



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTITLAN

" APLICACION DE PROPIEDADES REOLOGICAS
Y FUNCIONALES DE POLISACARIDOS Y
PROTEINAS EN ALIMENTOS "

INFORME DE SERVICIO SOCIAL

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE

INGENIERO EN ALIMENTOS

P R E S E N T A

FRANCISCO JOSE ARIZMENDI SHO

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

CUAUTITLAN IZCALLI, EDO. DE MEX.

1996

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

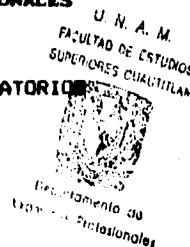
El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición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



UNIVERSIDAD NACIONAL
AVENIDA DE
MEXICO

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

ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS



DR. JAIME KELLER TORRES
DIRECTOR DE LA FES-CUAUTITLAN
P R E S E N T E .

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

Con base en el art. 28 del Reglamento General de Exámenes, nos permitimos comunicar a usted que revisamos el trabajo Informe de Servicio Social:
Aplicación De Propiedades Reológicas y Funcionales de

Polisacáridos y Proteínas en Alimentos

que presenta el Copasante: Arizmendi Sho Francisco José
con número de cuenta: 8139054-0 para obtener el TITULO de:
Ingeniero en Alimentos

Considerando que dicho trabajo reúne los requisitos necesarios para ser discutido en el EXAMEN 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 17 de Noviembre de 1995

PRESIDENTE	<u>I.B.C. Norma B. Casas Alencaster</u>	<i>[Firma]</i>
VOCAL	<u>Dra. Sara E. Valdés Martínez</u>	<i>[Firma]</i>
SECRETARIO	<u>Dr. Alberto Tecante Coronel</u>	<i>[Firma]</i>
1er. SUPLENTE	<u>Dra. Laura P. Martínez Padilla</u>	<i>[Firma]</i>
2do. SUPLENTE	<u>I.A. Laura M. Cortazar Figueroa</u>	<i>[Firma]</i>

A mis padres: Con cariño y profundo agradecimiento por su apoyo

A mis hermanos: Por su amistad y comprensión.

A todos mis amigos: Por compartir conmigo todos esos momentos.

Gracias en especial a Ana Laura y Edith.

A Ethel (*), por ser esa persona especial.

Y a ti mi Dios, por permitirme ver cristalizado mi esfuerzo, Gracias.

INDICE GENERAL

CONTENIDO	PAGINA
RESUMEN	
I.- INTRODUCCION	1
II.- OBJETIVOS ESPECIFICOS	5
III.- GENERALIDADES	6
III.1.- Comportamiento reológico	6
III.1.1.- Flujo Viscoso	7
III.1.2.- Flujo Plástico	6
III.1.3.- Modelo de Bingham	6
III.1.4.- Modelo de Hershel-Bulkley	9
III.1.5.- Modelo de Casson	9
III.2.- Métodos de evaluación del comportamiento reológico	9
III.3.- Importancia de la reología en la industria alimentaria	10
III.4.- Sistemas dispersos en alimentos	11
IV.- ESPUMAS Y EMULSIONES	
IV.1.- Emulsiones	12
IV.2.- Espumas	13
V.- PROPIEDADES REOLOGICAS DE ESPUMAS	
V.1.- Propiedades de las espumas	17
V.2.- Estructura de las espumas	19
V.3.- Modulo de corte y elasticidad en modelos de dos dimensiones	21
V.4.- Flujo de espumas en sistemas de dos dimensiones	26
V.5.- Deslizamiento en la pared	29
V.6.- Efectos viscosos	32
V.7.- Análisis del campo microscópico de flujo	36
V.6.- Espumas Reales	38
VI.- REOLOGIA DE ESPUMAS Y EMULSIONES ALTAMENTE CONCENTRADAS	39
VI.1.- Consideraciones Experimentales	41
VI.2.- Validez de la corrección por el deslizamiento	45
VII.- OBJETIVO GENERAL	47
VIII.- OBJETIVO SOCIAL Y ACADEMICO	48
IX - OBJETIVOS ESPECIFICOS	49
X - CUADRO METODOLOGICO	50

XI.- EQUIPO, MATERIAL, Y REACTIVOS	54
XI.1.- Equipo	54
XI.1.1.- Viscosímetro Rheomat	54
XI.1.2.- Principio de medición	54
XI.1.3.- Principio de operación	55
XI.2.- Material	55
XI.3.- Materias Primas	56
XII.- DESCRIPCIÓN DE ACTIVIDADES	57
XII.1.- Caracterización reológica de la emulsión (Mayonesa) con el Viscosímetro de Cilindros Concéntricos	57
XII.2.- Caracterización reológica de merengues de espumas elaboradas con tres proteínas diferentes	59
XII.3.- Caracterización reológica de merengues de Albúmina de alta espuma, elaborados con diferentes concentraciones de azúcar	60
XIII.- ANÁLISIS DE RESULTADOS	64
XIII.1.- Caracterización reológica de la emulsión (mayonesa) en el Viscosímetro de Cilindros Concéntricos	64
XIII.2.- Aplicación del método a espumas y proteínas	66
XIII.2.1.- Efecto del tipo de proteína, para la relación de radios de 1.08	66
XIII.2.1.1.- Hyfoama 88	66
XIII.2.1.2.- Prolac H	66
XIII.2.1.3.- Albúmina de alta espuma	67
XIII.2.2.- Efecto del tipo de proteína para la relación de radios de 1.92	68
XIII.2.2.1.- Hyfoama 88	68
XIII.2.2.2.- Prolac H	68
XIII.2.2.3.- Albúmina de alta espuma	69
XIII.2.3.- Efecto de la concentración de azúcar en la espuma	70
XIII.2.3.1.- Albúmina de alta espuma con 68.7% de azúcar	71
XIII.2.3.2.- Albúmina de alta espuma con 51.5% de azúcar	71
XIII.2.3.3.- Albúmina de alta espuma con 42.9% de azúcar	71
XIII.2.3.4.- Albúmina de alta espuma con 34.3% de azúcar	72
XIII.3.- Cálculo de la viscosidad de la espuma con la ecuación propuesta por Princen y Kiss, y comparación con la viscosidad experimental	73
XIV.- CONCLUSIONES	76
XV.- RECOMENDACIONES Y SUGERENCIAS	78
XVI.- BIBLIOGRAFIA	79

LISTA DE FIGURAS

TITULO	PAGINA
Figura 1.-Comportamiento Reológico de materiales	6-A
Figura 2.- Estructura de una espuma	14
Figura 3.-Tetraedro mínimo de Kelvin	20
Figura 4.-Estructura de una espuma en equilibrio	22
Figura 5.-Movimiento de las burbujas	24
Figura 6.-Unidades de la celda de una espuma	24
Figura 7.-Curvas de esfuerzo contra tensión para diferentes dispersiones	25
Figura 8.-Estructura de una espuma con bordes de Plateau finitos	25
Figura 9.-Perfil de velocidad del flujo de la espuma	30
Figura 10.-Esquema de la región de la pared de una espuma	31
Figura 11.-Orientación de la espuma en sistemas binarios	34
Figura 12.-Corte de una espuma	34
Figura 13.-Energía de corte como función de ϕ	35
Figura 14.-Películas que coinciden en el Borde de Plateau	36
Figura 15.-Reograma de τ vs velocidad angular	42
Figura 16.-Reograma para la obtención de τ_0	43
Figura 17.-Reograma obtenido en ausencia de deslizamiento en las paredes	44

LISTA DE CUADROS Y GRAFICAS

NOMBRE	PAGINA
Gráfica 1.-Caracterización reológica de mayonesa a $R2/R1=1.08$	64-A
Cuadro 1.-Curvas ascendente-descendente de la emulsión	64-B
Gráfica 2.- Caracterización reológica de emulsión, después de 2 horas de predeformación a $R2/R1=1.08$	64-C
Gráfica 3-4.-Caracterización reológica de emulsión al mismo radio	65-A-B
Gráfica 5.-Caracterización reológica de emulsión a $R2/R1=1.92$	65-C
Cuadro 2.-Caracterización de la emulsión a $R2/R1=1.08$	65-D
Cuadro 3.-Caracterización de emulsión a $R2/R1=1.92$	65-E
Cuadro 4.-Parámetros reológicos de la emulsión	65-F
Gráfica 6.-Caracterización reológica de Hyfoama	66-A
Cuadro 5.-Caracterización reológica de Prolac a $R2/R1=1.92$	67-A
Cuadro 6.-Caracterización reológica de Albúmina a $R2/R1=1.92$	67-B
Cuadro 7.-Caracterización reológica de Hyfoama a $R2/R1=1.92$	68-A
Cuadro 8.-Parámetros reológicos para Hyfoama	68-B
Cuadro 9.-Parámetros reológicos para Prolac	69-A
Cuadro 10.-Parámetros reológicos para Albúmina	69-B
Cuadro 11.-Parámetros reológicos para las tres proteínas	70-A
Cuadro 12.-Caracterización de Albúmina al 51.5% de azúcar	71A
Cuadro 13.-Caracterización de Albúmina al 42.9% de azúcar	72-A
Cuadro 14.-Caracterización de Albúmina al 34.3% de azúcar	72-B
Cuadro 15.-Parámetros reológicos para la albúmina a diferentes concentraciones de azúcar. $R2/R1=1.92$	72-C
Cuadro 16.-Parámetros reológicos para la dispersión de azúcar a diferentes concentraciones	73-A
Cuadro 17.-Propiedades físicas de las espumas de proteínas	73-B
Cuadro 18.-Comparación de la viscosidad experimental y calculada	74-A
Cuadro 19.-Parámetros experimentales y calculados para las diferentes proteínas.	75-A

NOMENCLATURA

- $C(\phi)$ Función de la fracción volumen (cm)
 Ca = Número capilar
 ϕ = Fracción volumen de la fase dispersa (cm)
 G = Módulo de corte elástico
 γ = Velocidad de cizalla (s-1)
 h_e = Película delgada de líquido de espesor uniforme (cm)
 K = Índice de consistencia del material o fluido (Pa·s)
 l = Escala natural para la estructura de la espuma
 L = Escala de dimensión característica para el espacio que confina el flujo
 n = Índice de comportamiento al flujo
 R_{32} = Diámetro de la burbuja de aire en la espuma
 μ = Viscosidad (Pa·s)
 μ_e = Viscosidad experimental
 μ_{fc} = Viscosidad de la fase continua.
 $\mu_p(\gamma)$ = Función constitutiva que depende de la velocidad de cizallamiento
 τ = Esfuerzo de cizalla (Pa)
 τ_0 = Esfuerzo de fluencia o esfuerzo inicial (Pa)
 τ_w = Esfuerzo inicial de pared (Pa)
 σ = Tensión superficial
 U_s = Velocidad de deslizamiento
 $Y(\phi)$ = Factor que depende de la fracción volumen de la espuma
 ω = Velocidad angular (s-1)
 $\Psi_w(\tau_w)$ = Coeficiente de deslizamiento
 ω_1, ω_2 = Velocidades angulares reales de la masa en la emulsión (s-1)

RESUMEN

El comportamiento reológico de los alimentos es de fundamental importancia en la industria por su aplicación en diferentes áreas.

En sistemas heterogéneos como emulsiones y espumas, que se caracterizan por una elevada fracción volumen de la fase dispersa y una estabilidad relativa (en particular para las espumas), la evaluación de este comportamiento es especialmente complicado, debido a la viscosidad tan alta, el esfuerzo inicial (τ_0), el comportamiento fluidificado a la cizalla, la presencia de deslizamiento en las paredes y la destrucción del sistema (ó pérdida de estabilidad), a altas velocidades de cizalla. Por lo general, estos factores son aún más severos en espumas, por lo que se tiende a experimentar con emulsiones y generalizar los resultados a espumas.

Princen y Kiss (1, 2, 3, 4) proponen un método para la caracterización reológica de emulsiones aceite en agua altamente concentradas en viscosímetros de cilindros concéntricos, en el cual hacen la corrección por deslizamiento, calculan el τ_0 y obtienen los parámetros reológicos, (índice de comportamiento, índice de consistencia). Así mismo, se propone una ecuación para calcular la viscosidad a una velocidad de corte dada, en función del τ_0 de la espuma, fracción volumen de la fase continua, viscosidad de la fase continua, tensión superficial y un factor Y (ϕ), reportando resultados de la aplicación de este método en emulsiones.

En el presente trabajo, se aplicó la metodología propuesta por Princen y Kiss en espumas de proteínas usando un sistema tipo merengue. Después de probar el método en una emulsión (mayonesa), se aplicó en espumas, se manejó como variable el tipo de proteína para elaborar el merengue (3 proteínas diferentes) y con una de ellas se varió la concentración de azúcar (3 niveles).

Para el tipo de proteína, se encontró que para cada una de ellas el método fue aplicable, y repetible y entre los 3 tipos de proteínas permitió detectar diferencias en el comportamiento reológico. Al variar la concentración de azúcar para una misma proteína, el método también fue repetible y permitió detectar diferencias en el comportamiento reológico. Se evaluaron las propiedades físicas necesarias para calcular la viscosidad con la ecuación propuesta por Princen y Kiss

$$\mu_e = \tau_0 / \gamma + C(\phi) \mu Ca^n$$

donde Ca es el número capilar $Ca = \mu R_{32} \gamma / \sigma$

R_{32} es el diámetro de la burbuja de aire en la espuma

σ es la tensión superficial

μ es la viscosidad de la muestra

y se encontró el exponente de Ca para cada tipo de espuma y el intervalo de γ para el cual es aplicable la ecuación.

Se concluyó que el método es aplicable bajo las condiciones y con los sistemas que se trabajó (espumas estables de proteínas), si bien, las espumas presentan algunas dificultades como el control de la fracción volumen, la caracterización de la fase continua, y el llenado del recipiente con el producto.

A pesar de esto, es un buen principio al trabajo real con espumas.

I.- INTRODUCCION

La crisis alimentaria es una realidad crudamente presente en millones de hogares mexicanos. Las raciones de nutrientes de mayor valor biológico (carne, leche, huevo, pescado y frijol), que ya antes de la crisis eran muy deficientes, han sido severamente reducidos en las mesas de esos hogares. Como consecuencia de la crisis agrícola, se ha producido una profundización de la dependencia alimentaria.

Nuestro país, debido al intercambio tecnológico y económico al que ha sido sometido con la firma del Tratado de Libre Comercio con los países del norte, se ve obligado a mejorar y a modificar ciertas estructuras, tanto técnicas, como científicas para poder competir ampliamente con estos dos países, en los aspectos de la aplicación de la tecnología más moderna aplicada a los alimentos y en los más estrictos controles de calidad.

Lo anterior implica prestar profunda atención en el área alimentaria en dos niveles muy diferentes:

- La satisfacción de necesidades básicas de alimentación a un sector importante de la población.
- Ponerse al día en las más modernas tecnologías en el área de alimentos preparados para el sector cada vez más amplio de la población, que ya los demanda (congelados, precocinados, instantáneos, bajos en calorías, grasas, sodio, colesterol, azúcar). A este segundo nivel va enfocado este proyecto.

Con la entrada del TLC en vigor a partir del 1 de enero de 1994, aunado a la integración de la mujer al aparato productivo de la sociedad se han tenido que desarrollar nuevos métodos de conservación y presentación de los alimentos.

Esta diversidad de alimentos procesados o transformados para facilitar un poco la vida moderna y que se encuentran en algunas tiendas o supermercados incluyen:

- Alimentos para el consumo infantil.
- Productos precocinados o precocidos, (ya sea deshidratados, congelados, enlatados)
tales como arroz, sopas, guisados, carnes, verduras, comidas completas.
- Alimentos instantáneos, tales como cereales, polvos para bebidas etc.

- Alimentos dietéticos, bajos en grasa, en sales o en azúcares. (Aderezos, mayonesas)

- Amplia variedad de productos como postres congelados, helados, confitería, panadería, etcétera.

- Desarrollo de bases en polvo para la elaboración en la industria y en el hogar de helados, merengues, postres, dips.

La industria de los alimentos se ha diversificado tanto, que ya hay industrias que se dedican a dar servicio exclusivo a los lugares o restaurantes de comida rápida (fast-food).

Existen también industrias en donde se realiza la preparación de bases para uso en otras industrias de la misma rama alimenticia como es en el caso de mezclas gelificantes, espumantes, mezclas estabilizantes y emulsificantes, para productos específicos.

Debemos de observar que aún cuando esta rama de la industria alimentaria es relativamente nueva las industrias se han preocupado por mantener y mejorar la calidad para poder competir con los productos importados que van a llegar a nuestro país con la apertura de los mercados.

En el desarrollo de nuevos productos alimenticios siempre hay que verificar que el alimento tenga una cierta estabilidad en cuanto a sus propiedades organolépticas, físicoquímicas, presentación al público, facilidad de preparación, accesibilidad a los sectores públicos etc.

Uno de los problemas ocasionados a la firma del TLC es la gran competencia que se va a desarrollar con los otros países por la gran variedad de productos que van a estar llegando, motivo por el cual, las industrias de alimentos se van a tener que superar en todos los aspectos, para poder competir con los productos de importación.

Dentro de los productos alimenticios que han tenido un auge importante últimamente, están los productos elaborados a base de espumas, ya que éstas se utilizan en la elaboración de productos de confitería, productos de panadería, repostería y productos capeados.

Las espumas son sistemas complejos (dispersión fluido en fluido) para las cuales propiedades como densidad, estabilidad, aspecto óptico, tamaño de burbuja y propiedades reológicas y de consistencia, son determinantes para su aceptación y aplicación. Estas dos últimas son de suma importancia, pues determinan su forma de manejo en la planta (bombeo, relleno, inyección, recubrimiento, llenado), cuando el producto se produce y aplica en la misma (pasteillos rellenos de crema batida, malvaviscos, galletas o pasteles con malvavisco, merengues para pastel, crema batida vegetal o natural); consistencia, untuosidad, facilidad de manejo, cuando se venden bases para elaborarlo en otra industria

o el hogar (bases en polvo para helado, crema batida, merengue para repostería, merengue en aerosol, bases para capear).

Las propiedades reológicas y de consistencia de una espuma, a su vez, dependen de factores como el tipo y concentración del agente espumante (generalmente proteínas), estabilizantes, azúcar, pH, diámetro de burbuja, fracción volumen de gas, etc., de manera que si se conoce el efecto que éstos tienen en el comportamiento reológico se puede formular una espuma que cubra las expectativas de consistencia para una aplicación particular.

Las espumas y emulsiones altamente concentradas presentan propiedades reológicas peculiares debidas a su composición (alta fracción volumen de la fase continua) y estructura (burbujas de aire ó gotas de aceite con forma geométrica que dependen de la fracción volumen, rodeadas de películas de agentes emulsificantes y de "canales" de la fase continua).

Estas propiedades son : Alta viscosidad (en relación a las de las fases que la forman), plasticidad (presencia de esfuerzo inicial), fluidificación a la cizalla. Además, la evaluación de estas propiedades se complica debido a factores como el deslaminamiento en las paredes, que si no se elimina o se calcula lleva a resultados erróneos, y la pérdida de estabilidad al someterse a velocidades de cizalla altas. Estos factores son menos severos y más controlables en las emulsiones.

Por estas razones, es más fácil trabajar con emulsiones que con espumas. La bibliografía reporta estudios reológicos hechos en emulsiones que se generalizan para espumas debido a que estos sistemas son más difíciles de manejar.

En el presente trabajo, se tiene por objetivo evaluar la aplicación de un método propuesto por Princen y Kiss para la caracterización reológica de emulsiones de aceite en agua altamente concentradas, en espumas estables de proteínas utilizando un viscosímetro de cilindros concéntricos.

Si el método resulta aplicable, se tendrá una técnica objetiva que permita evaluar el comportamiento reológico de espumas de proteínas; ésta técnica puede ser aplicable en aspectos de control de calidad, desarrollo de productos, diseño y/o selección de equipos de transporte de fluidos y llenado.

II.- OBJETIVOS ESPECIFICOS

1.- Probar la metodología propuesta por Princen y Kiss (14), para la caracterización reológica de emulsiones altamente concentradas en viscosímetro de cilindros concéntricos, tomando como modelo una emulsión alimenticia (mayonesa).

2.- Aplicar la metodología a espumas estables (tipo merengue) elaboradas con tres proteínas diferentes, y determinar la repetibilidad dentro de cada tipo de espuma y si el método permite detectar diferencias en el comportamiento reológico debido al tipo de proteína.

3.- Seleccionar la formulación que presente mayor estabilidad de volumen de la espuma y no tenga drenado de líquido y determinar si el método permite detectar diferencias en el comportamiento reológico de espumas de una misma proteína, ocasionadas por la disminución de la concentración de azúcar contenida en el merengue.

4.- Verificar la aplicación de la ecuación propuesta por Princen y Kiss (14) para determinar la viscosidad de las espumas en función de propiedades fisicoquímicas de la espuma y la fase continua de las espumas en estudio.

III.- GENERALIDADES

III.1 COMPORTAMIENTO REOLOGICO.

La reología estudia la forma en que los materiales responden ante la aplicación de un esfuerzo. En los sólidos elásticos esta respuesta se manifiesta como una deformación reversible (la energía se almacena) y en los líquidos como flujo (desarrollo de un gradiente de velocidad de una capa con respecto a otra, conocido como velocidad de cizalla) que es irreversible (la energía se disipa). En los sólidos elásticos ideales (Hookeanos), la deformación es instantánea y totalmente reversible y proporcional al esfuerzo aplicado. En los fluidos viscosos ideales (Newtonianos), la relación entre el esfuerzo y la velocidad de cizalla es constante y se conoce como viscosidad.

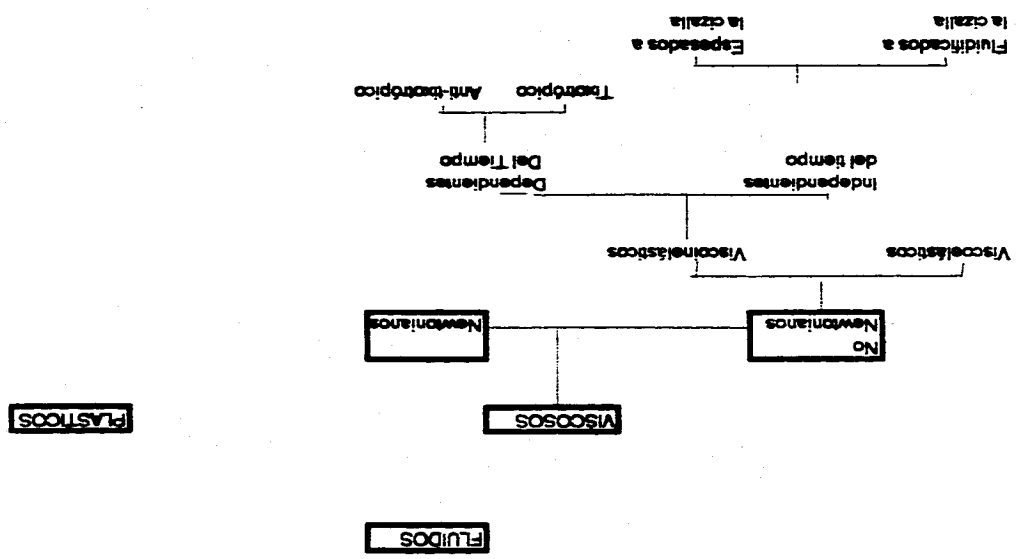
Entre estos dos comportamientos ideales extremos se encuentran los materiales que presentan variados comportamientos, presentándose inclusive materiales con características tanto elásticas como viscosas, llamados materiales viscoelásticos; muchos alimentos "sólidos" y "semisólidos" y algunos "líquidos" se comportan como viscoelásticos.

En la evaluación del comportamiento reológico de un fluido, están involucradas tres variables:

- Esfuerzo (τ): Es la fuerza aplicada por unidad de área. Generalmente se utiliza el esfuerzo de cizalla, en el cual la fuerza es tangencial al área sobre la que actúa.
- La velocidad de cizalla definida como el cambio de la velocidad del fluido con respecto a la distancia perpendicular a la dirección del esfuerzo.
- Tiempo de aplicación del esfuerzo ó velocidad de cizalla ($\dot{\gamma}$)

En la Figura 1 se presentan los diferentes tipos de fluidos según su respuesta a la aplicación de esfuerzos.

FIGURA 1:
COMPORTAMIENTO REOLOGICO DE FLUIDOS



III.1.1 FLUJO VISCOSO:

-Fluidos Newtonianos: Son aquéllos que representan una relación proporcional entre el esfuerzo de cizalla aplicado (τ) y la rapidez de cizalla ($\dot{\gamma}$) a través del coeficiente de viscosidad (μ) del fluido en estudio. Para este tipo de comportamiento del fluido la ecuación que nos representa su comportamiento es: (5)

$$\tau = \mu \dot{\gamma}^n \quad (\text{III.1})$$

- Fluidos no newtonianos.

Los fluidos no newtonianos son aquéllos cuya relación esfuerzo de cizalla-velocidad de cizalla no es lineal. Los fluidos no newtonianos pueden clasificarse en :

Viscoelásticos y Viscoinelásticos.

- Los fluidos viscoinelásticos a su vez se pueden clasificar en:

a) Fluidos independientes del tiempo; y b) Fluidos dependientes del tiempo..

a) Los fluidos independientes del tiempo de cizallamiento, son aquéllos para los cuales la velocidad de cizalla en un punto dado depende solamente del esfuerzo cortante instantáneo en ese punto; éstos a su vez pueden clasificarse en :

Fluidificados a la cizalla (antiguamente pseudoplásticos). En estos fluidos, la viscosidad aparente disminuye al incrementarse la velocidad de cizalla. La mayoría de los fluidos no newtonianos se encuentran en esta categoría. Uno de los modelos empíricos más conocidos y utilizados para correlacionar el comportamiento de los materiales fluidificados a la cizalla es el de Ostwald-de Walle o "ley" de la potencia.

$$\tau = k \dot{\gamma}^n \quad (\text{III.2})$$

donde k =índice de consistencia del material o fluido

$n < 1$ si es fluidificado a la cizalla

$n > 1$ si es espesado a la cizalla

Espesados a la cizalla (antiguamente dilatantes). Son aquéllos en que la viscosidad aumenta cuando la velocidad de corte es mayor.

b) Fluidos dependientes del tiempo. Son aquéllos para los cuales la velocidad de cizalla es una función tanto de la magnitud como de la duración del esfuerzo y en algunos casos del lapso de tiempo entre la aplicación consecutiva del esfuerzo cortante. Se pueden clasificar en:

1)Tixotrópicos: El esfuerzo de cizalla disminuye reversiblemente con el tiempo de cizallamiento para una velocidad de cizalla dada a temperatura constante. Después de un cierto tiempo de cizallamiento ya no presenta dependencia del tiempo, presentando una curva que obedece a la ley de la potencia con $n < 1$

2).Antitixotrópicos: Estos materiales muestran un incremento reversible de viscosidad con el tiempo de cizallamiento, a una velocidad de cizalla dada. De igual manera, después de un cierto tiempo de cizallamiento estos fluidos presentan una curva que obedece a la ley de la potencia con $n > 1$ (17)

III.1.2 FLUJO PLASTICO.

En terminos reológicos, un producto plástico fluye cuando el esfuerzo de corte excede de un valor límite. A este esfuerzo de corte límite se le llama esfuerzo de fluencia, τ_0 , o esfuerzo inicial. Para ciertos fines prácticos, las sustancias plásticas se distinguen de los líquidos en cuanto a que no fluyen cuando solo actúa sobre ellos la gravedad. Existen varios modelos empíricos con los cuales se puede correlacionar el comportamiento de los fluidos plásticos.(10).

III.1.3 MODELO DE BINGHAM

Para este tipo de flujo la ecuación que describe el comportamiento es:

$$\tau = \tau_0 + \mu \dot{\gamma} \quad (III.3)$$

La resistencia inicial puede sobrepasarse por un mínimo esfuerzo inicial, cuando el flujo comienza. Una vez que el esfuerzo inicial es aceptado, comienza el flujo y la sustancia actúa de la misma manera que un líquido Newtoniano.(6).

III.1.4 MODELO DE HERSCHEL-BULKLEY:

Es un modelo que amplía la ecuación de la potencia con el término correspondiente al esfuerzo inicial (τ_0)

$$\tau = \tau_0 + k \dot{\gamma}^n \quad (\text{III.4})$$

III.1.5 MODELO DE CASSON:

Es un modelo que se emplea para la caracterización de suspensiones y ha mostrado adecuarse a otros productos.

Casson consideró que la fase dispersa tiene la forma de cilindros huecos, cuya relación axial es inversamente proporcional a la raíz cuadrada de la velocidad de cizalla. Estas partículas están suspendidas en un fluido Newtoniano y carecen de movimiento Browniano. Los valores de las constantes del modelo de Casson dependen de la simetría, concentración, e interacción entre las partículas suspendidas y de la viscosidad de la fase dispersante: (3)

$$\tau^{1/2} = K_0 + K_1 \dot{\gamma}^{1/2} \quad (\text{III.5})$$

donde: $K_0^2 = \tau_0$ esfuerzo inicial
 $K_1^2 = \mu$ a velocidad de cizalla infinita.

III.2 METODOS DE EVALUACION DEL COMPORTAMIENTO REOLOGICO.

Debido a la estrecha relación que existe entre los parámetros reológicos y de textura se hace necesario mencionar los métodos que se utilizan para su evaluación. Los métodos comunmente empleados se pueden clasificar en 3 grupos:

a) **FUNDAMENTALES:** Son aquellos en que las propiedades físicas involucradas están perfectamente definidas, entre los más comunes podemos mencionar los viscosímetros con geometrías de tipo capilares, de cilindros concéntricos, de cono y plato y los de placas paralelas.

b) **EMPIRICOS:** Dentro de este grupo encontramos aquellos métodos que miden propiedades que difícilmente son analizadas matemáticamente, pero que suplen con éxito esta deficiencia pues se correlacionan con parámetros de calidad. Lo que se mide en estos métodos es casi siempre la consistencia. Exhiben facilidad de operación y los equipos no son comparativamente caros. Entre estos tenemos el consistómetro tipo Bostwick y el Adaptador Hellipath.

c) **IMITATIVOS:** Estos métodos miden propiedades reológicas bajo condiciones geométricas similares a las que se dan en la práctica al morder, masticar, deglutir.(17)

III.3 IMPORTANCIA DE LA REOLOGIA EN LA INDUSTRIA ALIMENTARIA.

El conocimiento del comportamiento reológico de productos alimenticios es importante debido a:

a) Se puede hacer una inferencia del comportamiento en función a la estructura y composición.

b) Se aplican en cálculos de proceso de instalaciones y procesos de Ingeniería por ejemplo, en el diseño de las plantas (requerimientos de bombas, mezcladores, tuberías y dimensión de válvulas, operaciones de molienda etc.)

c) Evaluación de la calidad, relacionando el comportamiento reológico con pruebas sensoriales.

d) Análisis de los cambios del producto durante el proceso.

e) Desarrollo de nuevos productos (7).

f) Efectos en la consistencia por cambios en formulaciones, sustitución de ingredientes tradicionales, etcetera.

III.4 SISTEMAS DISPERSOS EN ALIMENTOS.

La mayoría de los alimentos son sistemas complejos que se encuentran en uno de los siguientes estados de dispersión:

a) dispersión molecular; b) dispersión coloidal; y c) dispersión gruesa; la diferencia entre ellas se basa fundamentalmente en el tamaño de partícula de la llamada fase dispersa.

La dispersión molecular (llamada también solución verdadera) está formada por una sola fase constituida por moléculas de bajo peso molecular, como sales y azúcares que se disuelven rápidamente y de manera homogénea con el agua.

La dispersión coloidal está compuesta por dos fases distintas. El tercer estado de dispersión es la dispersión gruesa en el que las partículas son de un tamaño mayor y tienden a sedimentarse.(1)

Los sistemas coloidales se caracterizan por estar formados por dos o más fases: una discontinua, llamada fase dispersa o externa, y la otra continua, llamada fase dispersante o interna.

Los coloides que están formados por dos fases se llaman simples y pueden ser los siguientes tipos:

sol;	sólido-líquido
espuma;	gas-líquido
espuma sólida;	gas-sólido
emulsión;	líquido-líquido
gel;	líquido-sólido.

En alimentos son importantes los soles, espumas, emulsiones, y geles.(1) y en ocasiones se presentan sistemas más complejos donde la fase continua es a su vez una emulsión o un sol.

IV.- ESPUMAS Y EMULSIONES.

IV.1 EMULSIONES:

Son sistemas compuestos por dos líquidos inmiscibles en los que la fase dispersa se encuentra en forma de pequeñas gotas distribuidas en la fase continua o dispersante. Estos sistemas son inestables, y si se les permite reposar por algún tiempo, las moléculas de la fase dispersa tienden a agregarse para formar una capa que pueda precipitar o subir a la superficie, según las densidades de las dos fases. La formación de emulsiones estables, necesariamente requiere de agentes emulsionantes que reduzcan la tensión interfacial entre las dos fases.

La mayoría de las emulsiones encontradas en alimentos están compuestas por aceite y agua aunque puedan contener otros compuestos que no necesariamente están emulsionados. (5)

Según las concentraciones de aceite y agua, las emulsiones son de aceite en agua o de agua en aceite. Una emulsión de aceite en agua indica que el aceite se encuentra en forma de pequeñas gotas como fase dispersa, y el agua en la fase continua como agente dispersante. Las emulsiones de agua en aceite se estabilizan por sustancias liposolubles, como el colesterol y las sales de calcio de los ácidos grasos, mientras que las emulsiones de aceite en agua se propician como compuestos hidrosolubles como proteínas, dextrinas y fosfolípidos. (9)

La preparación de emulsiones estables es hecha con emulsificantes o agentes surfactantes activos y estabilizantes. Los agentes emulsificantes, como su nombre lo indica, ayudan a la formación de la emulsión. Usualmente es un compuesto orgánico que tiene grupos solubles en agua (hidrofilicos), así como grupos solubles en el aceite (lipofílicos). Los agentes surfactantes reducen la tensión superficial de la fase acuosa y la sustancia insoluble puede dispersarse fácilmente formando una emulsión estable. Las emulsiones en alimentos más conocidas son: mayonesa, leche, aderezos, cremas, margarinas y mantequillas.

IV.2 ESPUMAS:

Se puede definir como una dispersión de burbujas de gas suspendidas en el seno de un líquido viscoso o de un semisólido y se forma por una adsorción de moléculas reactivas en la interfase gas-líquido.

Al fluido que se localiza entre los globulos de gas se les designa con el nombre de lamela y sirve como estructura básica de la espuma.(1). La estabilidad y densidad de las espumas depende en gran parte de las características que presenta la lamela.

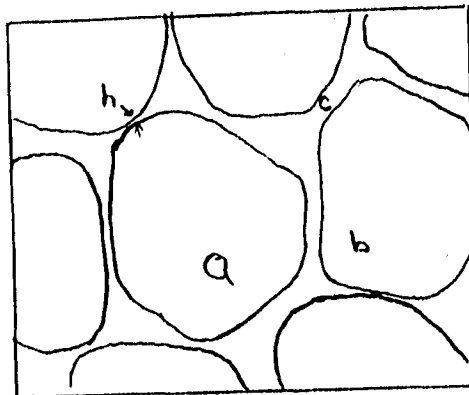
Las espumas en ocasiones son descritas como emulsiones y tienen algunas similitudes con estas y las suspensiones, y sus propiedades dependen de la tensión interfacial, composición y método de preparación. (6)

Para producir una espuma estable es preferible mantener una baja presión de vapor, otra forma importante es a través de sistemas rígidos por medio de la cristalización, desnaturalización o gelificación de la fase continua.

Son tres los requisitos esenciales para la estabilidad de las espumas:

- 1.- Baja presión de vapor. Retiene la fase gaseosa con las burbujas de gas y minimiza su tendencia a romperse.
- 2.- Baja tensión superficial (de la fase líquida). Más aire es incorporado y toma el lugar del líquido que forma una película alrededor de cada partícula.
- 3.- Gelatinización o insolubilización de la fase continua. Da la estructura y permanencia de la espuma y minimiza la posibilidad de escape de los gases contenidos.(4)

La figura No. 2 nos representa la estructura de la espuma , en donde se observa la lamela y los llamados Bordes de Plateau. El borde de Plateau es en donde se realiza la unión de dos o más burbujas de aire contenidas en la espuma.



a=burbuja
b=lamela
c=Borde de Plateau
h=espesor de lamela

En alimentos los principales agentes espumantes son las proteínas, siendo la más ampliamente utilizada la albúmina de huevo.

Otras proteínas espumantes son las caseínas, proteína de soya, y sus espumas son estabilizadas con hidrocoloides (generalmente polisacáridos aniónicos) como la carragenina o el alginato de sodio. Estos polisacáridos aniónicos son adicionados para aumentar la viscosidad de la fase continua y/o por su capacidad de formar diferentes tipos de sistemas al coexistir con otros polímeros susceptibles de ionizarse como las proteínas, en función del pH y fuerza iónica.

El resultado de ambos efectos es una espuma más estable y con mejores propiedades físicas y reológicas.

Como se ha mencionado, las espumas presentan algunos problemas de estabilización, debido a que ésta depende de muchos factores como el porcentaje de grasa, emulsificantes y estabilizantes.

Las características de las espumas típicas son:

- a) Gran cantidad de gas retenido (baja densidad).
- b) Gran superficie entre la fase gaseosa y la continua líquida.
- c) Mayor concentración de soluto en la superficie que en la masa líquida.(7)
- d) Reflejan la luz, por lo que su espectro es opaco.

Para conseguir las adecuadas propiedades de textura y que el producto sea agradable a la vista, las espumas alimenticias deben de tener una o más de las propiedades mencionadas. Por ejemplo, baja densidad, pared delgada y estructura turgentes son esenciales para la suavidad, propiedad de textura que es la suma de la sensación táctil agradable en la boca y de la sensación que tiene cuando las burbujas estallan al presionar la lengua en la espuma contra el paladar.

El que una espuma sea blanda, depende del volumen de las burbujas, así como del espesor y de las propiedades de las laminillas. La pérdida de estabilidad de una espuma se manifiesta con aumento del diámetro de burbuja, disminución del volumen de espuma y drenado o escurrido del líquido, lo que adelgaza la lamela.

La formación de una espuma depende de la presencia de espumante en la fase continua, antes de la dispersión del gas. El espumante debe ser adsorbido en la superficie para reducir la tensión superficial y proporcionar determinada capa superficial que resista la coalescencia de las burbujas de gas.

El poder espumante de las proteínas, estabilidad y propiedades físicas de sus espumas están determinadas por la estructura de la proteína que forma películas alrededor de las burbujas de aire; la hidrofobicidad, estructura terciaria, enlace disulfuro de la proteína y factores como el pH, fuerza iónica, y naturaleza del disolvente que determinen su capacidad de desdoblarse en la interfase y las propiedades mecánicas de la película.

Los siguientes factores favorecen la estabilidad de las espumas de proteínas, en particular, retrasando el drenado del líquido:

- Películas elásticas con alta viscosidad superficial, lo cual depende básicamente de la estructura de la proteína, y esta a su vez es afectada por factores como pH, fuerza iónica.

- Tipo de estabilizante y su interacción con la proteína, para formar ya sea complejos solubles o insolubles, sistemas líquidos bifásicos, o soluciones estables de ambos componentes, sin interacción.

- Alta viscosidad de la fase continua, la cual depende del tipo de estabilizante, proteína, y el sistema formado por ambos. (18)

Las espumas se forman por dispersión o condensación. En el primer método se inyecta el gas en la solución espumante a través de orificios, o se introduce por batido de la solución completa.(2)

Las espumas en los alimentos se utilizan normalmente en procesos de panadería, confitería, helados, crema batida, biscochos, malvaviscos y en la espuma para la cerveza.

Para cada aplicación se requiere una espuma con propiedades físicas y de consistencia específica, por lo que la evaluación y control de las propiedades reológicas y de textura de las espumas es importante

V.- PROPIEDADES REOLOGICAS DE ESPUMAS

V.1.-Propiedades de las espumas

Las espumas presentan propiedades reológicas peculiares debidas a su composición (alta fracción volúmen de la fase continua) y estructura. Estas propiedades son: alta viscosidad, plasticidad (presencia de esfuerzo inicial), pseudoplasticidad. Además, la evaluación de estas propiedades se complica debido a factores como el deslizamiento en las paredes.

Cuando se bate clara de huevo en aire, se produce una espuma. El batido ocasiona surcos que, al principio, crecen rápidamente debido a las propiedades viscosas de la clara de huevo. Si se continua batiendo, las curvas permanecen, primero como picos romos y blandos y luego como picos agudos, a partir de este momento, la espuma deja de fluir bajo la acción de la gravedad. Se ha alcanzado el valor de la deformación plástica y la espuma se ha convertido en un producto plástico.

Las espumas plásticas muestran tres condiciones precisas para que se de la plasticidad.

a).- Constituir un sistema bifásico, con una fase líquida continua y una fase "sólida" dispersa. Esta fase "sólida", basta con que opere como tal. En las espumas, la fase "sólida" es un gas provisto de una película superficial. En la mayonesa y emulsiones similares, la fase "sólida" es un líquido .

b).- Hallarse el "sólido" finamente disperso en la fase líquida. No debe producirse exudación ni sedimentación; el conjunto debe mantenerse estable por cohesión interna.

c).- Ofrecer una relación correcta fase "sólida"/fase líquida. Si la fase "sólida" es excesiva, el sistema tiende a ser quebradizo, y si hay demasiado líquido el producto fluirá bajo la acción de la gravedad, y no exhibirá un valor de deformación plástica.(10)

Las espumas son fluidos altamente estructurados definidos como dispersiones aire en líquido en las cuales la fracción volumen efectiva, ϕ , de la fase dispersa se aproxima o excede al de la configuración de esferas empaçadas (ϕ_0). Cuando $\phi > \phi_0$, las burbujas se deforman contra sus vecinas y adquieren una forma polihédrica cada vez más pronunciada. Permanecen separadas por delgadas películas de la fase continua, y son estabilizadas contra la ruptura por surfactantes, polímeros, o pequeñas partículas sólidas. Debido a su extremo apretamiento, estos sistemas plásticos, tienen un módulo (elástico) de corte, un esfuerzo inicial y una viscosidad dependiente de la velocidad de cizallamiento

En sistemas monodispersos, $\phi_0 = 0.7405$. Quizá contrario a la intuición y a la creencia popular, ϕ_0 se ha encontrado que es ligeramente menor (cerca de 0.72) para sistemas polidispersos unimodales típicos. Aún cuando es cierto que se han encontrado sistemas de esferas muy empaçadas en los cuales ϕ_0 excede 0.74, e incluso se aproxima a la unidad, esto debe requerir distribuciones de tamaño multimodal muy específicos y un empaçado altamente ordenado. Tales dispersiones raramente se encuentran en la práctica (15).

La fase líquida en espumas persistentes siempre contiene un agente surfactante que preferentemente se acumula en la interfase gas-líquido e imparte diferentes grados de estabilidad a las películas. La surfactancia, las películas delgadas, y la gran área interfacial asociada con espumas metaestables coloca a las espumas en el dominio de la ciencia de coloides e interfases.

Los fenómenos interfaciales son centrales en los mecanismos a nivel "celda" que determinan el comportamiento reológico complejo de las espumas -comportamiento que no se puede anticipar conociendo las propiedades físicas de las fases constituyentes por separado-

Las dimensiones de las celdas típicas (10 mm-1 cm), sirve como una escala natural para la estructura de la espuma, es mucho mayor que la muy pequeña escala de dimensiones de las moléculas simples que componen los líquidos Newtonianos. La gran magnitud de l promueve fuertes interacciones entre la estructura de la espuma y el fluido y da lugar a efectos reológicos no newtonianos. La ingeniería requiere una descripción del flujo de la espuma que se aplique sobre las dimensiones de escala macroscópicas que son mucho más grandes que l .

Dos regímenes de flujo pueden ser distinguidos comparando l con L , donde L es una escala de dimensión característica para el espacio que confina el flujo. El flujo de espumas a través de tuberías es un típico macroflujo, el cual se caracteriza por $l \ll L$. El flujo de una espuma en un medio poroso ejemplifica el régimen de microflujo. La estructura de la espuma claramente depende de la relación l/L . En macroflujo, las espumas son relativamente no estranguladas cuando se comparan con el microflujo en tubos capilares o medios porosos, donde las burbujas elongadas conforman hacia vecindarios sólidos y ocurren individualmente o en cadenas. (16).

El estudio sistemático del flujo de espumas cae dentro de numerosas disciplinas científicas, con la ciencia de superficies por delante. Debido a que las películas líquidas controlan la estructura de la espuma, las propiedades fisicoquímicas establecidas del estudio de películas aisladas de jabón son fundamentales para la reología de espumas.

Los mecanismos moleculares y macroscópicos que determinan la estabilidad de películas, su respuesta mecánica y su conformación han sido descritos por diferentes autores que han discutido leyes de balance y ecuaciones constitutivas que se relacionan a la región de la interfase. (16)

La presencia de surfactantes y su transporte influyen la microestructura del fluido y la mecánica del fluido al nivel de película. Las dificultades fundamentales y la incertidumbre relacionadas con las regiones interfacial e interlamelar se agregan a la descripción del flujo de espumas.

V.2.-ESTRUCTURA DE ESPUMAS.

V.2.1 MODELOS DE TRES DIMENSIONES.

La estructura global de la espuma es básica para el entendimiento de su reología pero difícil de cuantificar. Observando múltiples burbujas de jabón soportadas en marcos de alambre, Plateau (1873) reconoció que tres películas, cada una con su propia curvatura total uniforme, siempre se encuentran en ángulos dihedros iguales de 120° .

Las regiones de unión de las películas, ahora llamadas bordes de Plateau, determinan las aristas de burbujas polihédricas de gas. Cuatro de tales aristas siempre se unen en ángulos iguales de $\cos^{-1}(-1/3) = 109.47^\circ$. Películas planas no pueden satisfacer esta última condicionante debido a que los polígonos planos no tienen todos sus ángulos iguales a 109.47° , esto necesita películas curvas con formas complicadas. Estas características estructurales balancean la tensión en la película y minimizan la energía superficial.

Kelvin (1887),(8) en la búsqueda de la estructura ideal de las espumas, mostró que el espacio puede ser dividido en celdas idénticas de igual volumen y mínima área superficial, el cual se conoce como tetrakaidecaedro mínimo de Kelvin o celda de Kelvin.(Figura 3). Para satisfacer las propiedades discutidas anteriormente, la celda de Kelvin contiene seis superficies cuadriláteras planas con aristas curvas y ocho superficies hexagonales no planas con curvatura medias de cero.

Matzke (1946),(8) en observaciones de espumas "monodispersas" no encontró celdas con 14 caras y la distribución de caras y aristas del tetrakaidecaedro de Kelvin, otros autores han propuesto dodecahedros con caras rómbicas o pentagonales pero ninguno llena el espacio ni satisface los requerimientos de equilibrio. Sin embargo, celdas idealizadas de espumas basadas en diferentes polihedros de caras planas son útiles para relacionar las fracciones volumen de las fases con los parámetros estructurales, tales como tamaño de celda, grosor de película y curvatura de los bordes de Plateau.

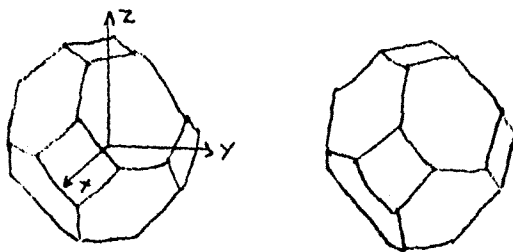


Figura No 3. El tetrakaidecahedro del lado izquierdo es orientado en todas sus superficies que son ortogonales en el eje x, y, y z. El tetrakaidecahedro mínimo de Kelvin en la parte derecha, exhibe los lados curvos de la superficie cuadrilateral y las superficies hexagonales no planares.

La complejidad de la estructura tridimensional quizá explica porque el progreso en el desarrollo de teorías micromecánicas para la reología de espumas ha sido restringido a modelos de dos dimensiones, la cual preserva algunas características esenciales de los bordes de Plateau (8).

Los modelos de dos dimensiones han sido extremadamente útiles al proporcionar un panorama de la cinemática de deformación y flujo y en establecer, al menos cuantitativamente, como los parámetros reológicos dependen de parámetros físicos del sistema como fracción volúmen, tamaño de celda y tensión interfacial. Las dificultades matemáticas asociadas con el análisis de los modelos de tres dimensiones, particularmente cuando se involucra la polidispersidad, son formidables.

La única manera de extender las predicciones en dos a tres dimensiones, ha sido a través de cuidadosos trabajos experimentales en sistemas reales bien caracterizados, especialmente emulsiones concentradas de aceite en agua. (15)

V.3.-MODULO DE CORTE Y ELASTICIDAD EN MODELOS DE DOS DIMENSIONES.

Hattschek y Derjaguin(8) estudiaron en forma separada las características viscosas y elásticas de la espuma. Ninguna de estas aproximaciones puede predecir un esfuerzo inicial o ser generalizada para revelar la verdadera naturaleza viscoelástica de estos materiales.

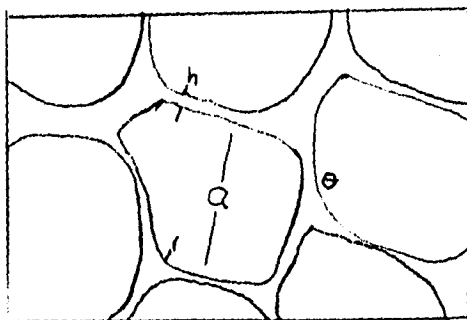
Ambos tratamientos de la estructura tridimensional son superficiales pero revelan una descripción rigurosa de la estructura indeformada. Lo anterior es suficiente para decir que el progreso en el desarrollo de las teorías micromecánicas de la reología de espumas ha sido restringida a representaciones de dos dimensiones de la estructura de la espuma y aún más a un perfecto orden a excepción de las notables contribuciones de Weaire y colaboradores a partir de 1983.(8)

Una estructura idealizada de la espuma para burbujas monodispersas ha sido propuesta por Princen (1979) y se muestra en la Figura 4. La coordinación de hexágonos minimiza la energía libre superficial. La orientación de las celdas es expresada por el ángulo θ el cual es tomado en relación al eje x de un sistema de coordenadas cartesianas (x, y).

Las dimensiones características son el tamaño de celda a , el espesor de la película h , y la curvatura del borde de Plateau r . Como resultado de la capilaridad, la última es responsable de la más baja presión en los bordes de Plateau en relación a las burbujas. Hay un salto de presión a través de las interfases planas gas-líquido debido a la presión repulsiva o desarticuladora, una cantidad propuesta por Derjaguin (1955) para describir las fuerzas microestructurales colectivas de fluido en las películas debidas a efectos moleculares, iónicos-electrostáticos y de interacciones estéricas. Una presión repulsiva positiva impide que todo el líquido que drene en los bordes de Plateau, sea requerido para la estabilidad de la película, y depende de la presencia de surfactantes.

En el equilibrio, la presión capilar en los bordes de Plateau y la presión repulsiva Π , en la películas planas, está balanceado, o sea, $\sigma/r = \Pi$. Una dependencia explícita de $\Pi(h)$ se necesita para determinar la distribución relativa de líquido entre los bordes de Plateau y las películas. (15)

Teletzke y colaboradores han discutido el papel de las fuerzas de microestructura del fluido en la mecánica de fluidos de películas delgadas e indicaron la escala de magnitud sobre la cual las diferentes contribuciones de la presión repulsiva opera. Estas dimensiones están en el intervalo de $1-10^{-3}$ nm, de manera que la proporción de líquido en las películas puede ser muy pequeño para valores típicos de tensión superficial y tamaño de burbuja.



a =tamaño de la celda
 r =Borde de Plateau
 h =pared de burbuja
 ϕ =Angulo de orientacion

Figura 4. La estructura en equilibrio de una espuma de dos dimensiones, muestra la pared finita h , la curvatura uniforme de los bordes de Plateau r , el tamaño de celda caracterizada a y el ángulo de orientación de la celda ϕ

Princen (1983) analizó las deformaciones estáticas de estos "laberintos líquidos" para corte simple y una orientación de celda particular, algunas de las características esenciales de este análisis fueron independientemente propuestos por Proud'homme (1961).

Consideremos una espuma monodispersa con $\phi_d \Rightarrow 1$, con estructura de hexágonos cercanamente empacados contenida entre dos placas paralelas de manera que las capas externas de la celda están en contacto directo con las placas. Las celdas individuales de estas capas externas serán aplanadas contra las placas y supondremos que no hay deslizamiento en la interfase celda-placa. Cuando las placas son forzadas a moverse una en relación a otra una distancia finita, la espuma será deformada uniformemente a través de su masa.

Cada capa de celdas paralelas a las placas será desplazada en relación a las dos adyacentes. Debido al apretujamiento de las celdas, esto puede ser logrado solo si cada celda es deformada en el proceso. La figura 5 ilustra la variación de la estructura de la espuma con la deformación de corte cuando $\phi_d \Rightarrow 1$. Cuando la tensión superficial es uniforme, tres películas continuas se encuentran en ángulos iguales de 120° hasta una deformación crítica $d_c = 2(3^{-1/2})$, donde se alcanza el encuentro de cuatro películas, lo que balancea la tensión superficial pero no minimiza la energía libre superficial. Esta configuración es inestable pero se resuelve por sí misma con la formación de una nueva película en el vértice, lo cual da como resultado una estructura idéntica a la inicial antes de la deformación pero con una traslación de las filas adyacentes por una distancia de una unidad de celda. Este proceso se conoce como "brincado".

Para $\phi_d < 1$, las celdas están aún separadas por películas de un grosor insignificante, pero ahora hay bordes de Plateau finitos de la fase continua en los vértices. Cuando se alcanza la deformación crítica, dos bordes de Plateau vecinos coalescen en uno solo (Figura 6). (16)

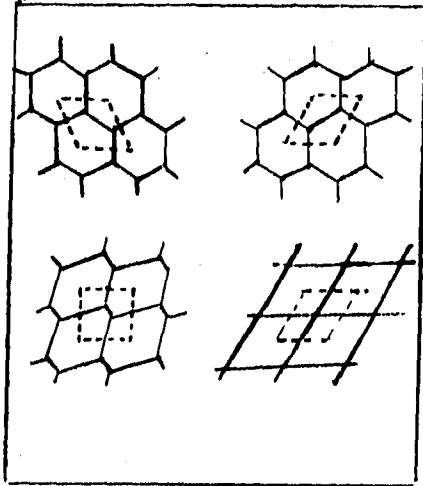


Figura 5 $\phi_d=1$
Movimiento de cuatro burbujas o gotas
alrededor de una celda ABCD

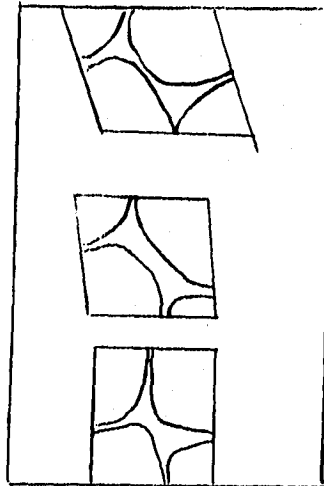


Figura 6 $\phi < 1$
Unidad de celda de
0.9069

En la Figura 7 se muestra la relación de esfuerzo de corte por unidad de celda (F/a) y la deformación para diferentes valores de ϕ_d ($0.9069 \leq \phi_d \leq 1$). Para $\phi_d < 1$, las curvas pasan por un valor máximo de esfuerzo para luego caer a cero.

El esfuerzo máximo corresponde con la conformación alcanzada en la deformación crítica, donde coalescen los bordes de Plateau, la estructura de la espuma en este momento se le llama modo II; a medida que disminuye ϕ_d disminuye el valor del esfuerzo máximo. Este último es identificado con el esfuerzo inicial por unidad de celda.

El límite inferior de ϕ_d corresponde al máximo empaquetamiento para burbujas cilíndricas. La transición de la estructura del Modo I \Rightarrow Modo II \Rightarrow Modo I (Figura 8), ocurre para todas las curvas. Las curvas para valores de ϕ_d menores de alrededor de 0.95 presentan una transición suave del Modo I al Modo II, mientras que la transición por arriba de este valor es abrupta.

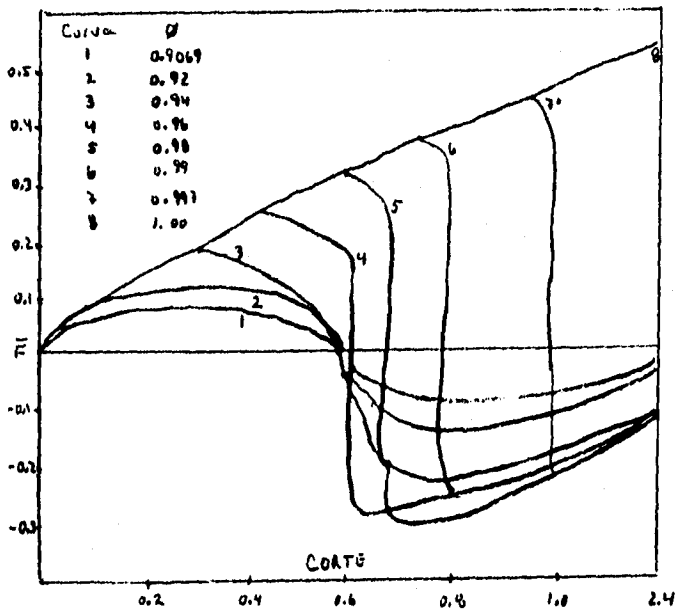


Figura 7: Curvas de esfuerzo contra tensión para diferentes dispersiones.

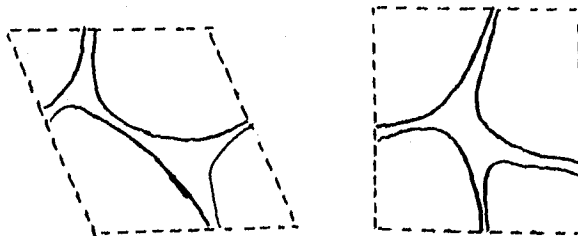


Figura 8: Repetición típica de la estructura de los elementos con bordes de Plateau finitos. Los distintos bordes de Plateau, que caracteriza el modo I, eventualmente coalescen con el incremento de tensión y forman la configuración II

El módulo de corte por unidad de celda está dado por la pendiente inicial de las curvas esfuerzo-deformación. En base a la respuesta de la unidad de celda, se encontró para el sistema global

$$G=0.525 \sigma/R\phi \quad (V.1)$$

$$\tau_0=1.05 \sigma/R\phi \quad F_{\max}(\phi) \quad (V.2)$$

donde G es el módulo de corte, τ_0 es el esfuerzo inicial, σ es la tensión interfacial, R es el radio de celda y $F_{\max}(\phi)$ es conocida.

El carácter cíclico de las curvas en la Figura 7 no ha sido observado en sistemas prácticos.

Este se origina del perfecto orden en un modelo monodisperso donde la inestabilidad ocurre simultáneamente en todos los vértices. Por medio del uso de simulación por computación, Waire y colaboradores tuvieron éxito en introducir la polidispersidad en un modelo de dos dimensiones para $\phi_d=1$.

Ahora, las inestabilidades ocurren más al azar a través del sistema. Aparte de las pequeñas perturbaciones, el resultado es un aumento monótono del esfuerzo hasta un valor constante (el esfuerzo inicial), donde el esfuerzo ya no depende de la deformación. (16)

V.4.-FLUJO DE ESPUMAS EN SISTEMAS DE DOS DIMENSIONES

Las dificultades experimentales asociadas con la medición sistemática del flujo de espumas son tanto obvias y sutiles y caen en dos categorías: aquellas debidas a la naturaleza física de estos fluidos estructurados ó aquellas debidas a la complejidad reológica. Una característica física sobresaliente de las espumas -su tendencia natural a minimizar la energía libre reduciendo el área superficial- favorece el incremento del tamaño de burbuja con el tiempo. La inestabilidad de las películas delgadas debido a inadecuada surfactancia y fenómenos fisicoquímicos relacionados conducen a la ruptura de las películas y a la coalescencia. Cheng y colaboradores han revisado otros mecanismos de degradación que no pertenecen a la estabilidad de la película pero que afectan la textura, los cuales se refieren al contenido de líquido y distribución de tamaño de celda.

El drenado de líquido a través de la espuma debido a la gravedad puede causar variaciones temporales y espaciales en la estructura de las espumas. Las diferencias de presión a través de las delgadas películas de líquido debidas a su curvatura media finita, proporcionan una fuerza que conduce a la difusión del gas entre las celdas, especialmente en una espuma polidispersa. La difusión también causa el aumento del tamaño de celda con el tiempo.

Estas consideraciones de estabilidad y la influencia del método y velocidad de generación de la espuma en la textura refuerzan la necesidad de caracterizar la estructura de la espuma en las caracterizaciones reológicas. Mientras todos los estudios experimentales reportan el contenido de líquido de las espumas consideradas, pocos reportan el tamaño de celda y muy pocos todavía su distribución.

Los mecanismos de degradación ya discutidos pueden ser suprimidos sustancialmente en emulsiones líquido-líquido. Esto y la necesidad de cuantificar la estructura y mantenerla durante el curso de, algunas veces, tediosas mediciones han conducido a algunos investigadores a explotar la similitud reológica entre espumas y emulsiones concentradas líquido-líquido.

Con la excepción de la compresibilidad, la analogía es excelente a bajas velocidades de cizallamiento donde los fenómenos interfaciales determinan la respuesta reológica. Algunas de las características sobresalientes de la reología de espumas a ser descritas son más fácilmente cuantificadas con emulsiones.

Sibree (1934)(8) mostró que la espuma es altamente viscosa y presenta adelgazamiento al cizallamiento. Posteriores estudios confirmaron esto aun cuando la solución surfactante fuera Newtoniana y de baja viscosidad, tal como una solución acuosa de jabón. La dependencia de la viscosidad de la velocidad de cizallamiento debe ser medida en flujo viscométrico.

Estrictamente hablando, el flujo en tubos y los dispositivos rotacionales tipo Couette es viscométrico bajo condiciones adecuadas, mientras que el flujo a través de contracciones (donde la velocidad de deformación de un elemento de fluido varía con el tiempo) no lo es. Simplemente llamar a una espuma altamente viscosa es una subestimación, debido a que la espuma posee esfuerzo inicial (τ_0), debajo del cual la velocidad de cizallamiento es cero y por lo tanto, la viscosidad es infinita.

Cuando el esfuerzo excede el esfuerzo inicial, la viscosidad dependiente de la velocidad de cizallamiento $\mu(\dot{\gamma})$ puede ser representada por

$$\mu(\dot{\gamma}) = \tau_y/\dot{\gamma} + \mu_p(\dot{\gamma}) \quad (\tau > \tau_y) \quad (V.3)$$

donde $\mu_p(\dot{\gamma})$, a menudo confundida con la viscosidad, es una función constitutiva que depende de la velocidad de cizallamiento. El modelo de Bingham, con μ_p constante, es la forma más familiar de $\mu(\dot{\gamma})$; otros modelos plásticos han sido sugeridos por diferentes autores.

Algunos autores han considerado el esfuerzo inicial como un empiricismo conveniente para representar la función viscosidad en el intervalo de velocidad de deformación de las mediciones. Estrictamente hablando, este intervalo nunca incluye cero. Ellos conjeturan que mediciones muy precisas a bajas velocidades de deformación, siempre desaprueban la existencia del esfuerzo inicial, el cual solo define "lo que no puede ser medido". La precaución es justificada porque muchos valores de esfuerzo inicial reportados para espumas son justamente parámetros obtenidos por extrapolación, adecuando datos en flujo estacionario.

Métodos directos de medición del esfuerzo inicial se basan en afirmaciones como "no se observó flujo" debajo de un esfuerzo de corte crítico. Estos informes deben siempre ser calificados puesto que la duración de las observaciones y la sensibilidad experimental es finita.

Mientras se reconoce la adecuación de la experimentación, para probar la existencia de esfuerzo inicial, se puede afirmar que las espumas tienen esfuerzo inicial, basándose en evidencia experimental razonable y en las predicciones de los modelos micromecánicos. (8)

V.5 DESLIZAMIENTO EN LA PARED

La complejidad reológica de las espumas va mas allá de la viscosidad dependiente de la velocidad de cizallamiento, la existencia de esfuerzo inicial y otras características no Newtonianas que pueden, en principio ser descritas por una relación constitutiva para el cuerpo de la espuma. "El deslizamiento en la pared" es otra característica curiosa del flujo de espumas. El deslizamiento, sin embargo, es una descripción macroscópica adecuada a las condiciones de la vecindad de la pared, cuya visión a nivel de celda depende de la existencia de una delgada película de fluido que no precisamente se desliza sino que humedece la pared y lubrica el flujo de la espuma. En flujo rectilíneo estacionario completamente desarrollado, la velocidad de deslizamiento u_s puede ser expresada como una función del esfuerzo de corte en la pared τ_w de acuerdo a:

$$u_s = \Psi_w(\tau_w) \tau_w \quad (V.4)$$

Donde $\Psi_w(\tau_w)$ es el coeficiente de deslizamiento (Money 1931) o fluidez de la pared (Princen 1985). Existe evidencia experimental para flujo en tubos y flujo rotacional Couette de que la fluidez de la pared puede desvanecerse debajo de valores finitos de τ_w (llamado esfuerzo inicial de la pared). Si las paredes son suficientemente lisas, puede existir un intervalo de esfuerzo de corte donde $\tau_{sy} < \tau_w < \tau_y$, y la espuma es completamente transportada por flujo tipo "tapón". (Figura 9). Este flujo tipo tapón ha sido reportado por varios autores.

En experimentos efectuados en tubos transparentes lisos de manera que es posible observar las burbujas cerca de la pared, no es aparente el movimiento relativo entre las burbujas adyacentes por debajo del esfuerzo inicial. Esto es cierto también si burbujas algo más grandes marcadas son inyectadas cerca de la pared. Aumentando la velocidad de flujo hasta que se observa movimiento relativo entre las burbujas marcadas y las que las rodean, se puede obtener una estimación del esfuerzo inicial.

Mediciones sistemáticas que incluyen al esfuerzo inicial, deslizamiento en la pared y la función viscosidad de una espuma por arriba del esfuerzo inicial no han sido reportados, por lo tanto, hay poca información disponible de la forma funcional y la dependencia estructural de μ_p . Muchas características cualitativas de la reología de espumas pueden ser atribuidas al esfuerzo inicial. Por ejemplo, si ignoramos $\mu_p(\dot{\gamma})$ de $\mu_p = \tau_y/\dot{\gamma} + \mu_p(\dot{\gamma})$, la viscosidad de la espuma esta dada por $\mu_p = \tau_y/\dot{\gamma}$. Esto acaba con el adelgazamiento al cizallamiento y los efectos de tamaño de celda y contenido de líquido en la viscosidad de la espuma.

Si $\mu_p(\dot{\gamma})$ toma la forma de la ley de la potencia, cuando n (índice de comportamiento al flujo) es significativamente mayor que cero, la contribución viscosa más allá o por arriba del esfuerzo inicial es importante.

El deslizamiento, esfuerzo inicial y el adelgazamiento al corte asociados con el flujo de espumas en tubos, determina el perfil de velocidad cualitativo mostrado en la Figura 9. Para explicar la compresibilidad, Beyer y colaboradores (1972) asumieron que los parámetros de Bingham y la fluidés de la pared dependen de la fracción volúmen de gas local (a menudo llamada calidad), la cual está relacionada con la presión local por la ley de los gases ideales.

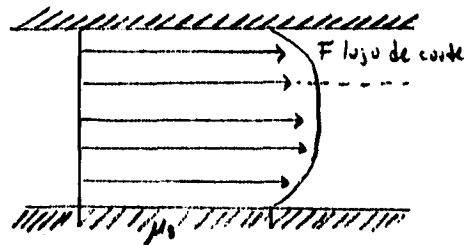


Figura 9: Perfil de velocidad para el desarrollo de flujo de la espuma en un tubo. Tres regiones son ilustradas: la región sólida, en donde el esfuerzo de corte no excede la velocidad de corte y la viscosidad de la espuma es infinita; la región de flujo de corte en donde el esfuerzo de corte excede la velocidad de corte y la viscosidad de la espuma es finita; y la región de pared en donde la velocidad macroscópica de la espuma se aproxima a la velocidad de pared μ_s . En ausencia de la segunda región, la espuma es transportada completamente por flujo cercano a la pared.

Consideremos un modelo conceptual de la región de la pared, que consta de una película delgada de líquido de espesor uniforme h y viscosidad μ . Supongamos que la velocidad de deslizamiento u_s es igual a la velocidad uniforme de la interfase gas-líquido, la cual es inmóvil y se traslada con la velocidad promedio de las burbujas adyacentes a la pared. Si la velocidad de deslizamiento este dada por $u_s = C\tau_w/\mu$, luego, la fluidés de la pared de la ecuación $u_s = \Psi_w(\tau_w)\tau_w$, es simplemente $\Psi_w = h/\mu$.

El espesor efectivo de la película, calculado de datos típicos puede ser tan grande como 10 mm, pero es usualmente más pequeño y puede variar con el esfuerzo de corte de la pared. El deslizamiento en la pared es una condición límite adecuada cuando $he \ll L$, la escala de magnitud macroscópica del flujo. Un modelo real de la región de la pared que toma en cuenta los bordes de Plateau se muestra en la Figura 10. En reposo e ignorando la gravedad, el perfil de espesor de la pared es determinado por los efectos de humectantes que dependen de la presión capilar en los bordes de Plateau y la presión de separación en la película de la pared $\Pi_w(h_w)$, la cual puede diferir de $\Pi(h)$, para las películas en el cuerpo de la espuma.

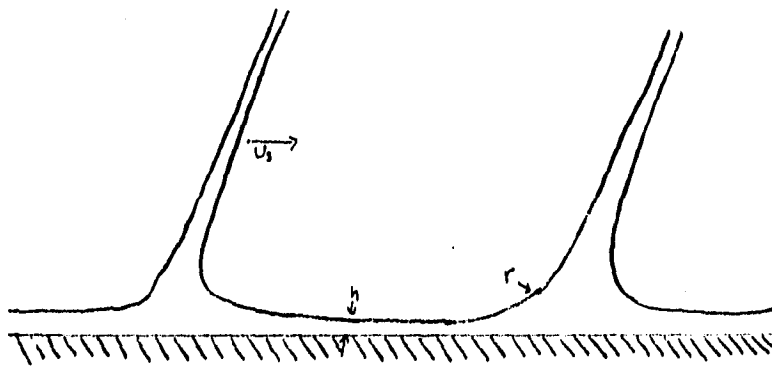


Figura 10: Esquema de la región de la pared en donde la fase continua de líquido moja completamente la pared. Los bordes de Plateau con la curvatura r y el líquido delgado de la pared h es mostrado.

Mannheimer (1972), experimentó con emulsiones concentradas y mostró una fuerte influencia del material de la pared con diferentes características humectantes en el deslizamiento. Princen (1985) midió velocidades de deslizamiento de una serie de emulsiones bien caracterizadas y trató las paredes para asegurar la completa humectación por la fase continua. Midió el área fraccionada de películas delgadas estáticas adyacentes a la pared, asumió que el esfuerzo de corte en la pared en escala macroscópica es determinado completamente por el flujo de corte en las películas delgadas con interfaces inmóviles, y calculó grosores de película menores que los valores correspondientes a he , por ejemplo 17 nm vs 45 nm. En algunos casos, el deslizamiento no pudo ser medido por abajo de esfuerzos de corte finitos de la pared del orden de 1 Pa, sugiriendo un esfuerzo inicial de deslizamiento cuyo origen Princen atribuyó a la rugosidad de la pared. Thondavadi y Lemlich (1985) no observaron deslizamiento en tuberías rugosas, mientras esta prevalecía en las lisas.

El deslizamiento en la pared, en la escala macroscópica puede ser relacionado a la estructura de la espuma y al flujo viscoso cerca de la pared, extendiendo el análisis de Bretherton (1961), el cual describe el movimiento de burbujas grandes en capilares pequeños.

Considerando flujo estacionario cerca de la pared de espuma monodispersa de dos dimensiones con interfaces inmóviles. Supongamos que el cuerpo de la espuma se mueve en flujo de "tapón", o sea, $\tau_w < \tau_y$; ignorando el contenido del líquido de las películas delgadas en el cuerpo de la espuma, la curvatura de los bordes de Plateau está dada por $r/a = 2.84\phi^{1/2}$ (Princen 1979).

El análisis de Teletzke y colaboradores puede ser utilizado para relacionar el grosor uniforme de la película, h_w , a la curvatura de Plateau, r y a un número capilar basado en la velocidad de deslizamiento, $Ca_s = \mu_w u_w / \sigma$. Para $Ca_s \rightarrow 0$, el grosor de equilibrio de la película delgada es obtenido de $\Pi_w(h_w) = \sigma/r$, dada la forma funcional de la presión de separación.

La solución de Bretherton, $h_w/r = 2.12 Ca_s^{2/3}$, la cual se aplica cuando $h_w \gg h_w(Ca_s \rightarrow 0)$ y $Ca_s \ll 1$, proporciona la siguiente relación para la velocidad de deslizamiento:

$$Ca_s^{1/3} = 8.02a\phi \tau_w / \sigma f \quad (V.5)$$

donde $f = 1 - 3.28\phi^{1/2}$ representa la fracción de la pared cubierta por las películas delgadas. Esta ecuación está cualitativamente de acuerdo con las mediciones sistemáticas de Princen, las cuales indican que la fluidez de la pared Y_w , aumenta con el aumento del esfuerzo en la pared, la fracción volumen de la fase continua y el tamaño de la gota.

V.6. EFECTOS VISCOSOS

Cuando se imponen deformaciones a velocidades sumamente pequeñas, los efectos son puramente elásticos y son debidos exclusivamente a variaciones del área superficial a tensión superficial constante. Los efectos viscosos dependientes de la velocidad son ignorados. A velocidades de cizalla finitas, digamos, cizallamiento estacionario, se puede decir formalmente que

$$\tau(\dot{\gamma}) = \tau_0 + \tau_s(\dot{\gamma}) \quad (V.6)$$

donde τ es la velocidad de cizalla y $\tau_s(\dot{\gamma})$ es una contribución del esfuerzo dependiente de la velocidad, de manera que la viscosidad efectiva es

$$\mu_e(\dot{\gamma}) = \tau(\dot{\gamma}) / \dot{\gamma} = \tau_0 / \dot{\gamma} + \tau_a(\dot{\gamma}) / \dot{\gamma} \quad (V.7)$$

El primer término, el término "elástico" o esfuerzo inicial, contribuye cualitativamente el bien conocido comportamiento de adelgazamiento al cizallamiento de emulsiones y espumas.

Para evaluar el segundo término, el término viscoso, Khan y Armstrong y Kraynik y Hansen(8) emplearon un modelo de dos dimensiones en el cual toda la fase continua está contenida en las películas (o sea, no hay bordes de Plateau), las películas tienen interfases móviles y no hay intercambio de fluido entre las películas. Cuando el sistema como un todo se deforma, las películas son estiradas o comprimidas a volumen constante. Basados en su modelo, Khan y Armstrong(8) llegaron a la conclusión de que el esfuerzo de corte y la viscosidad efectiva pueden ser representados por:

$$\tau = \tau_0 + C\mu \quad \mu = \tau / \dot{\gamma} + C\mu \quad (V.8)$$

donde μ es la viscosidad de la fase continua y C es una constante de muy pequeña magnitud. En otras palabras, concluyen que estos sistemas son plásticos de Bingham; Kraynik y Hansen posteriormente llegaron a expresiones más complicadas.

Sin embargo, ambos estudios predicen que las contribuciones al esfuerzo de cizallamiento dependientes de la velocidad de cizallamiento son despreciables, a menos que la velocidad de cizallamiento sea excesivamente grande, lo cual contradice los resultados experimentales de Princen para emulsiones de agua en aceite, donde se observó el aumento apreciable en el esfuerzo de corte medido a velocidades de deformación moderadas, una vez que el esfuerzo inicial ha sido sobrepasado. Un análisis más profundo de sus datos experimentales revelan que los sistemas no parecen correlacionarse con el modelo de Bingham.

El modelo en el cual el análisis anterior se basó parece poco real. Supone que toda la fase continua está contenida en las películas y no hay bordes de Plateau a lo largo de las líneas de intersección de cada juego de tres películas. Bajo la influencia de la deformación aplicada, estas películas son supuestas como uniformemente delgadas y se engrosan en el aislamiento como si fueran estrechadas y comprimidas ("flujo exprimido").

Cuando la disipación de la energía asociada con este proceso es evaluada, se obtienen los segundos términos de las ecuaciones anteriores.

Princen y Schwartz (1987) proponen un modelo más real en el cual, como la mayoría de los sistemas, el líquido está principalmente confinado a los bordes de Plateau, con las películas de grosor y contenido de líquido despreciables. En este modelo, las películas y los bordes de Plateau no se consideran como aislados de manera que el proceso dinámico es considerablemente más complicado que el encontrado en el "flujo exprimido" simple. El sistema está limitado arriba y abajo por paredes paralelas cuya distancia entre si varía periódicamente produciendo un campo de deformación extensional uniaxial cíclico. La fracción volumen de la fase continua se considera grande (mayor que 0.907) de manera que las burbujas están más o menos fuertemente deformadas y existen regiones de películas líquidas delgadas que las separan. Cuando la celda no está deformada, todos sus lados tienen las mismas dimensiones (a).

Al deformarse, cuatro lados se estiran a la dimensión b y dos se encogen a la c (Figuras 11 y 12). El ángulo entre las películas permanece constante (120°), el valor de equilibrio.

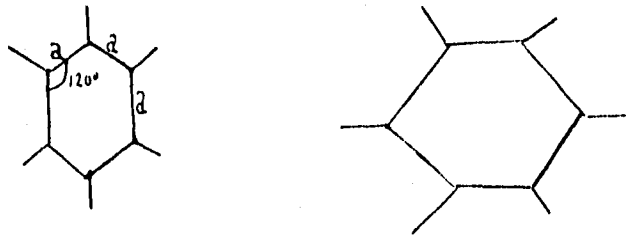


Figura 11: Dos posibles orientaciones compatibles con la fuerza tangencial en sistemas binarios

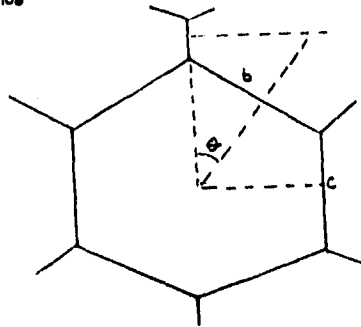


FIGURA 12 : Corte de la espuma. El estado del corte es indicado por los ángulos b y c o por el ángulo ϕ

El ángulo entre los centros de dos celdas adyacentes ϕ y b o c son una medida de la deformación. Cuando la celda es exprimida desde arriba hacia abajo, existe una deformación crítica cuando c se encoge a cero. En esta deformación crítica, cuatro películas se encuentran en un punto, lo cual es una situación inherentemente inestable que da lugar a un rápido proceso cuyo resultado final es una transición a la configuración de la figura b. Si definimos la energía de deformación por celda como:

$$G = \sigma (4b+2c) \quad (V.9)$$

donde σ es la tensión superficial, e imponemos el requerimiento de conservación de área

$$b(b/2+c) = (3/2)a^2 \quad (V.10)$$

La variación en la energía de deformación, para una espuma seca, es como se muestra en la Figura 13. El parámetro de deformación ϕ está relacionado con b y c por

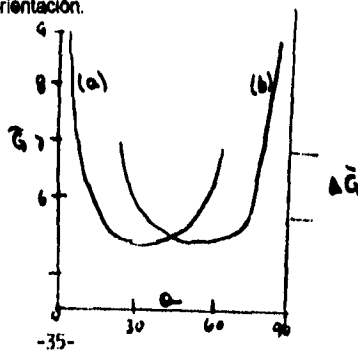
$$\tan \theta = 3^{1/2} b / (b+2c). \quad (V.11)$$

Las curvas etiquetadas como a y b en la Figura 13, muestran la energía de deformación adimensional contra ϕ . La ecuación, relacionada con la configuración a, para la energía es:

$$G = G/\sigma = 3(q+q^{-1}) \quad (V.12)$$

donde $q = 3^{1/4} \tan \theta. \quad (V.13)$

Figura 13: La energía de corte como función de ϕ . ΔG es la energía elástica que se disipa, como el sistema observa el corte crítico en una orientación y las caídas rápidas de el equilibrio en la otra orientación.



Nótese que la segunda curva es simplemente la reflexión de la curva *a* a un valor de $\phi=45^\circ$. Donde cada curva termina hay una rápida disipación de energía mientras la curva cae de la deformación crítica a la configuración de equilibrio para la otra familia. La liberación de energía en unidades de *a*, es aproximadamente 0.93. De aquí se puede asumir que el movimiento periódico impuesto oscila alrededor de la configuración de equilibrio y que en ningún lado excede el valor crítico. El efecto neto, para el movimiento sinusoidal asumido, es que el valor absoluto de las velocidades de elongación de los lados es la misma, cuando los lados son de la misma longitud, independientemente de si los lados se están estirando o encogiendo.

V.7 Análisis del campo microscópico del flujo.

En un sistema con las mismas características antes descritas (movimiento de deformación periódico uniaxial de pequeña frecuencia y amplitud), Princen y Schwartz investigaron el flujo de la fase continua desde los bordes de Plateau hacia y fuera de las películas que separan las burbujas. Cuando la fracción volúmen de gas es menor que 1, la región cerca de un borde, puede ser descrita como en la Figura 14, donde los límites del borde son, en una buena aproximación, arcos circulares de radio *r*.

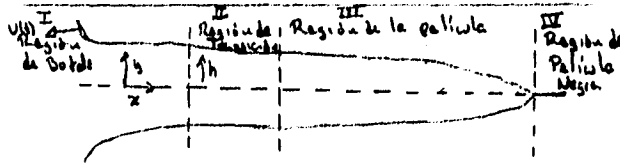


Figura 14: Tres películas coinciden en el borde de Plateau. El espesor de la pared es exagerado.

El campo de flujo es conceptualizado como compuesto de cuatro regiones. En un sistema de coordenadas fijo a la película estacionaria, la región que está más a la izquierda, la región 1, consta de un borde de radio *r*, trasladándose hacia la izquierda, digamos, con una velocidad instantánea *U*(*t*). Delante de ésta, está la región de transición II, donde ocurre un significativo flujo de fluido y una disipación viscosa de energía. El flujo es no estacionario en el sistema de coordenadas de la película; sin embargo, la pendiente del límite de la película respecto a la línea central de la misma es pequeña. Delante de la región de transición hay una región III donde el grosor de la película será determinado solamente por la historia pasada del movimiento y de hecho, no interactuará fuertemente con el flujo de transición.

Finalmente, la región más a la derecha (IV), es estacionaria y con una película muy delgada, cuyo grosor es determinado por la presión repulsiva y no es afectada por el movimiento de deformación. En este sistema, calcularon la energía de disipación instantánea en las regiones de transición de cada una de las tres películas asociadas con un borde de Plateau e integraron los resultados sobre un ciclo completo. El movimiento de las películas se trató suponiendo que no se ha excedido el límite elástico y bajo los lineamientos de la sección anterior. Cuando la velocidad de cizallamiento efectiva es relacionada a la frecuencia del movimiento impuesto, el resultado puede ser expresado como una viscosidad efectiva, la cual está dada por:

$$\mu_e = 5.3\mu Ca \quad (V.14)$$

donde $Ca = \mu_c/\sigma$, a es la longitud de los lados del hexágono que circunscribe a la burbuja y μ es la viscosidad de la fase continua. Debido a la pequeña amplitud del movimiento impuesto, el resultado de la ecuación anterior no depende de la fracción volúmen. Sin embargo, en estado estacionario, el proceso anterior es interrumpido periódicamente por rápidos movimientos de la película asociados con las inestabilidades capilares. Con la condición de que Ca sea suficientemente pequeña, se espera que la energía elástica almacenada en la inestabilidad sea completamente disipada, resultando en una contribución a μ_e de $\tau/\dot{\gamma}$. Aún más, mientras la deformación en la inestabilidad depende de la fracción volúmen, el término viscoso también se hace dependiente de la fracción volúmen.

Por lo tanto, en estado estacionario:

$$\mu_e = \tau/\dot{\gamma} + C(\phi)\mu Ca^n \quad (V.15)$$

o para el esfuerzo de cizallamiento

$$\tau(\dot{\gamma}) = \tau_0 + (\phi)\sigma/aCa^n \quad (V.16)$$

donde $C(\phi)$ es del orden de 1 y τ_0 está dado por la ecuación

$$\tau_0 = \sigma/R_{32}\phi^{1/3} Y(\phi) \quad (V.17)$$

Para sistemas típicos, el término viscoso es comparable al término del esfuerzo inicial a velocidades de cizallamiento prácticas.

V.8 Espumas reales

Está muy lejos de ser posible extender el análisis anterior a modelos tridimensionales. Sin embargo, los resultados obtenidos en dos dimensiones son indicativos de que esperar en sistemas reales. Por ejemplo, el factor σ/R en el módulo de corte y esfuerzo inicial y en el término viscoso de la ecuación, se espera que sea retenido en base del análisis dimensional, mientras que el exponente de ϕ en la ecuación 21 cambia de 1/2 a 1/3 por razones geométricas. También, el exponente de Ca en las ecuaciones V.16 y V.17 se espera que no sea afectado. Por otro lado, todas las propiedades estáticas y dinámicas dependerán de ϕ de manera diferente que en el caso de dos dimensiones. Finalmente, los sistemas prácticos rara vez son monodispersos y son caracterizados por un radio de esfera equivalente más que por un radio único por lo que el radio medio más adecuado es radio Sauter medio denominado como R_{32} .

En base a lo anterior, para espumas reales

$$G = R_{32} \phi E(\phi) \quad (V.18)$$

$$\tau_0 = \sigma / R_{32} \phi Y(\phi) \quad (V.19)$$

Para este corte estacionario

$$\tau = \tau_0 + C(\phi) \mu / R_{32} Ca \quad \delta \quad (V.20)$$

$$\mu_e = \tau_0 / \dot{\gamma} + C(\phi) \mu Ca^n \quad (V.21)$$

Por razones prácticas, Ca ha sido redefinido como

$$Ca = \mu R_{32} \dot{\gamma} / \sigma \quad (V.22)$$

En ausencia de progreso teórico, las funciones $E(\phi)$, $Y(\phi)$ y $C(\phi)$ pueden ser evaluadas solamente de manera experimental. De forma similar, la validez de los exponentes de Ca en las ecuaciones V.16 y V.17 necesitan ser confirmadas experimentalmente. Esto requiere espumas y emulsiones muy bien caracterizadas en términos de $R_{32} \phi$ y σ , y cuidadosas mediciones reológicas que tomen en cuenta el deslizamiento en la pared y los efectos finales.

A continuación se presentan los aspectos más relevantes del trabajo de Princen y Kiss, que basados en todos los antecedentes teóricos anteriores, desarrollaron para la caracterización reológica de emulsiones altamente concentradas y donde proponen un método para corregir la velocidad de cizallamiento por el deslizamiento en la pared y calculan el exponente de Ca de la ecuación V.20 para emulsiones bien caracterizadas en función de ϕ, τ_0, R_{32} , y σ y en el cual se basará el desarrollo experimental de este trabajo, aplicandolo a espumas.

VI.-REOLOGIA DE ESPUMAS Y EMULSIONES ALTAMENTE CONCENTRADAS.

Las espumas y las emulsiones concentradas exhiben propiedades reológicas peculiares cuando la fracción volumen de la fase dispersa (ϕ) excede la configuración de esfera (ϕ_0). Para sistemas monodispersos, $\phi_0=0.7405$, el cual tiende a ser ligeramente menor (≈ 0.72) para sistemas típicos polidispersos.

Cuando $\phi > \phi_0$, las burbujas son deformadas contra sus vecinas. Permanecen separadas por películas delgadas de la fase continua, que son estabilizadas contra la ruptura por la adsorción de polimeros o surfactantes; mientras ϕ se aproxima a la unidad las burbujas van adquiriendo una forma polihedrica cada vez más pronunciada, debido a este amontonamiento, cuando el sistema es sujeto a una deformación de cizallamiento, se comporta como un sólido puramente elástico (caracterizado por un módulo de corte estático hasta un esfuerzo inicial, τ_0). Calculos en modelos, y experimentos cuidadosos han proporcionado una importante visión sobre el módulo de corte y el esfuerzo inicial.

Se han establecido expresiones para la dependencia de estas cantidades (G y τ_0) con los parámetros físicos relevantes, p.e., la fracción volumen, ϕ , la tensión superficial, σ , y la fracción media del radio de las burbujas, R_{32} , radio sauter medio.

$$G = 1.77 \sigma / R_{32} \phi (\phi - \phi_0) \quad \text{y} \quad \text{(VI.1)}$$

$$\tau_0 = \sigma / R_{32} \phi \quad Y(\phi) \quad \text{(VI.2)}$$

donde $Y(\phi)$ es conocida experimentalmente.

Los modelos de flujo de Khan y Armstrong y Kraynik y Hanssen, asumen que toda la fase continua esta contenida en la película (p.e., no existen los Bordes de Plateau) y no hay intercambio de fluidos entre las películas, y la película superficial es movable. Este modelo predice una pequeña contribución de la disipación viscosa en las películas. El resultado es que la viscosidad efectiva, μ_e , es totalmente dominada por el esfuerzo inicial ó termino elástico, p.e.

$$\mu_e = \tau_0 / \dot{\gamma} \quad (VI.3)$$

En contraste, modelos recientes asumen que la película es delgada y toda está contenida en los Bordes de Plateau. Este modelo, se cree que es mas real para el caso común de espumas estabilizadas por surfactantes, y emulsiones, y predice una contribución viscosa, que puede ser comparable con, ó aún sobrepasar el componente elástico a bajas velocidades de cizallamiento.

Con todas las reservas inherentes, a la extrapolación del sistema de 2 dimensiones a uno más real de tres dimensiones, en corte estacionario, se sugiere que, en el límite de bajas velocidades de cizallamiento ($\dot{\gamma}$), los terminos elástico y viscoso son simplemente aditivos y una propuesta razonable puede ser:

$$\mu_e = \tau_0 / \dot{\gamma} + C(\phi) \mu (\sigma / \mu R_{32} \dot{\gamma})^{1/3} \quad (VI.4)$$

o en terminos de la tensión de cizalla:

$$\tau = \mu_e \dot{\gamma} = \tau_0 + C(\phi) \mu \quad (VI.5) \quad = \tau_0 + C(\phi) \sigma / R_{32} (\mu R_{32} \dot{\gamma} / \sigma)^{2/3} \quad (VI.6)$$

donde μ es la viscosidad de la fase continua, y $C(\phi)$ es un factor numérico de orden de la unidad que depende de ϕ .

Desde un punto de vista reológico, las espumas y emulsiones pueden obedecer las mismas leyes, pero la emulsión es preferible en los trabajos experimentales.

VI.1 Consideraciones experimentales.

Princen y Kiss consideraron 3 los requerimientos que se deben cumplir para el trabajo experimental : (1) La emulsión; (2) El viscosímetro; (3) La interpretación y análisis de datos reológicos.

1.- La emulsión (o espuma).

Las espumas son susceptibles a un rápido engrosamiento de la lamela por la difusión de gas, el comportamiento del tamaño de burbuja y su distribución tiende a ocasionar cambios significativos durante el comportamiento. Además, en espumas la gravedad tiende a ocasionar un gradiente vertical de la fracción volumen, que hace difícil o imposible observar el comportamiento o la dependencia reológica de esta variable crucial, de manera que el radio medio de burbujas y la distribución de tamaños cambian significativamente antes o durante las mediciones.

Por esta y otras razones, utilizaron una emulsión altamente concentrada de aceite en agua para este estudio.

Idealmente, la emulsión debe tener las siguientes propiedades: (1) Debe ser perfectamente estable contra la coalescencia de las burbujas, no solamente en reposo sino también a las altas velocidades de cizalla encontradas en la experimentación.

(2) Debe ser estable contra la "maduración" de Ostwald. Esta forma de inestabilidad de la emulsión probablemente sea más común de lo que generalmente es reconocida. (3) Las burbujas no pueden tener una coagulación fuerte de contactos finitos en el perímetro de la película / Bordes de Plateau. (4) Las burbujas (o gotas) deben ser lo suficientemente pequeñas para evitar el desarrollo de una variación significativa de la fracción volumen con la altura de la muestra. (5) Por otro lado, las burbujas (o gotas) deben ser lo suficientemente grandes para asegurar que el espesor de la película entre las gotas es despreciable comparado con el tamaño de gota. (6) La fase aceite (o aire) no debe ser solubilizada lo más mínimo en el sistema de surfactantes acuoso.

2.- El viscosímetro.

El viscosímetro de cilindros concéntricos es el adecuado para este tipo de sistemas, teniendo ciertas precauciones. Se encontró que los cilindros de acero inoxidable no son adecuados debido a que son hidrofóbicos. Con una emulsión altamente concentrada, las gotas de aceite tienen una fuerte tendencia a la coalescencia con las paredes y a formar una pared delgada de aceite cuando el cizallamiento es aplicado (lo cual no debe suceder en espumas).

3.- Interpretación de datos reológicos.

Se atribuyen diferentes comportamientos en los reogramas obtenidos con emulsiones concentradas debido a los siguientes fenómenos.

a). Cuando se realiza un barrido ascendente-descendente de velocidad de predeformación se presenta histéresis, la cual atribuyen a un esfuerzo orientado verticalmente que es impuesto a la muestra cuando el cilindro interno se baja sobre ella.

Para corregir este efecto, proponen someter la muestra a una predeformación a un esfuerzo mayor que τ_0 .

b) La curva τ vs ω (velocidad angular) presenta la forma

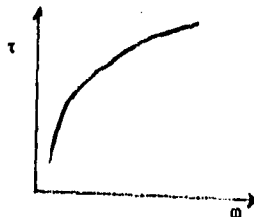


FIGURA 15

donde no es aparente la presencia de esfuerzo inicial, lo cual es evidente que existe en espumas y emulsiones concentradas. Esto lo atribuye al deslizamiento en las paredes del cilindro. En realidad, a velocidades bajas donde $\tau < \tau_0$, la emulsión se mueve alrededor del espacio entre los cilindros como un sólido y no está siendo deformada. Cuando $\tau > \tau_0$, se inicia el flujo en la emulsión. Obviamente, es difícil señalar el τ_0 y obtener datos de viscosidad para $\tau_1 > \tau_0$, de una curva τ_1 vs ω . Por lo tanto, primero es necesario hacer una corrección por el deslizamiento.

La velocidad angular del cilindro externo puede representarse como

$$\omega = (\omega_s)_1 + (\omega_s)_2 + \omega_2 - \omega_1 \quad (VI.7)$$

donde $(\omega_s)_1$ y $(\omega_s)_2$ son los saltos de la velocidad angular en las paredes del cilindro interno y externo y ω_1 y ω_2 son las velocidades angulares reales de la masa de la emulsión en R_1 y R_2 (el grosor de las capas de deslizamiento es despreciable en relación a R_1 y R_2).

Mientras $\tau_1 < \tau_0$ no hay flujo

$$\omega_2 = \omega_1, \text{ entonces } \omega = (\omega_s)_1 + (\omega_s)_2 = \omega_s \quad (VI.8)$$

Cuando $\tau_1 > \tau_0$, ya no sucede esto puesto que ocurre flujo, por lo menos en parte de la masa de la emulsión, de manera que $\omega_2 \neq \omega_1$. La diferencia $\omega_0 = \omega_2 - \omega_1$ representa la velocidad angular corregida a través de la capa de la emulsión, que necesita ser evaluada en función de τ_1 .

Una forma de hacerlo es por medio de una gráfica de τ_1 vs ω/τ_1 la cual es como se muestra en la figura 16.

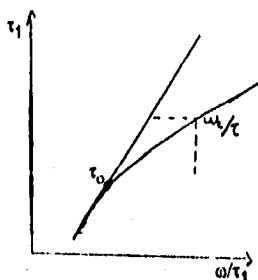


FIGURA 16

después de una pequeña curvatura, a valores bajos de τ_1 , hay una región lineal que representa es deslizamiento, al alcanzarse el τ_0 , la curvatura se dobla. El comportamiento lineal observado por debajo del τ_0 es puramente empírico, pero es poco probable que cambia mientras se pasa a través del τ_0 a la masa de la emulsión, de aquí que se justifique a suponer que el comportamiento lineal del deslizamiento continúa más allá del τ_0 , como se indica en la línea punteada. Por simple substracción se puede pasar a una gráfica de τ_1 vs ω_0/τ_1 , y subsecuentemente a τ vs ω_0 , la cual tiene la apariencia que se muestra en la figura 17

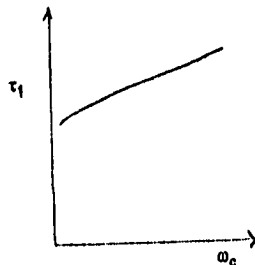


FIGURA 17

Este es el tipo de reograma que se espera obtener en ausencia de deslizamiento. La única tarea que resta es convertir esto a τ ($\dot{\gamma}$) ó μ ($\dot{\gamma}$), lo cual se vuelve muy sencillo para un sistema con esfuerzo inicial significativo. Cuando es esfuerzo inicial es excedido en la pared del cilindro interno, pero no el externo $\tau_1 > \tau_0 > \tau_2$, el flujo de la emulsión ocurre solamente a una distancia radial $R_0 = R_1(\tau_1/\tau_0)^{1/2}$. La capa externa entre R_1 y R_2 es estacionaria y se mueve junto con el cilindro externo a una velocidad w .

Puesto que $\tau_2 = \tau_1(R_1/R_2)^2$ esta situación prevalece mientras $\tau_0 < \tau_1 < (R_2/R_1)^2 \tau_0$.

Bajo estas condiciones, la dependencia de τ_1 con ω_c es independiente de R_2 , el cual puede ser considerado como infinito, para el cual ha sido demostrado que:

$\mu = 1/2 d\tau_1/d\omega_c$, para mantener la validez de está ecuación sobre un amplio rango de τ , resulta conveniente trabajar con una relación de radios R_2/R_1 amplio.

$$\tau_0 < \tau_1 (R_2/R_1)^2 \tau_0.$$

Bajo estas condiciones, la dependencia de τ_1 en ω_c es independiente de R_2 , debido a que el sistema se comporta como de cilindros en medio infinito, para el cual

$$\mu = 1/2 d\tau_1/d\omega_c \quad (VI.9)$$

Si R_2/R_1 es pequeño (muy cercano a 1), no habra desarrollo de flujo en toda la muestra. Finalmente, la velocidad de cizallamiento real se obtiene de la definición de viscosidad

$$\dot{\gamma} = \tau_1/\mu. \quad (VI.10)$$

VI.2 VALIDEZ DE LA CORRECCION POR EL DESLIZAMIENTO.

Para comprobar la validéz de la corrección por el deslizamiento, Princen y Kiss realizaron experimentaciones con emulsiones concentradas de aceite en agua. Se realizaron corridas con 2 diferentes cilindros interiores, pero con el mismo cilindro exterior, obteniéndose las gráficas correspondientes y posteriormente se llegó a las curvas correctas de τ contra ω_c y las gráficas de τ contra γ , de lo cual concluyeron:

1.- El procedimiento propuesto para la corrección del deslizamiento en la pared fué justificado.

2.- La naturaleza del comportamiento reológico en este sistema, hace difícil la predicción del esfuerzo inicial experimentalmente.

3.- Los resultados de esta emulsión en particular y otras emulsiones indican lo inadecuado de la siguiente ecuación

$$\mu_w = \tau_o / \gamma \quad (VI.11)$$

la cual predice que la tensión de corte no excede significativamente τ_o hasta altas velocidades de cizallamiento, demostraron que para esa emulsión en particular, la contribución viscosa proporciona el doble del esfuerzo, ya que $a \gamma = 25 \text{ s}^{-1}$.

4.- De acuerdo (al menos cualitativamente) a la siguiente ecuación

$$\tau = \tau_o + C(\phi) \sigma / R_{32} (\mu R_{32} \gamma / \sigma)^{2/3} \quad (VI.12)$$

y contrario a lo que se había predicho, el sistema no se comporta como un fluido simple de Bingham caracterizado por $\tau = \tau_o + b\gamma$ (VI.13)

El esfuerzo inicial, que puede ser estimado de las gráficas de τ vs ω/τ , $Y(\phi)$ puede ser calculado de la ecuación:

$$\tau_o = \sigma / R_{32} \phi^{1/3} Y(\phi) \quad (VI.14)$$

EFECTO DE LA FRACCION VOLUMEN Y EL TAMAÑO DE PARTICULA.

El esfuerzo inicial, a través de las gráficas, o más convenientemente de las gráficas precursoras de τ contra ω/τ_1 , está relacionado como se esperaba de la ecuación 36. donde $Y(\phi)$ es conocida por experimentación.

COMPORTAMIENTO DE $\tau(\gamma)$

Se encontró que todas las curvas pueden ser representadas por la ecuación

$$\tau = \tau_0 + C(\phi)\mu\gamma (\sigma/\mu R_{32}\gamma)^{1/2} \quad (VI.15)$$

$$= \tau_0 + C(\phi)\gamma/R_{32}Ca^{1/2} \quad \text{y después} \quad (VI.16)$$

$$\mu\theta = \tau/\gamma = \tau_0/\gamma + C(\phi)\mu Ca^{1/2} \quad (VI.17)$$

donde Ca es el número capilar

$$Ca = \mu R_{32} \gamma / \sigma \quad (VI.18)$$

donde el máximo valor de Ca en los experimentos es de 10^{-4}

El resultado más intrigante de este trabajo es el valor empírico del exponente de Ca y su desviación de las predicciones teóricas, ya que se encontró un valor para los sistemas trabajados de $1/2$.

Finalmente Princen y Kiss concluyeron que:

1.- Los instrumentos y procedimientos son posibles de utilizar y encontrar el comportamiento adecuado de esfuerzo inicial y la viscosidad bien caracterizada. Estas incluyen el uso de cilindros de vidrio pulido en el viscosímetro de cilindros concéntricos, eliminando los efectos finales, la predeformación y un método simple para la corrección por deslizamiento.

VII. OBJETIVO GENERAL:

Evaluar la aplicación de un método para la caracterización de emulsiones en viscosímetro de cilindros concéntricos en espumas concentradas de proteínas.

VIII.- OBJETIVO SOCIAL Y ACADEMICO:

Aportar información práctica sobre una técnica para la evaluación de propiedades reológicas y de consistencia de espumas de proteínas empleadas en alimentos . Esta técnica puede ser utilizada con fines de desarrollo de productos, control de calidad, selección de equipos, etcetera.

IX.- OBJETIVOS ESPECIFICOS:

1.- Probar metodología propuesta por Princen y Kiss (4), para la caracterización reológica de emulsiones altamente concentradas en viscosímetro de cilindros concéntricos, tomando como modelo una emulsión alimenticia (mayonesa).

2.- Aplicar la metodología a espumas estables (merengue) elaboradas con tres proteínas diferentes, y determinar la repetibilidad dentro de cada tipo de espuma y si el método permite detectar diferencias en comportamiento reológico.

3.- Seleccionar la formulación más estable y determinar si el método permite detectar diferencias en el comportamiento reológico de espumas de una misma proteína, ocasionadas por la disminución de la concentración de azúcar contenida en el merengue.

4.- Probar si la ecuación propuesta por Princen y Kiss(11) para determinar la viscosidad de las espumas en función de propiedades fisicoquímicas de la espuma y la fase continua es aplicable a las espumas en estudio.

X.- CUADRO METODOLOGICO

A continuación se describe el cuadro metodológico seguido para la experimentación

**EVALUAR LA APLICACION DE UN METODO PARA LA CARACTERIZACION
REOLOGICA DE EMULSIONES EN VISCOSIMETRO DE CILINDROS
CONCENTRICOS EN ESPUMAS DE PROTEINAS.**

I

**PROBAR LA METODOLOGIA PROPUESTA POR PRINCEN Y KISS
EN UNA EMULSION ACEITE EN AGUA CONCENTRADA (MAYONESA)**

II

**APLICAR LA METODOLOGIA A ESPUMAS DE PROTEINAS
EN UN SISTEMA MODELO TIPO MERENGUE**

II-1

**DETERMINAR REPETIBILIDAD Y SI EL METODO PERMITE
DETERMINAR DIFERENCIAS SENSIBLES AL TIPO DE
PROTEINA OCASIONADAS POR EFECTO DEL TIPO DE PROTEINA**

II-2

**DETERMINAR PARA UN TIPO DE PROTEINA,
SI AL VARIAR LA VISCOSIDAD DE LA FASE CONTINUA
(VARIANDO LA CONCENTRACION DE AZUCAR)
EXISTE REPETIBILIDAD Y SE DETECTAN DIFERENCIAS
EN EL COMPORTAMIENTO REOLOGICO.**

III

**DETERMINAR SI LA ECUACION PROPUESTA POR PRINCEN
Y KISS PARA DETERMINAR LA VISCOSIDAD DE LAS
ESPUMAS EN FUNCION DE PROPIEDADES FISICOQUIMICAS
DE LA ESPUMA Y DE LA FASE CONTINUA ES APLICABLE
A LAS ESPUMAS EN ESTUDIO.**

I. PROBAR METODOLOGIA PROPUESTA POR PRINCEN Y KISS

1.- Determinar condiciones de predeformación de la muestra

-velocidad de cizallamiento

tiempo de cizallamiento

Variabes; R_2/R_1 en dos niveles

Replicas: 4 a cada R_2/R_1

2.- Someter muestra nueva a las condiciones de velocidad y tiempo de predeformación adecuados

-Obtener curva ascendente-descendente

-Calcular τ y graficar τ vs $\dot{\gamma}$

3.- Obtener $\dot{\gamma}$ corr, τ_0

Graficar τ vs $\dot{\gamma}$ corr

4.- Calcular regresión para los modelos

Casson: $\tau^{1/2}$ vs $\dot{\gamma}^{1/2}$ corr

Herschel-Bukley: $\log(\tau - \tau_0)$ vs $\log \dot{\gamma}$ corr.

5.- Determinar modelo a que corresponde y calcular parámetros reológicos

6.- Determinar:

-Repetibilidad a cada R_2/R_1

Análisis de covarianza entre replicas para el modelo seleccionado

-Efecto de R_2/R_1

Análisis de varianza para los parámetros reológicos a cada R_2/R_1

II. APLICAR METODOLOGIA A ESPUMAS DE PROTEINAS

II-1

1.1 Repetir procedimiento empleado en I (1 a 5) para espumas de modelo tipo merengue utilizando tres tipos de proteínas y estabilizantes que producen espumas con diferentes consistencias.

VARIABLES: -Tipo de proteína en 3 niveles

Prolac H-Genuvisco J

Hyfoama 88-Genuvisco C

Albúmina alta espuma-Genuvisco J

-Relación de radio R_2/R_1 : 2 niveles

$R_2/R_1=1.08$

$R_2/R_1=1.92$

1.2 Determinar repetibilidad para cada tipo de proteína a cada relación de radios

Análisis de covarianza entre réplicas

a cada relación de radios con cada prot.

1.3 Determinar efecto del tipo de proteína en el comportamiento reológico de las espumas.

-Análisis de varianza para cada parámetro

(τ_0 , n, k)

II-2

2.1 Repetir procedimiento empleado en I (1 a 5) para las espumas de la proteína seleccionada, variando la concentración de azúcar y detectar diferencias en el comportamiento reológico

2.2 Determinar si existe la repetibilidad entre las muestras para cada concentración de azúcar

-Análisis de covarianza entre réplicas para cada concentración de azúcar.

2.3 Determinar efecto de la concentración de azúcar en la fase continua de la espuma, en el comportamiento reológico de la espuma.

-Análisis de varianza para los parámetros (τ_0 , n , k) para las diferentes concentraciones de azúcar.

III. DETERMINAR SI LA ECUACION PROPUESTA POR PRINCEN Y KISS PARA DETERMINAR LA VISCOSIDAD DE LAS ESPUMAS EN FUNCION DE LAS PROPIEDADES FISICOQUIMICAS DE LA ESPUMA Y DE LA FASE CONTINUA ES APLICABLE A ESPUMAS EN ESTUDIO

3.1 -Determinar tensión superficial de la fase continua a partir de la cual se formó cada espuma.

3.2- Determinar comportamiento reológico de la fase continua.

3.3-Determinar ϕ para cada espuma.

3.4- Determinar el radio de burbuja de cada espuma.

3.5- Calcular μ_e para cada espuma a diferentes valores de γ y n

$$\mu_e = \tau_0 / \dot{\gamma} + C(\phi) \mu Ca^n$$
$$Ca = \mu R_{32} \dot{\gamma} / \sigma$$

3.6- Determinar los intervalos de $\dot{\gamma}$ y los valores de n para los cuales la ecuación se cumple, comparando μ_e calculada con la μ obtenida en el viscosímetro de cilindros concéntricos.

XI.- EQUIPO, MATERIAL Y REACTIVOS.

XI.1.EQUIPO:

- Balanza analítica Mettler H 80 con capacidad para 160 g.
- Balanza granataria con capacidad para 610 g.

XI.1.1- Viscosímetro Rheomat 115 de cilindros concéntricos, que es un viscosímetro rotacional.

El viscosímetro consta de las siguientes partes.

- Soporte.
- Cabeza de medición.
- Panel de control manual.
- Unidad de control de Temperatura marca Mettler RT 51.
- Sistema de medición : Recipientes
 - Cilindro interior rotatorio (Din), cuyo diámetro interior es de 2.5 cm, y tiene una altura total de 13.5 cm. la altura del cilindro es de 4.5 cm.
 - Dos cilindros exteriores: El primero con un diámetro interior de 2.6 cm. y una altura de 5.5 cm, para dar una relación de radios de 1.08; y el segundo con un diámetro interior de 4.8 cm. y una altura de 14 cm. para obtener una relación de radios de 1.92.

PRINCIPIO DE MEDICION:

El viscosímetro RHEOMAT 115, es un viscosímetro rotacional, la medición de este sistema, que rota en la sustancia medida, es manejado por un electromotor. El torque en la superficie del Din es medido en la cabeza de medición del RHEOMAT 115 y es indicado en el instrumento de control.

La velocidad de cizallamiento prevalece en la sustancia como función de la velocidad rotacional, y al esfuerzo de cizallamiento es una función del torque. La viscosidad de la sustancia, o el comportamiento de flujo respectivamente, pueden ser deducidos por estos valores.

PRINCIPIO DE OPERACION:

La velocidad de rotación del motor es monitoreada por un sistema electro óptico, por un disco que se oprime y es mantenido en el valor nominal por medio de una comparación de frecuencia.

La velocidad rotacional del cilindro interno puede variar en quince pasos, arreglados progresivamente, con intervalos de 5 a 780 RPM, convirtiendo estos valores a velocidad angular, obtenemos valores de 0.52 a 81.68 s⁻¹

La velocidad rotacional es determinada por el modulo y la selección de velocidades. Los pasos ocupan un lugar en el sistema automático, los pasos son indicados digitalmente. Para encenderlo, existe una opción que permite reducir la velocidad rotacional normal por un factor de 10, o 100 respectivamente.

El motor está adherido a la cabeza de medición . El comportamiento del torque ocupa un lugar en el manejo rotatorio y es inducido por la torsión.

La cabeza de medición está diseñada para un rango de velocidad rotacional de 5 - 780 min⁻¹ y un rango de torque de 0 - 50 x10⁻³ (aproximadamente 0 - 500 cm g).

XI.2.MATERIAL

.Espatulas.

Vasos de precipitado graduados de 600 ml.

Probetas graduadas de 100 ml.

Batidora de marca Kitchen Aid modelo K5ss con recipiente de metal y 10 velocidades.

Vidrios de reloj.

Parrillas magnéticas, con calentador de marca Coming.

XI.3.MATERIAS PRIMAS:

-Proteína de gluten de trigo (Hyfoama 88)
(Quest International Mexicana.)

-Proteína de albúmina de alta espuma
(Alimentos deshidratados).

-Proteína de caseína hidrolizada (Prolac H) (Arancia)

-Estabilizante (Carragenina kappa) Genuvisco J
(Química Hércules).

-Estabilizante (Carragenina kappa) Genuvisco C
(Química Hércules).

-Azúcar refinada

-Agua destilada

XII.-DESCRIPCION DE ACTIVIDADES

XII.1.- Caracterización reológica de la emulsión (mayonesa) con el viscosímetro de cilindros concéntricos.

Se probó el método propuesto por Princen y Kiss (4), utilizando una emulsión ya preparada, (mayonesa McCormick), para detectar los problemas del mismo, familiarizándose con el procedimiento y los cálculos.

1.- Colocación de la muestra.

Se pesó el recipiente a utilizar para cada relación de radios. Con la ayuda de una espátula se colocó la muestra en el cilindro externo tratando de no dejar huecos de aire, hasta obtener 25 gramos de muestra para la relación de radios de $R_2/R_1=1.08$; y 95 gramos para la relación de radios de $R_2/R_1=1.92$.

Esta cantidad se determinó previamente asegurándose que ya introducido el cilindro interno, la muestra alcance el nivel recomendado en el manual del viscosímetro (cubrir totalmente el Din).

2.- Se colocó el cilindro interno y el recipiente con la muestra en el viscosímetro y la muestra se sometió a un barrido ascendente-descendente de velocidad angular en el intervalo de 0.523-81.64 s⁻¹ y se tomaron las lecturas de torque, que por medio del factor adecuado se convirtió en el esfuerzo cortante τ . El intervalo de tiempo para el cambio de velocidad fué de 15 s.

3.- Se obtuvo el gráfico τ ascendente-descendente, vs ω observándose un bucle de histéresis (no coinciden las curvas ascendente-descendente, estando ésta última por debajo de la ascendente). Así mismo se encontró la velocidad de cizallamiento aquella para la cual la gráfica deja de ser recta, de acuerdo al procedimiento empleado por Princen y Kiss.

4.- Se procedió a someter una muestra nueva a la velocidad de cizallamiento de 9.49 s^{-1} durante un periodo de tiempo de 10 minutos (empleado por Princen y Kiss (4)) y después obtener la curva descendente y construir la curva de τ vs velocidad de cizalla para poder observar si ya no hay histéresis, cosa que no sucedió por lo cual se determinó someter la muestra a predeformación durante 5 minutos más y construir nuevamente las curvas de τ vs velocidad para observar su comportamiento. Como se presentó nuevamente la histéresis, se decidió aumentar el tiempo de cizallamiento hasta que las lecturas registradas fueran aún más estables, es decir, que ya no hubiera una variación muy grande entre las lecturas a la misma velocidad, lo que se consiguió después de 2 horas de cizallamiento. Las lecturas fueron registradas durante lapsos de 10 minutos. Al término de las 2 horas se obtuvieron las curvas ascendente-descendente, observándose que coincidían en la mayoría de los puntos por lo que se determinó 2 horas como el tiempo de cizallamiento adecuado.

5.- Después de determinar el tiempo (2 h) y la velocidad de cizallamiento adecuados para las muestras, se realizaron 4 réplicas bajo las mismas condiciones.

Para cada réplica se obtuvo el gráfico τ vs ω/τ del cual se obtuvo el valor aproximado de τ_0 (cuando deja de ser recta). Se calculó ω_c y γ_c y se obtuvo el gráfico τ vs γ_c para realizar la corrección por deslizamiento.

6.- Se hicieron regresiones de $\log(\tau - \tau_0)$ vs $\log \gamma$, y de τ vs γ para probar la correlación con los modelos de Casson y Herschel-Bukley.

7.- Como siguiente punto se procedió a encontrar el modelo reológico más adecuado al comportamiento de la emulsión y los parámetros correspondientes.

8.- Se hizo un análisis de covarianza para los datos τ vs γ_c ; y $\log \tau - \tau_0$ vs $\log \gamma_c$ para determinar si existía repetibilidad entre las réplicas aplicando estos modelos.

9.- Una vez hecho esto, se realizó el cambio de cilindro exterior por uno de mayor diámetro, para poder trabajar con una relación de radios igual a 1.92 y se realizó el mismo procedimiento descrito anteriormente. (peso de la muestra = 95 g).

10.- En base a los resultados estadísticos de repetibilidad, y a que durante la experimentación se pudo seguir cada paso del método propuesto por Prinsen y Kiss, y se obtuvo un comportamiento similar al reportado por ellos en emulsiones altamente concentradas de aceite en agua para una relación de radios (R_2/R_1) igual a 1.92, se concluyó que el método era aplicable a mayonesa.

XII.2.- Caracterización reológica de merengues de espumas elaborados con tres proteínas diferentes.

1.- Una vez analizados los resultados que se obtuvieron con la emulsión trabajada, se procedió a realizar las espumas con cada una de las proteínas seleccionadas (Albúmina de alta espuma, Hyfoama 88 y Proiac H) junto con sus respectivos estabilizantes (Genuvisco J, Genuvisco C y Genuvisco J respectivamente) (12), y se realizaron los merengues de acuerdo a formulaciones desarrolladas en el Laboratorio de Propiedades Reológicas y Funcionales en Alimentos de la F.E.S.C., en base a una formulación proporcionada por la Cámara Nacional de la Industria de la Panificación.

Merengue de Albúmina y Proiac.

- 8.33 % de proteína.
- 1.19 % de estabilizante. (Genuvisco J)
- 1.19 % de cremór tartárico
- 1.19 % de ácido tartárico
- 59.52 % de agua
- 29.76 % de azúcar.
- 80 ml de jarabe de azúcar al 60.7 %

Merengue de Hyfoama

- 0.86 % de proteína
- 0.26 % de estabilizante. (Genuvisco C)
- 0.23 % de ácido tartárico.
- 1.19 % de cremor tartárico.
- 40.49 % de agua
- 57.85 % de azúcar.
- 80 ml de jarabe de azúcar al 60.7 %

Ambas formulaciones se complementaron con un jarabe preparado con agua (39.02 %) y azúcar (60.7%), este jarabe se puso a hervir en un recipiente, hasta que las burbujas de aire fueron todas de igual tamaño, (visualmente) y se agregaron a los ingredientes que fueron batidos previamente (excepto el azúcar), en una batidora a la máxima velocidad (10) durante 3 minutos y al finalizar este tiempo se adicionaron la cantidad de azúcar que se colocó aparte del jarabe, y se disminuyó la velocidad de la batidora a velocidad 8, se le adicionó el jarabe hervido, manteniendo la misma velocidad de batido, hasta que el recipiente se enfrió (aproximadamente 5 minutos).

2.- Una vez realizados los merengues (espumas) estos se dejaron reposar un tiempo aproximado de 15 minutos antes de realizar la experimentación en el viscosímetro.

3.- El procedimiento para la experimentación de las espumas fue igual al descrito por el diagrama de bloques de la página 51. Cabe mencionar que la única diferencia entre la emulsión y la espuma fue la cantidad de muestra en el cilindro (para las espumas fue de 20 gr en $R_2/R_1=1.08$ cm.)

4.- Después de haber realizado todo el análisis de resultados (incluyendo el análisis estadístico) se realizó el cambio de cilindro exterior para tener la relación de radios de $R_2/R_1=1.92$ cm y se realizó nuevamente toda la experimentación planteada y el análisis de resultados. (peso de la muestra = 100 g)

XIII.3.- Caracterización reológica de merengues de albúmina elaboradas con diferentes concentraciones de azúcar

1.- Una vez realizada la experimentación con las tres proteínas y las dos relaciones de radios, se seleccionó la proteína de albúmina de alta espuma debido a que se observó que era la más estable de las tres y la relación de radios de 1.92 cm para trabajar con ellas. Se procedió a determinar si el método permite detectar diferencias en el comportamiento reológico al introducir una variable en la concentración de azúcar contenida en el jarabe para preparar la espuma, partiendo del hecho de que el comportamiento reológico de una espuma es afectado por la viscosidad de la fase continua y una forma de variar esta para una misma concentración de proteína y estabilizante, es variando la concentración de azúcar. Se utilizaron 4 niveles de concentración de azúcar en el jarabe: 60.7%, 51.5%, 42.93%, y 34.35%.

La experimentación con cada espuma a la concentración de azúcar siguió el mismo procedimiento que el descrito para la emulsión y las espumas.

Cabe mencionar que las espumas fueron realizadas el mismo día de la experimentación y se preparaban las muestras minutos antes de cada experimentación, por lo que para cada espuma a distinta concentración de azúcar y cada réplica son de espuma recién elaborada

XII.4.- Caracterización de las propiedades físicas de las espumas y de la fase continua.

Para aplicar la ecuación propuesta por Princen y Kiss para calcular la viscosidad de una espuma a una velocidad de deformación dada, se requieren de ciertas propiedades físicas de las espumas y de la fase continua.

$$\mu_e = \tau_0 / \dot{\gamma} + C(\phi) \mu_{fc} (R_{32} \dot{\gamma} \mu_{fc} / \sigma) \quad (\text{XII.1})$$

donde: μ_e = Viscosidad obtenida experimentalmente.

τ_0 = Esfuerzo inicial.

$\dot{\gamma}$ = Velocidad de cizallamiento.

(ϕ) = Fracción volumen de aire

μ_{fc} = Viscosidad de la fase continua.

R_{32} = Diámetro de la burbuja de aire en la espuma.

σ = Tensión superficial.

Por lo que fué necesario evaluar cada uno de estos parámetros.

$C(\phi)$. Es una función de la fracción volumen definida por Princen y Kiss como

$$c(\phi) = 32(\phi - 0.73) \quad (\text{XII.2})$$

ϕ se obtuvo experimentalmente, determinando el aumento del volumen durante el batido.

$$\phi = (\text{Volumen de la espuma} - \text{Volumen inicial}) / \text{Volumen inicial}$$

Volumen inicial = Volumen de dispersión proteína + Volumen de jarabe.

Volumen espuma = Volumen total de la espuma al terminar el batido.

R₃₂. Este factor se obtiene en el microscopio al medir el tamaño de la burbuja contenida en la espuma, se realizan varias mediciones de una misma muestra para determinar, mediante el método del Sauter medio, el diámetro de la burbuja. Se utilizó un microscopio óptico con ocular graduado. Se colocó con espátula una muestra de espuma sobre el portaobjetos. Se midieron 10 burbujas y con el factor correspondiente al ocular utilizado se calculó su diámetro. Se reportó y usó el valor promedio.

σ . La tensión superficial se debe al desbalance de las fuerzas de atracción entre las moléculas, con las moléculas de la superficie que no tienen moléculas que las jalen hacia afuera. Se utilizó el método capilar cuyo fundamento es el siguiente:

Al mojarse un tubo capilar con un líquido, ésta sube por el capilar debido al cambio existente en la dirección del decremento del área superficial. Cuando el líquido alcanza el equilibrio, la fuerza de gravedad que jala hacia abajo debe ser igual y opuesta a la fuerza de capilaridad que jala hacia arriba.

Para obtener la tensión superficial, la muestra se colocó en un tubo exterior, al cual se le coloca el capilar (con un tapón) de tal manera que, el extremo inferior del capilar (que contiene una escala) quede sumergido. Posteriormente se inyecta aire al interior del tubo hasta que la muestra se mueva completamente hacia arriba y hacia abajo de toda la longitud del capilar, para que sus paredes queden bien humedecidas.

En seguida se vuelve a inyectar aire y se deja que el menisco del capilar se equilibre; entonces con la escala del capilar se mide la distancia entre el menisco inferior y el menisco superior del capilar. Con la ecuación se obtiene la tensión superficial.

$$\sigma = h r d g / 2 \quad (\text{XII.3}) \quad \text{donde:}$$

σ = Tensión superficial (dina / cm)

h = diferencia de alturas de los meniscos (cm)

r = radio del capilar (cm)

d = densidad de la muestra (g/cm³) a temperatura de la medición

g = aceleración de la gravedad (cm/seg²)

μ fc. La viscosidad de la fase continua se obtuvo al realizar la medición de viscosidad en el Viscosímetro Rheomat 115 al jarabe de azúcar que se preparó para adicionar al batido de proteínas con estabilizante, se construyó la curva de τ contra velocidad ascendente-descendente y mediante una regresión de tipo lineal, al utilizar todos los puntos obtenidos, se obtuvo el promedio de la viscosidad, (pendiente de la recta) que es la que se empleó.

XIII.- ANALISIS DE RESULTADOS

XIII.1.- Caracterización reológica de la emulsión (mayonesa) en el viscosímetro de cilindros concéntricos.

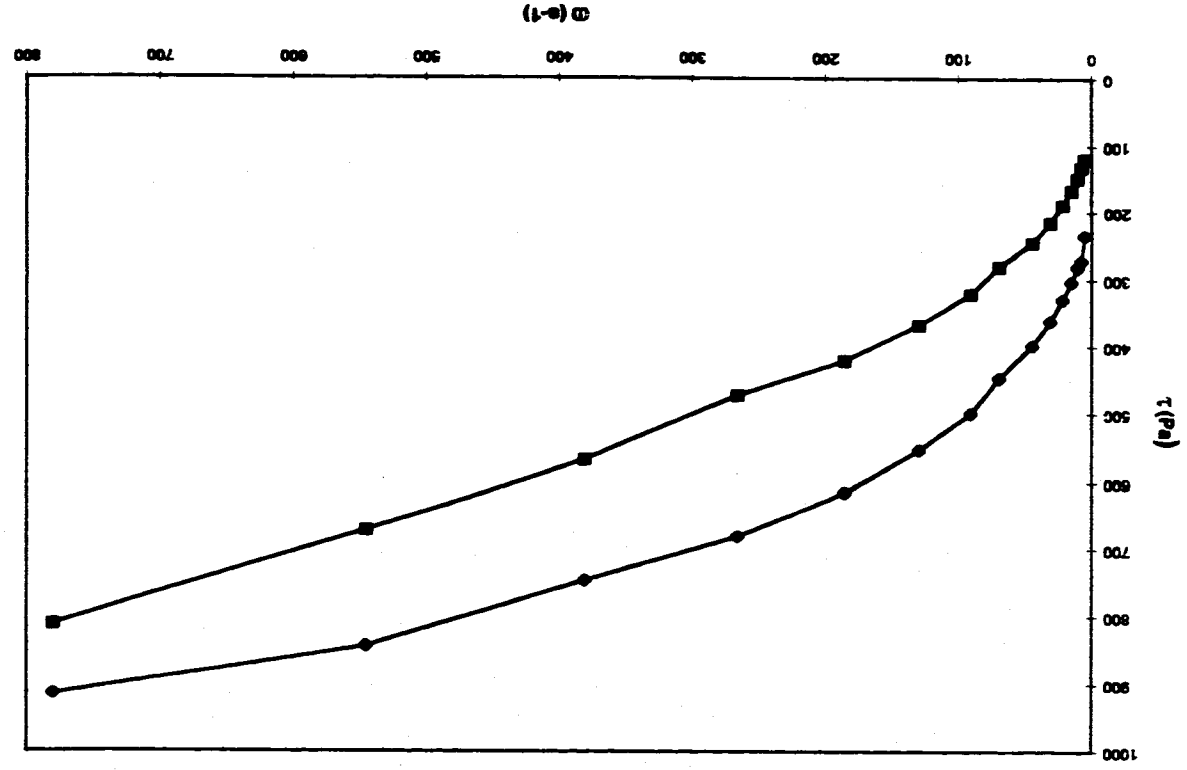
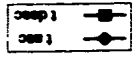
Debido a que se inició el trabajo con una emulsión ya preparada (mayonesa), lo primero que se hizo fué obtener la velocidad de predeformación adecuada para la muestra. Se utilizó el Din 125, con una relación de radios entre el exterior e interior de 1.08.

Como se puede observar en la gráfica 1, las curvas ascendente-descendente no coinciden (existe dependencia del tiempo) por lo que se procedió a determinar la velocidad de cizallamiento adecuada para la muestra, tomándola de la gráfica, donde deja de ser una línea recta para convertirse en un segmento curvo, considerando una velocidad que ocasione un τ mayor que τ_0 para asegurarse que exista flujo, pero no tan grande que destruya la muestra. Para la mayonesa se seleccionó como velocidad de cizallamiento de 69.8 seg^{-1} .

Posteriormente, se procedió a obtener el tiempo de cizallamiento más adecuado para la muestra, esto se hizo sometiéndola a la velocidad determinada, durante un tiempo de 10 minutos (que es el propuesto por Princen y Kiss), y después se obtuvo la curva de τ vs velocidad angular y se observó histéresis.

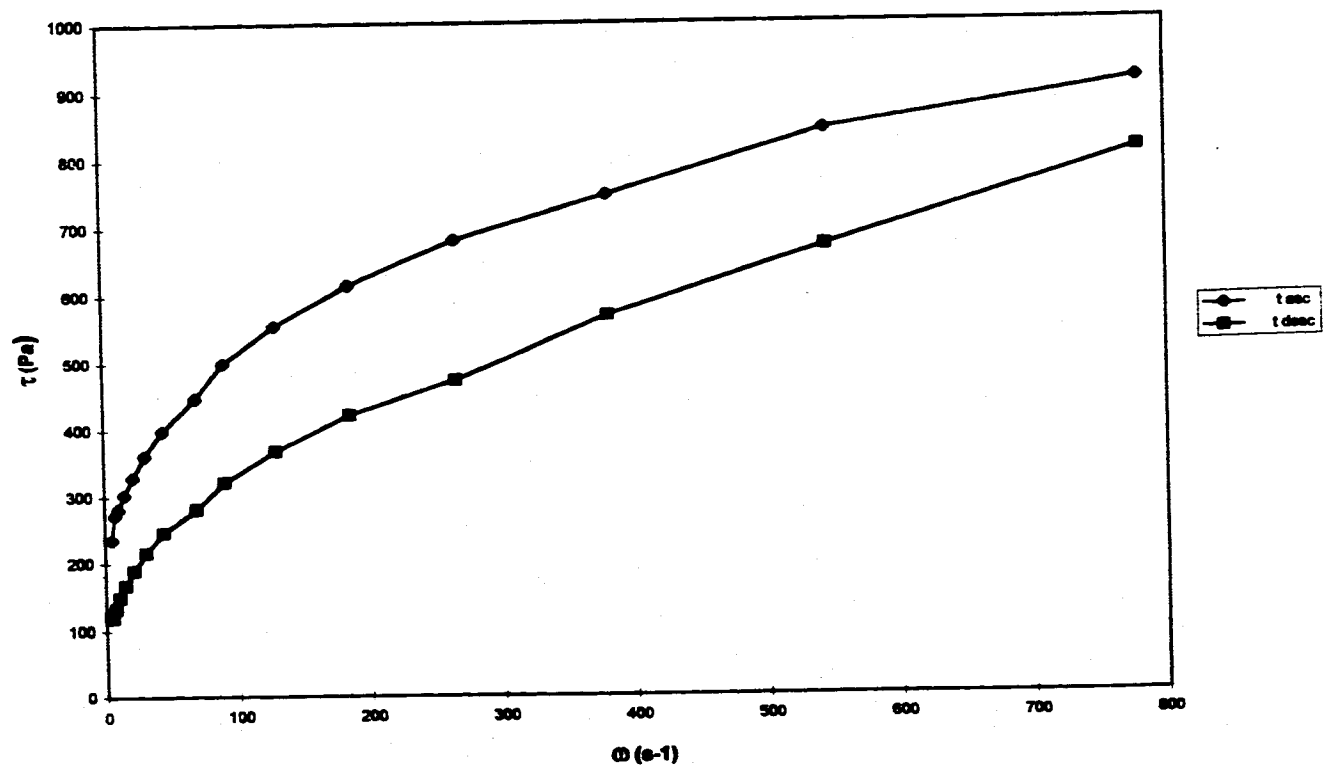
Se decidió someter la muestra a una velocidad de cizalla durante un tiempo mayor, que fué de 5 minutos más, y al obtener las curvas de τ vs velocidad angular ascendente-descendente se pudo observar nuevamente la histéresis, por lo que se optó por someter una nueva muestra a la velocidad adecuada de cizallamiento, durante el tiempo que fuera necesario hasta que las curvas ascendente-descendente coincidieran (que ya no exista dependencia con el tiempo), esto se consiguió tomando durante periodos de tiempo de 10 minutos las lecturas registradas en el equipo, las cuales se estabilizaron en 2 horas. En el cuadro 1 y gráfica 2 se muestran los datos obtenidos al efectuar un barrido ascendente-descendente de velocidad angular. En estos puede notarse que ya no se presenta la histéresis.

-64-A-



GRAFICA 1 : CARACTERIZACION REOLOGICA DE MAYONESA R2/R1=1.08

GRAFICA 1 : CARACTERIZACION REOLOGICA DE MAYONESA R2/R1=1.08



CUADRO 1: CURVA ASCENDENTE-DESCENDENTE
PARA LA EMULSION

$R2/R1=1.08$

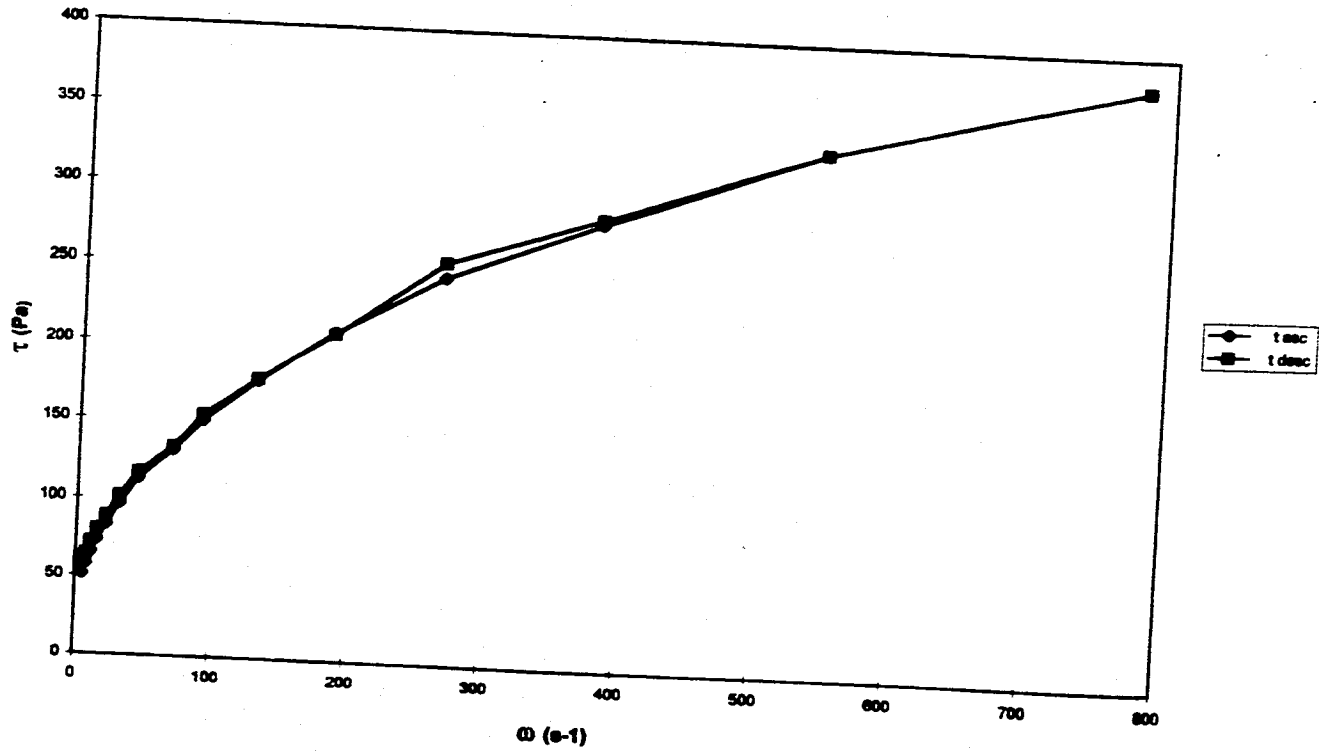
$\omega = 90.7 \text{ s}^{-1}$

TIEMPO DE PREDEFORM 2 HRS.

ω	τ_{asc}	τ_{desc}
5.15	51.3	58.1
7.37	58.1	63.8
10.54	65.1	71.8
15.09	73.1	79.8
21.6	83.3	88.9
30.9	96.9	101.5
44.3	112.9	116.3
63.4	131.2	133.4
90.7	150.6	154.1
129.8	176.8	177.9
185.8	208.8	207.6
266	245.3	254.4
381	282.9	285.2
545	332	332
780	379.9	379.9

$\omega = (\text{s}^{-1})$
 $\tau_0 = (\text{Pa})$

GRAFICA 2: CARACTERIZACION REOLOGICA MAYONESA, DESPUES DE 2 HORAS DE PREDEFORMACION. R2/R1=1.08



Con los datos de la curva ascendente-descendente de velocidad angular y esfuerzo de corte, se efectuaron los siguientes cálculos con el programa Excel:

- ω/τ

- Se construyó la gráfica (3) τ vs $\omega c/\tau$ de la cual se linealizó la parte recta. Se obtuvieron regresiones lineales de los datos de la parte recta tomando diferente número de puntos y se seleccionó como la mejor, aquella regresión con el mayor coeficiente de correlación. Con esto se definió el valor del τ_0 , (el valor más alto de τ_0 para la mejor regresión). Lo que sucede a velocidades angulares menores a la correspondiente al τ_0 , representa el deslizamiento. Una vez que el flujo se inicia, el deslizamiento continúa ocurriendo.

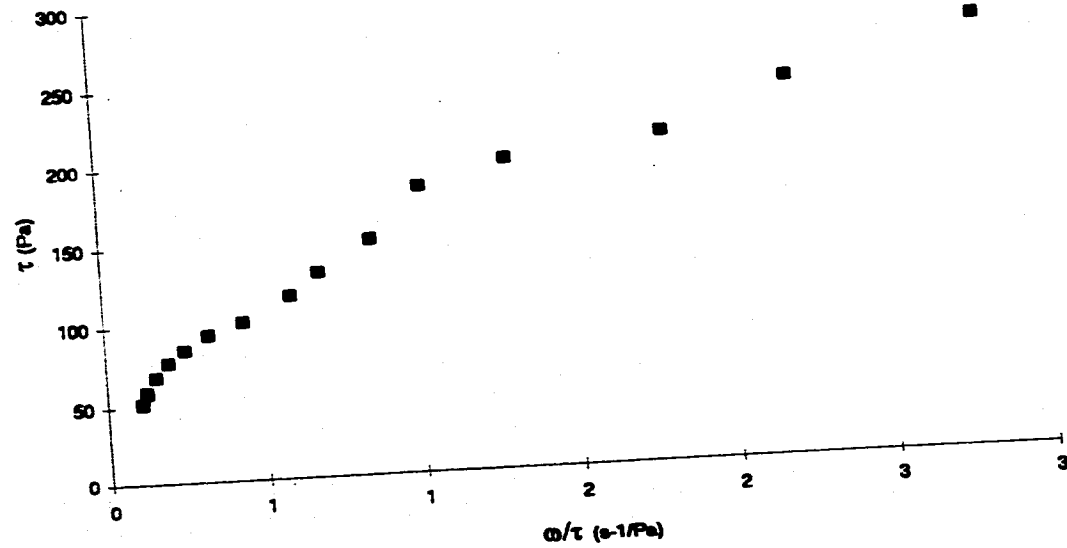
Con estos valores se construyó la curva de τ vs $\dot{\gamma}$ corr (Gráfica 4), se estimó de la gráfica el τ_0 aproximado y para estos datos se obtuvieron regresiones con los modelos de Casson y Hershel-Buckley y se calcularon los parámetros reológicos con ambos. Se realizaron 4 réplicas sometidas a la velocidad y tiempo de cizalla adecuados y con el mismo procedimiento se calcularon los parámetros reológicos; todo lo anterior se repitió con la relación de radios de 1.92.(Gráfica 5). Los resultados se observan en el cuadro 4.

El análisis de covarianza para la repetibilidad entre réplicas para $R_2/R_1=1.06$ muestra que a esta relación de radios no hay repetibilidad, mientras que para la relación de 1.92 si la hay. Como el modelo de Hershel-Buckley mostró mayor coeficiente de correlación, la ecuación que nos representa el comportamiento de la mayonesa válida para la relación de radios de $R_2/R_1=1.92$ y valores de $\dot{\gamma}$ de 0.1 a 12 s^{-1} sería:

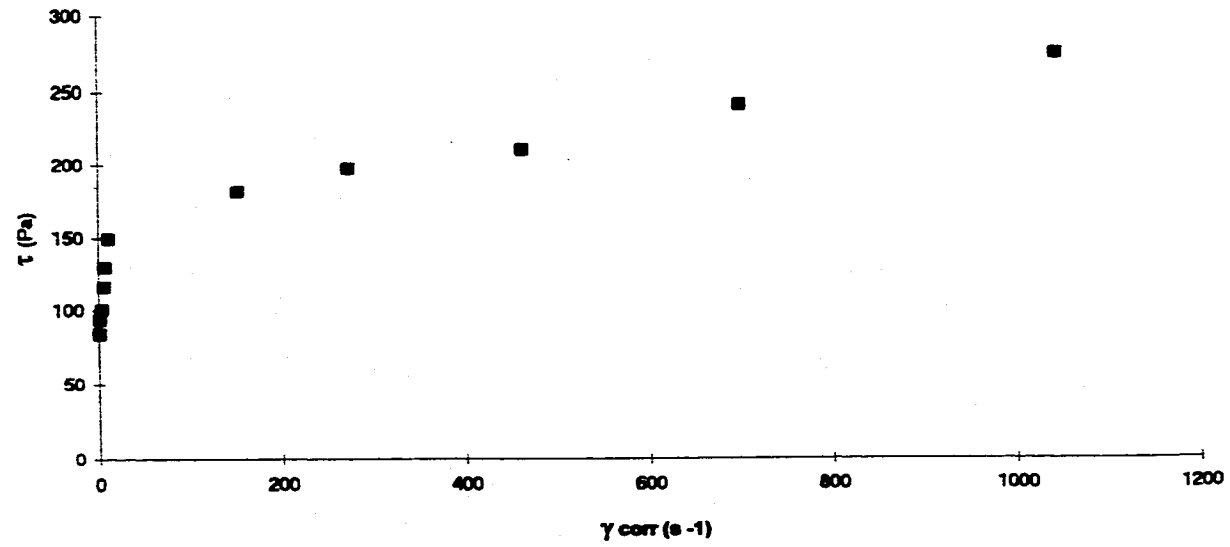
$$\tau - 143.38 = 82.75 \cdot \dot{\gamma}^{0.57} \quad (XIII.1)$$

Con lo anterior se aplicó el método con el viscosímetro de cilindros concéntricos y se probó su aplicación en una emulsión alimenticia. Se muestra que entre mayor sea la relación de radios es mejor, ya que hay mayor desarrollo del flujo en la muestra y los resultados son repetibles.

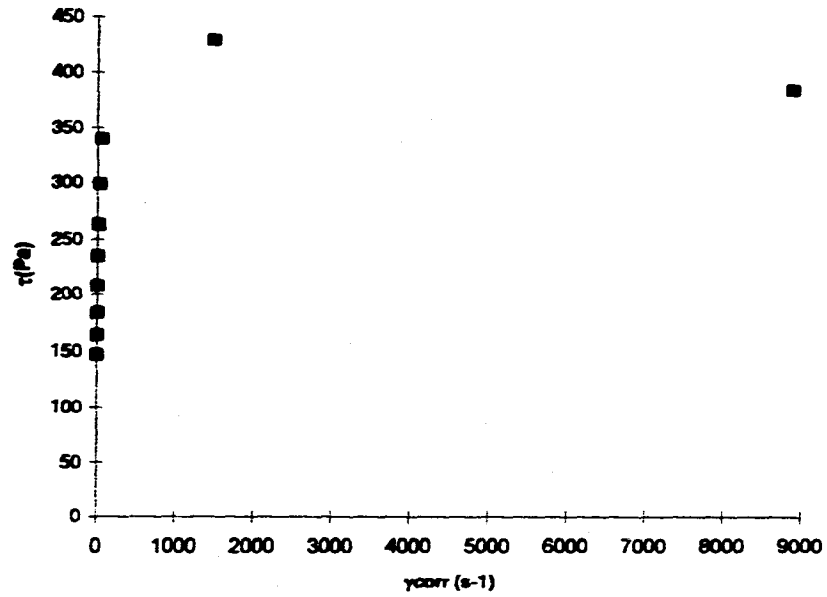
GRAFICA 3: CARACTERIZACION REOLOGICA DE MAYONESA. R2/R1=1.08



GRAFICA 4: CARACTERIZACION REOLOGICA DE MAYONESA .R2/R1=1.08



GRAFICA 5: CARACTERIZACION REOLOGICA DE MAYONESA.
R2/R1=1.92



CUADRO 2: CARACTERIZACION REOLOGICA DE MAYONESA

$R_2/R_1=1.08$

$\omega_p=69.4 \text{ min}^{-1}$

$\omega \text{ (min}^{-1}\text{)}$	$\omega/\tau \text{ (Pa}^{-1} \text{ min}^{-1}\text{)}$	$\tau \text{ (Pa)}$	$\omega_c/\tau \text{ (Pa}^{-1} \text{ min}^{-1}\text{)}$	$\omega_c \text{ (min}^{-1}\text{)}$	$\omega_c \text{ (s}^{-1}\text{)}$	$\mu \text{ (Pa s)}$	$\gamma \text{ (s}^{-1}\text{)}$
5.15							
7.37							
10.54	0.1566	34.31					
15.09	0.1974	46.44					
21.60	0.2553	84.43	-0.10619	-8.9655			
30.90	0.3303	93.56	-0.08842	-8.2725			
44.40	0.4422	102.46	-0.03231	-3.3102			
63.40	0.5443	118.38	-0.03000	-3.5514			
90.70	0.6976	130.07	0.05002	6.5064			
128.80	0.8617	160.47	0.02356	3.7812	0.3958	202.7353	0.7915
185.80	1.0242	181.41	0.05480	9.9418	1.0406	87.1680	2.0812
266.00	1.3476	197.39	0.27803	54.8812	5.7442	17.1816	11.4885
381.00	1.8148	209.34	0.67033	140.3262	14.6875	7.1265	29.3750
545.00	2.2638	240.75	0.92244	222.0767	23.2440	5.1788	46.4880
780.00	2.8484	273.84	1.29962	355.8868	37.2495	3.6758	74.4990

CUADRO 3: CARACTERIZACION REOLOGICA DE MAYONESA

$R_2/R_1=1.92$

$\omega_p=69.4 \text{ min}^{-1}$

$\omega \text{ (min}^{-1}\text{)}$	$\omega/\tau \text{ (Pa}^{-1} \text{ min}^{-1}\text{)}$	$\tau \text{ (Pa)}$	$\omega_c/\tau \text{ (Pa}^{-1} \text{ min}^{-1}\text{)}$	$\omega_c \text{ (min}^{-1}\text{)}$	$\omega_c \text{ (s}^{-1}\text{)}$	$\mu \text{ (Pa s)}$	$\gamma \text{ (s}^{-1}\text{)}$
5.15							
7.37							
10.54	0.0953	110.6					
15.09	0.1248	120.9					
21.60	0.1619	133.4	-0.00431	-0.5747			
30.90	0.2101	147.1	-0.00633	-0.9318			
44.40	0.2702	164.3	-0.00914	-1.5024			
63.40	0.3451	183.7	-0.00530	-0.9728			
90.70	0.4369	207.6	-0.00105	-0.2172			
128.80	0.5479	235.1	0.00920	2.1639	0.2265	519.0151	0.4530
185.80	0.7051	263.5	0.06248	16.4624	1.7231	76.4625	3.4461
266.00	0.8899	298.9	0.11765	35.1654	3.6806	40.6043	7.3613
381.00	1.1203	340.1	0.19711	67.0357	7.0164	24.2361	14.0328
545.00	1.4174	384.5	0.33168	127.5315	13.3483	14.4026	26.6986
780.00	1.8135	430.1	0.56080	241.2013	25.2457	8.5183	50.4915

CUADRO 4: PARAMETROS REOLOGICOS PARA LA EMULSION OBTENIDOS DE EXPERIMENTACION

R2/R1	w predel	τ_0 (Pa)	K (Pa s ⁿ)	n	r	γ (s ⁻¹)
1.89	44.4	147.18	82.02	0.575	0.993	0.1-12.0
1.89	30.9	136.92	83.142	0.547	0.998	
1.89	21.6	148.05	83.09	0.602	0.997	
x		143.38	82.75	0.57	0.996	
s		5.63	0.63	0.03	0.04	
c.v.		3.92	0.77	4.79	0.77	

ω = s⁻¹
 τ_0 = Pa
 k = Pa s

Posteriormente, se trabajo con la proteína de Prolac H con la relación de radios de 1.08, para esta relación se observó al construir la gráfica de t vs velocidad angular, que la velocidad adecuada de cizallamiento fue de 10.54 s^{-1} , manteniendo constante el tiempo de cizallamiento adecuado encontrado con la espuma de Hyfoama 88.

XIII.2.1.2. PROLACH H

Para esta espuma se realizó el análisis de covarianza para los datos de $\log(t-\tau)$ vs \log y entre réplicas y se observó que a esta relación de radios las muestras no son repetibles.

Esto se atribuye a que la muestra es demasiado consistente y con esta relación de radios no se tuvo suficiente espacio para que se desarrollara el flujo en la espuma y debido al deslizamiento en las paredes, la muestra se movió toda como un sólido.

Al realizar la experimentación con la velocidad y el tiempo adecuado se construyó la gráfica de t vs ω/t , donde se observa que la gráfica jamás deja de ser una línea recta, por lo cual no se pueden obtener otros valores o parámetros reológicos. (Gráfica 6)

El procedimiento que se siguió para esta espuma fue similar al anteriormente descrito, es decir, primero se encontró la velocidad de cizallamiento adecuada, que para el caso de la espuma de Hyfoama 88 fue de 15.09 s^{-1} , posteriormente se buscó el tiempo de cizallamiento adecuado, partiendo del tiempo encontrado para la emulsión, y al construir la curva de t vs velocidad angular después de someterla por tiempo de 2 horas a esa velocidad, se observó que las curvas coincidían en sus puntos, por lo que se trabajo también con este tiempo.

XIII.2.1.1. HYFOAMA 88

XIII.2.1.- Efecto del tipo de proteína para la relación de radios de 1.08
2) Prolac H, 3) Albúmina a la espuma, para la relación de radios de 1.08
procedió a trabajar con las espumas de proteínas en el siguiente orden: 1) Hyfoama 88, Una vez que se probó la aplicación del método con el equipo con que se cuenta, se

XIII.2.- Aplicación del método a espumas de proteínas.

XIII.2.- Aplicación del método a espumas de proteínas.

Una vez que se probó la aplicación del método con el equipo con que se cuenta, se procedió a trabajar con las espumas de proteínas en el siguiente orden: 1) Hyfoama 88, 2) Prolac H, 3) Albúmina alta espuma, para la relación de radios de 1.08

XIII.2.1.- Efecto del tipo de proteína para la relación de radios de 1.08

XIII.2.1.1. HYFOAMA 88

El procedimiento que se siguió para esta espuma fue similar al anteriormente descrito, es decir, primero se encontró la velocidad de cizallamiento adecuada, que para el caso de la espuma de Hyfoama 88 fue de 15.09 s^{-1} , posteriormente se buscó el tiempo de cizallamiento adecuado, partiendo del tiempo encontrado para la emulsión, y al construir la curva de τ vs velocidad angular después de someterla por tiempo de 2 horas a esa velocidad, se observó que las curvas coincidían en sus puntos, por lo que se trabajó también con este tiempo.

Al realizar la experimentación con la velocidad y el tiempo adecuado se construyó la gráfica de τ vs ω/τ , donde se observa que la gráfica jamás deja de ser una línea recta, por lo cual no se pueden obtener otros valores o parámetros reológicos. (Gráfica 6)

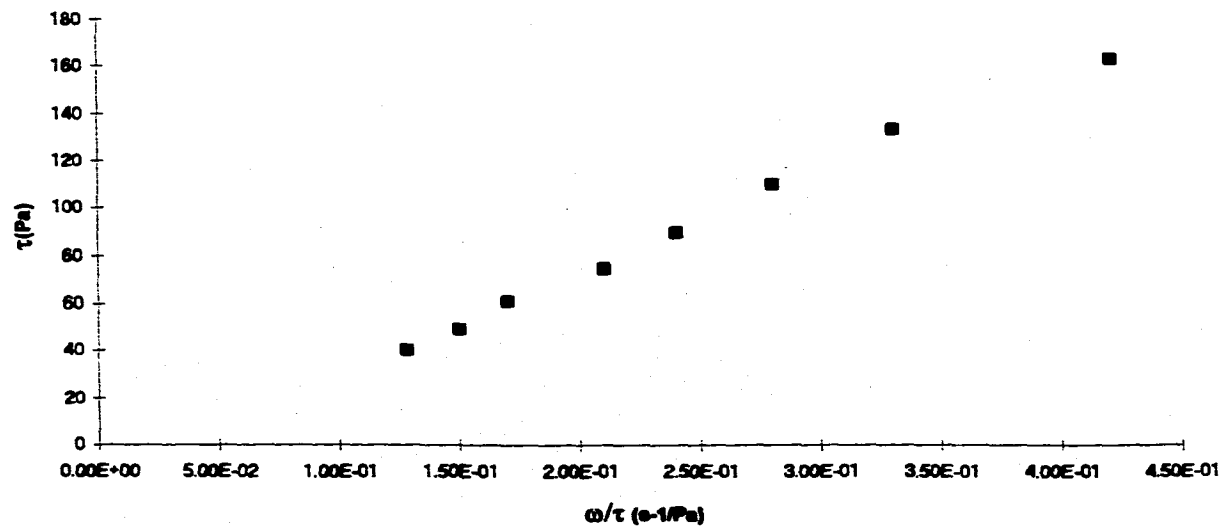
Esto se atribuye a que la muestra es demasiado consistente y con esta relación de radios no se tuvo suficiente espacio para que se desarrollara el flujo en la espuma y debido al deslizamiento en las paredes, la muestra se movió toda como un sólido.

Para esta espuma se realizó el análisis de covarianza para los datos de $\log(\tau - \tau_0)$ vs $\log \gamma$ y entre réplicas y se observó que a esta relación de radios las muestras no son repetibles.

XIII.2.1.2. PROLAC H

Posteriormente, se trabajó con la proteína de Prolac H con la relación de radios de 1.08, para esta relación se observó al construir la gráfica de τ vs velocidad angular, que la velocidad adecuada de cizallamiento fue de 10.54 s^{-1} , manteniendo constante el tiempo de cizallamiento adecuado encontrado con la espuma de Hyfoama 88.

GRAFICA 6: CARACTERIZACION REOLOGICA DE MERENGUE DE HYFOAMA. R2/R1=1.08



Una vez obtenidos los datos al tiempo y velocidad establecidas se construyó la gráfica de τ vs ω/τ , de donde se obtuvo el τ_0 y se obtuvieron los valores de $\omega c/\tau$, a partir de los cuales obtuvimos μ_e y $\dot{\gamma}$ corr (Cuadro 5).

Con estos datos se construyó la gráfica de τ vs $\dot{\gamma}$ corr, y para estos datos se obtuvieron las regresiones con los modelos de Casson y Hershel-Buckley y se calcularon los parámetros reológicos con ambos modelos. Se realizaron pruebas por cuatruplicado y con el mismo procedimiento se calcularon los parámetros reológicos.

El análisis de covarianza para esta relación de radios para determinar la repetibilidad entra réplicas mostró que no hay repetibilidad entre ellas.

XIII.2.1.3. ALBUMINA DE ALTA ESPUMA.

Finalmente se trabajó con la proteína de albúmina de alta espuma con la relación de radios de 1.08, construyendo las gráficas de τ vs velocidad angular encontramos que la velocidad adecuada de predeformación para esta espuma fue de 30.9 s^{-1} , y también se mantuvo constante el tiempo de predeformación encontrado con el Hyfoama.

Con los datos obtenidos al tiempo y velocidad adecuadas de predeformación se construyó la gráfica de τ vs ω/τ donde se observó que el τ_0 fue de 142.625 Pa y se obtuvieron los valores de $\omega c/\tau$, a partir de los cuales se calcularon μ_e y $\dot{\gamma}$ corr (Cuadro 6), con los cuales se construyó la curva de τ vs $\dot{\gamma}$ corr. Para estos datos se obtuvieron regresiones con los mismos modelos empleados anteriormente y se calcularon los parámetros reológicos con ambos. Se realizaron pruebas por cuatruplicado sometidas a la velocidad y tiempo de cizallamiento y con el mismo procedimiento se calcularon los parámetros reológicos.

El análisis de covarianza entre muestras indica que para esta relación de radios no existe repetibilidad

La no repetibilidad en las muestras de Albúmina y Prolac con la relación de radios manejada, puede atribuirse a que se tuvieron pocos datos a partir del momento en que alcanzó una velocidad suficiente para el desarrollo del flujo.

Una vez realizada la experimentación con la relación de radios de 1.08, se procedió a cambiar el cilindro exterior para trabajar con la relación de radios de 1.92 y las espumas se trabajaron en el mismo orden que para la relación de radios de 1.08.

CUADRO 5: CARACTERIZACION REOLOGICA DE MERENGUE DE PROLAC H

$R_2/R_1=1.92$

$\omega_p= 90.7 \text{ min}^{-1}$

$\omega \text{ (min}^{-1}\text{)}$	$\omega/\tau \text{ (Pa}^{-1} \text{ min}^{-1}\text{)}$	$\tau \text{ (Pa)}$	$\omega_c/\tau \text{ (Pa}^{-1} \text{ min}^{-1}\text{)}$	$\omega_c \text{ (min}^{-1}\text{)}$	$\omega_c \text{ (s}^{-1}\text{)}$	$\mu \text{ (Pa s)}$	$\gamma \text{ (s}^{-1}\text{)}$
5.15	0.1101	46.78					
7.37	0.1404	52.48					
10.54	0.1777	59.33					
15.09	0.2242	67.31	0.00366	0.2466	0.0041	8187.262	0.0082
21.60	0.2868	75.31	0.02321	1.7480	0.0291	1292.4950	0.0583
30.90	0.3564	86.71	0.31370	2.7197	0.0453	956.4500	0.0907
44.40	0.4422	100.41	0.04342	4.3594	0.0727	690.9060	0.1453
63.40	0.5502	115.24	0.07152	8.2424	0.1374	419.4420	0.2747

CUADRO 6: CARACTERIZACION REOLOGICA DE MERENGUE DE ALBUMINA

$R_2/R_1=1.92$

$\omega_p=44.3 \text{ min}^{-1}$

$\omega \text{ (min}^{-1}\text{)}$	$\omega/\tau \text{ (Pa}^{-1} \text{ min}^{-1}\text{)}$	$\tau \text{ (Pa)}$	$\omega c/\tau \text{ (Pa}^{-1} \text{ min}^{-1}\text{)}$	$\omega c \text{ (min}^{-1}\text{)}$	$\omega c \text{ (s}^{-1}\text{)}$	$\mu \text{ (Pa s)}$	$\gamma \text{ (s}^{-1}\text{)}$
5.15	0.0681	75.6					
7.37	0.0873	84.43					
10.54	0.1113	94.71					
15.09000	0.1407	107.24	0.00131	0.1409	0.0147		
21.60000	0.1753	123.22	-0.00025	-0.0303	-0.0032		
30.90000	0.2167	142.62	-0.00276	-0.3938	-0.0412		
44.40000	0.2665	166.59	-0.00711	-1.1851	-0.1240	5647.9125	0.0295
63.40000	0.3212	197.39	-0.02211	-4.3640	-0.4568	-31121.8729	-0.0063
90.70000	0.3859	235.04	-0.04257	-10.0045	-1.0471	-2850.9631	-0.0824
128.80000	0.4723	272.69	-0.04128	-11.2573	-1.1783	-1099.1991	-0.2481

XIII.2.2.- Efecto del tipo de proteína para la relación de radios de 1.92.

XIII.2.2.1. HYFOAMA 88

Se obtuvieron las curvas de τ vs velocidad angular para obtener la velocidad adecuada de cizallamiento, y se encontró que para este radio, la velocidad adecuada fué de 30.9 s^{-1} , posteriormente se realizó la prueba para determinar el tiempo de cizallamiento adecuado y se obtuvo que el tiempo de cizallamiento, también fué de 2 horas.

Con los datos obtenidos anteriormente, se sometió una nueva muestra a la cizallamiento, y una vez realizada la curva de τ vs ω , se construyeron las graficas de τ vs ω/τ , en donde se obtuvo el τ_0 y se obtuvieron los valores de ω/τ , a partir de los cuales se calcularon μ_e y $\dot{\gamma}$ corr (Cuadro 7), posteriormente se construyó la curva de τ vs $\dot{\gamma}$ corr y para estos datos se obtuvieron regresiones con los modelos anteriormente empleados, y se calcularon los parámetros reológicos con ambos modelos. Se realizaron 4 réplicas sometidas a las mismas condiciones de velocidad y tiempo de cizallamiento y con el mismo procedimiento se calcularon los parámetros reológicos, cuyos resultados se pueden observar en el cuadro 8.

El análisis de covarianza realizado para esta espuma a esta relación de radios nos muestra que si existe repetibilidad entre las muestras.

En esta ocasión, el modelo de Casson y de Hershel-Buckley mostraron que el coeficiente de regresión era similar, pero se eligió el de Hershel-Buckley para definir el comportamiento de la espuma, debido a que fué el modelo que se empleo con la emulsión.

$$\tau - 487.43 = 90.07 \cdot \dot{\gamma}^{0.773} \quad (\text{XIII.2})$$

XIII.2.2.2. PROLAC H

Al realizar las curvas de τ vs velocidad angular ascendente-descendente se observó que la velocidad adecuada de cizallamiento era de 10.54 s^{-1} , y se mantuvo constante el tiempo de cizallamiento empleado anteriormente.

CUADRO 7: CARACTERIZACION REOLOGICA DE MERENGUE DE HYFOAMA

$R_2/R_1=1.92$

$\omega_p= 90.7 \text{ min}^{-1}$

$\omega \text{ (min}^{-1}\text{)}$	$\omega/\tau \text{ (Pa}^{-1} \text{ min}^{-1}\text{)}$	$\tau \text{ (Pa)}$	$\omega_c/\tau \text{ (Pa}^{-1} \text{ min}^{-1}\text{)}$	$\omega_c \text{ (min}^{-1}\text{)}$	$\omega_c \text{ (s}^{-1}\text{)}$	$\mu \text{ (Pa s)}$	$\gamma \text{ (s}^{-1}\text{)}$
5.15	0.0249	206.6					
7.37	0.0324	227.46					
10.54	0.0418	252.15					
15.09	0.0529	285.25					
21.60	0.0664	325.22					
30.90	0.0830	372.28					
44.40	0.1002	443.01					
63.40	0.1233	514.07					
90.70	0.1620	559.87	0.02260	12.6508	1.3241	211.4118	2.6482
128.80	0.2193	587.33	0.07114	41.7852	4.3735	67.1462	8.7470
185.80	0.2830	656.53	0.11281	74.0607	7.7517	42.3475	15.5034
266.00	0.3900	682.05	0.21167	144.3727	15.1110	22.5680	30.2220
381.00	0.4700	810.63	0.25072	203.2409	21.2725	19.0534	42.5451
545.00	0.5324	1023.71	0.24522	251.0300	26.2745	19.4811	52.5489
780.00	0.6550	1190.83	0.31461	374.6447	39.2128	15.1842	78.4256

CUADRO 8: PARAMETROS REOLOGICOS
PARA EL MERENGUE DE HYFOAMA

R2/R1=1.92

	τ_0	n	k	r	γ
	514.1	0.8	70.57	0.998	0.38-12.7
	498.6	0.86	74	0.999	
	449.6	0.66	125.65	0.99	
\bar{x}	487.43	0.773	90.07	0.96	
σ	33.67	0.103	30.86	0.015	
c.v.	6.907	13.27	34.26	1.64	

ω = (seg⁻¹)
 τ_0 = (Pa)
 k = Pa·s
 γ = (s⁻¹)

Con los datos obtenidos al tiempo y velocidad de cizallamiento seleccionados, se construyó la gráfica de τ vs ω/τ , donde se obtuvo el τ_0 y se obtuvieron los valores de ω/τ , a partir de los cuales se calcularon μ_e y $\dot{\gamma}$ corr. Después se construyó la curva de τ vs $\dot{\gamma}$ corr., y para estos datos también se siguió el procedimiento empleado para la espuma de Hyfoama 68, para obtener los parámetros reológicos, que se muestran en el cuadro 9.

El análisis de covarianza para esta espuma a esta relación de radios nos muestra que si existe la repetibilidad entre estas réplicas. Como en este caso el modelo de Hershel-Buckley muestra un mayor coeficiente de regresión, la ecuación que define el comportamiento de esta espuma es:

$$\tau - 50.96 = 93.95 \dot{\gamma}^{0.66} \quad (\text{XIII.3})$$

XIII.2.2.3. ALBUMINA DE ALTA ESPUMA

Por último, se trabajó con la espuma de albúmina de alta espuma con la relación de radios de 1.92, manteniéndose constante el tiempo de cizallamiento adecuada similar al de las otras dos espumas.

Al construir las gráficas de τ vs velocidad angular ascendente-descendente, se encontró que la velocidad adecuada de cizallamiento para esta espuma fué de 10.54 s⁻¹.

Con los datos obtenidos al tiempo de cizallamiento seleccionado, se construyó la gráfica de τ vs ω/τ , donde se observó que el τ_0 para esta espuma fué de 38.508 Pa y se obtuvieron los valores de ω/τ , a partir de los cuales se calcularon los valores de μ_e y $\dot{\gamma}$ corr. y se construyó la gráfica de τ vs $\dot{\gamma}$ corr.

El procedimiento descrito para las otras dos espumas fué también realizado para esta espuma para obtener los parámetros reológicos, los cuales se muestran en el cuadro 10. El análisis de covarianza para esta espuma a esta relación de radios nos mostró que si existe repetibilidad entre las réplicas, y como en los casos anteriores el modelo que mayor coeficiente de regresión nos dió fué el de Hershel-Buckley, por lo que la ecuación que define el comportamiento de la espuma es:

$$\tau - 38.508 = 9.278 \dot{\gamma}^{0.98} \quad (\text{XIII.4})$$

CUADRO 9: PARAMETROS REOLOGICOS
 PARA EL MERENGUE DE PROLAC H
 OBTENIDOS DE EXPERIMENTACION

$R2/R1=1.92$

	ω	n	k	r	γ
	45.64	0.79	88.67	0.999	0.02-0.25
	59.33	0.56	107.99	0.999	
	47.92	0.63	85.19	0.996	
x	50.96	0.66	93.95	0.98	
σ	7.33	0.12	12.28	0.013	
C.V.	14.39	17.86	13.07	1.39	

ω = (seg⁻¹)
 τ_0 = (Pa)
 k = Pa·s
 γ = (seg⁻¹)

CUADRO 10: PARAMETROS REOLOGICOS DEL MERENGUE DE ALBUMINA OBTENIDOS POR EXPERIMENTACION

$R2/R1=1.92$

	τ_0 (Pa)	n	k (Pa sn)	r	γ (s ⁻¹)
	35.37	0.56	13.96	0.994	0.1-7
	43.35	0.56	11.22	0.984	0.2-7
	37.65	0.89	5.01	0.979	1.0-9
	37.65	0.23	6.91	0.899	1.0-74
x	38.51	0.56	9.27	0.964	
y	3.41	0.25	4.06	0.043	
c.v.	8.84	48.03	0.04	4.54	

ω = (seg⁻¹)
 τ_c = (Pa)
 k = Pa·s

En el cuadro No.11 se muestran los parámetros reológicos obtenidos para los merengues con las tres proteínas.

Puede observarse que la espuma de Hyfoama tiene el mayor t_0 , alrededor de 10 veces más grande que el de Prolac y Albúmina de alta espuma. Con respecto al índice de comportamiento, este varía poco entre las tres espumas, de 0.52 a 0.61. Para el índice de consistencia, Hyfoama 88 mostró un valor considerablemente mayor que para Albúmina y Prolac.

El análisis de varianza efectuado para cada parámetro teniendo como variable el tipo de proteína mostró que para el t_0 las muestras presentan diferencias significativas; para los valores de k dependiendo de las proteínas el método presenta diferencia significativa, lo mismo que para los valores obtenidos de n , por lo que se puede concluir que el método es aplicable a este tipo de espumas con relación de radios de $R_2/R_1=1.92$; es repetible y permite detectar diferencias significativas en el comportamiento reológico de la espuma al variar el tipo de proteína.

También se observa que para el Hyfoama 88 los coeficientes de variación para cada parámetro son menores.

XIII.2.3.- Efecto de la concentración de azúcar en la espuma.

Una vez realizada toda la experimentación con las tres espumas, se seleccionó una, la que mayor estabilidad mostró durante la experimentación, para trabajar con ella adicionando una variable, que era la concentración de azúcar en la fase continua de la espuma, para determinar la influencia de ésta en el comportamiento reológico de la espuma.

También se observó que la relación de radios de 1.08 no nos mostró resultados confiables, al demostrar que no había repetibilidad entre las muestras, por lo cual se trabajó únicamente con la relación de radios de 1.92 y también se trabajó solamente con la ecuación de Hershel-Buckley debido a que fue la que nos representó para las espumas un mayor coeficiente de correlación.

Para esta experimentación, el orden de trabajo fue: 68.7 %; 51.5 %; 42.93 %; 34.35 % de la cantidad de azúcar empleada para la preparación del jarabe.

**CUADRO 11: PARAMETROS REOLOGICOS OBTENIDOS POR
EXPERIMENTACION PARA LAS TRES PROTEINAS**

R1/R2=1.92

	τ_0 (Pa)	K (Pa)	n	γ (s ⁻¹)
ALBUMINA	38.51	9.27	0.56	0.17-74
HYFOAMA	487.43	90.07	0.773	0.02-0.25
PROLAC H	50.96	93.95	0.66	0.38-12.7

XIII.2.3.1. ALBUMINA ALTA ESPUMA CON 68.7% DE AZUCAR.

Debemos mencionar que, debido a que esta muestra es demasiado consistente, no hubo un buen desarrollo del flujo en la espuma y debido al deslizamiento en las paredes, la muestra se movió toda como un sólido; por lo tanto, ya no se utilizaron los valores obtenidos anteriormente para realizar más cálculos, y observar el efecto de la concentración de azúcar en la espuma

XIII.2.3.2. ALBUMINA ALTA ESPUMA CON 51.5% DE AZUCAR

Después se trabajó con la concentración de azúcar de 51.5 %, y al construir la gráfica de τ vs velocidad angular, se encontró que la velocidad de cizallamiento adecuada para esta muestra fue de 15.09 s^{-1} . Posteriormente se sometió la muestra a la velocidad establecida para encontrar el tiempo de cizallamiento adecuada y se obtuvo que el tiempo era de 1 hora.

Con los datos obtenidos al tiempo de cizallamiento y la velocidad adecuada, se construyó la gráfica de τ vs ω/τ donde se observó que el τ_0 para esta espuma fue de 98.12 Pa y se obtuvieron los valores de ω/τ , a partir de los cuales se calcularon los valores de μ_e y γ_{corr} (Cuadro 12), después se construyó la gráfica de τ vs γ_{corr} , y se realizaron los mismos cálculos que para las espumas de proteínas a la relación de radios de 1.92, para obtener los parámetros reológicos, los cuales se muestran en el cuadro 15.

El análisis de covarianza para esta espuma nos muestra que si existe la repetibilidad entre las muestras.

Para esta espuma, la ecuación que nos representa su comportamiento es:

$$\tau - 98.12 = 25.73 \cdot \gamma^{0.81} \quad (\text{XIII.5})$$

XIII.2.3.3. ALBUMINA ALTA ESPUMA CON 42.93 % DE AZUCAR

Después se trabajó con la espuma de albúmina con el 42.93 % de azúcar y al construir las gráficas de τ vs velocidad angular se observó que la velocidad adecuada para esta espuma fue de 21.6 s^{-1} , y al realizarse la determinación del tiempo adecuado de cizallamiento se encontró que el más adecuado fue de 1 hora.

CUADRO 12: CARACTERIZACION REOLOGICA DE MERENGUE DE ALBUMINA AL 51.5 % AZUCAR

$R_2/R_1=1.92$

$\omega_p=44.3 \text{ min}^{-1}$

$\omega \text{ (seg}^{-1}\text{)}$	$\omega/\tau \text{ (Pa}^{-1} \text{ min}^{-1}\text{)}$	$\tau \text{ (Pa)}$	$\omega c/\tau \text{ (Pa}^{-1} \text{ min}^{-1}\text{)}$	$\omega c \text{ (min}^{-1}\text{)}$	$\omega c \text{ (s}^{-1}\text{)}$	$\mu \text{ (Pa s)}$	$\gamma \text{ (s}^{-1}\text{)}$
5.15	0.1505	34.23					
7.37	0.1900	38.79					
10.54	0.2431	43.35					
15.09	0.3076	49.06					
21.60	0.4028	53.62					
30.90	0.5110	60.47					
44.40	0.6596	67.31	0.06553	4.4106	0.4616	72.9031	0.9233
63.40	0.8420	75.31	0.13472	10.1461	1.0620	35.4581	2.1239
90.70	1.0743	84.43	0.23797	20.0921	2.1030	20.0739	4.2060
128.80	1.3767	93.56	0.41118	38.4702	4.0265	101.3343	0.9233
185.80	1.7324	107.25	0.57317	61.4720	6.4341	8.3345	12.8681
266.00	2.2202	119.81	0.88324	105.8208	11.0759	5.4086	22.1518
381.00	2.8026	136.77	1.22565	167.6321	17.5455	3.8976	35.0910
545.00	3.5647	152.89	1.75965	269.0326	28.1587	2.7148	56.3175
780.00	4.5882	170.01	2.54090	431.9777	45.2137	1.8801	90.4273

Con los datos obtenidos con el tiempo y velocidad de cizallamiento establecidos, se construyó la gráfica de τ vs ω/τ en donde se obtuvo el τ_0 y se obtuvieron los valores de $\omega c/\tau$, a partir de los cuales se calcularon μ_e y γ corr (Cuadro 13), con estos valores se construyó la curva de τ vs γ corr, y se continuó con los cálculos realizados para la espuma anterior y se obtuvieron los parámetros reológicos que se muestran en el cuadro 15

El análisis de covarianza entre las réplicas para esta espuma nos muestran que si hay repetibilidad entre ellas, y al calcular la ecuación representativa de esta espuma fué:

$$\tau - 49.44 = 27.29 \cdot \gamma^{0.60} \quad (\text{XIII.6})$$

XIII.2.3.4. ALBUMINA ALTA ESPUMA CON 34.35 % DE AZUCAR

Por último se trabajo con la concentración de azúcar de 34.35 %, y al construirse la gráfica de τ vs velocidades observamos que la velocidad adecuada para esta muestra fué de 15.09 s^{-1} , manteniendose el tiempo de predeformación adecuada de 1 hora.

Con los datos obtenidos el tiempo establecido, se construyó la gráfica de τ vs ω/τ en donde se obtuvo el τ_0 y se obtuvieron los valores de $\omega c/\tau$, a partir de los cuales obtuvimos los valores de μ_e y γ corr. (Cuadro 14) con estos valores se construyó la curva de τ vs γ corr

Se realizaron los mismos cálculos para esta espuma, que en el caso de las anteriores espumas para obtener los parámetros reológicos que se muestran en el cuadro 15.

El análisis de covarianza para esta espuma nos mostró que si existe repetibilidad entre las réplicas, y la ecuación representativa de esta espuma es:

$$\tau - 36.96 = 17.44 \cdot \gamma^{0.64} \quad (\text{XIII.7})$$

En el cuadro 15 puede observarse que conforme disminuye la concentración de azúcar en el jarabe, disminuye el τ_0 de la espuma, y el índice de consistencia de la misma. En el caso del índice de comportamiento no se observó una tendencia clara al variar la concentración de azúcar.

CUADRO 13: CARACTERIZACION REOLOGICA DE MERENGUE DE ALBUMINA AL 42.93 % AZUCAR
 $R_2/R_1=1.92$
 $\omega_p=21.66 \text{ min}^{-1}$

ω (seg ⁻¹)	ω/τ (Pa ⁻¹ min ⁻¹)	τ (Pa)	$\omega c/\tau$ (Pa ⁻¹ min ⁻¹)	ωc (min ⁻¹)	ωc (s ⁻¹)	μ (Pa s)	γ (s ⁻¹)
5.15	0.2257	22.82					
7.37	0.2809	26.24					
10.54	0.3554	29.66					
15.09	0.4560	33.089					
21.60	0.5568	38.79					
30.90	0.7128	43.35					
44.40	0.9050	49.06	0.07654	3.7551	0.3930	62.4124	0.7861
63.40	1.1113	57.05	0.09319	5.3165	0.5565	51.2615	1.1129
90.70	1.4196	63.89	0.23917	15.2803	1.5993	19.9739	3.1967
128.80	1.8208	70.74	0.47771	33.7929	3.5370	89.9929	0.7861
185.80	2.2935	81.01	0.70674	57.2530	5.9925	6.7593	11.9850
266.00	2.8782	92.42	1.02055	94.3189	9.8720	4.6809	19.7441
381.00	3.5906	106.11	1.40806	149.4097	15.6382	3.3927	31.2764
545.00	4.5930	118.66	2.11253	250.6731	26.2371	2.2613	52.4742
780.00	5.8431	133.49	3.01072	401.9015	42.0657	1.5867	84.1314

CUADRO 14: CARACTERIZACION REOLOGICA DE ALBUMINA AL 34.3% DE AZUCAR

R₂/R₁=1.92

ω_p=15.09 min⁻¹

ω (min ⁻¹)	ω/τ(Pa ⁻¹ min ⁻¹)	τ(Pa)	ωcτ(Pa ⁻¹ min ⁻¹)	ωc (min ⁻¹)	ωc (s ⁻¹)	μ(Pa s)	γ(s ⁻¹)
5.15	0.2377	21.67					
7.37	0.3076	23.96					
10.54	0.3850	27.38					
15.09	0.4898	30.81					
21.60	0.6310	34.23					
30.90	0.8207	37.65	0.10130	3.8139	0.3992	47.1577	0.7984
44.40	1.0242	43.35	0.12900	5.5922	0.5853	37.0316	1.1706
63.40	1.2923	49.06	0.22150	10.8668	1.1374	21.5669	2.2748
90.70	1.6563	54.76	0.40970	22.4352	2.3482	11.6599	4.6964
128.80	2.0526	62.75	0.56020	35.1526	3.6793	8.5274	7.3586
185.80	2.6692	69.61	0.96650	67.2781	7.0418	4.9426	14.0835
266.00	3.3304	79.87	1.31120	104.7255	10.9613	3.6433	21.9225
381.00	4.2272	90.13	1.89140	170.4719	17.8427	2.5257	35.6854
545.00	5.3673	101.54	2.68020	272.1475	28.4848	1.7824	56.9695
780.00	7.3509	106.11	4.52340	479.9780	50.2377	1.0561	100.4754

CUADRO 15: PARAMETROS REOLOGICOS PARA EL MERENGUE DE ALBUMINA A DIFERENTES CONCENTRACIONES DE AZUCAR

R2/R1=1.92 MODELO DE HERSCHELL-BULKLEY

(%) azucar	τ_0 (Pa)	n	k (Pa·s ⁿ)	r	γ (seg ⁻¹)	
51.5	120.49	0.62	26.76	0.99	0.20-13.73	
51.5	112.96	0.62	23.67	0.984		
51.5	60.47	0.59	26.74	0.975		
x	96.12	0.61	25.73	0.963		
y	32.85	0.02	1.78	0.014		
c.v.	33.48	2.84	6.93	1.46		
42.9	43.35	0.53	25.63	0.994		0.15-12
42.9	57.05	0.64	30.01	0.982		
42.9	47.92	0.63	26.25	0.983		
x	49.44	0.6	27.29	0.979		
y	6.98	0.06	2.37	0.01		
c.v.	14.11	10.14	8.68	1.02		
34.3	34.23	0.57	20.51	0.993	0.27-10.33	
34.3	35.57	0.75	12.25	0.991		
34.3	41.06	0.61	19.55	0.997		
x	36.96	0.64	17.44	0.975		
y	3.63	0.09	4.52	0.024		
c.v.	9.82	14.66	25.91	2.54		

τ_0 = Pa
k = Pa·s

El análisis de varianza para cada parámetro teniendo como variable la concentración de azúcar muestra que para los valores de τ_0 , k y n el método presenta diferencia significativa

Puede observarse que conforme disminuye la concentración de azúcar, el coeficiente de variación de los parámetros reológicos aumenta, en particular para k , lo cual, a pesar de que existe repetibilidad pudiera ser indicativo de que la muestra no es homogénea debido a pérdida de estabilidad durante las mediciones reológicas.

Lo anterior confirma el importante papel que juega el azúcar en la consistencia y estabilidad del producto, ya que influye en la viscosidad de la fase continua, y este es un factor de estabilidad.

XIII.3. Cálculo de la viscosidad de las espumas con la ecuación propuesta por Princen y Kiss y comparación con la viscosidad experimental.

En el cuadro No.17 se muestran datos de propiedades físicas de las espumas y la fase continua para las diferentes espumas trabajadas. R_{32} (diámetro de burbuja), ϕ (fracción volumen de aire), $C(\phi)$, σ (tensión superficial), μ_{fc} (viscosidad de la fase continua [jarabe]), $Y(\phi)$.

Se puede observar que para las tres proteínas, con el 100% de azúcar en el jarabe, la viscosidad de la fase continua es constante, no así para la misma proteína con diferentes concentraciones de azúcar, en donde se observa que conforme disminuye la cantidad de azúcar, la viscosidad también decrece.

Algo muy importante que se pudo observar, fue que el radio de la burbuja no se vio afectado considerablemente con el % de azúcar contenida en el jarabe, por lo que se puede concluir que el azúcar no tiene influencia en el radio de la burbuja en la formación de la espuma.

En general, las espumas de albúmina tuvieron mayor R_{32} , que el Prolac H y Hyfoama 88 que fue la que presentó el menor.

**CUADRO 16: PARAMETROS REOLOGICOS PARA
LA DISPERSION DE JARABE DE AZUCAR
A DIFERENTES CONCENTRACIONES**

(%)AZUCAR	μ	r
51.5	17.64	0.997
51.5	21.66	0.998
42.9	13.96	0.995
42.9	14.16	0.994
34.3	12.12	0.997
34.3	3.07	0.992
68.7	91.22	0.999
68.7	67.27	0.997

μ Pas

CUADRO 17 : PROPIEDADES FISICAS DE LAS ESPUMAS DE PROTEINAS

MERENGUE	[%] azucar	τ_0	R32	ϕ	C (ϕ)	σ	μ	Y (ϕ)
HYFOAMA	68.7	487.43	0.0103	0.881	4.81	69.63	77.94	6.11
PROLAC	68.7	50.96	0.0123	0.909	5.72	72.41	77.94	6.42
ALBUMINA	68.7	38.58	0.0176	0.898	5.37	93.44	77.94	9.04
ALBUMINA	51.5	98.12	0.0177	0.885	4.96	92.53	29.66	13.92
ALBUMINA	42.9	49.44	0.0141	0.824	3.21	85.61	15.69	8.01
ALBUMINA	34.3	36.96	0.0131	0.796	2.11	77.79	12.21	6.04

DONDE

R32 = Radio de la burbuja mm
 ϕ = Fraccion volumen de aire
C (ϕ) = Factor que depende de ϕ
 σ = Tension superficial (dina/cm)
 μ = Viscosidad de fase continua Pa·s
Y(ϕ) = Funcion del rendimiento
 τ_0 = Esfuerzo inicial Pa

La fracción volumen de aire (ϕ) contenida en la espuma si se vió modificada un poco con el efecto del azúcar contenido en el jarabe (fase continua), y se puede observar que para las tres proteínas que contenian la misma cantidad de azúcar, esta no sufrió cambios considerables, pero al trabajar con una misma proteína y variar la concentración de azúcar, si se vió modificada en sus valores, y por lo tanto los valores de $C(\phi)$ y $Y(\phi)$, también se modificaron.

De acuerdo con la ecuación propuesta por Princen y Kiss:

$$\mu_c = \tau_0 / \dot{\gamma} + C(\phi) \mu_c a \quad (\text{XIII.8}) \quad \text{donde}$$

$$Ca = \mu R_{32} \dot{\gamma} / \sigma \quad (\text{XIII.9}) \quad \text{y}$$

$$C(\phi) = 32(\phi - 0.73) \quad (\text{XIII.10})$$

se calculó μ_c para cada una de las espumas a las diferentes velocidades de cizallamiento que se tuvieron en el viscosímetro ($\dot{\gamma}_{\text{corr}}$) después de la corrección por deslizamiento dándole al exponente de Ca valores de -1/2 a -1/8 y estas viscosidades se compararon con las viscosidades puntuales (obtenidas de la ecuación $\mu = \tau / \dot{\gamma}_{\text{corr}}$) obtenidas para las diferentes velocidades de cizallamiento calculando el τ por medio de la ecuación experimental ($\tau - \tau_0 = k \dot{\gamma}^n$) que define reológicamente cada espuma, para determinar con que valor del exponente de Ca la viscosidad calculada se acerca más a la experimental.

En el cuadro 18 se muestran los exponentes de Ca para los cuales se obtuvo la mejor correlación entre los datos calculados y los experimentales, los intervalos de $\dot{\gamma}$ para los que se cumple el % de desviación entre el valor experimental y el calculado.

Se puede observar que el exponente de Ca es diferente para las tres espumas, que el % de desviación es menor a los menores intervalos de $\dot{\gamma}$ y que una vez determinado el exponente de Ca adecuado para cada espuma, la ecuación propuesta por Princen y Kiss predice con mucha precisión la viscosidad de la espuma a bajas velocidades de cizallamiento

CUADRO 18: VISCOSIDAD EXPERIMENTAL Y CALCULADA Y VALORES DEL EXPONENTE DE C_n PARA LOS QUE LA ECUACION PROPUESTA POR PRINCEN Y KISS PARA EL CALCULO DE LA VISCOSIDAD SE CUMPLEN.

Proteina	N	γ	% desviac.	μ exp	μ calc	C_n	k
Hyfoama 88	0.5	0.4228-12.5008	0.75-5.6	90-1354	95-1329	0.056-0.123	23.55
Prolac H	0.33	0.0082-0.2747	2.5-20.318	414-8224	419-8187	0.0144-0.156	7.49
Albumina 100	0.33	0.1470-14.398	6.0-21	6.07-63.35	8.02-55.71	0.0874-0.145	9.41
Albumina 51.5	0.33	0.1470-14.3987	1.61-764.1	9.75-423.37	11.806-457.747	0.0781-0.165	11.73
Albumina 42.9		0.1250-13.3967	1.89-2524	8.47-387.59	9.964-392.599	0.678-0.143	8.03
Albumina 34.3	0.33	0.1272-16	2.184-2546	7.36-280.36	6.63-296.08	0.987-0.156	5.65

τ_0 = Pa
 μ_{exp} = Pa s
 μ_{calc} = Pa s
k = Pa s
 γ = (seg-1)

Para la Albúmina con menor cantidad de azúcar, el intervalo de γ es muy amplio y la ecuación:

$$\mu = \tau_0 / \gamma + C(\phi) \mu Ca \quad (\text{XIII.11})$$

no predice la viscosidad en todo el intervalo de γ .

A medida que γ aumenta (y por lo tanto μ disminuye) el exponente de Ca se hace más pequeño.

Las espumas preparadas con menos azúcar tienen una N más pequeña que Hyfoama y Prolac al 100% de azúcar por lo que su cambio de μ con respecto a la velocidad es mayor.

En base a estos resultados, es recomendable recalcular los parámetros reológicos de las espumas en los intervalos de γ en que la muestra no pierde estabilidad. Se hizo esto y los resultados se muestran en el cuadro 19.

Se debe mencionar que al momento de recalcular los parámetros reológicos con un nuevo intervalo de valores de γ se puede observar que los efectos observados en el tipo de proteína y la concentración de azúcar son los mismos.

CUADRO 19: PARAMETROS EXPERIMENTALES Y CALCULADOS
 PARA LAS DIFERENTES PROTEINAS EMPLEADS EN LA
 EXPERIMENTACION

Proteina	to exp	k exp	n exp	En intervalo donde N=cte	
				kc	nc
Hyoama 88	514.07	70.57	0.8044	31.405	0.754
Prolac H	59.33	107.92	0.566	81.28	0.534
Albumina 51.5	60.47	26.74	0.589	24.93	0.574
Albumina 42.9		25.62	0.529	27.35	0.553
Albumina 34.3	34.23	20.508	0.585	19.01	0.513

$\tau = Pa$
 $\mu_{exp} = Pa \cdot s$
 $\mu_{calc} = Pa \cdot s$
 $k = Pa \cdot s$
 $\gamma = (seg^{-1})$

XIV.- CONCLUSIONES

El método propuesto por Princen y Kiss para la caracterización reológica de emulsiones en viscosímetros de cilindros concéntricos, haciendo corrección a la velocidad de deformación por el deslizamiento en las paredes, se aplicó a una emulsión alimenticia ya preparada (mayonesa), obteniéndose el comportamiento señalado para emulsiones concentradas. Fue posible el seguimiento el método paso a paso con dos relaciones entre el radio del cilindro y el radio del recipiente. Al aplicarse a la mayonesa el método fué repetible para $R_2/R_1=1.92$, más no para $R_2/R_1=1.08$.

La mayonesa fue dependiente del tiempo y al caracterizarse en el equilibrio se presentó deslizamiento en las paredes. Al hacerse las correcciones para deslizamiento, mostró un comportamiento que obedeció al modelo de Herschell-Bukley. Debido a que para R_2/R_1 hubo repetibilidad entre las muestras, a que se pudo seguir paso a paso el método y el comportamiento de la mayonesa es similar al reportado por Princen y Kiss para emulsiones aceite en agua altamente concentradas, se concluyó que el método era apropiado para mayonesa.

Se varió el tipo de proteína para obtener un sistema de espumas tipo merengue y con cada uno se aplicó el método antes probado con la mayonesa observándose lo siguiente:

- Las espumas, a pesar de ser bastante estables son más difíciles de manejar que las emulsiones, y requieren de un cuidadoso y meticuloso manejo para su elaboración, llenado del recipiente del viscosímetro con la muestra.

- Al igual que las emulsiones, las espumas fueron dependientes del tiempo, teniendo que llevarse al equilibrio a una velocidad suficiente para desarrollar el flujo, pero no demasiado alta como para crear desestabilizar la espuma. Para cada tipo de proteína, se determinó la velocidad y el tiempo de predeformación necesaria para alcanzar el equilibrio.

- Se determinó para cada espuma el τ_0 y se hicieron las correcciones por deslizamiento para las dos relaciones de radios empleadas, encontrándose que para $R_2/R_1=1.08$, para la espuma de Hyfoama 88, fué la más consistente, no alcanzó a desarrollar el flujo y para albúmina y Prolac no hubo repetibilidad entre réplicas.

Para $R_2/R_1=1.92$, hubo repetibilidad entre réplicas para las espumas de las tres proteínas. Las tres espumas mostraron comportamiento del tipo Hershell-Bulkley.

Hyfoama 88 fué la espuma con mayor consistencia, presentando valores de τ_0 y k bastante más grandes que Prolac y Albúmina.

En lo que se refiere al índice de comportamiento (n), hubo poca diferencia (0.5-0.62). Lo anterior indica que el método es aplicable a las espumas con la relación de radios $R_2/R_1=1.92$ en los intervalos de velocidad de deformación manejados, ya que es repetible y permite detectar diferencias en el comportamiento reológico de espumas tipo merengue elaboradas con el mismo proceso y que varían en el tipo de proteína y estabilizante.

El conocer el comportamiento reológico de las espumas elaboradas con diferentes proteínas es de gran utilidad para su aplicación, como su manejo en mezclado, llenado, etc.

El conocer las propiedades físicas de las espumas y poder calcular su m en base a estas y comparar con la m experimental, permitió conocer el intervalo de g bajo el cual la espuma no pierde estabilidad. Esto tiene una importante aplicación en el manejo industrial de las espumas.

XV.- RECOMENDACIONES Y SUGERENCIAS

1.- A pesar de que los datos obtenidos en una emulsión, en la mayoría de los casos se puede extrapolar a el uso en las espumas, no es muy recomendable dejarse llevar por estos datos.

2.- Para la caracterización reológica de las espumas de proteínas, es necesario tener cuidado con la fase continua de la espuma al momento de prepararla.

3.- Se recomienda elaborar las espumas, momentos antes de ser utilizadas, debido a que se pueden desestabilizar y con ello cambiar en los valores reportados y confundir el comportamiento reológico de la espuma.

4.- Antes de comenzar con la experimentación para obtener los parámetros reológicos de la espuma, es importantísimo establecer o encontrar la velocidad adecuada de predeformación con la que se va a trabajar, debido a que esto puede alterar el tiempo de predeformación a emplear.

5.- Los datos que se reporten de comportamiento reológico deben ser hechos en intervalos de y bajo los cuales la espuma no pierda estabilidad

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

XVII.- BIBLIOGRAFIA

- 1.- Badui Dergal, Salvador (1984) Quimica de los Alimentos . Editorial Alhambra Mexicana. México.
- 2.- Bourne, Malcolm C. (1982) Food Texture and Viscosity Academic Press Inc. E.U.A
- 3.- Carbonell, E.; Costell, E. y Durán L. (1990). " Comportamiento Reológico de los productos derivados de fruta. Flujo, dependencia del tiempo, y plasticidad" Revista de Agroquímica y Tecnología de Alimentos. Vol 30 No. 2 Valencia, España.
- 4.- DeMan, J.M. et al (1982) Rheology and Texture in the Food Quality. Avi. Pub. Co. Inc. E.U.A
- 5.- Fennema, Owen R. (1985) Introducción a la ciencia de los alimentos Editorial Reverté, S.A. España.
- 6.- Glicksman, Martin (1981) Gum Technology in the Food Industry. Academic Press Inc. New York.
- 7.- Jowitt, Ronald y Escher, Felix (1979) Physical Properties of Food. Avi Pub. Co. Inc. E.U.A.
- 8.- Kraynik, Andrew M. (1988) " Foam Flows " Fluid and Thermal Science Department. Vol 325 No. 57 New Mexico.
- 9.- Lissant, Kenneth J (1983) Emulsion and Emulsion Technology. Marcel Dekker Inc. New York
- 10.- Muller, H.G. (1973) Introducción a la Reología de Alimentos Editorial Acribia, España
- 11.- Princen, H.M. (1983) Elastic Properties and Yield Stress of a Cylindrical Model System . Journal of Colloid and Interface Science. Voi 91 No. 1 E.U.A. 160-175

- 12.- Princen, H.M. (1985) " Experimental Study of the Yield Stress and Wall Effects for Concentrated Oil- in- Water Emulsions" Journal of Colloid and Interface Science Vol 105 No 1 E.U.A. 150-171
- 13.- Princen, H.M. y Kiss, A.D. (1986) " Static Shear Modulus " Journal of Colloid and Interface Science Vol 112 No-2 E.U.A.427-437
- 14.- Princen, H.M. y Kiss, A.D. (1989) " An Experimental Study of the Shear Viscosity and Yield Stress of Concentrated Emulsions" Journal of Colloid and Interface Science. Vol 128 No 1 E.U.A.176-186
- 15.- Princen, H.M. " Mechanical and Flow properties of Foam and Highly Concentrated Emulsions"Journal of Colloid and Interface Science Vol130 Marzo 1990.
- 16.- Reinert, Douglas A and Kraynik, Andrew, M. "Large Elastic Deformation of three dimensional Foams and Highly Concentrated Emulsions"Journal of Colloid and Interface Science. Marzo 5 1993. Vol 135.
- 17.- Vargas Ugalde, María Elena (1983) Cambios reológicos de alimentos Conteniendo Pectinas durante el procesamiento Térmico Tesis. Ingeniero en Alimentos F.E.S.C. U.N.A.M.
- 18.- Villamil Arellano, Rosa María. (1987) Aproximación a la Reología. Teoría, Aspectos Prácticos e Investigación en Alimentos. Tesis. Ingeniero en Alimentos. F.E.S.C. U.N.A.M.