatura absoluta
G_r	módulo de corte
G'	módulo de almacenaje o de rigidez
G''	módulo de pérdida
G^*	módulo complejo
k	índice de consistencia
K	módulo de volumen
σ	esfuerzo isotrópico
ϵ	deformación volumétrica
ν	relación de Poisson
ϕ	contracción lateral
ϵ	alargamiento longitudinal
S_r	corte recuperable
w	amplitud de frecuencia
δ	ángulo de fase
i	componente vectorial imaginario

Mc	peso molecular
M	torque
C	concentración del polímero
R	constante de los gases
r	radio
n	índice de flujo
α	ángulo
Ω	velocidad angular
h	distancia (altura)
ρ	densidad
u	velocidad
D	diámetro
d	derivada
μ	media
f	frecuencia
Ho	hipótesis nula
Hi	hipótesis alterna
A-Na	alginato de sodio
Na-b	alginato de sodio de viscosidad baja
Na-m	alginato de sodio de viscosidad media
Na-a	alginato de sodio de viscosidad alta
A-NH3	alginato de amonio
NH3-m	alginato de amonio de viscosidad media
A-K	alginato de potasio
K-m	alginato de potasio de viscosidad media
Pg-a	alginato de propilenglicol de viscosidad alta
Pg-b	alginato de propilenglicol de viscosidad baja

INTRODUCCIÓN

En la industria de alimentos, los polisacáridos, conocidos generalmente como gomas, tienen una amplia y variada aplicación; su uso es determinado por las características funcionales que presenten y su concentración o modo de aplicación se determina por la gama de posibilidades que sus propiedades ofrecen: espesantes, estabilizantes o gelificantes.

Dentro de los polisacáridos considerados como gelificantes se encuentran las pectinas, carrageninas y alginatos, entre otras, además de algunas mezclas que pueden presentar esta propiedad. Los alginatos que se emplean como gelificantes forman geles firmes, irreversibles y cuya consistencia puede variar dependiendo de la cantidad de iones presentes. [9,15]

La importancia de determinar cual goma es la más adecuada para cierto producto, radica en el conocimiento de la propiedad funcional que cada una presenta, es decir, del comportamiento que éstas tengan bajo ciertas aplicaciones de esfuerzo y otras condiciones como el pH, temperatura, etc. Por esto, en el campo de los alimentos, el estudio del comportamiento reológico de un polisacárido nos ayuda a determinar cuales pueden ser sus aplicaciones y bajo que condiciones es capaz de conservar sus propiedades, o cuanto y como pueden cambiar. [37]

La reología de sólidos presenta la posibilidad de conocer el comportamiento de estos sistemas y que pueden relacionarse de alguna manera con las características deseables de ciertos productos. Este comportamiento puede ser el de un sólido elástico, plástico o viscoelástico; y sus propiedades o parámetros se denominan según el tipo de comportamiento. Para un sólido viscoelástico, que es el fenómeno más común en alimentos, sus propiedades principales son los módulos de elasticidad, rigidez y viscosidad, los cuales representan o son una manera de cuantificar lo que nosotros percibimos como textura [4,24].

Es por esto que las pruebas reológicas son importantes en el control de calidad, en la inspección final, ya que es una manera de verificar que los hidrocoloides se comportan, o dan el resultado esperado, según se eligieron para su aplicación. Además, con éstas pruebas puede conocerse también la estructura y peso molecular del comportamiento y propiedades de los sistemas de polímeros [13].

Dentro del estudio de propiedades reológicas se encuentran aquellos realizados en modelos, es decir, en sistemas que solo contienen al polisacárido, y también los realizados sobre algún alimento que ha sido adicionado con alguna goma. Estos estudios, en su mayoría, son efectuados en sistemas fluidos; algunos otros en sistemas sólidos o semisólidos; pero para el caso de los alginatos, las pruebas reológicas de geles son muy reducidas y por lo tanto se conoce menos sobre éstos que sobre otros geles fabricados con gomas más comerciales [24].

Quizá una de las razones por las cuales los alginatos son menos usados y estudiados como sólidos, sea por que estos polisacáridos son de origen extranjero y su comercialización tiene un costo más elevado que el de otras gomas de origen nacional que pueden presentar las mismas propiedades funcionales. Sin

embargo, ya existe la posibilidad de obtener alginatos por vía microbiana, lo cual puede reducir el costo por importación al producirlos en el país y hacerlos más comerciales, así como ampliar su uso.

En los últimos años se han desarrollado tecnologías que facilitan y ayudan a la determinación de las propiedades reológicas de los más diversos materiales. Tal es el caso del reómetro utilizado para éste trabajo, el cual funciona bajo el principio de esfuerzo constante y con un sistema de control neumático. Con este tipo de instrumentos se facilita la determinación de propiedades viscoelásticas de los materiales, medidas a partir de pruebas oscilatorias y de deslizamiento, de manera más rápida y sencilla.

Este trabajo tiene como propósito determinar el comportamiento reológico de geles formados con dos tipos de alginatos comerciales, a diferentes concentraciones de calcio y pH, con el fin de hacer un análisis comparativo y buscar posibles relaciones de comportamiento con las dispersiones precursoras de dichos geles. Se presenta también una recopilación de la información existente en la bibliografía en relación a la estructura, obtención, usos y propiedades reológicas de las dispersiones de alginatos; las bases de la reología de sólidos y los diferentes instrumentos que existen para las evaluaciones reológicas. También se propone una metodología para la preparación de dispersiones y geles de alginato, así como para la realización de las pruebas, tanto dinámicas como estáticas, que comprenden la caracterización reológica de sólidos.

OBJETIVO GENERAL:

Determinación del comportamiento reológico de dos tipos de alginatos comerciales, bajo diferentes concentraciones de calcio y pH, para comparar las propiedades reológicas de los geles formados y analizar las posibles relaciones de comportamiento con sus dispersiones.

OBJETIVOS PARTICULARES:

I.- Estandarización del método para preparar muestras (dispersiones y geles).

II.- Evaluación de propiedades reológicas de dispersiones de alginatos comerciales a dos diferentes concentraciones de calcio y pH.

III.- Evaluación de propiedades reológicas de geles de alginato, formados a partir de las dispersiones a dos diferentes concentraciones de calcio y pH.

IV.- Estudio de los parámetros viscosos y viscoelásticos para determinar posibles relaciones de comportamiento reológico.

Capítulo I
ALGINATOS

1.1 - GOMAS, ORIGEN Y USOS [5, 14, 16, 17, 36]

Los polisacáridos, generalmente conocidos como "gomas", son hidrocoloides (polímeros de cadena larga y de alto peso molecular) que se utilizan en la industria alimentaria para modificar o desarrollar las propiedades funcionales de una gran variedad de productos, al disolverse o dispersarse en un medio acuoso para dar soluciones mucilaginosas o dispersiones viscosas.

Se llaman polisacáridos a las macromoléculas formadas por la polimerización de glúcidos simples o monosacáridos (azúcares cuya molécula posee una función aldehydica o cetónica), o sus derivados: ácidos urónicos, aminoazúcares, etc.

Por conveniencia, los hidrocoloides son usualmente clasificados en tres categorías según su origen (cuadro 1).

Estos materiales exhiben propiedades funcionales secundarias. es decir, tienen propiedades intrínsecas debidas a su naturaleza química y conformación molecular que determinan su comportamiento como emulsificante, estabilizante, encapsulante, etc..

Comparativamente hablando, pocas de las gommas tienen también habilidad de formar geles bajo condiciones específicas de uso. Los geles, cuando se refieren a alimentos, son productos que retendrán su forma y no fluirán bajo la aplicación de presión.

La viscosidad es la resistencia al flujo de un sistema líquido. En suspensiones coloidales, la viscosidad aumenta por el espesamiento de la fase líquida (o continua) como un resultado de la absorción del líquido y la consecuente hinchazón del coloide disperso. Ese espesamiento, efecto de las gommas en los productos alimenticios, es, a la vez, responsable de otros efectos funcionales como la estabilización de suspensiones, emulsiones, espumas, etc.

Cuadro 1 - Clasificación de hidrocoloides.

GOMAS NATURALES	Exudados de plantas:	Arábigo, Tragacanto, Ghatti.
	Extracto de plantas:	Pectinas, Arabinogalactan.
	Gomas de semillas:	Algarrobo, Guar, Psyllium.
	Extracto de algas marinas:	Agar, Alginatos, Carragenina, Furcellaran.
	Gomas Microbianas:	Dextrana, Xantana.
	Gomas de cereales:	Almidón.
	Gomas de origen animal:	Gelatina, Albúmina.
	<hr/>	
	GOMAS MODIFICADAS	Derivados de celulosa:
Otros derivados:		Almidones modificados, Pectina de bajo metoxilo, Alginato de propilenglicol
<hr/>		
GOMAS SINTÉTICAS	Polivinilpirrolidona (PVP), Polímero Corboxivinil (Corbopol), Polímero de óxido de polietileno (Polyox)	

(Fuente: Blanshard y Mitchell, 1979)

Durante la formulación de un producto alimenticio, es posible seleccionar un hidrocoloide a través del proceso completo de manufactura para todas las posibilidades. Un problema es la variedad de propiedades funcionales que involucra una manufactura y las cuales son capaces de ejercer una influencia considerable en las características del alimento.

La selección y uso de una goma para su aplicación específica depende principalmente de sus propiedades funcionales. Cada goma tiene características propias que las distinguen y deben ser consideradas individualmente para usarlas en un producto particular. Estas propiedades son:

- Estabilizadores, a partir de sus interacciones con agua.
- Emulsificantes.
- Gelificantes.

- Estabilizante de espumas.
- Mejorador de textura, dando cuerpo al alimento.
- Espesantes y agentes de viscosidad.
- Estabilizantes en sistemas congelación-descongelación.
- Controladores de la cristalización de azúcares, sales y agua.
- Formadores de películas resistentes.
- Agentes de suspensión de sólidos en líquidos.
- Agentes adhesivos.
- Espesantes en alimentos bajos en calorías.
- Agentes floculantes.

1.2 - ALGINATOS: ORIGEN, ESTRUCTURA, PROPIEDADES Y USOS.[9,14,15,16,22,27]

1.2.1 - Origen

El Algin se encuentra en todas las algas pardas de la clase Phacophyceae como un componente estructural de la pared celular, análogo a la celulosa y pectina en las paredes celulares de las plantas terrestres. En la pared celular del alga, el algin se da como una mezcla insoluble de sales de calcio, magnesio, sodio y potasio de ácido alginico, el cual es un polisacárido lineal de alto peso molecular constituido únicamente de unidades de ácido D-manurónico y ácido L-gulurónico.

El algin fue descubierto por el químico inglés E. C. C.Standford, al rededor de 1880. La utilización comercial del algin en la industria alimentaria no ocurrió sino hasta 1934; desde este tiempo sus usos se han incrementado rápidamente, y con el desarrollo del alginato de propilenglicol en 1944, el algin y sus derivados han llegado a ser dos de los hidrocoloides más importantes usados en la industria alimentaria.

Existen varias especies de algas pardas de las cuales se ha extraído comercialmente el algin , variando para cada una de ellas el contenido del mismo (cuadro 2).

Cuadro 2 - Fuentes de Alginato.

FAMILIA	ESPECIE	LUGAR DE RECOLECCIÓN	CONTENIDO DE AC.ALGÍNICO(%B.S)
Fucáceas	<i>Ascophyllum nodosum</i>	Gran Bretaña, Noruega, Canadá	20-30
Laminariáceas	<i>Laminaria digitata e hiperborea</i>	Francia, Gran Bretaña, Noruega	15-40
Alariáceas	<i>Eklonia maxima</i>	Japón	29.6-38
Lessoniáceas	<i>Macrocystis pyrifera</i>	California, Australia	13-24

Fuente: Multon (1988) y Graham (1977)

1.2.2 - Obtención

El principio básico del procesamiento del algin es la conversión de la mezcla natural insoluble de sales de calcio, magnesio, sodio y potasio del ácido alginico, a una sal soluble como el alginato de sodio. Esto puede realizarse por cualesquiera de los dos procedimientos básicos: Un procedimiento es convertir la sal insoluble a ácido alginico, usando un tratamiento de ácido diluido seguido por un tratamiento con álcali, como la sosa, para producir un alginato soluble como el de sodio. El otro procedimiento es convertir la sal insoluble directamente a una sal soluble de ácido alginico, usando un álcali como la sosa.

Sin embargo, el único derivado orgánico del algin que ha encontrado un gran uso en la industria alimentaria es el alginato de propilenglicol, que es preparado por la reacción de fibras parcialmente neutralizadas de ácido alginico con óxido de propileno.

Los procedimientos de preparación están basados en las propiedades de solubilidad de los alginatos según su estado iónico y su poder complejante con el calcio. Un tratamiento preliminar de las algas con un ácido permite eliminar los iones calcio unidos al alginato. La solubilización de las macromoléculas se obtiene a continuación al neutralizar con una base (generalmente NaOH) formando una sal alcalina; el alginato se precipita por la reacidificación bajo la forma de ácido alginico o por la adición de cloruro cálcico, bajo la forma de alginato cálcico. En algunos casos el calcio se elimina por un nuevo tratamiento ácido.

1.2.3 - Estructura

Alrededor de 1964 se encontró que el ácido alginico es un polisacárido que contiene ácido D-manurónico y ácido L-gulurónico con ambos ácidos urónicos presentes en alguna extensión en la misma molécula y enlazados a través del C₁ y C₄.

Los alginatos son copolímeros lineales de ácidos D-manurónico y L-gulurónico: cada molécula contiene secciones continuas de cada uno de estos azúcares constituyentes y también regiones donde alternan los dos residuos. Tres clases de segmentos de polímero se encuentran en alginatos de diferentes especies de algas: Un segmento consiste de unidades de ácido D-manurónico, otro segmento consiste de unidades de ácido L-gulurónico y un tercer segmento consiste en residuos alternantes de estos dos ácidos (Fig. 1.1).

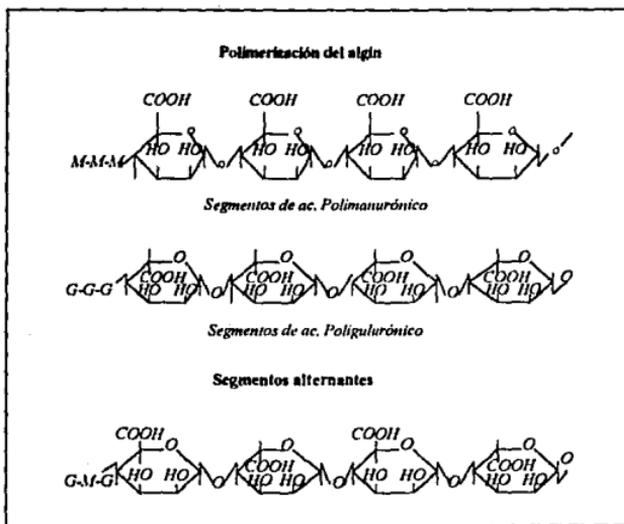


Fig. 1.1 - Estructura del alginato (Fuente: Glicksman, 1983).

El siguiente cuadro muestra la composición del ácido alginico obtenido de algas pardas comercialmente importantes y de la bacteria *Azotobacter vinelandii*. También se muestra la variación en composición, la cual se obtiene por la separación del ácido alginico de una sola

especie de alga; esta variación en la proporción M:G que depende sobre todo de la localización, espacio y parte de la planta de la cual es extraído el ácido alginico (cuadro 3).

Cuadro 3 - Composición del Alginato según su origen.

ESPECIE	AC.MANURÓNICO (%)	AC.GULURÓNICO (%)	PROPORCIÓN M:G	VARIACIÓN M:G
<i>Mycrocystis pyrifera</i>	61	39	1.56	--
<i>Ascophyllum nodosum</i>	65	35	1.85	1.40-1.95
<i>Laminaria digitata</i>	59	41	1.45	1.40-1.60
<i>Laminaria hiperborea</i>	31	69	0.45	0.40-1.00
<i>Ecklonia cava</i>				
<i>Eisenia bicyclis</i>	62	38	1.60	--
<i>Azotobacter vinelandii</i>	60	40	1.50	--

Fuente: Graham (1977)

1.2.4 - Propiedades

Las propiedades físicas típicas de un alginato de sodio refinado grado alimenticio se muestran en el cuadro 4.

El alginato, como un polisacárido hidrofílico, absorbe humedad de la atmósfera; por lo tanto, el contenido de humedad de equilibrio está relacionado con la humedad relativa del medio ambiente y su higroscopicidad (Fig. 1.2).

Los alginatos tienen una excelente estabilidad de almacenamiento a temperaturas moderadas (24°C o menos), pero a 32°C la estabilidad decrece para las sales y el propilenglicol tiende a ser insoluble.

Cuadro 4 - Propiedades físicas de varios Alginatos.

PROPIEDAD	AC. ALGÍNICO	ALGINATO DE SODIO	ALGINATO DE PROPILENGLICOL
Humedad	7%	13%	13% max.
Cenizas	2%	23%	10% max.
Color	blanco	marfil	crema
Gravedad específica		1.59	1.46
Densidad (lb/ft ³)		54.62	33.71
Temperaturas (°C):			
de oscurecimiento	160	150	155
de carbonización	250	340, 460	220
de calcinación	450	480	400
Calor de combustión (cal/g)	2.8	2.5	4.44

Fuente: Glicksman (1983)

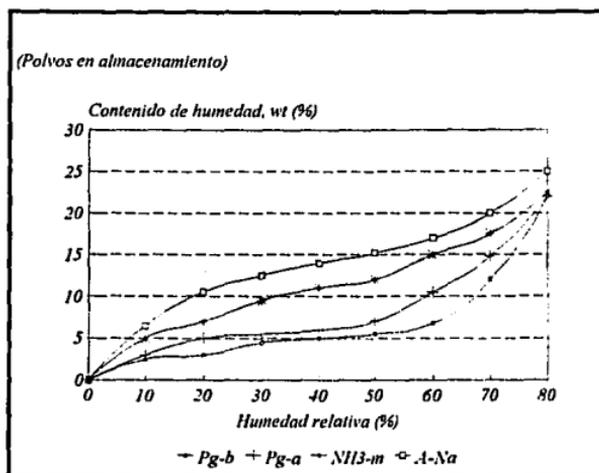


Fig. 1.2 - Humedad de equilibrio para tres tipos de alginato. (Fuente: Glicksman 1983).

Las propiedades físicas de una dispersión al 1% en agua destilada de un alginato de sodio refinado grado alimenticio se muestran en el cuadro 5.

Cuadro 5 - Propiedades físicas de una dispersión de Alginato de sodio al 1% (grado alimenticio).

Calor de disolución (cal/gm)	0.80
Índice de refracción (20°C)	.3343
pH	7.5
Tensión superficial (dinas/cm.)	62
Depresión del punto de congelación	0.035

Fuente : Graham (1977)

Las propiedades de solubilidad de los alginatos dependen de la proporción M:G y de la estructura del bloque [28].

La figura 1.3 muestra el tiempo de hidratación de un alginato de sodio de viscosidad media. Se puede observar que los alginatos, como la mayoría de los hidrocoloideos, llegan a un área máxima de viscosidad durante la hidratación y después permanece constante. Durante la hidratación cada molécula es envuelta completamente por moléculas de agua; antes de alcanzar este estado, algunas de las moléculas siguen conservando puntos de enlace con otras moléculas, las cuales producen una gran fricción interna (viscosidad), hasta llegar al estado de hidratación completa.

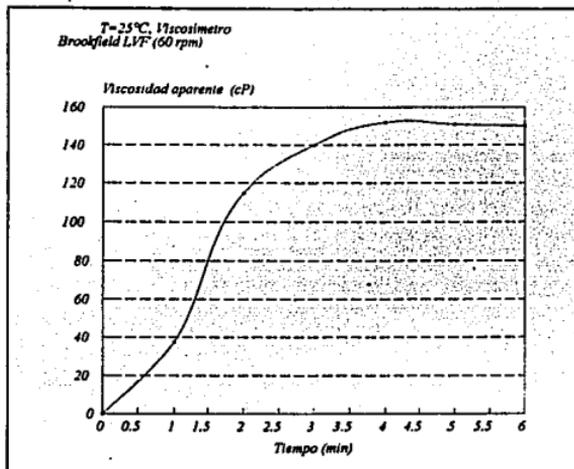


Fig. 1.3 - Tiempo de hidratación para alginato de sodio de viscosidad media (Fuente: Glicksman, 1983).

La viscosidad aparente de alginatos comerciales al 1% en agua a temperatura ambiente varía de 10-200 cp dependiendo del peso molecular y el contenido de calcio del alginato. Como la mayoría de las dispersiones de polímeros, la viscosidad de las dispersiones de alginato decrece con el incremento de la temperatura (fig. 1.4). La viscosidad aumenta logarítmicamente cuando la concentración de calcio se incrementa, y es constante en el rango de pH 5-10; bajo un pH de 4.5 ocurre un incremento de viscosidad y bajo un pH de 3 el ácido alginico insoluble forma un gel. Arriba de un pH de 11.5, el alginato de sodio precipita.

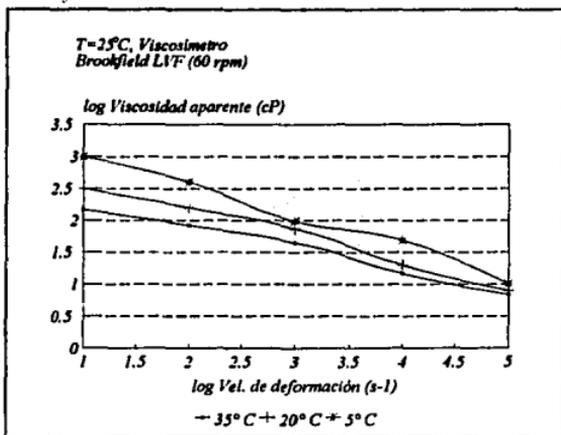


Fig. 1.4 - Influencia de la temperatura para dispersiones de alginato de propilenglicol (1.5%) de alta viscosidad. (Fuente: Davidson, 1980)

Las propiedades de flujo de las dispersiones de alginatos son dependientes de la concentración. Una dispersión de alginato de sodio de viscosidad media al 2.5% es pseudoplástica, especialmente a velocidades de corte altas, 10-10000 seg^{-1} , mientras que una dispersión al 0.5% del mismo alginato de sodio es newtoniano a bajas velocidades de corte y pseudoplástico solo a altas velocidades, 1000-10 000 seg^{-1} (Fig. 1.5).

La presencia de iones de calcio tiende a incrementar la pseudoplasticidad y se reduce el carácter Newtoniano. Los alginatos de bajo peso molecular son más Newtonianos y, por el contrario, los alginatos de alto peso molecular presentan tixotropía y pseudoplasticidad. Las dispersiones de propilenglicol, especialmente en concentraciones arriba del 1%, tienden a ser un poco tixotrópicas. Consecuentemente, dependiendo de la elección del alginato, a concentraciones específicas, se puede lograr una amplia gama de efectos reológicos.

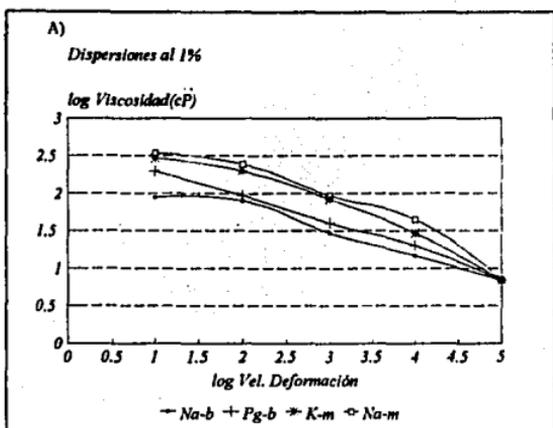


Fig. 1.5 - A) Comportamiento reológico para diferentes tipos de alginato

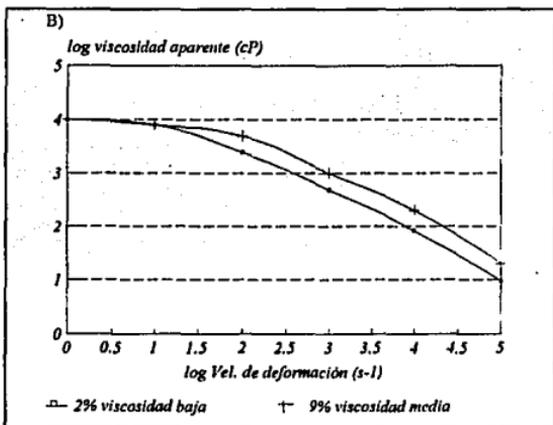


Fig. 1.5 - B) Comportamiento reológico de dispersiones de alginato de sodio a diferentes concentraciones.

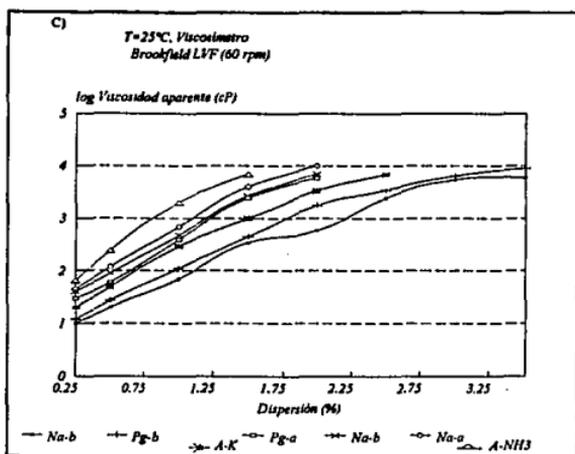


Fig. 1.5 - C) Efecto de la concentración en la viscosidad aparente de varios tipos de alginato. (Fuente: Glicksman 1983)

La viscosidad también es afectada por el pH, dada la interconversión de aniones carboxilados (por ejemplo Alginato de sodio) a grupos carboxil libres (por ejemplo Ac. alginico) que ocurre con el incremento de la concentración de iones hidrógeno. Los valores del pKa para el ácido alginico, van de 3.4 a 4.4, dependiendo del tipo de alginato y de las sales presentes en la mezcla (Fig. 1.6). Como una aproximación burda, 50% de los grupos carboxil son protonados a un pH de 4. Cuando estos grupos son totalmente ionizados, generalmente a valores de pH cercanos a 5, las cadenas de alginato repelen a cualquier otra, dando soluciones estables las cuales no cambian mucho en viscosidades a valores de pH entre 5.5 y 11. Cuando el pH baja lo suficiente para hacer más disponibles los residuos de calcio para reaccionar con el alginato, y/o para empezar a protonar los grupos carboxil, la viscosidad se incrementará y ocurrirá la gelación.

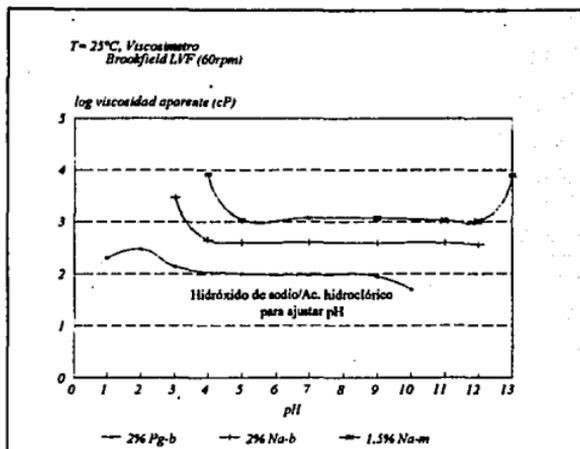


Fig. 1.6 - Efecto del pH en diferentes dispersiones de alginato. (Fuente: Glicksman 1983).

1.2.5 - Usos

Los alginatos con frecuencia se usan para producir alimentos de difícil manufactura, por ejemplo, los postres congelados con trozos de fruta suave o rellenos de pay en los cuales los trozos de fruta debe retener su forma durante el proceso de calentamiento. Dada su estabilidad al calor, los geles de alginato son con frecuencia usados preferentemente a sistemas de geles termo reversibles. También pueden usarse como agentes gelantes en helados o como estabilizadores en combinación con fosfatos, los cuales secuestran el calcio de la leche y permiten al alginato disolverse. Los alginatos tienen excelentes propiedades viscosas y son capaces de estabilizar por lo que son usados también en salsas, aderezos para carnes, bebidas de leche, rellenos de pastelería y budines cocinados. A bajos niveles de pH, los alginatos gelifican o precipitan; por lo tanto no pueden ser agregados como estabilizadores a productos como jugos de frutas, nieves, aderezos, etc. En estos alimentos se debe usar alginatos de propilenglicol, los cuales están esterificados en los grupos ácido carboxílico, en parte, para prevenir la gelación y la precipitación. El alginato de propilenglicol actúa tanto como emulsificante, como estabilizante de emulsión; también imparte, a bajas concentraciones, estabilidad a espumas de cerveza (Cuadro 6).

Cuadro 6 - Usos de Alginatos

USO	PRODUCTO	CANTIDAD (%)
Jalea para pastel	Alginato de sodio	0.1 de jalea
Relleno de pay	Alginato de sodio	0.3-0.5 del total del relleno
Helado	Alginato de sodio soluble en leche	
Aderezo francés	Alginato de propilenglicol	0.15-0.4
Geles (poste)	Alginato de sodio	0.5
Salsa de carne	Alginato de propilenglicol	0.8
Jarabe, cubiertas, purés	Alginato de sodio, alginato de propilenglicol	0.5-1.0
Fruta congelada	Alginato de propilenglicol	0.1-0.5
Alimentos dietéticos	Alginato de sodio, alginato de propilenglicol	2.0
		0.2-2.0

Fuente: Glicksman (1969) y Pomeranz (1985)

Capítulo II
FORMACIÓN DE GELES

2.1 - PROPIEDAD FUNCIONAL DE LOS ALGINATOS [9,11,14,15,16,20,21,23,28]

2.1.1 - Gelación

Una de las propiedades más importantes y útiles de los alginatos en la industria alimentaria es la habilidad de formar geles comestibles. Las dispersiones de sales de alginato solubles forman geles en soluciones ácidas o en presencia de sales de calcio u otro catión polivalente. Los geles usualmente se forman por la liberación gradual de iones de calcio o hidrógeno, o por la combinación de los dos. La adición de cationes bivalentes (con excepción del Mg) a las dispersiones de alginatos conduce a la precipitación o a la gelación. La precipitación es favorecida por bajas concentraciones de polímero y/o por altas concentraciones locales de cationes bivalentes. La gelación es favorecida por una distribución uniforme de cationes bivalentes y altas concentraciones de polímero. Los geles deben producirse a concentraciones mayores al 1% en peso.

El principio de la gelación se muestra inicialmente por el decremento gradual del movimiento Browniano de las partículas coloidales ocluidas dentro del gel. Este decremento es causado por el ejercicio de una larga serie de fuerzas entre las moléculas, las cuales resultan en la hidratación o adhesión de partículas.

La viscosidad empieza a incrementarse como producto de la gelación y el solvente (líquido) es absorbido por el soluto hinchado (sólido) y es gradualmente inmovilizado. Conforme el proceso continúa, una red tridimensional, que contiene porciones enredadas de agua, se construye poco a poco. Varios fragmentos de polímero gelante continúan reaccionando y finalmente forman una larga estructura continua. En esta etapa la rigidez del sistema llega a ser aparente. Partes de largas cadenas moleculares en la red pueden seguir reaccionando con otras partes por enlaces cruzados para fomentar el incremento de rigidez de la estructura completa.

La formación de geles a partir de largas cadenas de polímeros puede explicarse como un hecho de los enlaces cruzados de moléculas adyacentes para formar una red con estabilidad mecánica al final del estado gel. Dentro de esa red se atrapa una fase líquida continua consistente de solvente y solutos, algunos de los cuales pueden incluir materiales poliméricos con enlaces no cruzados.

Los tipos de enlaces cruzados que pueden formarse dependen de las propiedades químicas de los grupos constituyentes en los polímeros que forman la matriz del gel y las condiciones químicas que existen en el sistema. El mecanismo de enlaces cruzados más común en geles alimenticios son los siguientes:

1) Enlaces hidrógeno entre grupos carboxil no ionizados.

2) Enlaces electrovalentes, como los que hay entre grupos carboxil negativos (COO^-) de moléculas adyacentes o dentro de la misma molécula, algunas veces con la ayuda de puentes de cationes bivalentes como el Ca^{2+} .

3) Enlaces covalentes directos.

2.1.2 - Factores que influyen en la gelación de alginatos

Dado que el mecanismo de gelación del alginato está basado en la reacción de la molécula de alginato con el calcio, se piensa que la reacción es tanto intramolecular como intermolecular: los enlaces cruzados tienen lugar a través de grupos carboxil por valencias primarias y a través de grupos hidroxilo por valencias secundarias. El calcio, dadas sus valencias primarias, se enlaza con grupos carboxil, probablemente en unidades moleculares adyacentes. Enlaces coordinados extendidos a dos grupos hidroxilo cercanos, de una tercera unidad, pueden estar en la misma cadena molecular para retener la forma enrollada de las moléculas; o la unidad puede estar en otra cadena, la cual forma una molécula enorme con una estructura tridimensional como una red (Fig. 2.1).

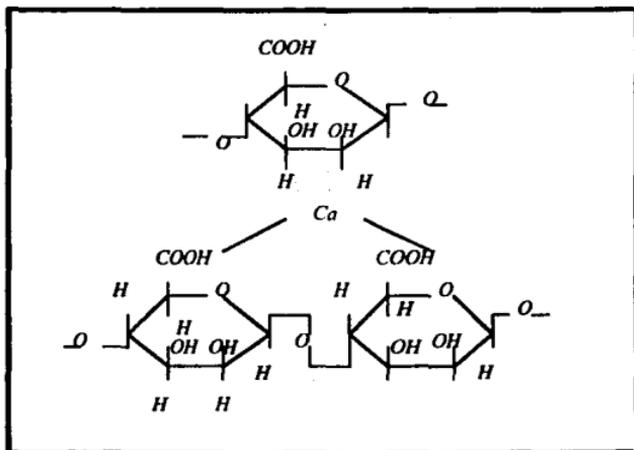


Fig. 2.1- Posible mecanismo de enlaces cruzados del alginato con iones de calcio (Fuente: Graham 1977).

Algunos estudios han demostrado que los iones de calcio reaccionan preferentemente con los segmentos de ácido poligulónico antes de reaccionar con los segmentos de ácido polimanurónico. Esto es, que los segmentos alternantes no juegan directamente un rol en la gelación con el calcio, excepto para unir los segmentos asociados y por tanto proveer una red tridimensional de cadenas en el interior del gel.

Grant (1963), propuso la gelificación del alginato por hacinamiento de cadenas en un modelo "caja de huevo" (Fig. 2.2). La conformación de secuencias gulurónicas (uniones trans) es de tal manera que pueden presentar una sucesión de cavidades electronegativas en las que la talla y la geometría permiten la fijación de calcio. El calcio se fijará sobre el ácido gulurónico por intermedio del oxígeno carboxílico, el oxígeno del ciclo piránico y sobre dos hidroxilos.

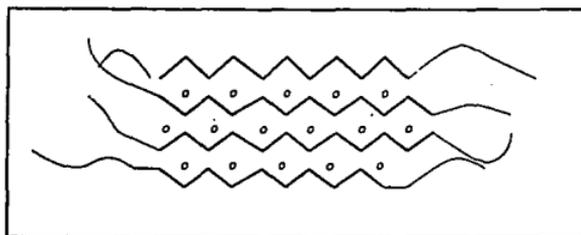


Fig. 2.2 - Modelo "caja de huevo" (Fuente: Graham 1977).

La variación de la textura de los geles, de suaves a duros, puede producirse por el ajuste de la proporción de sales al ácido. Algunos ácidos formadores de gel son: ácido adípico, ácido fumárico y ácido cítrico, además la D-glucosa-1,5-lactona. Sin embargo, el gel de algin más comúnmente encontrado en la industria alimentaria está compuesto de alginato de sodio. Las fuentes usuales de calcio para la formación de alginato de calcio consisten en: fosfato de calcio, carbonato de calcio, sulfato de calcio, cloruro de calcio o tartrato de calcio. La velocidad de formación del gel, así como la calidad y la textura de los geles resultantes, pueden controlarse por la solubilidad y disponibilidad de la fuente de calcio (Fig. 2.3).

La reacción del alginato de sodio con calcio forma un alginato de calcio insoluble. Para formar consistencias variables, hasta geles duros, se usan cantidades variables de calcio para completar la reacción. Dependiendo de la viscosidad del alginato de sodio seleccionado, la reacción estequiométrica es de 0.75 mg. de calcio por gramo de algin. En general se obtiene

un complejo óptimo de alginato-calcio usando aproximadamente 40% de la cantidad estequiométrica. Esta cantidad puede variar por la fuente de calcio, sólidos solubles, pH y otros.

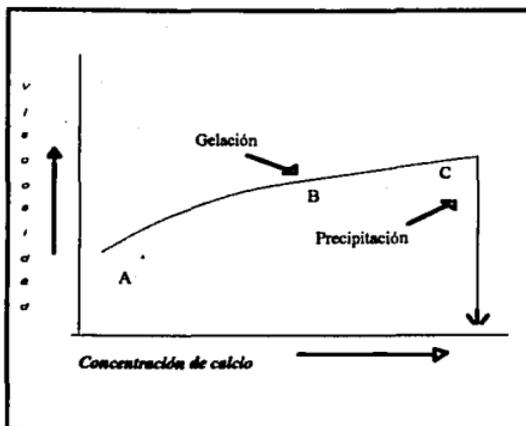


Fig. 2.3- Efecto de los iones de calcio en la viscosidad de dispersiones de alginato de sodio (Fuente: Glicksman 1983).

En la figura 2.4 se muestran tres tipos de gelación: una ocurre a alta viscosidad, como en las jalcas congeladas; suspensiones o geles firmes; como los ates o rellenos de pay, ocurren a viscosidades medias; y mezclas tixotrópicas, como las cubiertas, pueden presentarse a viscosidades bajas. Estas tres diferentes áreas pueden variar cuidando la formulación.

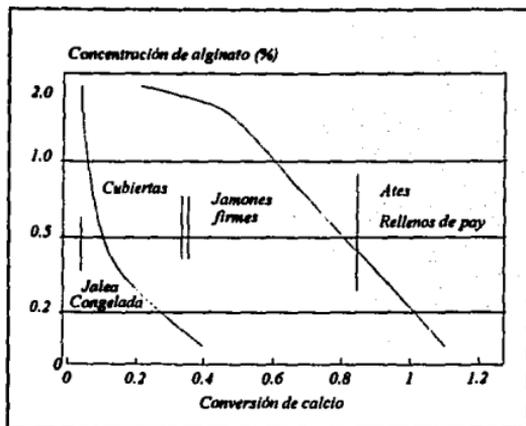


Fig. 2.4 - Tipos de gelación (Fuente: Pomeranz 1985).

El sistema de gel de alginato puede ser controlado también por el uso de secuestrantes, que son capaces de reaccionar preferentemente con los iones metálicos polivalentes (Fig. 2.5). Los agentes secuestrantes son usados también para remover el calcio presente internamente en todos los alginatos, o como un instrumento protector para remover los iones metálicos polivalentes de las aguas compuestas, las cuales pueden trastornar el balance de calcio en el sistema de algín. El secuestrante más comúnmente utilizado es el polifosfato, como el hexametáfosfato de sodio o tripolifosfato de sodio.

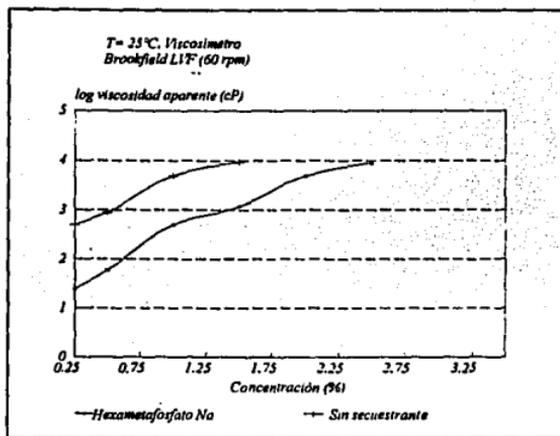


Fig. 2.5 - Efecto del secuestrante en una dispersión de alginato de sodio-calcio (Fuente: Davidson 1980).

Las investigaciones sobre gelación se han concentrado en el rol de los cationes bivalentes y en la estructura de las zonas de unión ordenadas. La mayoría de los estudios se han hecho en "geles neutros" preparados por procesos de difusión. Las propiedades mecánicas dependen de la estructura química: con alginatos ricos en bloques "M" forman geles turbios con un módulo de elasticidad bajo, y alginatos ricos en bloques "G" producen geles transparentes, quebradizos y duros. El incremento de bloques MG aumenta la deformabilidad.

Para los alginatos, la gelación depende de la elección del catión; para alginatos ricos en bloques G se incrementa tanto el módulo elástico como los enlaces internos de los bloques G ($Ba^{2+} > Sr^{2+} > Ca^{2+} \gg Mg^{2+}$); la mezcla de bloques muestra poca selectividad.

Los geles de alginato producidos por la interacción con calcio son sistemas dinámicos, por ejemplo, la fuerza del gel generalmente se incrementa con el tiempo (después de varias horas), y existen varias razones para este fenómeno:

- Cuando las soluciones de alginato se ponen en contacto con el calcio ionizado se forma de inmediato un gel en la interfase. Por lo tanto la gelación depende de la difusión de los iones a través de la membrana del gel, lo cual requiere tiempo.
- Cuando se usan sales de calcio lentamente solubles para formar geles, la liberación gradual del calcio resulta en un endurecimiento gradual del gel.

-Como las moléculas de algin están muy cerca de otras, a través de las interacciones con calcio, los enlaces hidrógeno se hacen más fácilmente y probablemente sean el factor más importante en la consolidación del gel. La reacción continuará hasta alcanzar un equilibrio, pero aun así, si la temperatura se reduce significativamente, ocurrirán además interacciones irreversibles.

Debido al alto grado de interacción incluido en la reacción de calcio/algin, estos sistemas tienen una excelente estabilidad al calor. Cuando estas interacciones se utilizan para producir altas viscosidades, la viscosidad no decrecerá por más calor que se le adicione; los geles, en consecuencia, no se funden y pueden ser estables y libres de sinéresis.

Generalmente, una vez producido el gel por interacción del alginato con el calcio, una fuerza mecánica subsiguiente romperá físicamente el gel, causando una pérdida de integridad estructural. Usualmente este proceso es irreversible y el gel no se reforma. Cuando las interacciones algin/calcio se usan para producir altas viscosidades, un cizallamiento extremadamente alto (por ejemplo homogeneización) pueden causar también una pérdida irreversible de viscosidad. Es posible, sin embargo, formular un sistema en el que la concentración de algin y de calcio estén balanceadas para producir geles reversibles: aquellos geles que puedan ser bombeados y puedan reformarse, los cuales deberán de estar en la región referida a geles tixotrópicos (ver fig. 2.6).

"La tixotropía es una transformación isotérmica reversible sol-gel; es un efecto consecuente de una acción mecánica y resulta en el decremento de la viscosidad aparente"

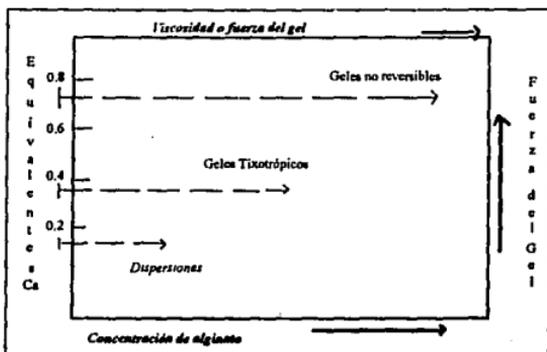


Fig. 2.6- Efecto del calcio en las dispersiones de alginato de sodio (Fuente: Glicksman 1983).

Como ya se ha mencionado, la protonación de los grupos carboxil conduce a la gelación, ya que existe la repulsión electrostática de los aniones carboxilados, permitiendo que las moléculas de alginato interactúen más fácilmente a través de enlaces hidrógeno. Por consiguiente, la fricción interna de las moléculas que chocan y se mantienen unidas vía puentes de hidrógeno, produce una viscosidad más alta y bajo condiciones propias se puede formar un gel. Este gel es el llamado "gel ácido", para distinguirlo de los geles alginato/calcio. El pH al cual la viscosidad se incrementa o comienza la gelación depende de la cantidad de calcio disponible para el sistema. Los alginatos de sodio (de viscosidad media) con un contenido suficiente de residuos de calcio (aproximadamente 1%) exhiben características de gelación cerca del pH 5, mientras estos mismos alginatos con concentraciones mínimas de calcio no exhiben estas características cuando el pH baja a menos de 4.

Se necesitan varias condiciones para formar un "gel ácido":

- 1- Pequeñas cantidades de calcio (menos de 100 ppm) deben estar presentes en el sistema. Usualmente son suficientes las cantidades de calcio presentes en el alginato y/o de otros ingredientes. A mayor concentración de calcio, mayor rapidez de formación de geles ácidos.
- 2- La concentración de alginato debe ser de mínimo 0.5% (en base húmeda). La fuerza del gel se incrementa con el incremento de la concentración de alginato, mientras las otras condiciones permanecen constantes.
- 3- Los geles deben producirse a pH entre 2.8 y 4. Cuando solo se varía el pH, la mayor fuerza del gel se obtiene a pH de 3.6.

Las características de los geles ácidos de alginato son las siguientes:

- Son perceptiblemente más débiles que los de alginato/calcio (aproximadamente un medio de la fuerza del gel, a niveles iguales, cuando se miden en el Gelómetro de Bloom).
- Son inestables al calor y pierden gradualmente su fuerza con el tiempo, aun a temperatura ambiente. A temperaturas de refrigeración (4.4-10°C), sin embargo, los geles ácidos son estables por más de un año.
- No son necesarios muchos sólidos solubles para formar estos geles. Bajo esta consideración, ofrecen una ventaja potencial sobre los geles regulares de pectina (alto metoxilo).
- Generalmente estos geles no exhiben sinéresis, y con frecuencia poseen propiedades de recuperación después de una ruptura física, especialmente a las más altas concentraciones de alginato (mayores de 0.7% en base húmeda).
- Los alginatos de propilenglicol no forman estos geles.

2.2 - DESCRIPCIÓN TÉCNICA DE ALGINATOS [6]

Para la experimentación se hizo uso de dos sales de sodio altamente refinadas del ácido alginico (Kelcosol y Kelcotone HV, Kelco Division of Merck & Co.), cuya información técnica se menciona a continuación: (cuadro 7).

Ambas gomas se dispersan con facilidad tanto en agua caliente como en agua fría, cuando se adicionan lentamente bajo una elevada velocidad de agitación. La dispersión puede facilitarse si la goma se mezcla en seco con cualquier otro ingrediente, o si se humedece con glicerina, alcohol, aceite vegetal o propilenglicol antes de agregarla al agua.

Dado que estas gomas son compatibles con una amplia variedad de materiales (ácidos, álcalis, azúcares, almidones, grasas, pigmentos, etc.), se pueden trabajar en un amplio intervalo de pH: 4-11.5.

Una dispersión en agua destilada de KELCOSOL al 1%, presenta un pH de 6.4-8, y una dispersión de KELCOTONE HV al 1.25% tiene un pH = 7.2 ± 0.8. Estas dispersiones son de aspecto claro y con propiedades reológicas pseudoplásticas; presentan también estabilidad en amplios intervalos de temperatura, con decremento gradual de viscosidad conforme aumenta la temperatura, y excelente recuperación de viscosidad al retirarse el calor, siempre y cuando el período de calentamiento no haya sido muy prolongado.

Para que estos polisacáridos presenten la propiedad funcional de gelificación, es necesario adicionarles iones metálicos, como los de calcio, pero en pequeñas cantidades ya que de lo contrario se puede propiciar la precipitación del algin. Esta precipitación puede controlarse, como ya se ha mencionado, con la adición de agentes secuestrantes, de 5-25% del peso del alginato de sodio. No requieren de bajas temperaturas para gelificar.

Si se requiere preservar las dispersiones de un daño bacteriano, en un almacenamiento prolongado, se puede usar un conservador en concentraciones de 0.1-0.3%.

Cuadro 7.- Información Técnica de Alginatos Comerciales.

PRODUCTO	VISCOSIDAD (al 1%) mPa.s	TAMAÑO DE PARTÍCULA (micrones)	COLOR	APLICACIONES
Kelcosol	1000-1500 (Brookfield LV, 60 r.p.m., huso #3, 25°C)	250 (Tamiz Tyler estándar)	Crema (polvo fibroso)	Pastelería, rellenos, salsas comidas congeladas, productos lácteos.
Kelcotone HV	400 (Brookfield LVF, 60 r.p.m., 25°C)	177 (Tamiz Tyler estándar)	Crema (polvo semifibroso)	Rellenos de pastel, gelatinas, salsas, fruta fabricada, postres.

Fuente: Boletines Técnicos (Kelco Division)

Aunque los dos alginatos están considerados como de viscosidad alta, para diferenciarlos y por los intervalos de viscosidad que presentan sus características, se manejarán de la siguiente manera para efectos de este trabajo únicamente:

Kelcosol se mencionará como de alta viscosidad, y

Kelcotone como de viscosidad media .

Capítulo III
CARACTERIZACIÓN REOLÓGICA

3.1 - REOLOGÍA [7,10,13,14,30,35,38]

La Reología es la ciencia de la deformación y flujo de la materia. Incluye el estudio de la deformación elástica y otros fenómenos no necesariamente asociados con el flujo. La materia es deformada, o empieza a fluir, solo cuando una fuerza actúa sobre ella. La fuerza puede aplicarse deliberadamente, accidentalmente o puede estar extendida, como en el caso de la gravedad. La reología esta relacionada con las fuerzas, deformaciones y tiempo.

Cuando una fuerza actúa externamente sobre un cuerpo, pueden distinguirse varios casos diferentes: presión, compresión y cizallamiento. Un declive incluye la presión y la compresión, el torque incluye al cizallamiento y la compresión hidrostática incluye a los tres casos.

El esfuerzo es el factor de intensidad de una fuerza y se expresa como fuerza por unidad de área. La deformación (γ) es el cambio relativo en dimensión o forma de un cuerpo sometido a un esfuerzo. La deformación es entonces una reacción inducida por un esfuerzo, y hay diferentes tipos de deformación correspondientes a diferentes tipos de esfuerzo. La deformación es también una cantidad de tensión la cual es expresada como la razón del cambio en dimensión a la dimensión original y, por lo tanto, es adimensional. El esfuerzo puede expresarse como razón o porcentaje: pulgada por pulgada o centímetro por centímetro.

La relación entre esfuerzo cortante (τ) y velocidad de corte ($\dot{\gamma}$) puede utilizarse para definir las propiedades de flujo de un material. En un caso simple, el esfuerzo cortante es directamente proporcional a la mayor velocidad de corte $\tau = \eta\dot{\gamma}$; la constante de proporcionalidad η es llamada coeficiente de viscosidad o simplemente viscosidad dinámica.

Para definir las propiedades reológicas de un sólido, o semisólido, se utiliza la relación $\tau = G\gamma$ en donde, para el caso de un cuerpo elástico, la constante de proporcionalidad G representa el módulo de rigidez del material.

Desde un punto de vista reológico, la respuesta de un material a una fuerza aplicada puede dividirse en dos formas extremas, llamadas: deformación puramente elástica de un sólido y flujo puramente viscoso de un líquido (Cuadro 8).

Cuadro 8.- Clasificación reológica de materiales

Evidencia experimental	Expresión formal	Estado material	Denominación
$\gamma = 0$	τ cualquiera < trruptura	S	Sólido perfectamente rígido (EUCLIDIANO)
$\gamma = \text{cte.}, \dot{\gamma} = 0$	$\tau = G\gamma$ (G cte.)	O	Sólido elástico lineal
		L	Sólido elástico no lineal
$\gamma = \text{cte.}, \dot{\gamma} = 0$	$\tau = G(\gamma)\gamma$	I	
		D	Sólido viscoelástico lineal o no
$\gamma = 0$	$\tau = f(\dot{\gamma}, t)$	O	
		F	Fluido viscoelástico lineal o no
$\gamma = 0$	$\tau = f(\dot{\gamma}, t)$	L	Fluido inelástico dependiente del t. tixotrópico, reopéctico
		U	
$\gamma = 0$	$\tau = \eta(\dot{\gamma}) \cdot \dot{\gamma}$	I	Fluido viscoso independiente del t.
$\gamma = 0$	$\tau = \eta \dot{\gamma}$ ($\eta = \text{cte.}$)	D	Fluido viscoso lineal (Newtoniano)
$\gamma = 0$	$\tau = 0$	O	Fluido sin rozamiento, perfecto (PASCAL)

Fuente: Martínez y colaboradores (1992).

Como se puede ver, la línea de demarcación entre un líquido y un sólido es algunas veces muy delgada, con frecuencia difícil de definir y mucho más difícil de medir.

Los fluidos, no importa cuán viscosos sean, serán el producto del esfuerzo más pequeño. Los sólidos, no importa que tan plásticos sean, requieren de una cierta magnitud de fuerza antes de empezar a fluir.

Para líquidos Newtonianos es suficiente con medir la razón de esfuerzo cortante y velocidad de corte, de donde la viscosidad puede calcularse. Para fluidos no Newtonianos y sólidos hay varios métodos de medición, los cuales incluyen ésta razón, su variación con $\dot{\gamma}$ y también la relación del esfuerzo con el tiempo, bajo una deformación constante (relajación); así como la relación de deformación y tiempo bajo esfuerzos constantes (deslizamiento).

La mayoría de los alimentos no tienen propiedades reológicas sencillas e invariantes, como las viscosidades, las cuales son independientes de las condiciones de esfuerzo y deformación que pueden ser definidas por un solo número. Pero el comportamiento de estos materiales, aun cuando sean variables, pueden expresarse de acuerdo a la definición de las medidas reológicas y pueden representarse por curvas de flujo o reogramas en lugar de por un simple número.

Cuando se tienen materiales no fluidos, se pueden emplear también las pruebas de relajación y deslizamiento, además de otras conocidas como oscilatorias, para obtener los reogramas de comportamiento y de éstos los parámetros reológicos que definen al material como un sólido.

3.2 - PROPIEDADES REOLÓGICAS DE GELES [7,10,13,14,18,20,29,30,35,38]

3.2.1 - Materiales ideales

Un material elástico ideal es aquel que se deforma instantáneamente con la aplicación de una fuerza, e instantáneamente regresa a su forma original cuando la fuerza se retira. Para ciertos cuerpos sólidos, la relación entre fuerza y deformación es representada como una línea recta que parte desde el origen hasta el llamado límite de elasticidad, de acuerdo con la ley de Hooke: $\tau = E\gamma$. El factor de proporcionalidad (E), para una fuerza aplicada perpendicularmente a un área definida por el esfuerzo, es llamado "módulo de elasticidad" o módulo de Young. Para una fuerza de cizallamiento, o una fuerza aplicada paralelamente a un área definida por el esfuerzo, el "módulo de rigidez" (G), o módulo de Coulomb, es una medida de la resistencia del material al cambio en su forma y se define como la razón del esfuerzo cortante-deformación cortante: $G = \tau/\gamma$. Para sólidos elásticos ideales, el esfuerzo o deformación serán independientes del tiempo, y el esfuerzo dividido por la deformación será el módulo elástico del material: $E = \tau/\gamma$.

De igual manera que para un cuerpo elástico ideal, un líquido viscoso o Newtoniano es aquel que muestra una proporcionalidad directa entre esfuerzo y velocidad de deformación (Fig. 3.1).

Si una fuerza se aplica en todas direcciones (isotrópicamente) y se obtiene el cambio en volumen de un cuerpo, entonces se puede calcular el "módulo de volumen" como: $K = \sigma/\epsilon$, donde σ es el esfuerzo isotrópico y ϵ es la deformación volumétrica (cambio en volumen/volumen original).

Dado que la deformación es proporcional a la fuerza aplicada, y para su cálculo se consideran unidades de área y de longitud, el módulo elástico es una constante fundamental del material. Una cantidad que es comúnmente usada en la discusión de las propiedades de un material es llamada relación de Poisson, y es designada por el símbolo ν ; esta relación se da cuando la deformación ocurre sin cambio de volumen en el material, es decir, existe contracción lateral (ϕ) y alargamiento longitudinal (t). Se define entonces como: $\nu = \phi/t$.

Para cuerpos que muestran elasticidad retardada, la deformación es una función tanto del esfuerzo como del tiempo (fig. 3.2). Cuando un esfuerzo aplicado se reduce, las deformaciones correspondientes

son mayores a la parte que baja en la curva: cuando el esfuerzo llega a cero, la deformación sigue teniendo un valor finito el cual retornará lentamente a cero. No hay deformación permanente.

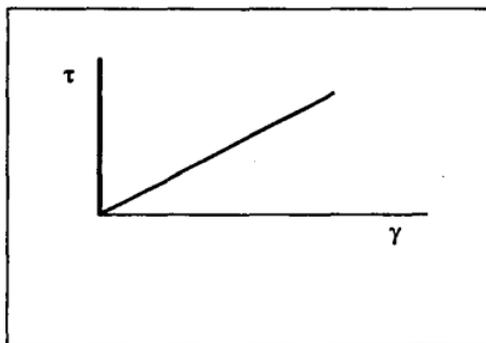


Fig. 3.1 - Cuerpo perfectamente elástico o líquido Newtoniano (Fuente: Deman y colaboradores 1976)

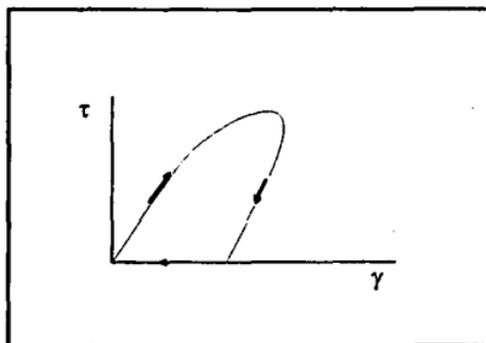


Fig. 3.2 - Cuerpo elástico retardado. (Fuente: Deman y colaboradores 1976).

3.2.2 - Materiales Viscoelásticos

Ciertos cuerpos combinan las propiedades de viscosidad y elasticidad y son llamados cuerpos "viscoelásticos", los cuales tienen un comportamiento y propiedades (E , G , etc.) dependientes del tiempo, que se ven reflejados en los fenómenos de deslizamiento y de relajación; es decir, en estos cuerpos la deformación y recuperación no ocurren de manera instantánea y presentan características tanto de sólidos como de líquidos cuando se les somete a esfuerzos o deformaciones pequeñas ($\gamma = 0.02-0.07$ para geles); el comportamiento sólido se presenta en tiempos cortos y el líquido en largos.

En las mediciones de relajación, un material es sujeto a una deformación repentina γ_0 , la cual permanece constante; en muchos materiales el esfuerzo decrece con el tiempo (Fig. 3.3). El punto al cual el esfuerzo ha caído a τ/e (e es la base del log. natural) o 36.7% del valor original, es llamado tiempo de relajación. Cuando se elimina la deformación a un tiempo t , el esfuerzo regresa a cero.

En las pruebas de deslizamiento un material es sujeto a la aplicación instantánea de una carga o esfuerzo, y la deformación es medida en función del tiempo (Fig. 3.3). Al tiempo cero, la carga aplicada resulta en una deformación γ , la cual se incrementa con el tiempo. Cuando la carga se elimina al tiempo t_1 , la deformación decrece inmediatamente (lo que se indica con la porción de línea vertical de la curva al tiempo t_1), y continúa decreciendo con el tiempo. En muchos materiales el valor de γ nunca alcanza el cero y resulta una deformación permanente γ_p . La razón de la deformación con el esfuerzo aplicado en un experimento de creep es una función del tiempo y es llamada "creep compliance" (J).

Cuando a un sólido viscoelástico se le aplica una carga, tres tipos de respuesta de deformación se pueden encontrar: deformación elástica instantánea, respuesta elástica retardada y flujo viscoso; después de eliminar la carga se tiene: una recuperación elástica instantánea, recuperación elástica retardada y una deformación permanente. Estos materiales pueden fluir lenta e irreversiblemente bajo la influencia de un pequeño esfuerzo. Bajo esfuerzos prolongados, el componente elástico llega a ser aparente.

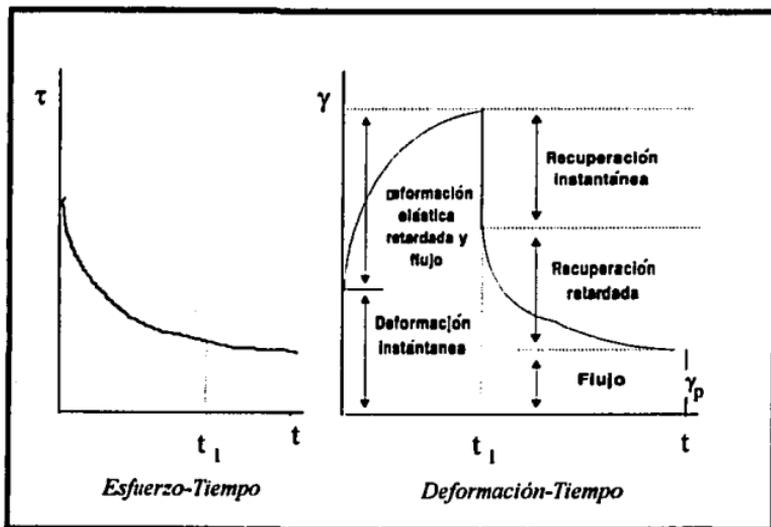


Fig. 3.3 - Cuerpo viscoelástico. (Fuente: Deman y colaboradores 1976; Brown 1969).

Algunos materiales tienen comportamiento aproximadamente lineal a cualquier esfuerzo, mientras algunos más simples poseen un límite, a cualquier esfuerzo (usualmente muy pequeño), bajo del cual exhiben un comportamiento viscoelástico lineal; esto implica que estos materiales deben ser tratados como viscoelásticos lineales a deformaciones o esfuerzos muy pequeños. Otra clase de materiales viscoelásticos son no lineales y exhiben propiedades mecánicas que son una función no solo del tiempo sino de la magnitud de la fuerza aplicada; estos deben poseer una zona no elástica y se representarán generalmente por relaciones no lineales entre esfuerzo, deformación y sus derivadas.

Los geles, como todos los sistemas de polímeros, presentan comportamiento viscoelástico. El comportamiento de este tipo se puede caracterizar por experimentos estáticos, como el de deformación esfuerzo-tiempo (deslizamiento), donde:

$$J(t) = \text{deformación}(t) / \text{esfuerzo}$$

Un experimento estático alternativo es el de relajación de fuerza, donde una deformación constante es aplicada y el esfuerzo requerido para mantener esa deformación es seguida como una función del tiempo. Los resultados normalmente se expresan en términos de relajación de fuerza donde:

$$G(t) = \text{esfuerzo}(t) / \text{deformación}$$

En sistemas de polímeros se puede hacer una distinción entre un sólido viscoelástico, que contiene algunos enlaces cruzados que son permanentes, y un líquido viscoelástico, donde eventualmente, bajo la influencia de una fuerza, todas las moléculas moverán relativamente a otra porque no hay presencia de enlaces cruzados permanentes. En el caso de sólidos viscoelásticos, después de la aplicación de un esfuerzo en un experimento de deslizamiento (creep), la deformación alcanzará un valor constante y, al retirar el esfuerzo, la deformación regresará a un valor de cero. Para un líquido viscoelástico, sin embargo, una deformación permanente continuará después de retirar el esfuerzo (Fig. 3.4).

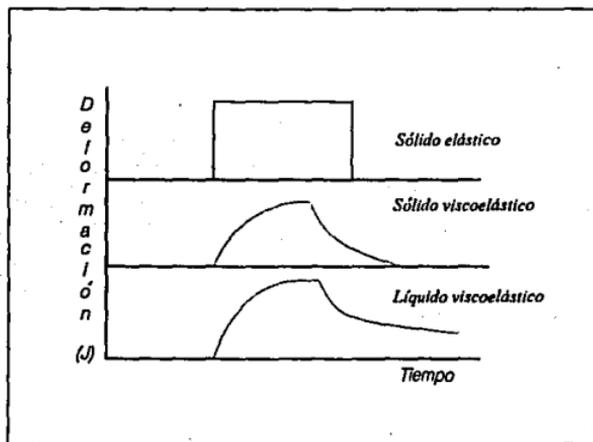


Fig. 3.4 - Experimento de deslizamiento (Creep). (Fuente: Mitchell 1980).

Se pueden utilizar modelos mecánicos para visualizar el comportamiento de diferentes cuerpos. Los resortes denotan cuerpos Hookeanos y los amortiguadores (líneas) un cuerpo puramente viscoso o un líquido Newtoniano (Fig. 3.5). Estos elementos pueden combinarse en diferentes formas para representar el comportamiento reológico de sustancias complejas. Dos modelos viscoelásticos básicos son el de Voigt-Kelvin y el de Maxwell. El primero emplea un resorte y un amortiguador en paralelo y el segundo emplea los mismos elementos pero en serie. En el cuerpo de Voigt-Kelvin el esfuerzo es la suma de los dos componentes, de los cuales uno es proporcional a la deformación y el otro a la velocidad de cizallamiento. Dado que los elementos están en paralelo, éstos se deben mover juntos. En el modelo de Maxwell la deformación está compuesta en dos partes: una puramente viscosa y otra puramente elástica. Aunque estos dos modelos representan la viscoelasticidad, reaccionan diferente

en experimentos de relajación y de deslizamiento (creep). Cuando una carga constante se aplica, en una prueba de creep, a un modelo de Voigt-Kelvin, se obtiene una deformación final de estado estable dado que el elemento de resorte resiste el movimiento; el modelo de Maxwell continuará fluyendo bajo estas condiciones debido a que el elemento viscoso no está limitado por el de resorte. Cuando la carga se elimina, el primer modelo se recupera completamente pero no instantáneamente, y el segundo no se recupera completamente pero si instantáneamente. Por lo tanto un cuerpo Voigt-Kelvin no presenta relajación de fuerza pero el de Maxwell si.

Una variedad de modelos se pueden construir para representar el comportamiento reológico de un material viscoelástico: colocando un número de modelos de Voigt-Kelvin en serie, o un número de modelos de Maxwell en paralelo, se pueden obtener los modelos generalizados respectivos. La combinación de modelos Voigt-Kelvin y Maxwell en serie es llamada modelo de Burgers.

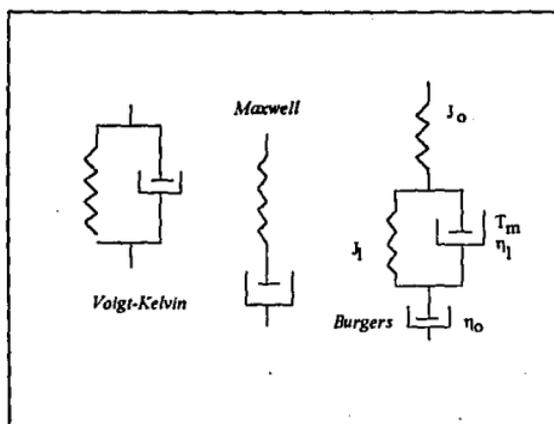


Fig. 3.5 - Modelos viscoelásticos (Fuente: Deman y colaboradores 1976).

3.2.2.1 - Pruebas estáticas

Sherman (1970) puntualizó que, para un material viscoelástico, una curva típica de "creep-compliance" podía dividirse en tres regiones principales, que describe al modelo de Burguers (fig. 3.6):

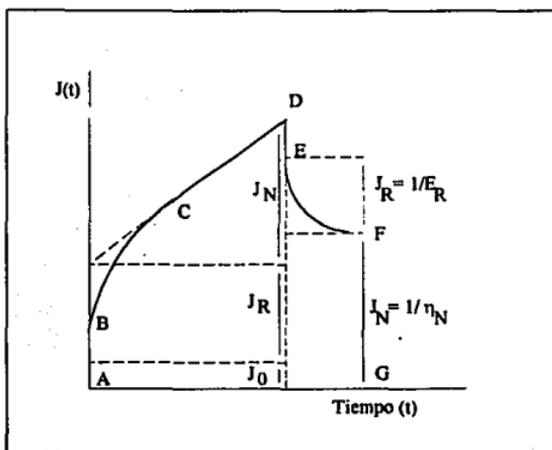


Fig. 3.6.- Curva típica de creep-compliance (Fuente: Rao y Steffe, 1992)

1) Una región A-B de carga (compliance) instantánea, J_0 , en la cual los enlaces entre las diferentes unidades estructurales son estirados elásticamente. En esta región, si el esfuerzo es removido, la estructura de la muestra se recuperará completamente. Debe notarse que:

$$J_0 = 1/E_0$$

donde E_0 es el módulo elástico instantáneo.

2) La región B-C corresponde a la zona elástica retardada dependiente del tiempo con una carga J_R . En esta región los enlaces se rompen y reforman, pero todos ellos no lo hacen a la misma velocidad. La ecuación para esta parte, utilizando valores promedio para los parámetros es:

$$J_R = J_m [1 - e^{-(t/T_m)}]$$

En esta ecuación, J_m es la carga promedio de todos los enlaces, y T_m es el tiempo de retardo promedio el cual es igual a $J_m \eta_m$, cuando η_m es la viscosidad media asociada con la elasticidad. Se pueden reemplazar las cantidades promedio por el espectro del módulo elástico retardado (E_j) y las viscosidades (η_j) donde:

$$J_j = 1/E_j$$

3) La región C-D es una zona lineal de carga Newtoniana en la cual las unidades, como resultado de una ruptura de enlaces, fluyen pasando a otras. La carga J_N y la viscosidad están relacionadas por:

$$J_N = t/\eta_N$$

Además, cuando el esfuerzo se elimina repentinamente al punto D, el modelo consiste de una recuperación elástica (D-E) seguida por una recuperación elástica retardada (E-F). Dado que los enlaces entre las unidades estructurales se rompieron en la región C-D, una parte de la estructura no se recupera. Para valores de tiempo después de que el esfuerzo se ha retirado, la deformación recuperada alcanza un valor máximo, S_r , llamado corte recuperable:

$$S_r = \tau_c J^o_c$$

donde τ_c es el esfuerzo aplicado y J es el valor de la porción de línea recta, en una curva de deslizamiento, extrapolada al tiempo cero. Un módulo de corte, G_r , puede definirse como el recíproco de la carga en estado estable, J^o_c :

$$\tau_c = G_r S_r$$

Esta ecuación es llamada "Ley de corte de Hooke".

3.2.2.2 -Pruebas dinámicas

Los materiales viscoelásticos pueden caracterizarse también por experimentos dinámicos, donde un esfuerzo o deformación oscilante sinusoidal, con cierta frecuencia (w), se aplica al material y la diferencia de fase entre el esfuerzo oscilante y la deformación se mide. La información obtenida debe ser equivalente a los datos de experimentos transitorios al tiempo $t = 1/w$.

Si la deformación varía con el tiempo de acuerdo a la relación:

$$\gamma = \gamma_0 \text{ sen } wt$$

donde γ_0 es la amplitud de la deformación, el esfuerzo correspondiente (τ) puede ser representado como la suma de los componentes que son: 1) en fase con la deformación y 2) 90° fuera de fase con la deformación:

$$\tau = \gamma_0 [G'(w) \text{ sen } wt + G''(w) \text{ cos } wt]$$

donde $G'(w)$ y $G''(w)$ son los módulos de almacenaje y pérdida, respectivamente: el primero es una medida de la energía almacenada por ciclo, y el segundo es una medida de la energía disipada por calor. Por lo tanto para un sólido perfectamente elástico, toda la energía se almacena, por ejemplo G'' es cero y el esfuerzo y la deformación estarán en fase. En contraste, para un líquido con propiedades no elásticas, toda la energía es disipada como calor, por ejemplo G' es cero y el esfuerzo y la deformación estarán fuera de fase por 90° . Si el material es viscoelástico, entonces el ángulo de fase estará entre 0 y 90° (Fig. 3.7).

Esto significa que el ángulo de fase por el cual la deformación retrasa al esfuerzo (δ), se puede expresar, para la ecuación anterior, como sigue:

$$\tau = \tau_0 \text{ sen } (\omega t + \delta)$$

donde τ_0 es la amplitud del esfuerzo. Las dos ecuaciones anteriores pueden combinarse para obtener:

$$G'(w) = (\tau_0/\gamma_0) \cos \delta$$

$$G''(w) = (\tau_0/\gamma_0) \text{ sen } \delta$$

$$G''(w)/G'(w) = \tan \delta$$

Los esfuerzos pueden ser analizados vectorialmente en un componente en fase con la deformación y un componente 90° fuera de fase. Dividiendo estos componentes por la deformación, se obtienen dos componentes vectoriales para el módulo: uno en fase (real) y otro 90° fuera de fase (imaginario). Esta razón compleja de esfuerzo-deformación se conoce como módulo complejo, y está dado por:

$$G^*(i\omega) = \tau/\gamma = G'(w) + iG''(w)$$

También se puede emplear la notación compleja y definir este módulo:

$$|G^*| = (G'^2 + G''^2)^{1/2}$$

Nótese que de manera similar la viscosidad dinámica y la rigidez dinámica son componentes de la viscosidad dinámica compleja η^* :

$$\eta^* = \eta' - i(G'/w)$$

donde w es la frecuencia de la oscilación; la parte imaginaria de la viscosidad compleja es igual a (G'/w) .

Los módulos complejos son funciones de la frecuencia. Una vez que se conoce la respuesta a una carga sinusoidal, cualquier otro tipo de carga dinámica puede ser estudiada y analizada por el pulso dado dentro de los componentes sinusoidales por series de Fourier.

Las pruebas oscilatorias proporcionan datos sobre un amplio rango de frecuencias. Sin embargo, si se requieren los parámetros fundamentales, debe restringirse al comportamiento viscoelástico lineal. Esto puede verificarse, con una muestra dada, por el incremento de la amplitud de oscilación y apuntando la magnitud de retraso de fase y la razón de amplitud. El límite de linealidad puede detectarse cuando el retraso de la fase y la razón de amplitud cambian rápidamente de sus valores casi constantes.

Esto implica que una gráfica $\log G'$ vs $\log w$, debe aproximarse a una línea recta con pendiente de dos a bajas frecuencias. Esto depende de la habilidad de emplear muy bajas frecuencias.

Uno puede determinar el módulo de pérdida G'' de los datos de corte oscilatorio usando la expresión:

$$G'' = w\eta'$$

Es importante enfatizar que si G' es mucho más grande que G'' , el material se comportaría como un sólido; por ejemplo, la deformación será esencialmente elástica o recuperable. Sin embargo si G'' es mucho más grande que G' , la energía usada para deformar el material se disipa viscosamente. El módulo viscoelástico determinado sobre una serie de frecuencias indicará zonas de transición correspondientes a procesos de relajación dependientes de la estructura del material.

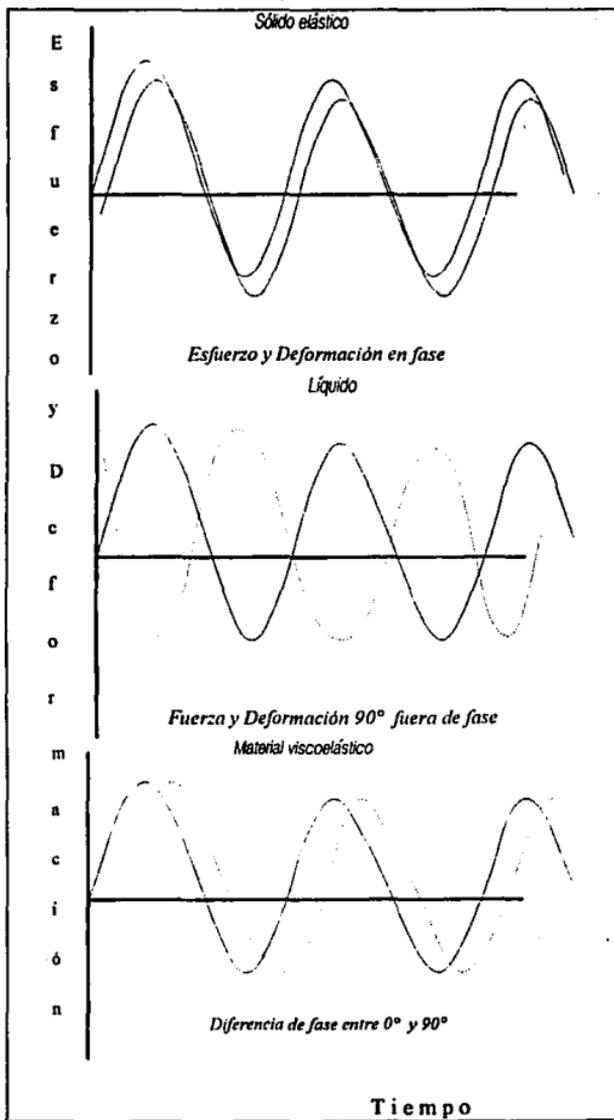


Fig. 3.7 - Experimento dinámico. (Fuente: Múchell 1980).

El modulo complejo para creep compliance se define de manera similar:

$$J^*(i\omega) = 1/G^*(i\omega) = J_1(\omega) - iJ_2(\omega)$$

3.2.3 - Materiales plásticos

Los geles también se han caracterizado como materiales plásticos. Un material plástico es aquel que no sufre deformación permanente hasta que un cierto esfuerzo es excedido; bajo la influencia de un pequeño esfuerzo no ocurre la deformación. Cuando se incrementa el esfuerzo, el material empezará repentinamente a fluir al aplicar un esfuerzo igual a τ_{y0} (yield stress); el material continuará fluyendo al mismo esfuerzo, hasta que éste se retire, y mantendrá su total deformación. Un cuerpo perfectamente plástico no muestra elasticidad.

En realidad pocos materiales son perfectamente plásticos, los hay plasti-elásticos o plasti-viscoelásticos. Esta propiedad se debe a los enlaces intermoleculares, que presentan los sólidos, los cuales les confieren fuerza mecánica y rigidez. Además poseen elasticidad, la cual les permite recobrar su forma cuando se ha retirado el esfuerzo.

También existe un modelo mecánico que representa cuerpos plásticos, o cuerpos de St. Venant, como un elemento de fricción (Fig. 3.8). Este es análogo a un bloque, o un material sólido, descansando en una superficie plana horizontal. El bloque no se moverá cuando una fuerza se le aplica hasta que la fuerza exceda la fricción que existe entre el bloque y la superficie.

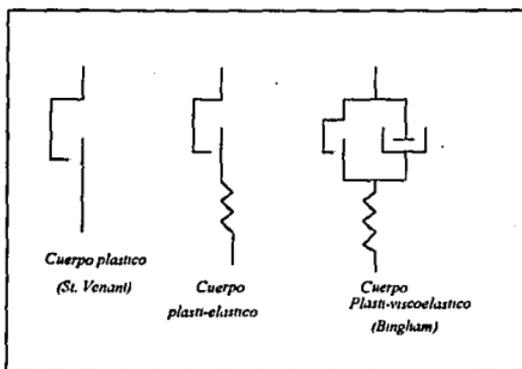


Fig. 3.8 - Modelos mecánicos. (Fuente: Deman y colaboradores 1976).

El tipo más común de cuerpo es el plasti-viscoelástico o cuerpo de Bingham. Cuando un esfuerzo que se aplica es menor a τ_{y0} (esfuerzo cortante inicial) el cuerpo de Bingham reacciona como un cuerpo elástico, y con fuerzas por arriba de τ_{y0} se presentan los dos componentes: uno es constante y es representado por el elemento de fricción y el otro es proporcional a la velocidad de cizallamiento y representa el elemento de flujo viscoso (Fig. 3.9). En un experimento de deslizamiento con un esfuerzo que no exceda a τ_{y0} , la curva debe ser similar a la de un cuerpo Hookeano; cuando el esfuerzo es mayor a τ_{y0} , la deformación se incrementa y el comportamiento es similar al de un cuerpo de Maxwell. Cuando se retira el esfuerzo a un tiempo determinado, la deformación decrece instantáneamente, y permanece constante antes de esto. El decremento representa el componente elástico y la deformación plástica es permanente (Fig. 3.10).

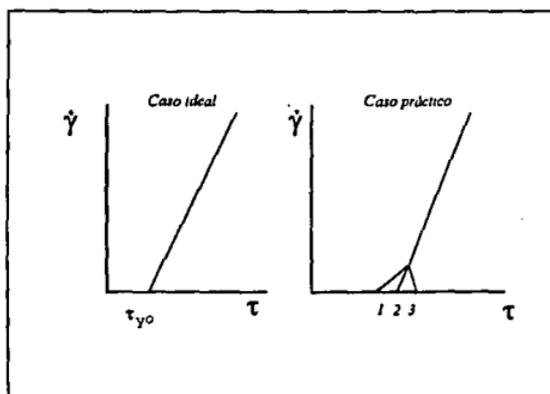


Fig. 3.9 - Cuerpo de Bingham. (Fuente: Deman y colaboradores 1976).

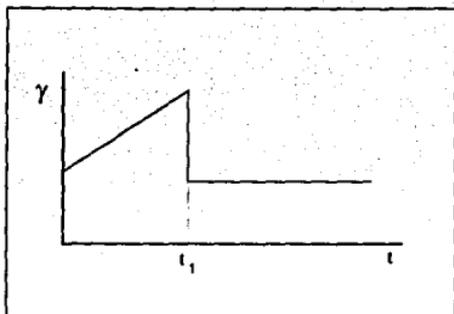


Fig. 3.10 - Cuerpo de Bingham (creep) después del esfuerzo cortante inicial. (Fuente: Deman y colaboradores 1976).

3.2.4 - Materiales tixotrópicos

Los geles pueden presentar propiedades tixotrópicas. La tixotropía puede definirse como una transformación isotérmica reversible sol-gel y es un comportamiento muy común en geles alimenticios. La tixotropía es un efecto consecuente de la acción mecánica, y resulta en el decremento de la viscosidad aparente en función del tiempo; sin embargo, cuando un cuerpo cizallado se deja reposar un tiempo suficiente, la viscosidad puede regresar a su valor original. El incremento de la velocidad de deformación resulta en el incremento del esfuerzo cortante hasta un máximo; cuando éste máximo se alcanza, el decremento en la velocidad de deformación resultará en un esfuerzo cortante substancialmente más bajo (Fig. 3.11).

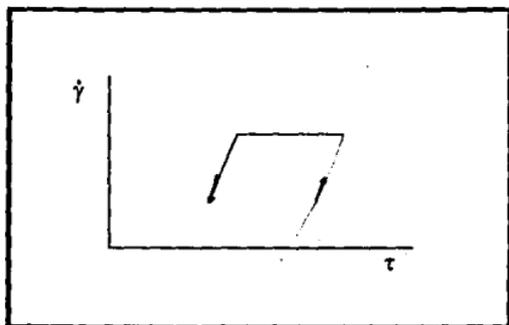


Fig. 3.11 - Cuerpo tixotrópico. (Fuente: Deman y colaboradores 1976).

3.3 - RELACIÓN DE PROPIEDADES REOLÓGICAS CON LA ESTRUCTURA [4,5,19,22]

Generalmente no es posible obtener información cuantitativa, a cerca de la estructura interna de un alimento, de los resultados de mediciones reológicas. Sin embargo, para materiales que pueden considerarse como redes de enlaces cruzados, puede ser posible obtener el número de enlaces cruzados del módulo de elasticidad aparente, usando la relación dada por la teoría de la plasticidad elástica. Esta teoría predice la siguiente ecuación para el módulo cortante:

$$G = C R T / M_c$$

donde M_c es el principal peso molecular de las cadenas colindantes de enlaces cruzados adyacentes, C la concentración del polímero, R la constante de los gases y T la temperatura absoluta.

De igual interés que el comportamiento de los geles y su deformación es la fuerza requerida para romper un gel. El módulo de elasticidad aparente de un gel se incrementa con el número de enlaces cruzados en la red. Entonces es razonable suponer que, en la ruptura, la red romperá a estos enlaces cruzados, los cuales para la mayoría de los geles de interés alimenticio se mantendrán por enlaces secundarios en lugar de enlaces covalentes; entonces debe de esperarse que en general la fuerza de ruptura se incrementará con el módulo aparente. Se ha sugerido que un factor adicional de importancia es el peso molecular primario; el módulo aparente llega a ser constante por arriba de cierto peso molecular límite y la fuerza de ruptura continúa aumentando con el incremento del peso molecular (Fig. 3.12).

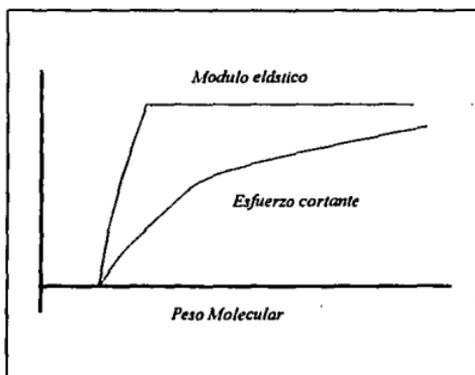


Fig. 3.12 - Relación entre módulo elástico, esfuerzo cortante y peso molecular para geles. (Fuente: Mitchell 1980).

3.4 -PRUEBAS REALIZADAS EN GELES DE ALGINATO [20,24,39]

Para caracterizar completamente un material viscoelástico, como un gel, es necesario obtener información sobre muchas décadas de tiempo o frecuencia. Para geles alimenticios no se ha intentado determinar las propiedades viscoelásticas directamente sobre un amplio rango de frecuencias, aunque del uso de curvas superpuestas de tiempo-temperatura se han obtenido curvas patrón de datos de deslizamiento para geles de pectina y alginatos, las cuales cubren hasta seis décadas de tiempo. De las técnicas que se han aplicado a geles, la mayoría de las investigaciones se han concentrado en el tiempo logarítmico final del espectro viscoelástico usando pruebas de deslizamiento o relajación de fuerza.

Puesto que los geles son viscoelásticos, es importante la velocidad a la cual son deformados. Un buen ejemplo de esto, es la dependencia, de la pendiente inicial de la curva fuerza-desplazamiento con la velocidad de compresión, obtenida para una prueba de compresión en geles de alginato, (Mitchell 1980). La pendiente, y por lo tanto el módulo de elasticidad aparente decrece con el decremento de la velocidad de compresión; el efecto se marca principalmente a velocidades abajo de 2mm/min. Este efecto fue interpretado en términos del agua que exuda el gel al apretarlo durante la compresión, pero desde el punto de vista del autor, es más probable que sea debido a la relajación de la fuerza. Sin embargo, Nussinovitch y Peleg (1990) encontraron relaciones de fuerza-tiempo, para geles de agar y alginato, basados en dos modelos matemáticos empíricos que miden los cambios en la fuerza de compresión (10 mm./min.) y en la pérdida de peso por sinéresis.

Otras pruebas se han realizado tratando de relacionar a los parámetros reológicos con las pruebas sensoriales. Winwood y Mitchell (1986), realizaron pruebas en geles de alginato para analizar los parámetros obtenidos con pruebas dinámicas (G' y $\tan \delta$) y de compresión con los resultados de pruebas sensoriales para la detección de la elasticidad de los geles. Estas pruebas demostraron que los geles con valores mayores de G' generalmente presentan una relajación de fuerza más rápida, en pruebas de compresión. Además que no existe diferencia en la viscoelasticidad de geles de alginato entre el 5% y 20% de compresión (1 cm./min.), con lo que se presenta la posibilidad de obtener información a cerca del grado de compresión, o esfuerzo, al cual se puede percibir la elasticidad por la comparación de geles con diferentes relaciones de velocidad de deformación con parámetros viscoelásticos.

Capítulo IV
INSTRUMENTACIÓN

4.1 - INSTRUMENTOS DE EVALUACIÓN REOLÓGICA [10,14,28,30,35,38]

Existe un gran número de instrumentos disponibles para medir las propiedades reológicas, y muchos de ellos se usan con propósitos de control de calidad para la medición de una sola propiedad específica. Solo pocos de estos instrumentos han alcanzado cierta importancia en el área de investigación alimentaria, y algún desarrollo donde las medidas más precisas son requeridas.

4.1.1 - Medición de propiedades reológicas en líquidos

La manera más común de caracterizar, o evaluar reológicamente, a un líquido, o un material fluido, es por la medición de su viscosidad, la cual en realidad es una medida de la fricción del fluido. La fuerza de fricción puede ser considerada como la energía requerida para mover un objeto que roza en otro; por ejemplo, la viscosidad es la medida de la fricción interna que resiste el movimiento o cada capa de fluido que se mueve pasando por una capa adyacente de fluido. Un material altamente viscoso es aquel que presenta una gran cantidad de fricción interna y no fluirá rápidamente o no se extenderá tan fácilmente como un material de viscosidad menor.

Se sabe que la mayoría de las soluciones hidrocoloidales exhiben flujo pseudoplástico: su viscosidad decrece con el incremento de la velocidad de corte. La mayoría de las gomas obedecen a la ley de la potencia: $\tau = k\dot{\gamma}^n$, donde τ es el esfuerzo, $\dot{\gamma}$ es la velocidad de corte, k es el módulo de consistencia y n es una constante que indica la desviación del flujo Newtoniano. Algunos hidrocoloides muestran un flujo plástico, poseen un punto τ_{y0} bajo el cual no hay flujo; su comportamiento se caracteriza por la ecuación: $\tau - \tau_{y0} = k\dot{\gamma}^n$, que es la de un plástico de Hershel Bulckley.

Así, para materiales fluidos, se tienen instrumentos conocidos generalmente como "viscosímetros" para la determinación de propiedades reológicas. Estos viscosímetros pueden presentar diferentes geometrías y formas, de las cuales depende su selección y uso; los más comúnmente conocidos son:

- a) Viscosímetros capilares
- b) Viscosímetros rotacionales

4.1.1.- Viscosímetros capilares

Los viscosímetros capilares son utilizados para mediciones de fluidos Newtonianos. Estos instrumentos están hechos generalmente de vidrio y son relativamente baratos y fáciles de usar: el líquido se hace fluir a través de un tubo capilar bajo la influencia de una diferencia de presión conocida. La velocidad del flujo se mide determinando el tiempo requerido para que un volumen dado pase por una marca de graduación. Existen viscosímetros capilares como instrumentos "absolutos" que tienen una constante conocida del propio instrumento, la cual facilita el cálculo directo de las viscosidades a partir de la velocidad de flujo y la presión diferencial. También hay instrumentos "relativos" los cuales se calibran

con líquidos de viscosidad conocida. Los viscosímetros capilares más conocidos son el Ostwald, Cannon-Fensque, Ubbelohde, tubo en U, entre otros.

4.1.1.2 - Viscosímetros rotacionales

Los viscosímetros rotacionales son usados en materiales no Newtonianos y se cubre un amplio rango de viscosidades intercambiando los cuerpos rotacionales o elementos sensibles al torque. Estos instrumentos consisten básicamente de un recipiente que contiene la muestra y un plomo suspendido en un alambre de torsión, y, dependiendo del tipo y geometría del instrumento, cualquiera de las dos partes puede girar para deformar la muestra bajo un esfuerzo cortante, proporcionado por este movimiento angular. La velocidad a la cual el material se deforma esta dada por el cambio en la distancia entre dos puntos vecinos que se mueven con el fluido dividido por la distancia entre ellos.

Actualmente una amplia variedad de viscosímetros rotacionales comerciales son usados en los laboratorios: uno de los instrumentos más comunes es el viscosímetro Brookfield, cuyo diseño tiene más de 40 años. Este fue diseñado como un instrumento económico y de fácil uso que proporciona mediciones de viscosidad reproducibles mediante la aplicación de una deformación sobre un material y reportando el resultado en % de torque.

Otro tipo de viscosímetro es el que da un esfuerzo conocido o controlable y proporciona el resultado de la velocidad de deformación. Actualmente varias versiones de este tipo de instrumentos son usadas, como los viscosímetros McMichael, Stormer, CarriMed, etc.

Muchos de estos instrumentos son genéricamente llamados “reómetros”, en lugar de viscosímetros, debido a que miden otras propiedades reológicas además de la viscosidad. La técnica de aplicar reometría de esfuerzo cortante o, en caso de reómetros rotacionales, reometría de torque, mantiene un gran potencial en las mediciones reológicas de alimentos. Además, con el reciente desarrollo de instrumentos reológicos, ha ocurrido la incorporación de micro computadoras a dichos instrumentos lo cual ahorra tiempo en la tabulación y cálculo de datos, proporcionando mayor oportunidad de innovar experimentos.

4.1.2. - Medición de propiedades reológicas en sólidos

Para las pruebas estáticas y dinámicas de los geles se hace uso de reómetros especiales. La mayoría de las veces los experimentos de cizallamiento simple se llevan a cabo en instrumentos como los antes mencionados, pero con movimientos oscilatorios. La mayoría de los reómetros comerciales disponibles actualmente están basados en el mismo principio: algunos de ellos trabajan con aplicación de fuerza (reómetros controladores de esfuerzo) mientras otros operan controlando la deformación.

Para las pruebas dinámicas, las geometrías de cono y plato y discos paralelos son preferidos dado que son más fáciles de usar; sin embargo tienen algunas limitaciones, particularmente en lo relacionado con el control de pérdidas de agua y de temperatura. Estas limitaciones fueron superadas con un

reómetro dinámico tipo cilindros concéntricos "hechizo" (Otter 1969). El instrumento opera entre 5×10^{-5} y 100 Hz con módulos G' y G'' entre 10^{-2} a 2×10^{-5} Pa, dando así acceso a un rango más amplio de sistemas viscoelásticos que los reómetros usuales.

Un instrumento original, también basado en experimentos de cizallamiento entre discos paralelos parece ser adecuado para caracterizar geles. Este aparato, relativamente barato, fue diseñado originalmente por Olphen (1956). El instrumento consta de dos discos paralelos de 2-5 cm. de diámetro, montado en un cilindro vertical hermético que contiene el gel. La distancia entre los dos platos puede variarse. Cada disco está conectado a un transductor de cristal. Un pulso que transita a ~ 200 Hz se aplica al cristal más bajo, el cual causa una pequeña rotación ($\sim 10^{-4}$ rad) del disco correspondiente. La onda de cizalla resultante se transmite al disco de arriba a través de la muestra y es registrada. Esta consiste en una onda sinusoidal amortiguada de la cual G' y η' ($\eta' = G''/\omega$) se pueden estimar. Para sistemas altamente elásticos la amortiguación es pequeña y G' puede obtenerse por la simple relación $G' = U^2\rho$, con U = velocidad y ρ = densidad de la muestra.

También se ha utilizado la geometría tipo "Pochettino"; la muestra es cizallada entre dos cilindros coaxiales en una deformación axial. El cilindro de afuera está fijo mientras el cilindro interior se mueve verticalmente. Esto se puede llevar a cabo conectándolo al cabezal de una máquina universal como el Instron. De la curva fuerza-deformación resultante del desplazamiento del cilindro interno se puede estimar el módulo de cizallamiento.

Las mediciones de deslizamiento (Creep) han sido con frecuencia desarrolladas por el uso de geometrías de platos paralelos. Bloques rectangulares de geles ($5 \times 5 \times 2$ cm.) son moldeados y colocados entre platos (acanalados); la muestra es comprimida aproximadamente 5% para limitar el deslizamiento debido a la sinéresis. La aplicación de fuerza de corte, la cual puede ser del orden de 100-300 Pa, es aplicada instantáneamente y el movimiento del plato es seguido por un transductor. La exactitud es suficiente, el deslizamiento instantáneo se puede obtener así como el "creep compliance" y recabar curvas sobre periodos de tiempo por arriba de varios miles de segundos.

Para medir la fuerza del gel, Myers y Knauss (1964) describieron un aparato, que además puede medir la viscosidad simultáneamente, sin destrucción del mismo (fig. 4.1). Esto se efectúa utilizando un viscosímetro de cilindro coaxial e impartiendo oscilaciones de alrededor de 2° de la copa. La oscilación es transmitida a través del gel a un anillo inmerso en el centro del anulo y ayuda a la transmisión de la torsión. El movimiento del anillo se mide ópticamente por la reflexión de la luz de un espejo en el anillo. La copa se oscila a varias frecuencias hasta aquella a la cual se produzca la mayor deflexión en el anillo. Del valor de esta deflexión y de la frecuencia se puede calcular el módulo de rigidez y la viscosidad.

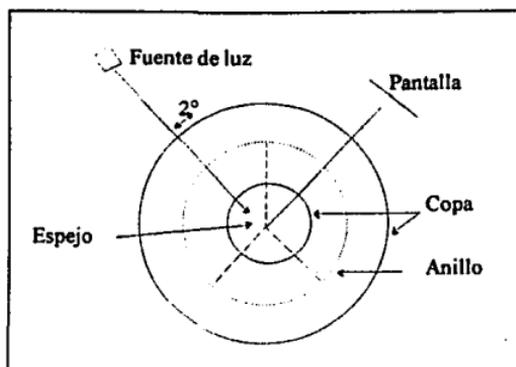


Fig. 4.1.- Instrumento de Myers (Fuente: Deman y colaboradores, 1976).

Sin importar el tipo de viscosímetro o reómetro rotacional que se utilice, es necesario conocer la constante del instrumento. Esto se refiere a una constante que se obtiene calibrando el viscosímetro con un fluido estandar de viscosidad conocida, similar al fluido en estudio; una vez que los datos de la primera muestra se han tratado, con el procedimiento adecuado, se obtiene la curva o reograma correspondiente. Si se tiene la certeza que las muestras restantes de la serie obedecerán aproximadamente a ésta expresión, entonces se puede usar la constante del instrumento, la cual se obtiene como sigue:

$$\eta = k(\text{término de esfuerzo/término de velocidad de corte})$$

donde el término de esfuerzo (Pa) puede ser obtenido a partir del torque en Din-cm, grados de deflexión o gramos de carga, etc., y la velocidad de corte (1/s) puede obtenerse de r.p.m., r.p.s., etc. Asumiendo que todas las muestras son similares y que la desviación de la velocidad de corte en la pared a sido tomada en cuenta, la constante del instrumento dará valores muy razonables de la viscosidad aparente.

4.2 - REÓMETROS ROTACIONALES [13,29,30,34,35,38]

Varios tipos de reómetros rotacionales son ampliamente utilizados en la industria: el de geometría cono y plato, el de cilindros concéntricos y el de platos paralelos. Estos instrumentos miden la viscosidad aparente mediante el registro del esfuerzo de torsión (torque), transmitido a través del líquido, a diferentes velocidades de corte. También pueden medir la deformación de geles, provocada por un esfuerzo constante o movimientos oscilatorios, en las pruebas dinámicas y de deslizamiento de éstos. Con los datos obtenidos de estos viscosímetros se construyen curvas de flujo o reogramas de los

cuales es posible obtener parámetros reológicos característicos de cada muestra (n , k , τ_0 , G' , G'' , η , etc.).

4.2.1 - Geometría de cono y plato

La geometría de cono y plato consiste esencialmente de un plato horizontal y un cono invertido (Fig. 4.2) cuyo extremo esta casi en contacto con el plato. El ángulo entre el plato y la superficie del cono es muy pequeño ($\alpha < 3^\circ$) y la muestra se coloca en este pequeño espacio (gap). La curva de flujo puede construirse de las mediciones del torque requerido para rotar el cono a varias velocidades; la velocidad de corte a través del espacio cónico debe considerarse constante y esta dada por:

$$\dot{\gamma} = \Omega/\alpha$$

donde Ω es la velocidad angular (radianes/scg.) del cono. El esfuerzo cortante debe determinarse del torque aplicado al plato estacionario con la siguiente ecuación:

$$\tau = 3M/2\pi r^3$$

donde M es el torque, y r es el radio del plato. La mayor ventaja de esta geometría es que la velocidad de corte es constante a través del espacio de la muestra, con ángulos de cono pequeños; además se requiere de poca muestra, es fácil de limpiar y se puede controlar la temperatura. El tamaño de las partículas dispersas en la muestra deben ser, por lo menos, diez veces mas pequeñas que el punto más cercano entre el extremo trunco del cono y el plato. Sin embargo, mediciones como las de relajación de fuerza y barridos de deformación se realizan mejor en este instrumento.

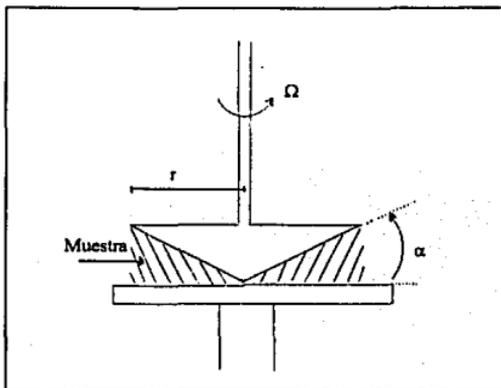


Fig. 4.2.- Viscosímetro de cono y plato (Fuente: VanWazer, 1963)

4.2.2 - Geometría de cilindros concéntricos

La geometría de cilindros concéntricos (Fig. 4.3) es, probablemente, la mas usada para mediciones de flujo de baja y media viscosidad. Este instrumento está diseñado para cizallar un fluido colocado en el anulo entre dos cilindros concéntricos, uno de los cuales gira mientras el otro permanece estacionario. Las curvas de flujo se construyen midiendo la velocidad angular del cilindro rotatorio y del torque aplicado al cilindro estacionario. Si el cilindro externo gira, entonces el esfuerzo cortante en la superficie del cilindro interno está dado por:

$$\tau = M/2\pi r_1^2 h$$

donde r_1 es el radio y h la altura del cilindro interno. El torque puede medirse del cilindro externo, y el esfuerzo cortante se determina con la misma ecuación pero sustituyendo r_1 por r_2 , que es el radio del cilindro externo; sin embargo el mejor diseño es el anterior porque así se evita un flujo secundario que puede provocar una velocidad alta en el fluido, cerca del cilindro interno. Dada la diferencia de radios, el esfuerzo cortante y la velocidad de corte no son constantes a través del espacio de la muestra, aunque este problema se minimiza conservando la relación de radios. En este último caso, la velocidad de corte deberá ser aproximadamente:

$$\dot{\gamma} = r_a \Omega / r_2 - r_1$$

donde r_a es un promedio de r_1 y r_2 . Este pequeño espacio es deseable solo para fluidos homogéneos y suspensiones finas. Una desventaja es que se tiene alta inercia y dificultad para la limpieza del equipo.

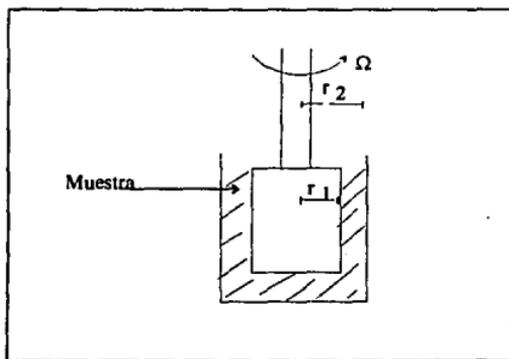


Fig. 4.3.- Viscosímetro de cilindros concéntricos (Fuente: Skelland 1967).

4.2.3 - Geometría de platos paralelos

La geometría de platos paralelos es parecida a la de cono y plato (fig. 4.4) pero en lugar de un cono tiene otro plato de igual diámetro, entre los cuales se coloca la muestra. Cuando un plato gira a una velocidad angular constante, la velocidad de corte varía de cero, en el centro del plato, a un máximo, en el extremo del plato, según la ecuación:

$$\dot{\gamma}_{\max} = r\Omega/h$$

donde h es la distancia entre los platos y r es el radio de los mismos. Debido a que solo se puede medir el torque total, el esfuerzo cortante y la viscosidad de un fluido requieren de conocer la dependencia funcional del torque en $\dot{\gamma}_{\max}$. Esto se muestra por la siguiente ecuación que relaciona el esfuerzo cortante en el radio exterior del plato (τ_{\max}), al torque M y a $\dot{\gamma}_{\max}$:

$$\tau_{\max} = 3M/2\pi r^3 [1 + (1/3)(d \ln M/d \ln \dot{\gamma}_{\max})]$$

Experimentalmente, la derivada d se determina de una serie de mediciones del M vs $\dot{\gamma}_{\max}$, variando la velocidad angular. El valor de la derivada se toma como la pendiente de una gráfica $\ln-\ln$ a la velocidad de corte correspondiente $\dot{\gamma}_{\max}$. Debido al gran número de mediciones y cálculos, este instrumento no es muy usado en mediciones de corte constante. Sin embargo, como la separación entre platos es variable, este instrumento proporciona flexibilidad para dispersiones gruesas, puede ampliarse el rango de velocidad de corte y hacer pruebas más rápidas.

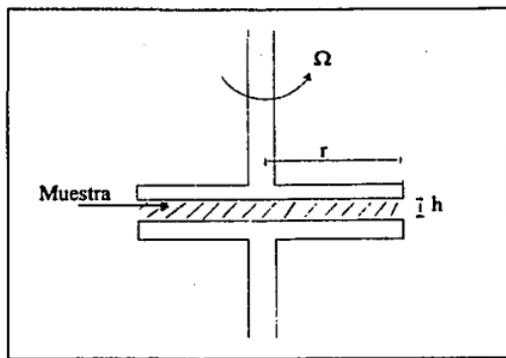


Fig. 4.4.- Viscosímetro de platos paralelos (Fuente: Shoemaker y colaboradores 1987)

4.3 - OTROS INSTRUMENTOS DE PRUEBA [10,13,14,28,36]

La medición de textura de alimentos sólidos en el área de la aplicación de hidrocoloides se relaciona, primeramente, con la medición de propiedades reológicas de las pocas gomas usadas en alimentos para formar geles, e intentando relacionar estos parámetros físicos con las propiedades organolépticas.

Matz (1962) clasificó las pruebas para geles en dos tipos:

1) Pruebas en los que los límites de elasticidad (fuerza de quiebre) de los geles son excedidos y los geles se rompen, y

2) Pruebas que miden la deformación (hundimiento) de los geles sin exceder el límite elástico.

Sin embargo, hasta hace algunos años, los instrumentos existentes para la medición de propiedades reológicas en sólidos estaban basados en métodos empíricos y no presentaban la universalidad requerida para un instrumento de investigación.

Por ejemplo, el Penetrómetro de Bloom es usado para probar la rigidez de geles, medida como el peso que requiere un tiro de plomo para penetrar 4 mm. al gel. El Penetrómetro ASTM es un instrumento similar, pero mide la firmeza en términos de la profundidad a la cual penetra un cono metálico en la muestra; también puede usar una aguja en lugar del cono.

Un aparato para determinar la fuerza del gel es el Instron, el cual puede también medir el punto de ruptura; este aparato proporciona las curvas de fuerza-distancia obtenidas de las muestras, y la fuerza o ruptura del gel puede obtenerse midiendo la distancia que hay de la base al pico más alto en los primeros 25 mm. después de haber tenido contacto con el gel. Los compresores son instrumentos que determinan la firmeza del material, midiendo la resistencia de éste a una fuerza de compresión.

Un instrumento de este tipo, para medir características de fuerza-deformación de un gel, llamado Aparato para la Caracterización de Geles (GCA), consiste en un transductor montado para los movimientos recíprocos a una velocidad constante, y es manejado por un motor eléctrico. Proporciona determinaciones precisas y convenientes de las propiedades físicas de los material en prueba; automáticamente registra en forma gráfica la deformación del material cuando es sometido a la aplicación de una fuerza de compresión.

Otro instrumento útil usado para el estudio reológico de geles es el Texturómetro. Este aparato está basado en el llamado "Tenderómetro de dentadura", que fue diseñado para simular la acción de masticación de la boca humana. El Texturómetro fue una modificación significativa del aparato anterior, ya que se sustituyó la carta registradora por un osciloscopio, la dentadura por un émbolo con un plato e incorporó una unidad sensora que mide la deformación además de un variador de velocidades de masticación y la construcción de un accesorio para la viscosidad. Los parámetros de textura: dureza, cohesividad, elasticidad y adhesividad pueden leerse directamente de las curvas registradas, de

donde los parámetros de “masticación” y gomosidad pueden calcularse; incluso se pueden hacer mediciones de viscosidad con las modificaciones propias al aparato.

Capítulo V
DISEÑO EXPERIMENTAL

5.1 - METODOLOGÍA [7,8,13,25,38,32]

La metodología para el desarrollo experimental se llevó de acuerdo al cuadro metodológico (fig. 5.1) y bajo las siguientes consideraciones:

Para cumplir con el objetivo particular I, que es estandarizar el método para preparar las muestras, se tienen dos etapas:

I.- Selección de gomas. Dentro de la extensa gama de alginatos comerciales, se seleccionaron dos diferentes tipos de alginato de sodio: uno de viscosidad alta (Kelcosol) y uno de viscosidad media (Kelcotone). Ambos polisacáridos son capaces de formar geles, con o sin adición de calcio, y son de uso alimenticio.

II.- Selección del ácido para ajustar pH. Las dispersiones de alginato adicionado con calcio gelifican a un pH neutro y a temperatura ambiente. Debido a la fuente de calcio que se utilizó para la formación de geles (Carbonato de calcio), el pH de éstas dispersiones se elevó a un valor de 9 por lo que se hizo necesario el ajuste del potencial hidrógeno a un valor de 7. Con este fin se prepararon soluciones de ácido cítrico a diferentes normalidades hasta encontrar la más adecuada, de manera que su adición a las dispersiones no causara la dilución de las mismas sino solo ajustar el pH al valor previamente fijado para su gelificación. Para la formación de geles ácidos, es decir, aquellos que se forman con bajar el pH de la dispersión de alginato en agua a un valor menor a 4, se seleccionó otra concentración de ácido que solo contribuyera a la gelificación y no a la dilución.

Cuando se tuvieron los alginatos comerciales, se procedió a la formación de muestras: dispersiones de alginato en agua destilada y dispersiones con 40 y 75% de calcio, con respecto al alginato. La dispersión de las gomas se llevó a cabo bajo agitación y a temperatura ambiente; en aquellas a las que se adicionó con calcio fue necesario mezclar goma y carbonato en seco, previo a la dispersión, para evitar la formación de grumos.

A una parte de éstas mismas dispersiones se les ajustó el pH para provocar su gelificación. Los geles formados y sus dispersiones se mantuvieron a temperatura ambiente hasta el momento de realizar las pruebas reológicas, aproximadamente 24 horas después.

Para cubrir los objetivos II y III, que tratan de la evaluación reológica de las dispersiones y los geles formados a partir de éstas, respectivamente, se realizaron las pruebas correspondientes a las muestras que tenían diferentes concentraciones de calcio y pH. Para esto se hizo uso de un reómetro con la geometría de cono y plato (CarriMed CLS-500), el cual funciona bajo el principio de esfuerzo cortante constante, según se describe en el Anexo I. Las dispersiones fueron sometidas a pruebas de flujo (esfuerzo cortante-velocidad de cizallamiento) para obtener sus curvas características y de ellas sus parámetros reológicos. Los geles se sometieron a pruebas dinámicas u oscilatorias para conocer los módulos de almacenaje y pérdida (G' y G'' respectivamente) además de otros parámetros. También los

CUADRO METODOLÓGICO

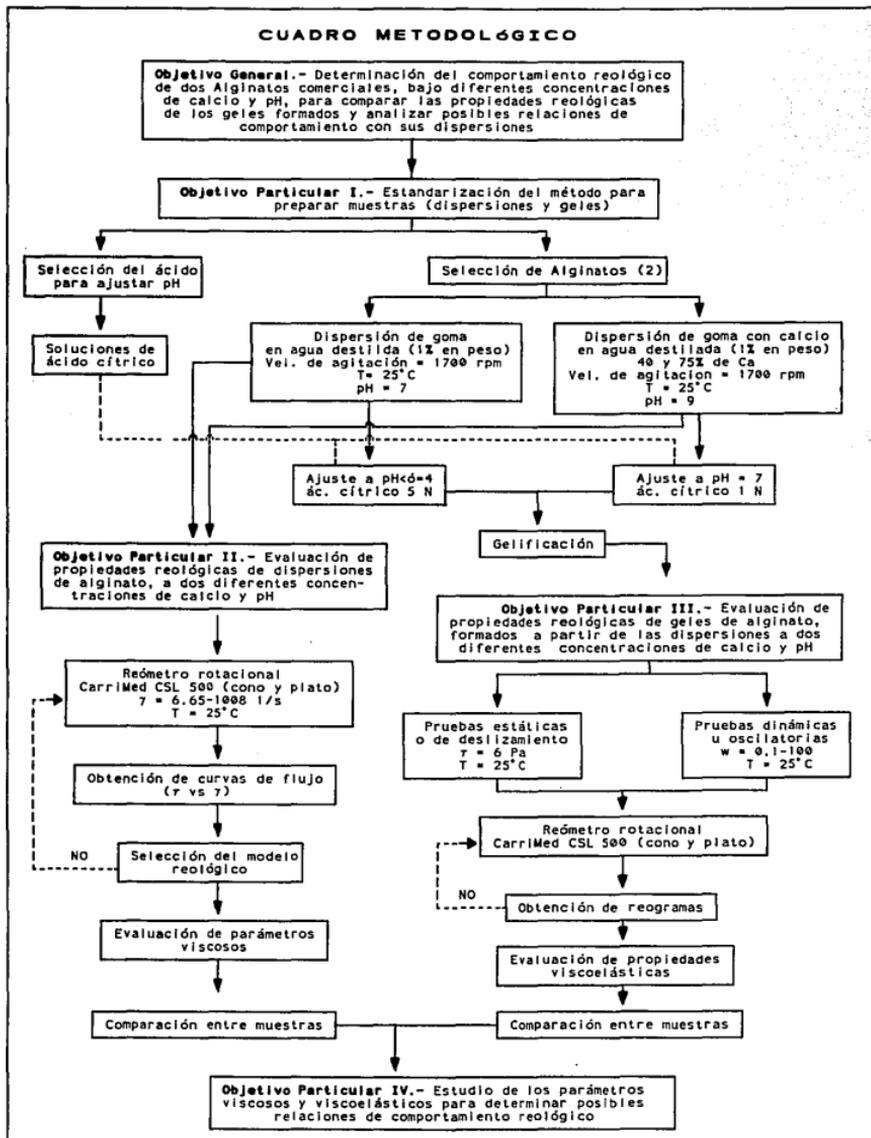


Fig. 5.1.- Metodología experimental

geles fueron sometidos a pruebas estáticas de deslizamiento para conocer los módulos elásticos o de rigidez que determinan el comportamiento de los mismos.

Todas las muestras tuvieron dos réplicas con tres repeticiones cada una.

Con todos los datos de comportamiento obtenidos y después de su tratamiento estadístico correspondiente, se hizo un análisis comparativo y búsqueda de posibles correlaciones entre los parámetros reológicos de las dispersiones y geles de alginatos comerciales, para así cumplir con el objetivo de este trabajo.

5.1.1 - Preparación de muestras

MATERIALES Y EQUIPO:

Para preparar las dispersiones se hizo uso de: Balanza analítica (precisión de μg), Agitador de propelas, espátula y vasos de p.p.

Para la preparación de geles se hizo uso, además, de soluciones de ácido cítrico 1N y 5N, gotero y papel indicador de pH (Merck Acilit pH 0-6).

MÉTODO:

5.1.1.1 - Preparación de dispersiones

Se prepararon 100 ml. de dispersión al 1% (en peso) en agua destilada, de cada goma, para cada experimentación.

Se pesó la cantidad necesaria de cada goma en una balanza analítica y se procedió a su dispersión en agua destilada.

Para poder dispersar la goma con calcio y evitar la formación de grumos, se mezclaron en seco ambos polvos con ayuda de un mortero y posteriormente se adicionaron juntos, poco a poco, al agua destilada y bajo agitación.

La agitación se realizó en un agitador de propelas (Yamato, modelo LR41D). Para determinar el nivel de velocidad adecuado para dispersar, se hizo uso de un Tacómetro digital; de aquí se obtuvo que el nivel #6 del agitador de propelas era el que proporcionaba 1700 r.p.m., aproximadamente. necesarias para dispersar completamente la goma en agua, durante 5 minutos [9].

5.1.1.2 - Preparación de geles

Fue necesario agregar calcio a las muestras de goma para la formación de geles, y para la preparación de geles ácidos solo se bajo el pH de la dispersión de goma, sin calcio, hasta menos de 4 (3.5 aprox.). Es importante mencionar que los geles se formaron a partir de las dispersiones ya formadas con el método anterior.

Con la adición de carbonato de calcio, el pH de la muestra aumentó hasta un valor de 9, por lo que hubo que ajustar a pH neutro y así lograr la gelificación.

Para el ajuste de pH, se utilizaron soluciones de ácido cítrico: 1N para geles de calcio y 5N para geles ácidos. La adición de ácido se realizó con gotero, una hora después de preparada la dispersión, bajo una velocidad de agitación menor a la de dispersión. Los geles se formaron casi inmediatamente después que se integró el ácido. La adición de ácido fue la necesaria para gelificar las muestras (3-5 gotas) de manera que éstas no se diluyeran.

Los pasos para la preparación de muestras se resumen en el diagrama de la fig. 5.2., en donde la etapa 2 corresponde a la caracterización reológica de dispersiones y la etapa 3 a la de geles.



Fig. 5.2 - Preparación de muestras

5.1.2 - Caracterización reológica de dispersiones.

Una vez preparadas las muestras, se siguió un diseño experimental para evaluar las propiedades reológicas de las dispersiones, según como se muestra en el diagrama de la figura 5.3.

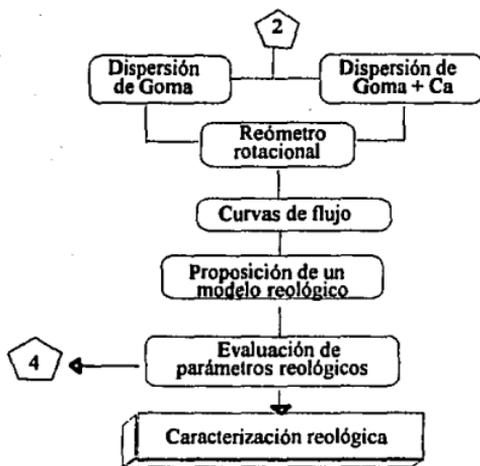


Fig. 5.3- Caracterización reológica de dispersiones.

Diseño experimental

VARIABLES:

Dependientes: Torque, Esfuerzo cortante (Pa)

Independientes: Velocidad angular (r.p.m.),

Velocidad de corte (s^{-1})

Concentración de calcio (%).

Respuesta: Viscosidad aparente (cp),

Parámetros reológicos del modelo propuesto.

Todas las mediciones se realizaron a $25^{\circ}C \pm 0.1$.

INTERVALO DE VARIACIÓN:

Velocidad de corte: $6.65 - 1008 s^{-1}$.

Velocidad angular: 2.217 -336.186 r.p.m.

Concentración de calcio: 40 y 75%.

MATERIALES Y EQUIPO:

Para la caracterización reológica se utilizó un reómetro rotacional (CarriMed CLS 500), con su propio controlador de temperatura y software para el cálculo de parámetros reológicos. Se utilizó una geometría de plato y cono ($D = 4$ cm. y ángulo = 2°) con un achatamiento de 54 micrones

MÉTODO:

5.1.2.1 - Prueba de flujo

En cada corrida se utilizaron 0.6 ml de muestra, según recomendación del propio reómetro, que se colocaron en el plato de manera que no sobrepasaran al cono, pero sí cubriera completamente su parte inferior (Anexo II). Todas las corridas se sometieron al mismo programa:

MODO EXPERIMENTAL:	Barrido de velocidad de corte
TEMPERATURA:	25°C
VELOCIDAD INICIAL:	6.65 1/s
VELOCIDAD FINAL:	1008 1/s
MODO:	Lineal
TIEMPO DE ASCENSO:	1 min.
TIEMPO SOSTENIDO:	1 min.
TIEMPO DE DESCENSO:	1 min.

Para convertir los valores de velocidad angular (r.p.m.) a velocidad de deformación (1/s) se aplica la ecuación característica de la geometría utilizada, conocida como constante del instrumento:

$$\dot{\gamma} = 2\pi\Omega/\tan\alpha$$

donde Ω es la velocidad angular y α el ángulo que presenta el cono. Para conocer la relación entre el torque (M) aplicado por el instrumento y el esfuerzo cortante se tiene la relación siguiente:

$$\tau = 3M/2\pi r^3$$

donde r corresponde al radio del cono.

Con los resultados obtenidos se construyeron gráficas τ vs. $\dot{\gamma}$ para conocer el comportamiento reológico que presentaban las dispersiones; se buscó el mejor modelo para caracterizarlas y se procedió a obtener las curvas de flujo para cada muestra haciendo uso del mismo software, cumpliéndose así la caracterización reológica de dispersiones.

ANÁLISIS ESTADÍSTICO:

Los resultados de las corridas se sometieron a un Análisis de Covarianza (ACO) para determinar las diferencias significativas estadísticamente entre muestras. Este análisis nos indica la variabilidad total de la variable Y, es decir, la variabilidad de Y debida a: la variabilidad de X, a los componentes del tratamiento y al error experimental; es por esto que la significación del efecto del tratamiento puede establecerse mediante una razón F. Las hipótesis estadísticas fueron:

$$H_0: \mu_1 = \mu_2 = \mu_3 \dots = \mu_n$$

H_1 : no todas las μ_i son iguales.

Para el caso en que el análisis de varianza reporte diferencias significativas entre la media de los tratamientos, se sugiere una prueba de contrastación entre éstas, conocida como la DVS de Tukey, que puede confirmar la hipótesis alterna propuesta. Esta prueba se realiza de la siguiente manera:

$$DVS_{q_{\alpha, k, N-k}} = \sqrt{CM_{error}/n}$$

donde:

α = nivel de significancia (95%)

k = número de medias

N = total de observaciones

n = número de observaciones por
tratamiento

q = factor (obtenido de tablas),
que depende de los parámetros
anteriores.

El criterio para determinar si hay diferencia estadística entre medias o no se basa en que la diferencia entre cada par de medias sea menor al valor calculado para la DVS, de otro modo existe diferencia significativa y se rechaza la hipótesis.

Con las medias de las muestras estadísticamente "iguales" se obtuvieron los parámetros reológicos, indicando en cada caso el intervalo de variación.

5.1.3 - Caracterización reológica de geles de alginato

Una vez que las dispersiones de alginato fueron ajustadas para lograr la gelificación, se dejaron reposar a temperatura ambiente durante 24 horas aproximadamente antes de desmoldarlos y cortarlos para someterlos a las pruebas reológicas, según el diagrama de la figura 5.4.

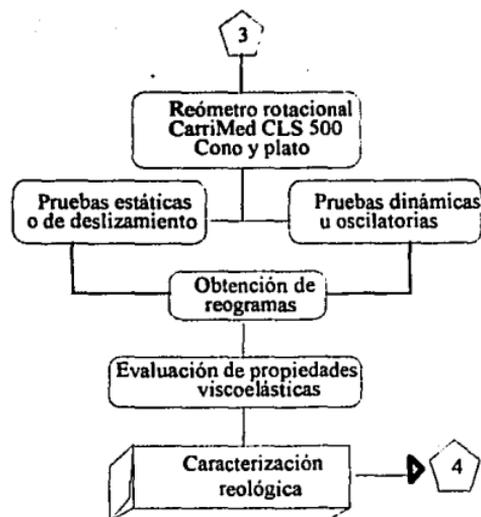


Fig. 5.4 - Caracterización reológica de geles de alginato

Diseño experimental:

VARIABLES:

Dependientes: % Deformación

Esfuerzo cortante (Pa) .

Independientes: Tiempo (seg.)

Frecuencia angular (rad/s)

Concentración de calcio (%)

Respuesta: G' y G'' (Pa)

η y η^* (Pa.s)

J_0 (1/Pa)

η_0 (Pa.s)

Todas las pruebas se corrieron a $25^\circ\text{C} \pm 0.1$.

INTERVALOS DE VARIACIÓN:

Frecuencia angular: 0.1-100 rad/s

Concentración de calcio: 40 y 75%

Tiempo: 5 min. en retardación y 3 min. en relajación (para prueba de deslizamiento).

MATERIALES Y EQUIPO:

Las muestras utilizadas fueron los geles preparados con los dos diferentes alginatos comerciales, en sus diferentes concentraciones de calcio, y los preparados mediante la acidificación de las dispersiones de goma en agua. Estas muestras fueron cortadas en trozos cilíndricos de 2 cm. de diámetro y 0.5 cm. de altura, aproximadamente.

Las muestras se colocaron en el plato del reómetro rotacional, Carri Med CLS 500, y una vez que se aproximó el cono lo necesario se corrió una opción del software del equipo para las pruebas correspondientes.

MÉTODO:

5.1.3.1 - Pruebas dinámicas

Para las pruebas dinámicas se tuvieron los siguientes pasos:

Después de cortar y colocar la muestra, se procedió primero a realizar un barrido de esfuerzos con el fin de localizar la zona llamada "lineal" de la muestra.

Prácticamente, la zona lineal se puede detectar en la gráfica de G' y G'' vs. el esfuerzo, cuando G' tiene valores más o menos constantes, o antes de que estos empiecen a bajar y se crucen con los de G'' (Fig. 5.5)

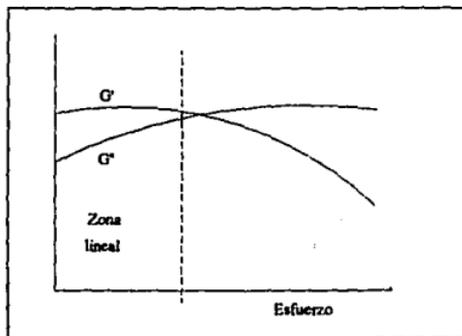


Fig. 5.5 - Determinación de la zona lineal

Una vez determinado el esfuerzo al que la deformación no es tan grande como para hacer fluir a la muestra, entonces se cambia la muestra y se somete al programa para barrido de frecuencia:

MODO EXPERIMENTAL:	Barrido de frecuencia
TEMPERATURA:	25 °C
FRECUENCIA INICIAL:	0.1 rad/s
FRECUENCIA FINAL:	100 rad/s
MODO:	Lineal
ESFUERZO*:	6 Pa

* Para todas las muestras coincidió el valor de 6 Pa para el esfuerzo, en la zona lineal, pero se tuvieron diferentes porcentajes de deformación en cada muestra.

Con los datos de la prueba oscilatoria se obtuvieron los reogramas de donde se calcularon los parámetros reológicos correspondientes según la figura 5.6, haciendo uso del mismo software, tomando en cuenta que:

$\gamma = \gamma_0 \sin \omega t$, donde γ_0 es la amplitud de la deformación,

$\tau = \tau_0 \sin(\omega t + \delta)$, donde τ_0 es la amplitud del esfuerzo y δ es el ángulo de fase por el cual la deformación retrasa al esfuerzo,

$G' = (\tau_0/\gamma_0)\cos \delta$, $G'' = (\tau_0/\gamma_0)\sin \delta$, $G^* = (G'^2 + G''^2)^{1/2}$,

$\eta' = (\tau_0/\omega\gamma_0)\sin \delta$, $\eta'' = (\tau_0/\omega\gamma_0)\cos \delta$, $\eta^* = \eta' - i(G'/\omega)$ ó $\eta^* = \eta' - i\eta''$,

$\omega = 2\pi f$, donde f es la frecuencia.

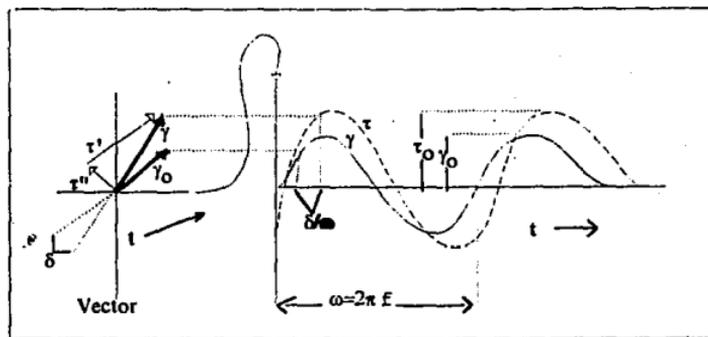


Fig. 5.6- Tratamiento vectorial de la deformación sinusoidal. (Fuente: Van Wazer y colaboradores, 1963).

ANÁLISIS ESTADÍSTICO

Para los datos obtenidos de las pruebas dinámicas, se realizó un Análisis de Bloques Alatorios (ANDEBA) que es un análisis de varianza aplicado a diferentes tratamientos cuando éstos se dividen en bloques iguales en valor y magnitud. Las hipótesis a probar son:

$$H_0: \mu_1 = \mu_2 = \mu_3 \dots = \mu_n$$

H_1 : no todas las μ son iguales.

También se hizo el contraste de las medias con una prueba DVS de Tukey, de donde finalmente se obtuvieron las curvas estadísticamente iguales.

Con los valores de las medias estadísticamente iguales se obtuvieron los intervalos de variación dentro de los cuales se tiene una probabilidad del 95% de encontrar el valor real de los parámetros buscados.

Para las pruebas estáticas se escogieron las curvas más semejantes de las gráficas experimentales, ya que no había manera de aplicar un estadístico a la gran cantidad de datos tan variables. De estas curvas se calcularon los parámetros reológicos de elasticidad haciendo uso del software del instrumento, reportándose con su desviación estándar.

Capítulo VI
RESULTADOS

6.1 - RESULTADOS Y ANÁLISIS

6.1.1 - Caracterización reológica de dispersiones

Las dispersiones de alginato al 1% presentaron un comportamiento reológico según se indica en las curvas de flujo de la figura 6.1. Como se puede observar, el comportamiento de ambos alginatos sigue el modelo de Herschel-Bulkley donde $\tau = \tau_{y0} + k\dot{\gamma}^n$: n representa al índice de flujo, k al índice de consistencia y τ_{y0} al esfuerzo cortante inicial. Los parámetros reológicos fueron obtenidos de la gráfica $\log \tau - \tau_{y0}$ vs $\log \dot{\gamma}$. De ésta gráfica se obtuvo una $n < 1$, lo que indica que las dispersiones de alginato al 1% se pueden considerar como fluidos de adelgazamiento al corte.

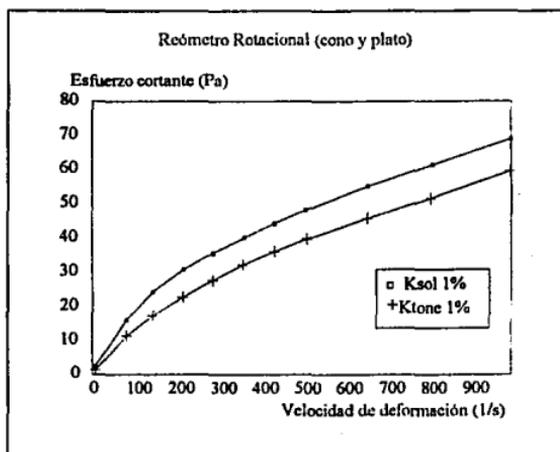


Fig. 6.1.- Comportamiento reológico de dispersiones de alginato de sodio (1%); Kelcosol: viscosidad alta, Kelcotone: viscosidad media.

Para las curvas linealizadas de cada una de las réplicas y repeticiones se realizó un análisis de covarianza para demostrar las hipótesis experimentales. De este análisis se obtuvieron diferencias significativas entre las medias de los tratamientos, es decir $f_{exp} > f_{tablas}$, aun cuando se trataba de una misma dispersión, por lo que se realizó la prueba DVS de Tukey entre las medias de cada muestra.

Con los resultados de los análisis estadísticos, se obtuvieron las curvas características para cada muestra y de éstas sus parámetros reológicos (Cuadro 9).

Cuadro 9 - Parámetros reológicos de dispersiones

DISPERSIÓN	n	k(Pa.s ⁿ)	τ_{yo} (Pa)
Kelcosol 1%	0.626 ± 0.005	0.9085 ± 0.015	2.642 ± 0.111
Ksol 1% + 40% Ca	0.616 ± 0.006	0.953 ± 0.024	3.020 ± 0.125
ksol 1% + 75% Ca	0.601 ± 0.001	1.161 ± 0.015	3.368 ± 0.063
Kelcotone 1%	0.680 ± 0.015	0.521 ± 0.016	1.253 ± 0.017
Ktone 1% + 40% Ca	0.719 ± 0.008	0.410 ± 0.012	1.119 ± 0.07
Ktone 1% + 75% Ca	0.714 ± 0.013	0.412 ± 0.0007	1.115 ± 0.129

En la figura 6.2 se muestran los comportamientos de las dispersiones de alginatos con calcio y se puede observar como es que la goma de viscosidad media (Kelcotone), aunque está a la misma concentración que la de viscosidad alta, presenta un comportamiento un poco más lineal, ya que el valor del índice de flujo se acerca más al valor de 1. El valor más bajo de n se obtuvo para el Kelcosol con 75% de calcio.

A un tamaño de partícula más fino, se tiene una dispersabilidad mayor del alginato [15]; de esta manera se explica que al mezclar al alginato con el calcio en seco, antes de dispersar, se tienen diferentes tamaños de partícula que puede afectar a la dispersabilidad y a los parámetros reológicos, y quizá por esto se tiene el valor más alto del índice de consistencia k para la dispersión de Kelcotone al 1% que para la misma goma adicionada con calcio. También esta dispersión tuvo el valor más alto de τ_{yo} , para este alginato, y el menor valor fue para la dispersión adicionada con 75% de calcio.

Para el caso del alginato de viscosidad alta (Kelcosol), el tamaño de partícula del polvo era menos fino y quizás se asemejaba más al de la fuente de calcio, por lo que no se presentó el mismo fenómeno ni hubo consecuencias en la dispersabilidad de la goma; esto se refleja en los parámetros reológicos que presentan un comportamiento más lógico: a mayor cantidad de calcio, mayor consistencia, teniéndose el mayor esfuerzo cortante inicial para la dispersión con 75% de calcio.

Es importante hacer notar que el comportamiento de las dispersiones de Kelcosol en agua, como de las que estaban adicionadas con calcio, fue el esperado, es decir, la viscosidad aparente se incrementó logarítmicamente a mayor concentración de calcio [9,15]. Sin embargo, para las diferentes dispersiones de Kelcotone sucedió exactamente lo contrario, disminuyendo la viscosidad a mayor concentración de calcio (Fig. 6.3). La menor viscosidad aparente se tiene para Kelcotone con 75% de calcio y la mayor es de Kelcosol con 75% de calcio también. En general las dispersiones de Kelcosol presentaron mayor viscosidad que las de Kelcotone.

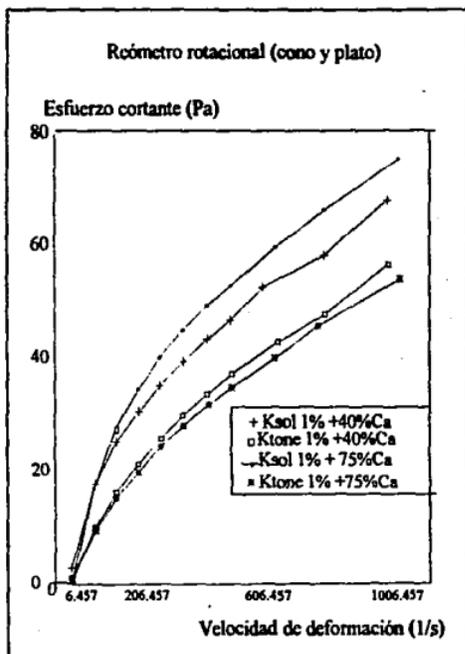


Fig. 6.2.- Comportamiento reológico de alginatos comerciales.

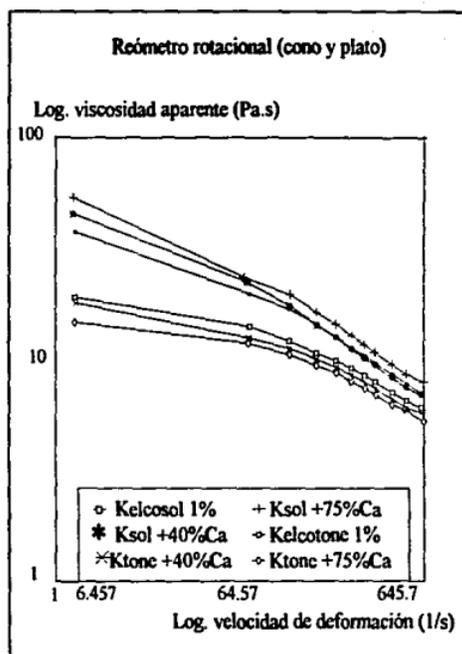


Fig. 6.3- Curvas de viscosidad en función a la velocidad de deformación para los dos tipos de alginato a diferentes concentraciones de calcio.

6.1.2 - Caracterización reológica de geles

6.1.2.1 - PRUEBAS DINÁMICAS

Las pruebas dinámica u oscilatorias se llevaron a cabo en los geles formados con la mezcla de alginato y calcio así como con los geles ácidos, es decir, aquellos que se formaron con la acidificación de las dispersiones de alginato puro. Estos geles fueron sometidos a un esfuerzo constante por varias décadas de tiempo, determinado por una fuerza sinusoidal, que provocaba su deformación; se seleccionó el esfuerzo de 6 Pa, para delimitar la zona viscoelástica lineal, y a éste esfuerzo se registraron los valores de cada parámetro reológico en función de la frecuencia. El comportamiento general para estos geles se puede apreciar en la figura 6.4; como se observa los valores de G' siempre resultaron mayores que para G'' , lo cual nos indica que estos geles pueden considerarse como sólidos, excepto en el caso del gel ácido de Kelcote que se comporta mas bien como un líquido.

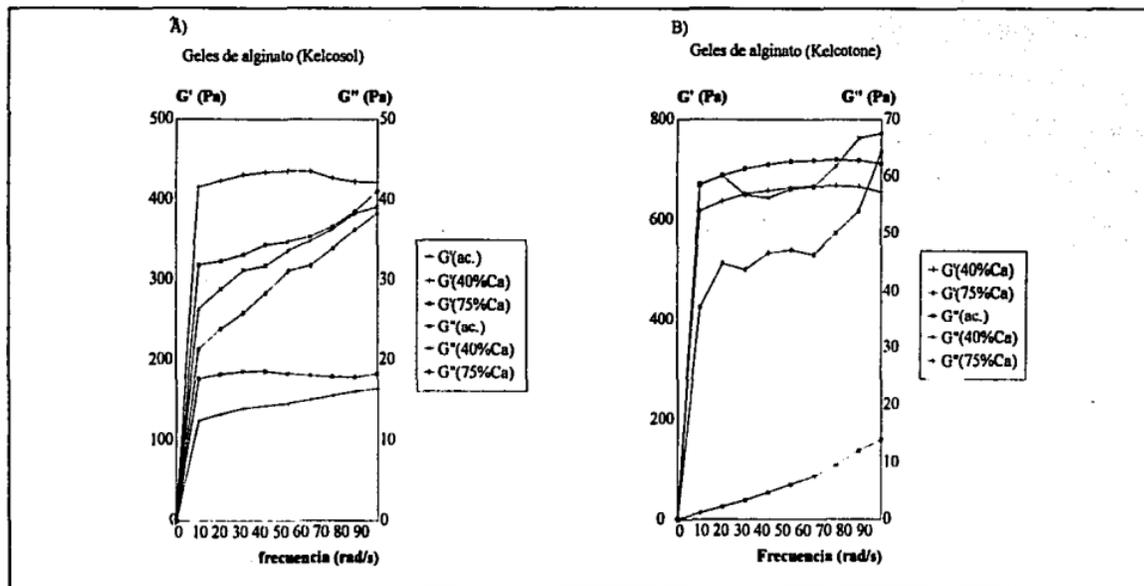


Fig. 6.4.- Comparación de los módulos G' y G'' en geles de alginato: A) alginato de sodio de viscosidad alta, B) alginato de sodio de viscosidad media.

Se aplicó un análisis de bloques aleatorios a los resultados de las curvas obtenidas para cada muestra, y en todos los casos se obtuvieron diferencias significativas entre ellas por lo que fue necesario también aplicar una prueba DVS de Tukey para determinar cuales eran las curvas estadísticamente iguales y a partir de éstas obtener los parámetros reológicos. Dado que con la prueba anterior se obtuvieron las curvas estadísticamente iguales, es válido tomar cualquiera de ellas como representativa del comportamiento de los alginatos comerciales aquí estudiados (Fig. 6.5). Sin embargo, para determinar los parámetros reológicos se prefirió calcular el promedio y su desviación (Cuadro 10).

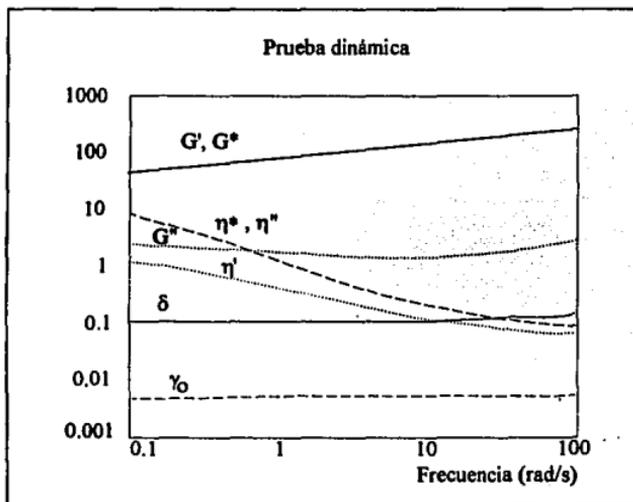


Fig. 6.5.- Comportamiento general de los parámetros reológicos en geles de alginato de sodio comercial.

Cuadro 10 - Parámetros reológicos de geles de alginato.

PARÁMETRO	Geles de Kelcosol			Geles de Kelcotone		
	ácido	40% Ca	75% Ca	ácido*	40% Ca	75% Ca
G' (Pa)	140.1 ± 5.9	436.15 ± 9.35	209.3 ± 27.92	0.65 ± 0.28	931.76 ± 57.78	690.55 ± 14.45
G'' (Pa)	42.22 ± 7.03	38.8 ± 4.79	29.71 ± 2.46	6.725 ± 0.95	61.9 ± 10.47	57.34 ± 13.84
G* (Pa)	147.15 ± 3.05	437.85 ± 9.75	211.43 ± 27.83	6.798 ± 0.94	934.06 ± 58.49	692.2 ± 14.5
η' (Pa.s)	0.9625 ± 0.0182	1.003 ± 0.137	0.73 ± 0.065	0.116 ± 0.02	1.658 ± 0.25	1.21 ± 0.026
η'' (Pa.s)	3.664 ± 0.197	12.38 ± 0.44	5.724 ± 0.77	0.018 ± 4.6E-4	25.82 ± 1.88	19.15 ± 0.36
η* (Pa.s)	3.8 ± 0.175	12.42 ± 0.45	5.772 ± 0.77	0.117 ± 0.02	25.87 ± 1.89	19.19 ± 0.36
δ (°)	16.24 ± 2.68	5.093 ± 0.538	8.132 ± 0.89	83.66 ± 5.01	4.58 ± 0.7	3.934 ± 0.03
γ ₀	0.0481 ± 6.9E-4	8.83E-3 ± 9.7E-5	0.0251 ± 3.3E-4	0.824 ± 2.8E-3	7.3E-3 ± 5.6E-5	4.6E-3 ± 1.05E-3
tan δ	0.301	0.088	0.142	10.34	0.066	0.083

* dispersión.

Analizando los datos obtenidos, se observa que para ambas gomas el mayor módulo de rigidez (G') se presenta en los geles adicionados con 40% de calcio, aunque entre estos el de Kelcotone tiene un valor mayor; los geles ácidos dieron valores más pequeños, en particular el de Kelcotone que no formo gel. Este módulo representa una dimensión de la cantidad de la energía de deformación almacenada en el gel y que es recuperable; caracteriza al comportamiento elástico de las muestras.

La misma tendencia de comportamiento presenta G'', o módulo viscoso, el cual representa la dimensión de la cantidad de la energía cedida por la sustancia al medio y que se pierde. Estos valores son más pequeños que para el módulo de rigidez, por lo que las muestras se acercan más a lo que es un sólido.

En todos los casos, a excepción del Kelcotone ácido, G* tubo gran influencia de G', lo cual indica que predomina el comportamiento elástico en estos geles.

El gel de Kelcotone con 40% de calcio tuvo los valores más altos para η' y η'' , que representan la relación entre el esfuerzo y la deformación en fase y fuera de fase, respectivamente, lo que indica que son geles firmes, más que los adicionados con 75% de calcio o el Kelcosol con 40% de calcio. Esta misma tendencia la muestra η^* .

Si se sabe que $\tan\delta = G''/G'$, y que δ representa el factor de pérdida o la razón entre la viscosidad y la porción elástica de los geles, entonces entre más grande sea el valor de $\tan\delta$ significa que se tiende al comportamiento de un fluido, como es el caso de Kelcotone ácido; por el contrario el valor más pequeño, que fue para Kelcotone con 40% de calcio, significa un comportamiento predominantemente elástico, aunque, con el esfuerzo aplicado, este mismo gel se deforma muy poco con respecto a los demás, según se ve reflejado en el valor de γ_0 que nuevamente fue el menor de todos. En contraste se tiene Kelcotone ácido, con el mayor valor de γ_0 , que tiene la mayor deformación, predominantemente viscosa y con una viscosidad muy baja.

En los resultados obtenidos en estas pruebas es importante hacer notar que, para el tratamiento estadístico, todas las curvas fueron ajustadas ya que el tiempo de respuesta para cada gel fue diferente (Cuadro 11). En todas las curvas se eliminó el primer punto; si bien esto es una década de tiempo, en realidad solo se elimina un dato que no representa mucha pérdida de información. Esta diferencia de tiempo puede ser debida a la diferencia de rigidez que presentaban los geles a la hora de someterlos a las pruebas en el reómetro, explicándose como la diferencia en tiempo desde su preparación hasta ese momento. El aumento en la rigidez o consistencia con respecto al tiempo se verificó haciendo uso de un Péntrómetro universal; las pruebas se realizaron en un periodo de 24 hrs., tomando las primeras lecturas cada hora después de preparados los geles. En el cuadro 12 se muestran los resultados obtenidos de esta prueba. Con esto se destaca la importancia de controlar el tiempo entre preparación y prueba, ya que la variación en las primeras 24 horas puede ser significativa.

Cuadro 11 - Tiempo promedio de respuesta para el registro de datos por el reómetro rotacional.

Tipo de alginato	Tiempo de respuesta (min.)		
	Gel ácido	Gel con 40%Ca	Gel con 75%Ca
Kelcosol	8.57	7.00	7.00
Kelcotone	9.39	7.21	6.50

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

Cuadro 12 - Cambio en la consistencia de geles de alginato medida con un Penetrómetro universal

Tiempo (hrs)	Penetración (mm. / 1 min.)					
	Ksol dc.	Ksol 40%Ca	Ksol 75%Ca	Ktone dc.	Ktone 40%Ca	Ktone 75%Ca
1	355	271	263	379	364	230
2	332	256	257	352	356	209
3	323	231	245	346	348	200
24	298	205	213	314	317	172

6.1.2.2 - PRUEBAS ESTÁTICAS

Las pruebas de deslizamiento se realizaron a las mismas muestras que se utilizaron para las pruebas oscilatorias. Cambiando de modalidad al software del instrumento, y sin bajar la rampa (anexo I), las muestras fueron sometidas a un esfuerzo constante de 6 Pa durante 5 minutos y su deformación se midió con respecto al tiempo; al cabo de este se eliminó el esfuerzo y se dejó que la muestra se recuperara en un lapso de 3 minutos.

Para la obtención de los parámetros reológicos se hizo uso del mismo software, observándose que los geles de alginato solo contienen una unidad de Voigt-Kelvin, es decir que se comportan como sólidos viscoelásticos que presentan una cierta deformación bajo una carga y que es recuperable con el tiempo, después de retirar dicha carga.

En general, el comportamiento de estos geles puede explicarse con un modelo de Burgers (fig. 6.6), donde al empezar la prueba y aplicar el esfuerzo se tiene una deformación elástica inmediata (J_0) en el primer resorte; después se presenta una deformación viscoelástica retardada (J_1, η_1) en la unidad de Voigt-Kelvin, y finalmente una deformación puramente viscosa (η_0) en el último amortiguador.

Para obtener los valores de las deformaciones y viscosidades involucradas en una prueba de deslizamiento, es necesario usar la curva experimental (ver fig. 5.2.5): la deformación instantánea (J_0) se obtiene al tiempo cero que es representada por la línea A-B; la viscosidad newtoniana (η_0) es igual al inverso de la pendiente de la mejor recta de la línea C-D extrapolada al tiempo cero (H). Para cada punto de los datos, se calcula la distancia entre la línea extrapolada C-H y la curva C-B denominándose a cada diferencia Q_i ; si se grafica el $\ln Q$ vs t (fig. 6.7), se busca nuevamente la mejor recta de la línea E-F y se extrapola al tiempo cero (G). El tiempo de retardación (T_m) será igual al inverso de la pendiente de la línea E-G, J_1 es el antilogaritmo (exp) del valor de intersección G y η_1 es igual a T_m/J_1 .

Si se quiere obtener el módulo de Young o de elasticidad E, debe tenerse presente que: $EI = 1/J_1$ cuando se tiene solo una unidad de Voigt-Kelvin.

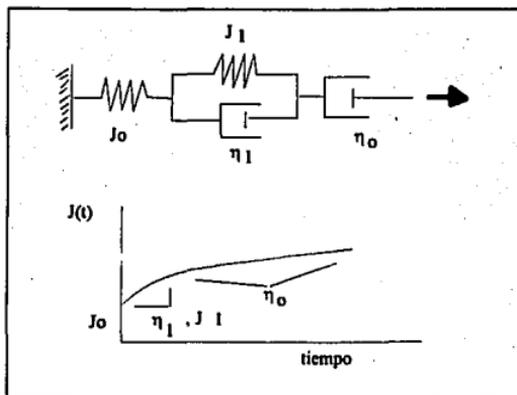


Fig. 6.6.- Modelización del comportamiento de geles de alginato de sodio.

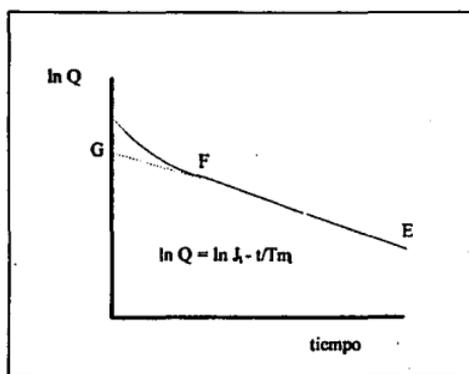


Fig. 6.7 - Cálculo de parámetros para las unidades de Voigt-Kelvin

Los parámetros de la prueba de deslizamiento se obtuvieron de la curvas experimentales de cada muestra (fig. 6.8); cabe señalar que solo se determinó gráficamente cuales eran las curvas más parecidas entre réplicas y repeticiones de cada muestra, ya que la gran cantidad de datos y las grandes variaciones entre

ellos impidieron la realización del análisis estadístico. La variación de los datos obtenidos se debió a la gran sensibilidad del aparato para detectar cualquier vibración (por el controlador neumático) y la falta de una instalación adecuada del instrumento que redujera dichas fallas. Sin embargo, los datos se reportan con una desviación estándar que puede considerarse como un intervalo confiable de medición (cuadro 13).

Cuadro 13 - Resultados de la prueba de deslizamiento

MUESTRA	PARÁMETROS							
	Jo (1/Pa)	η_0 (Pa.s)	J1 (1/Pa)	η_1 (Pa.s)	Tm* (seg.)	E1 (Pa)	JN (1/Pa)	J(t) (1/Pa)
Kelcosol ác.	5.33E-5 $\pm 0.2E-5$	272433.3 ± 1592.3	0.0114 \pm 0.03	8.576 \pm 0.71	0.097 \pm 0.1	87.719	1.0101E-3	0.0125
Kelcosol 40%Ca	4.67E-5 $\pm 0.2E-5$	183750 \pm 7450	3.273E-3 $\pm 1.8E-5$	8.75 \pm 0.40	0.028 \pm 0.0002	305.530	1.632E-3	4.951E-3
Kelcosol 75%Ca	1.47E-5 $\pm 0.1E-5$	894450 \pm 215550	1.962E-3 $\pm 1.28E-5$	15.78 \pm 1.22	0.031 \pm 0.0003	509.683	3.354E-4	2.312E-3
Kelcotone 40%Ca	4.135E-5 $\pm 0.1E-5$	1386500 ± 192500	1.701E-3 $\pm 0.28E-5$	9.87 \pm 0.12	0.017 \pm 0.07E-3	587.889	2.163E-4	1.958E-3
Kelcotone 75%Ca	2.665E-5 $\pm 0.5E-5$	157225 \pm 41700	2.247E-3 $\pm 2.63E-5$	8.52 \pm 0.75	0.019 \pm 0.002	445.037	1.908E-3	4.181E-3

*tiempo de retardación.

Con los primeros datos se calculó el "creep compliance" total sabiendo que:

$$J(t) = J_0 + J_R + J_N,$$

donde:

$$J_N = t/\eta_0$$

$$J_R = \sum j_i(1 - e^{-t/T_m})$$

Para este caso $t = 300$ seg. (5 min.) y J_R solo involucra a una unidad de Voigt-Kelvin. Para poder hacer una comparación, el cálculo de J_N se realizó tomando éste tiempo, pero hay que tener presente que el valor puede cambiar con la variación de la duración total de la retardación en la prueba de deslizamiento.

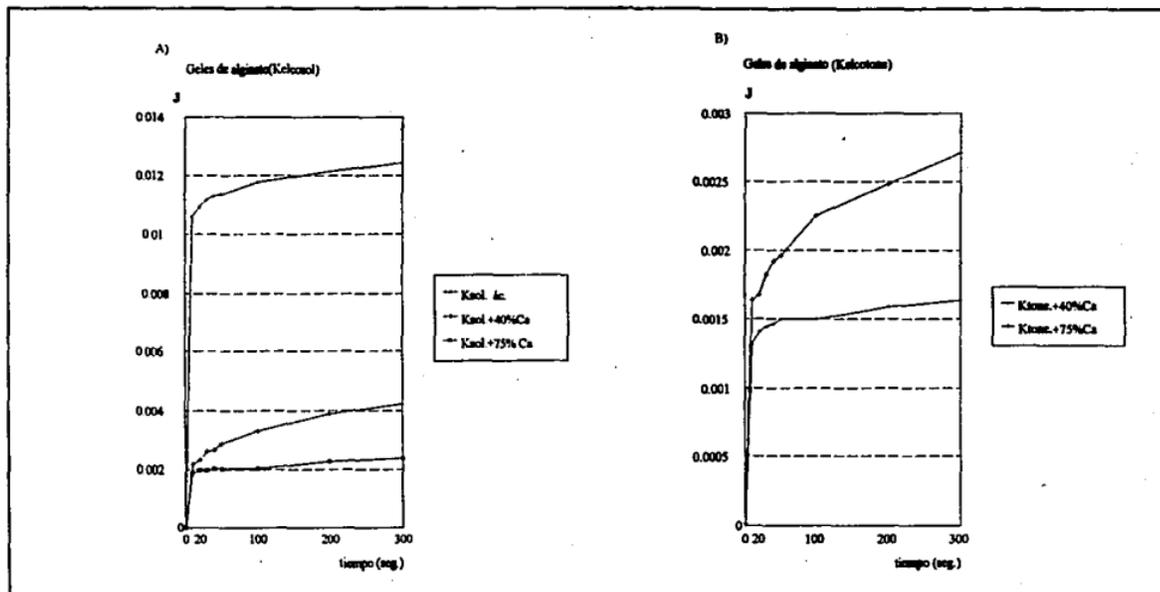


Fig. 6.8.- Comparación del comportamiento en pruebas de deslizamiento: A) alginato de viscosidad alta, B) alginato de viscosidad media.

Analizando los datos y las gráficas obtenidas podemos ver que el valor de J_0 es muy pequeño para todas las muestras, por lo que se concluye que el comportamiento puramente elástico contribuye muy poco a la deformación total. El gel que presenta el valor más alto es el de Kelcosol con ácido, y con 40% de calcio éste alginato presenta el valor mayor. En contraste, el gel que presenta la mayor deformación con comportamiento viscoso es el de Kelcotone con 75% de calcio, la cual se refleja en el valor mayor de J_N , y Kelcotone con 40% de calcio es el de menor valor para el elemento puramente viscoso.

La deformación elástica retardada, que es representada por J_1 , nos da la idea de la firmeza del gel: en este caso, el gel menos firme fue el de Kelcosol ácido y el más firme el Kelcotone adicionado con 40% de calcio.

Los geles de Kelcotone mostraron el menor tiempo de retardo (T_m) lo cual significa que tienen mayor tendencia a comportarse como sólidos elásticos, ya que la deformación elástica es la menos retardada por el elemento viscoso η_1 , que a su vez toma los valores más altos para estos geles, en especial para Kelcotone con 40% de calcio. Se puede ver que los valores de η_1 no varían mucho entre geles, con excepción del Kelcosol con 75% de calcio, y por lo tanto la deformación elástica retardada depende más del tiempo de retardación.

La mayor viscosidad Newtoniana η_0 fue para el Kelcotone con 40% de calcio y la menor para el mismo alginato con 75% de calcio.

El gel con mayor deformación total fue el Kelcosol ácido, y el que menos se deformó fue el Kelcotone con 40% de calcio.

De esta prueba difícilmente se puede encontrar un módulo de rigidez debido a los pequeños cambios que ocurren en el tiempo de la prueba, y como no se llega a un valor constante se tiene un módulo aparente.

Se sabe que en estudios hechos sobre geles de alginato, se tienen ciertas dificultades para el cálculo del módulo de rigidez, en las pruebas de deslizamiento, ya que se dice que las zonas de unión en los enlaces que forman la red del gel se mueven constantemente o se rompen cuando los geles son sometidos a esfuerzos muy pequeños y que los enlaces cruzados no son permanentes [5].

6.2.- DISCUSIÓN DE RESULTADOS

Se sabe que los alginatos con una mayor cantidad de bloques M y MG en su estructura tienden a formar soluciones más viscosas, y aquellos que tienen más bloques G en su estructura son más convenientes para la formación de geles [2]. Esto hace pensar que el alginato de viscosidad alta (Kelcosol) contiene en su estructura más bloques de ácido manurónico que bloques de ácido gularónico. Además también se dice que los segmentos alternantes pueden no participar directamente con el calcio en el proceso de gelación, pero son los encargados de unir a los bloques y formar la red tridimensional dentro del gel [15]. En este sentido se explica la diferencia de viscosidades entre las muestras, ya que, si bien no se

llega a la gelificación por no tener un pH ácido, y por lo tanto más disponibilidad de calcio. si se cuenta con los elementos para tener una estructura tal que la consistencia de la dispersión pueda aumentarse en las muestras de Kelcosol, y que esto puede ser consecuencia del método de extracción del alginato o las diferentes fuentes de las que provienen.

Para el gel ácido de Kelcosol se tiene el menor módulo de rigidez (G'), por lo que podría deducirse que con calcio se tienen geles más rígidos. Sin embargo, para los geles adicionados con 75% de calcio este valor es menor que para los de 40%, lo que implica que se estaba alcanzando un estado en el cual se produce la precipitación del calcio por la incapacidad del polisacárido de absorber mas iones. Esto es, en la asociación de moléculas de algin, el "alto peso molecular" que resulta, causa un incremento en la viscosidad de las dispersiones a niveles bajos de disponibilidad de calcio; se sabe que la gelificación se presenta a niveles mayores de disponibilidad de calcio, pero finalmente se producen polimeros de alginato de calcio insolubles cuando nos acercamos al nivel de calcio estequiométrico [15].

También se sabe que los alginatos que presentan en su estructura mayor cantidad de bloques G (ácido gularónico) son capaces de captar mejor al calcio presente: esta afinidad se atribuye a la presencia de cavidades electronegativas formadas por residuos de ácido gularónico en la cadena del polimero. las cuales son los mejores sitios para captar calcio. El calcio es retenido en las zonas de unión entre las moléculas de alginato en dispersión, y éstas se forman esencialmente por la dimerización de los bloques G [1]. Además las propiedades mecánicas dependen de la estructura química: con alginatos altos en bloques M se forman geles turbios con un bajo módulo elástico, como los geles de Kelcosol: los alginatos altos en bloques G producen geles transparentes, duros y quebradizos; el incremento de bloques MG realza la deformabilidad [21].

Con estos datos se confirma lo obtenido para la caracterización de dispersiones, y se explica por que el gel de Kelcotone, que se presume contiene mayor cantidad de bloques G, adicionado con 40% de calcio presenta el mayor módulo de rigidez, en lugar del adicionado con 75% de calcio.

Además los geles con mayor cantidad de enlaces cruzados en su estructura presentan mayor módulo de elasticidad [39]; de los resultados de la prueba de deslizamiento se puede apreciar que los geles que presentan un mayor módulo elástico EI son aquellos preparados con el alginato de viscosidad media Kelcotone. Esto se puede explicar como una mayor presencia de bloques alternantes (MG) en éste alginato, lo cual le permite unir los bloques y formar redes tridimensionales que le dan mayor deformabilidad al gel [21].

Tratando de,hacer una comparación entre las pruebas dinámicas y las de deslizamiento, se observa que, en general, el alginato de viscosidad media (Kelcotone), especialmente con 40% de calcio, es el gel con comportamiento más rígido y elástico - dado los mayores valores para G' y los menores de $\tan\delta$ y T_m - así como el más firme - según los valores de G^* y η^* que fueron los mayores para las pruebas dinámicas y el menor valor de $J(t)$ en las de deslizamiento-. En este sentido los geles de Kelcosol, especialmente con 75% de calcio, fueron los menos rígidos, elásticos y firmes.

CONCLUSIONES

- Se recomienda seguir una metodología para la preparación de muestras a fin de tener bajo control todas las variables que puedan influir en la experimentación. El tamaño de partícula, la cantidad y tipo de ácido, así como la velocidad de agitación son factores que deben cuidarse muy bien para evitar la formación de geles heterogéneos.
- Las dispersiones de los alginatos comerciales aquí manejados presentaron adelgazamiento al flujo, mostrando un comportamiento de plástico de Hershel-Bulkley.
- Existe una relación entre los parámetros reológicos obtenidos para cada muestra y la estructura que presentan cada uno de los alginatos empleados.
- El alginato manejado como de viscosidad media (Kelcotone HV) resultó ser el más apropiado para la formación de geles rígidos y elásticos, el cual es capaz de recuperar su estado original después de sufrir una deformación; pero esta muestra no fue capaz de formar geles ácidos.
- Las muestras del alginato Kelcosol, presentaron una viscosidad alta como dispersiones y como geles presentaron poca rigidez y elasticidad.
- En base al comportamiento reológico de los diferentes alginatos se podría suponer que el Kelcotone tiene en su estructura más grupos de ácido gulurónico y segmentos alternantes que grupos de ácido manurónico, por lo que tiene mayor capacidad de captar calcio y formar geles rígidos y elásticos. Por el contrario, el Kelcosol puede ser que tenga en la mayor parte de su estructura grupos de ácido manurónico, que tiene menor capacidad de captar iones y por lo cual sus geles con 40% de calcio son más rígidos, que aquellos adicionados con 75%, pero menos que los geles formados con Kelcotone; también la menor presencia de segmentos alternantes hace sus geles menos elásticos.
- Es necesario otro estudio (por ejemplo: Resonancia Magnética Nuclear) para conocer la estructura real de estos alginatos y contrastar los resultados que aquí se presentan.
- Los parámetros viscosos y viscoelásticos se compararon, encontrándose que no necesariamente una dispersión de alta consistencia forma geles rígidos. En este caso la muestra con menor consistencia fue la que formó geles más rígidos y elásticos.

ANEXOS

DESCRIPCIÓN TÉCNICA DEL EQUIPO:

REÓMETRO ROTACIONAL CARRIMED CLS-500

El reómetro CarriMed es un instrumento de la tercera generación, en la cual el concepto de "control de esfuerzo" alcanza mucho más de su potencial. El corazón del instrumento es la combinación de mediciones fuerza/desplazamiento que comprende a) un motor de inducción controlado por un microprocesador con b) un cojinete de aire de baja inercia, con fricción mínima, y c) un codificador de desplazamiento óptico digital de alta resolución. Este sistema proporciona la posibilidad para las siguientes técnicas:

- 1) Creep
- 2) Relajación
- 3) Control de esfuerzo cortante estable
- 4) Control de velocidad de corte estable
- 5) Oscilación con control de esfuerzo
- 6) Oscilación con control de deformación.

Este reómetro tiene un torque máximo de 50,000 microNm.

En este equipo, la deformación es medida en la región "no destructiva" de la deformación elástica o viscoelástica, a veces bajo un esfuerzo cortante inicial aparente, si está presente en la muestra. Esto puede dar información invaluable concerniente a las interacciones microscópicas en el material de prueba midiendo también la relación esfuerzo/velocidad a esfuerzos mas altos. De aquí que la técnica de control de esfuerzo puede dar un análisis más completo del estado de la muestra en prueba.

En términos prácticos, hay dos diferencias esenciales entre la técnica de control de esfuerzo y los instrumentos convencionales que operan bajo el principio de velocidad de corte constante.

Primeramente, las muestras pueden ser examinadas en un proceso continuo a través del espectro reológico completo, sin la necesidad de interrumpir el proceso para ajustar los diferentes valores de las medidas del dispositivo de torque, o para alterar la razón del aparato. Esto es posible dado que el esfuerzo es aplicado electrónicamente, por lo tanto la escala dinámica no está limitada por factores mecánicos.

En segundo lugar, dado que el esfuerzo puede ser aplicado y liberado a voluntad, puede medirse el comportamiento real de la muestra en la región no destructiva de la deformación, lo cual no es normalmente posible con instrumentos de velocidad de corte constante. En la instrumentación convencional, el ángulo de deflexión del sistema de medición de fuerza, significa que, cuando la fuerza esta cambiando rápidamente, la velocidad de corte es momentáneamente incorrecta debido a la "pérdida de movimiento" del resorte o barra de torsión. Muchas situaciones reales no pueden ser simuladas por los controladores de velocidad de corte, sin embargo, el sistema de control de esfuerzo termina con esta

dificultad ya que puede medir el efecto en la muestra de fuerzas diminutas no destructivas, sin perder la habilidad para medir los efectos de corte altos.

En términos matemáticos, la diferencia esencial es que el esfuerzo cortante reemplaza a la velocidad de corte como la variable de control. Por lo tanto, todas las ecuaciones estándar que relacionan al esfuerzo con la velocidad de corte permanecen iguales.

El esfuerzo cortante puede variar, dependiendo del adecuado factor de forma, de 0.016 a 2.55×10^5 Pa; las velocidades de corte de 10^{-6} o posiblemente más bajas, a 5×10^3 1/s dependiendo de la geometría y reología del material.

La estructura del instrumento es una unidad de construcción simple montada en un soporte de metal [2] (Fig. A.1). El circuito electrónico de control se encuentra en la base del soporte [1]. El instrumento completo consiste de:

a) Un motor de inducción controlado electrónicamente [5] en el cual está incorporado un soporte del cojinete de aire [6] para todas las partes giratorias del instrumento. No hay conexiones mecánicas entre las partes fijas y móviles. El cojinete del motor está dentro de una caja de aluminio.

b) El motor está equipado con un eje hueco [3] a través del cual está insertado el vástago exterior [8]. El vástago exterior tiene una sección de cuerda, al final del mismo, que es donde se atornilla el miembro giratorio de medición.

c) El instrumento medidor del desplazamiento angular [7] contiene un codificador óptico digital, el cual puede percibir movimientos extremadamente pequeños.

d) La parte fija del elemento de medición, para cono y plato o cilindros concéntricos, es una rampa de altura ajustable que funciona bajo una combinación micrómetro/neumática [11]. Esta rampa se levanta automáticamente, una vez que se le ha pedido al software, y se puede ajustar con un tornillo micrométrico [13] según marque la escala de ajuste [14].

e) El plato [12] donde se pone la muestra cuenta con un sistema de circulación de agua para controlar la temperatura, desde -15 hasta 99.99°C.

f) El sensor de ajuste [9] se usa con la pantalla de cristal líquido (PCL)[15] cuando se quiere ajustar el espacio entre el cono y el plato (gap).

g) La PCL, primeramente proporciona información del estado de cada sistema de medición, si estos están activos; la misma información esta disponible también en el software. También despliega la inicialización del transductor de desplazamiento, el gap y la temperatura cuando la rampa se encuentra abajo. Si la rampa está arriba, indica la velocidad angular y el desplazamiento. Cuando la presión del aire baja, la PCL lo indica al igual que el software y es necesario sostener el soporte del cojinete de aire [4].

h) Los pies de ajuste [16] se mueven para nivelar el aparato, sobretodo si se quiere trabajar a esfuerzos bajos.

ESPECIFICACIONES:

Torque: 2×10^{-6} - 5×10^{-2} Nm, en 1×10^{-6} Nm pasos

Esfuerzo cortante: 0.016 - $2,54 \times 10^5$ Pa.

Corte unidireccional

Velocidad angular: 0 - 50 rad/s

Resolución de velocidad angular: 1×10^{-4} rad/s

Desplazamiento angular: 0 - teóricamente infinito rad, (usando el software)

Velocidad de corte: 10^{-6} - 5×10^3 1/s

Viscosidad: 5×10^{-4} - 2.5×10^{11} Pa.s (dependiendo de la geometría)

Modo oscilatorio

Resolución de amplitud de desplazamiento: 1×10^{-5} rad

Resolución de amplitud de deformación: 1×10^{-5} (asumiendo 0.5 cm. de gap)

Amplitud mínima de desplazamiento: 1×10^{-4} rad

Amplitud mínima de deformación: 1×10^{-4} (asumiendo 0.5 cm. de gap)

Frecuencia: 1×10^{-3} - 10 Hz.

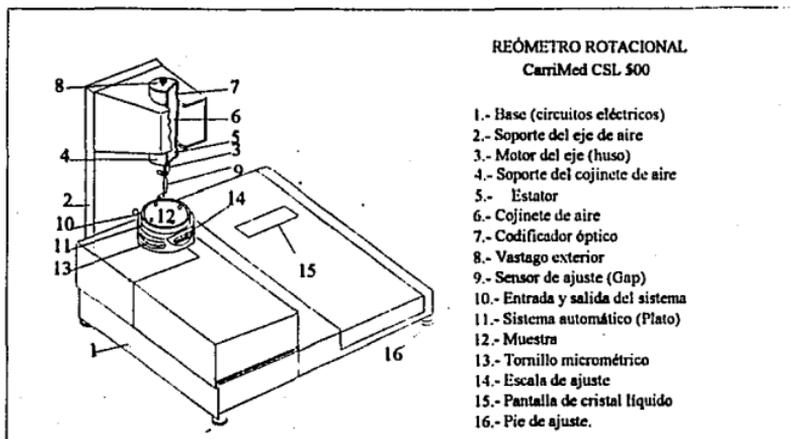


Fig. A1.- Descripción del equipo

ANEXO II

SUMINISTRO DE MUESTRA

El suministro o colocación de muestras en el plato involucra un periodo de prueba y error, ya que el volumen requerido para llenar el cono varía con la reología de la muestra. Es importante obtener el grado correcto de llenado.

Para la geometría de cono y plato, la muestra se coloca sobre el plato cuando la rampa se encuentra abajo y una vez que se ha ajustado el gap. Ya colocada la muestra, se sube la rampa, la sustancia que compone la muestra no debe estar sobre las paredes laterales del cono, y mucho menos cubrirlo.

La muestra debe cubrir completamente la superficie inferior del cono y no dejar espacios libres ni con burbujas de aire, en el caso de líquidos, para evitar los llamados "efectos de borde".

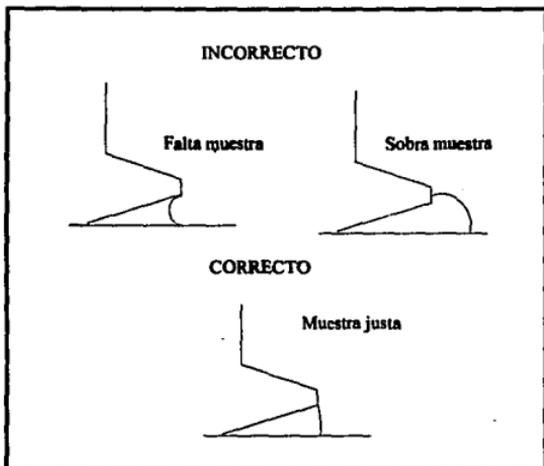


Fig. A.2.- Colocación correcta de la muestra.

BIBLIOGRAFÍA

BIBLIOGRAFÍA

1. Annison, G. y Couperwhite, I. (1984). "Consequences of association of calcium with alginate during batch culture of *Azotobacter Vinelandii*". Appl. Microbiological Biotechnology. Vol. 19. EUA.
2. Annison, G. y Couperwhite, I. (1986). "Effect of limiting substrate concentration, growth rate and aeration on alginate composition and production by *Azotobacter Vinelandii* in continous culture". Food Hydrocolloids. Vol. 1. No. 2. EUA
3. Balaban, M.; Carrillo, A. R.; Kokini, J. L. (1988). "A computerized method to analyze the creep behavior of viscoelastic foods". Journal of Texture Studies. Vol. 19. Westport, Connecticut. EUA.
4. Blanshard, J. M. y Lillford, P. (1987). Food structure and behavior. Academic Press Inc. EUA.
5. Blanshard, J. M. y Mitchell, J. R. (1979). Polysaccharides in food. Butterworths. Londres, UK.
6. Boletines técnicos DB-6 y DB-10. Kelco division of Merck.
7. Brown, W. E. (1969). Testing of polymers. Vol. 4. John Wiley, editor. Interscience Publishers. Nueva York, EUA.
8. Daniel, W. W. (1987). Biocestadística. Base para el análisis de las ciencias de la salud. 3a. edición. LIMUSA. México.
9. Davidson, R. L. (1980). Handbook of water-soluble gums and resins. McGraw Hill. EUA.
10. Deman, J. M. y otros. (1976). Rheology and texture in food quality. AVI Publishing. EUA.
11. Fenema, O. R. (1985). Introducción a la ciencia de los alimentos. Vol. 2. Reverté. España.
12. Furia, T. E. (1975). Handbook of aditives. 2a. edición. Chemical Rubber Co. ed. ICRC Press. Cleaveland. EUA.
13. Gaspar, R. A. (1993). Reología: su instrumentación y aplicaciones Juan A. Salazar Montoya y Emma G. Ramos Ramírez, editores. Centro Tomas de México, S.A. de C. V. PAAR PHYSICA. EUA.
14. Glicksman, M. (1969). Gum technology in the food industry. Academic Press Inc. Nueva York, EUA.
15. Glicksman, M. (1983). Food hydrocolloids. Vol. 2. ICRC Press Inc. EUA.
16. Graham, H. (1977). Food colloids. AVI Publishing. EUA.
17. Holmes, A. W.; Marrs, W. M.; Boyar, M. M. (1986). "Hydrocolloids and processed food". Gums and stabilizers for the food industry. Vol. 3. Phillips, G. O. y Wedlock, D. J. editores. Elsevier Applied Science Publishers. Londres, UK.
18. Martínez, P. L. P.; Casas, A. N.; Arriaga, O. R. M. (1992). Apuntes del curso teórico práctico de reología y textura de alimentos. Laboratorio de Propiedade Reológicas y Funcionales en Alimentos. FES-C. UNAM. México.

19. Mitchell, J.R. y Blanshard, J. M. (1976). "Rheological properties of alginate gels". Journal of Texture Studies. Vol.7. Westport, Connecticut. EUA.
20. Mitchell, J. R. (1980). "The rheology of gels (review paper)" Journal of Texture Studies. Vol. 11. No. 4. Westport, Connecticut. EUA.
21. Mitchell, J. R. y Ledward, D. A. (1986). Functional properties of food macromolecules. Elsevier Applied Science Publishers. Londres, UK.
22. Morris, E. R. (1986). "Molecular origin of hydrocolloid functionality". Gums and stabilizers for the food industry. Vol. 3. Phillips, G. O. y Wedlock, D. J. editores. Elsevier Applied Science Publishers. Londres, UK.
23. Multon, J. L. (1988). Aditivos auxiliares de fabricación en las industrias agroalimentarias. Acribia. España.
24. Nussinovitch, A. y Peleg, M. (1990). "Steght-time relationships of agar and alginate gels". Juornal of Texture Studies. Vol. 21. Westport, Connecticut. EUA.
25. Orozco, F. D. (1978). Análisis químico cuantitativo. Porrúa. México.
26. Penman, A. y Sanderson, G. R. (1972). "A method for determination of uronic acid sequence in alginates". Carbohydrate Research. Vol. 25. EUA.
27. Phillips, G. O. y Wedlock, D. J. (1986). Gums and stabilizers for the food industry. Vol. 2 y 3. Elsevier Applied Science Publishers. Londres, UK.
28. Pomeranz, Y. (1985). Functional properties of food components. Academic Press Inc. EUA.
29. Rao, M. A. y Steffe, J. F. (1992). Viscoelastic properties of foods. Elsevier Applied Science Publishers. EUA.
30. Rha, C. K. (1978). "Rheology of fluid foods". Food Technology. Julio, Vol. 32. No. 7. EUA.
31. Rha, C. K. (1979). "Viscoelastic properties of food as related to micro and molecular structures". Food Technology. Octubre, Vol. 33. No. 10. EUA.
32. Scheffler. (1981). Bioestadística. FEI. México.
33. Schmelkes, C. (1988). Manual para la presentación de anteproyectos e informes de investigación (tesis). Harla. México.
34. Shoemaker, C.F. y otros. (1987). "Instrumentation for rheological measurements of food". Food Technology. Marzo, Vol. 41. No. 3. EUA.
35. Skelland (1967). Non-Newtonian flow and heat transfer. John Wiley, editor. Interscience Publishers. Nueva York, EUA.
36. Surmacka, S. A. (1963). "Objetives measurements of food texture". Journal of Food Science. Vol 28. No. 4. EUA.

37. Surmacka, S. A. (1986). "Rheological basis for selecting hydrocolloids for specific applications". Gums and stabilizers for the food industry. Vol. 3. Phillips, G. O. y Wedlock, D. J., editores. Elsevier Applied Science Publishers. Londres, UK.
38. Van Wazer, J. R. y otros. (1963). Viscosity and flow measurements. John Wiley, editor. Interscience Publishers. Nueva York, EUA.
39. Winwood, R.; Sian Jones; Mitchell, J. R. (1986). "Springness and viscoelasticity of gels". Gums and stabilizers for the food industry. Vol. 3. Phillips, G. O. y Wedlock, D. J., editores. Elsevier Applied Science Publishers. Londres, UK.