



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MÉXICO**

**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTITLAN**

**EFFECTO DE LA TEMPERATURA EN LOS PARÁMETROS
REOLÓGICOS DE DOS PRODUCTOS SEMISÓLIDOS
COMERCIALES (MOSTAZA Y CREMA).**

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE :
INGENIERA EN ALIMENTOS
P R E S E N T A :
FATIMA ABIGAIL GALVÁN BALLESTEROS

ASESORA: M. en C. VIRGINIA AGUSTINA DELGADO REYES



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

AGRADECIMIENTOS

A DIOS

Por permitirme llegar a este momento y por todo lo bueno y lo malo que ha tenido que pasar para llegar hasta aquí.

A MI PAPÁ

Gracias por todo tu cariño, por tus consejos, por tus enseñanzas por alentarme siempre a seguir adelante, por enseñarme a ser autosuficiente, pero sobre todo por ser mi papá, sin ti no lo hubiera logrado, te quiero mucho, esto es tuyo también.

A MI MAMÁ

Gracias mamita por estar siempre conmigo, por tu cariño, comprensión, por tus consejos, no podré agradecerte nunca todo lo que me has dado, te quiero mucho esto también es tuyo.

A MI ESPOSO

Gracias amor por alentarme siempre, por compartir los buenos momentos, por tolerar los malos ratos, por tu apoyo y cariño, pero sobre todo por tu amor.

A MI HIJO

Gracias enano por enseñarme a ser madre, por todo lo que has sido capaz de despertar en mí, por todo lo que me haces descubrir día con día y en cada momento, gracias por enseñarme a ser valiente como tú, que eres un pequeño gran guerrero.

A MIS HERMANOS (OLY, UZIEL Y MON)

Por creer en mí, por hacerme sentir que soy capaz de lograr las cosas, por tantos bellos ratos compartidos, por su cariño y apoyo, gracias los quiero mucho.

A MI FAMILIA

No quisiera olvidar a nadie, por que hubo tanta gente que de alguna manera u otra intervino para que este sueño fuese posible, para todos muchas gracias.

A VICKY

Primero gracias por tu amistad, segundo no se como expresarte todo mi agradecimiento por el apoyo, el tiempo, la dedicación, el trabajo, la resistencia, la paciencia, pero sobre todo la entrega que tuviste, para que este trabajo se lograra, mil gracias Vicky, dios te bendiga.

A LA UNIVERSIDAD

Por cobijarme con su manto, por el resto de mi vida, por ser lo que ahora soy, por la madurez intelectual, sobre todo la emocional, nunca podré pagarle todo lo que me ha dado. Por mi raza hablara el espíritu.

A MIS SINODALES

Por el tiempo que me brindaron, por sus atinados comentarios, por su apoyo en este proceso, por hacer que este paso fuese más llevadero, muchas, muchas gracias.

A MIS PROFESORES

Por compartir conmigo un poco de lo mucho que saben, por heredarme el gusto por aprender y enseñar, gracias.

A MIS COMPAÑEROS Y AMIGOS

Por haber hecho de esta etapa un tiempo inolvidable, por todos esos buenos ratos, por todo lo que vivimos juntos, por su apoyo, su amistad, por compartir esas desveladas , pero sobre todo por todo el cariño que siempre he tenido de ustedes, gracias.

ÍNDICE

	Página
Resumen.....	1
Introducción.....	2
Capítulo I Generalidades.....	3
1.1 Reología.....	3
1.2 Clasificación reológica de los materiales.....	8
1.2.1 Fluidos.....	10
1.2.2 Sólidos.....	18
1.2.3 Materiales viscoelásticos.....	19
1.3 Efecto de la temperatura en los parámetros reológicos.....	19
Capítulo II Materiales y Métodos.....	22
2.1 Materiales.....	22
2.1.1 Mostaza.....	22
2.1.2 Crema.....	23
2.1.3 Instrumentos.....	24
2.2 Métodos.....	24
2.2.1 Preparación de la muestra.....	24
2.2.2 Estudio bajo cizalla rotacional.....	25
2.2.3 Calculo de la energía de activación.....	26
2.2.4 Tratamiento estadístico.....	26
Capítulo III Resultados y Discusión.....	27
3.1 Parámetros reológicos de mostaza y crema.....	27
3.2 Energía de activación.....	35
Capítulo IV Conclusiones.....	38
Capítulo V Bibliografía.....	39

ÍNDICE DE CUADROS Y FIGURAS

		Página
Cuadro 1	Formulación de la mostaza (Profeco, 2006).....	23
Cuadro 2	Formulación de la crema ((NOM-185-SSA1-2002).....	24
Cuadro 3	ANOVA para la viscosidad aparente de las muestras de mostaza.....	29
Cuadro 4	ANOVA para la viscosidad aparente de las muestras de crema.....	31
Cuadro 5	Parámetros reológicos de la mostaza a 40°C, 50°C, 60°C y 70°C para los modelos ley de la potencia y Herschel–Bulkley.....	33
Cuadro 6	Parámetros reológicos de la crema a 40°C, 50°C, 60°C y 70°C para los modelos ley de la potencia y Bingham.....	35
Cuadro 7	Viscosidad aparente evaluada a una velocidad de cizalla de 400 s ⁻¹ para la mostaza y crema.....	35
Cuadro 8	Parámetros del modelo de Arrhenius para evaluar el efecto de la temperatura sobre la viscosidad aparente para la mostaza y crema.....	37
Cuadro 9	Valores de energía de activación para diferentes sistemas.....	37
Figura 1	Alargamiento lineal de una barra rectangular (Steffe, 1996).....	4
Figura 2	Deformación de cizalla de una barra rectangular (Steffe, 1996).....	5
Figura 3	Esfuerzo típico en un material (Steffe, 1996).....	6
Figura 4	Tensor de esfuerzos (Steffe, 1996).....	6
Figura 5	Perfil de velocidad a través de una capa de fluido situada entre dos placas paralelas: inferior estática, superior en movimiento (Aguado,2003).....	7
Figura 6	Clasificación de los materiales según sus propiedades reológicas (Steffe, 1996).....	9
Figura 7	Esfuerzo de cizalla (σ) en función de la velocidad de cizalla (γ) (Alvarado, 2001).....	11
Figura 8	Esfuerzo de cizalla (σ) en función de la velocidad de cizalla (γ) mostrando el esfuerzo inicial estático y dinámico (Steffe,1996).....	14

Figura 9	Esfuerzo de cizalla en función a la velocidad de cizalla para modelos que describen un comportamiento tixotrópico y antitixotrópico.....	17
Figura 10	Principio de la ley de Hooke, una respuesta lineal entre el esfuerzo y deformación (Sharma, 2003).....	18
Figura 11	Viscosidad aparente en función del tiempo de cizallamiento para la mostaza a 40°C, 50°C, 60°C y 70°C.....	28
Figura 12	Viscosidad aparente en función al tiempo de cizallamiento para la crema a 40°C, 50°C, 60°C y 70°C.....	28
Figura 13	Viscosidad aparente en función de la velocidad de cizalla para la mostaza a 40°C, 50°C, 60°C y 70°C.....	30
Figura 14	Viscosidad aparente en función de la velocidad de cizalla para la crema a 40°C, 50°C, 60°C y 70°C.....	30
Figura 15	Esfuerzo de cizalla en función a la velocidad de cizalla para la mostaza a 40°C, 50°C, 60°C y 70°C.....	32
Figura 16	Esfuerzo de cizalla en función a la velocidad de cizalla para la crema a 40°C, 50°C, 60°C y 70°C.....	34
Figura 17	Logaritmo natural de la viscosidad aparente ($\ln \eta_{ap}$) en función del inverso de la temperatura ($1/K$) para mostaza y crema.....	36

NOMENCLATURA

δL	Incremento de la longitud (m)
ϵ_C	Deformación (adimensional)
ϵ_H	Deformación de Hencky (adimensional)
$\dot{\gamma}$	Velocidad de cizalla (1/s)
γ	Deformación bajo cizalla
η_{ap}	Viscosidad aparente (Pa s)
η_{∞}	Viscosidad aparente a la temperatura infinita (Pa s)
η''	Viscosidad del componente viscoso (Pa s)
λ	Tiempo de relajación (s)
μ	Viscosidad absoluta (Pa s)
σ	Esfuerzo de cizalla (Pa)
σ_0	Esfuerzo de cizalla inicial (Pa)
E	Módulo de Young (Pa)
E_a	Energía de activación (kJ/gmol)
G	Módulo de elasticidad (Pa)
k	Índice de consistencia (Pas ⁿ)
k_{∞}	Índice de consistencia a la temperatura infinita (Pas ⁿ)
L_0	Largo inicial (m)
n	Índice de comportamiento al flujo (adimensional)
R	Constante de los gases (kJ/kg mol K)
R^2	Coefficiente de determinación (adimensional)
T	Temperatura (K)
$\tan(\gamma)$	Ángulo de cizalla (rad)

RESUMEN

En el presente estudio se analizó el efecto de la temperatura (40°C, 50°C, 60°C y 70°C) sobre los parámetros reológicos de dos productos semisólidos comerciales, mostaza y crema bajo régimen de cizalla rotacional, utilizando un reómetro de cilindros concéntricos. Ambas muestras se precizallaron a 800 s^{-1} , donde se observó una ligera dependencia de la viscosidad aparente con el tiempo, alcanzando el equilibrio para todas las temperaturas, a 300 s para las muestras de mostaza y a 100 s para la crema.

Después de este precizallamiento, tanto la mostaza y la crema mostraron un comportamiento no newtoniano. El modelo reológico que define a la mostaza es Herschel-Bulkley y la crema es plástico de Bingham. La viscosidad aparente de la mostaza es 0.1 Pa s (evaluada a 100 s^{-1}) mayor que la viscosidad aparente de la crema en el mismo intervalo de temperatura. En las muestras de mostaza el índice de consistencia (k) y esfuerzo inicial (σ_0) disminuyen con el aumento de la temperatura, el índice de comportamiento al flujo (n) se mantuvo prácticamente constante. Asimismo, en el caso de la crema tanto la viscosidad plástica (η_{plas}) como el esfuerzo inicial (σ_0) disminuyen con el aumento de la temperatura.

El efecto de la temperatura sobre la viscosidad aparente se determinó mediante el cálculo de la energía de activación (ecuación tipo Arrhenius). El valor de la energía de activación para la mostaza fue de 7.76 kJ/gmol y 17.44 kJ/gmol para la crema. De acuerdo a estos resultados, la crema por su menor viscosidad es más sensible a la temperatura que la mostaza. Los valores de la E_a en alimentos es útil en los procesos de esterilización o bien en la termoreología para conocer el efecto que los procesos de calor y la velocidad de cizalla tienen sobre los alimentos

INTRODUCCIÓN

En muchas operaciones unitarias de la industria alimentaria, es esencial conocer las propiedades físicas, fisicoquímicas y reológicas del material bajo tratamiento, de modo que se pueda elegir el equipo más apropiado para el proceso de manufactura (Lewis, 1993).

Las propiedades físicas, fisicoquímicas y reológicas cambian considerablemente en operaciones que implican transferencia de calor o masa (Lewis, 1993; Geankoplis, 1998). El estudio de la influencia de la temperatura sobre parámetros reológicos se ha realizado principalmente en productos derivados de fruta, jugo de manzana clarificada y jugo de manzana (Schwartz y Costell, 1986; Constenla y *col.*, 1989; Cepeda y Villarán, 1999) jugo de naranja concentrado (Vitali y Rao, 1984a y 1984b; Crandall y *col.*, 1988) pulpa y concentrado de mango (Guerrero y Alzamora, 1998). En éstos se ha estudiado la energía de activación, como una función del contenido de pulpa o contenido de sólidos solubles. Sin embargo, en la literatura no se ha estudiado con dos o más productos o con sistemas dispersos diferentes a la suspensión, por lo que resulta interesante estudiar la energía de activación y su relación con el sistema disperso de dos productos semisólidos tipo emulsión (mostaza y crema), por ello el objetivo de este trabajo es evaluar el efecto de la temperatura en el comportamiento al flujo de mostaza y crema.

CAPÍTULO I.

GENERALIDADES

1.1 Reología

Término inventado por el profesor Bingham en 1929 (Lapasin y Pricl, 1995), definiendo a la ciencia que estudia el flujo y la deformación de los materiales en general. Steffe (1996), justifica el estudio de la reología mediante diversas razones como: la contribución al conocimiento de la estructura; en la industria se utiliza como control de calidad en las materias primas y productos terminados; en el diseño de máquinas; selección de tuberías y bombas.

La reología ofrece una diversidad de aplicaciones al igual que dificultades en su valoración, debidas a la variedad de materiales existentes, y a lo difícil que resulta establecer condiciones de estudio. Es por eso, que para establecer el comportamiento de un material, se deben especificar las condiciones en que se efectúan las determinaciones (temperatura, velocidad de cizalla, etc.) (Aguado, 2003).

Existen variables importantes, las cuales permiten, el estudio de la reología ya que son pieza fundamental en el entendimiento e interpretación de ésta, dichas variables son:

Deformación

Si al aplicar una fuerza cambiamos el tamaño (y por lo tanto, el volumen) o la forma de un cuerpo, entonces habremos provocado una deformación (Steffe, 1996). Cuando un objeto se somete a esfuerzo, una o más de sus dimensiones por lo general cambia, la magnitud de este cambio dimensional es lo que se conoce como deformación absoluta. Así la deformación es una función tanto de la naturaleza del material como de sus dimensiones. A fin de tener una propiedad que dependa únicamente del material, se define a la deformación como la magnitud del cambio dividido entre la dimensión original. Puesto que la

deformación es siempre la razón de dos longitudes, siempre es adimensional (Sharma, 2003).

Considerando una barra rectangular que debido a una fuerza de tensión es ligeramente alargada (Figura 1) el largo inicial de la barra es L_0 y después del alargamiento es L ; donde δL representa el incremento de la longitud (ecuación 1).

$$L = L_0 + \delta L \quad 1$$

Esta deformación puede ser considerada en términos de deformación de Cauchy como:

$$\varepsilon_c = \frac{\delta L}{L_0} = \frac{L - L_0}{L_0} = \frac{L}{L_0} - 1 \quad 2$$

O deformación de Hencky (deformación verdadera):

$$\varepsilon_h = \int_{L_0}^L \frac{dL}{L} = \ln \frac{L}{L_0} \quad 3$$

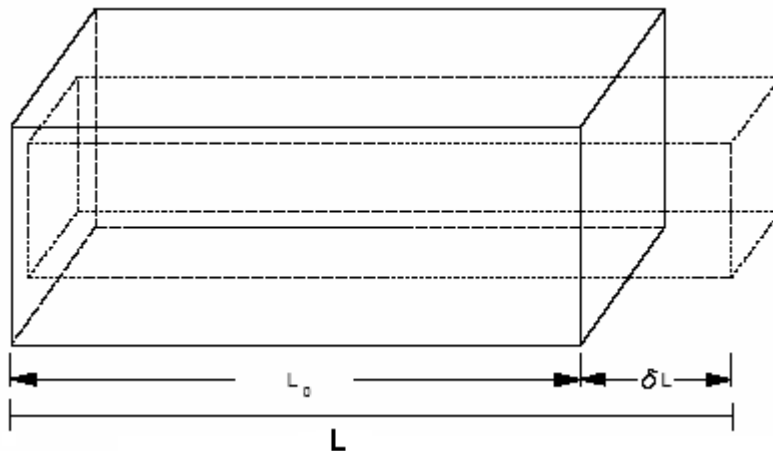


Figura 1. Alargamiento lineal de una barra rectangular (Steffe, 1996).

Otro tipo de deformación comúnmente fundamentado en reología es cizalla simple. La idea puede ser ilustrada con una barra rectangular de altura h (Figura 2). La superficie inferior es estacionaria y en la placa superior se aplica una fuerza, provocando que sea linealmente desplazada por una cantidad igual de δL . Cada elemento es expuesto al mismo nivel de deformación de esta manera el tamaño del elemento no es relevante (Steffe, 1996). El ángulo de cizalla γ puede ser calculado por:

$$\tan(\gamma) = \frac{\delta L}{h} \quad 4$$

Con pequeñas deformaciones, el ángulo de cizalla es igual a la deformación bajo cizalla (Steffe, 1996):

$$\tan(\gamma) = \gamma \quad 5$$

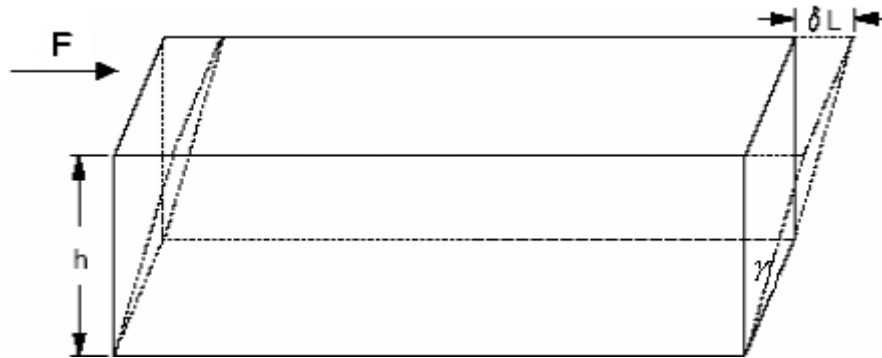


Figura 2. Deformación de cizalla de una barra rectangular (Steffe, 1996).

Esfuerzo de cizalla

La fuerza es la magnitud física cuya acción provoca un cambio en el movimiento de un cuerpo o un cambio en su forma o dimensiones (Figura 2). Si al aplicar una fuerza sobre un cuerpo alteramos su estado de movimiento o reposo habrá provocado un desplazamiento, es decir, habremos movido el cuerpo entre dos puntos dados en el espacio. Cualitativamente el esfuerzo puede definirse como la respuesta o reacción interna de un material ante la aplicación de una o varias fuerzas, la intensidad de la reacción depende del área sobre la cual actúa la fuerza y se expresa como fuerza por unidad de área y usualmente se expresa en Pascal (N/m^2). En reología se acostumbra a trabajar con el esfuerzo más que con las fuerzas que se aplican sobre el material (Steffe, 1992). Si la fuerza se aplica perpendicularmente al área, el esfuerzo resultante es llamado esfuerzo normal, mientras que, si la fuerza se aplica paralela o tangencialmente al área, el esfuerzo se denomina esfuerzo tangencial o de cizalla (Tscheuschner, 2001). Para describir completamente el estado de esfuerzo en un material son requeridas nueve cantidades. Si consideramos un elemento (Figura 3) en términos de coordenadas cartesianas (x_1, x_2, x_3).

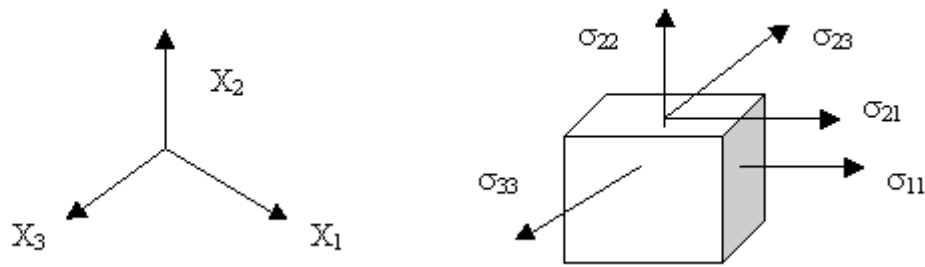


Figura 3. Esfuerzo típico en un material (Steffe,1996).

El esfuerzo está indicado como σ_{ij} donde el primer subíndice representa la orientación de la cara sobre la cual actúa la fuerza y el segundo subíndice se refiere a la dirección de la fuerza. Por lo tanto σ_{11} , es el esfuerzo normal actuando en plano perpendicular a x_1 en la dirección de x_1 y σ_{23} es un esfuerzo de cizalla actuando en plano perpendicular a x_2 , en dirección de x_3 (Figura 4). Los esfuerzos normales son considerados positivos cuando actúan hacia fuera (crean esfuerzo de tensión) y negativos cuando actúan hacia adentro (creando esfuerzo de compresión). Los componentes del esfuerzo pueden ser resumidos como un tensor de esfuerzo escrito en forma de matriz.

$$\sigma_{ij} = \begin{bmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{bmatrix}$$

Figura 4. Tensor de esfuerzo (Steffe, 1996).

Velocidad de cizalla

En la Figura 5 se representa un sistema constituido por un fluido situado entre dos placas paralelas. La placa inferior permanece estacionaria, mientras que la superior se desplaza en la dirección x con una velocidad constante (v) debido a la aplicación de una fuerza F . El rozamiento entre el fluido y dicha superficie provoca un desplazamiento del mismo en la dirección x , generándose un perfil de

velocidad en el seno del mismo: la capa longitudinal de fluido en contacto con la placa inferior ($y=0$) no se desplaza, mientras que la lámina de fluido en las proximidades de la placa superior ($y=\delta$) se mueve con velocidad v . En el espacio comprendido entre ambas placas, la velocidad de cada elemento de fluido (velocidad local) tendrá un valor intermedio entre 0 y v . Si el espacio entre las placas (δ) es pequeño, el perfil de velocidad se puede considerar lineal; si la velocidad v no es muy elevada, el fluido se desplazará en régimen laminar, sin que se produzca mezcla transversal de unas láminas de fluido con otras (Aguado, 2003).

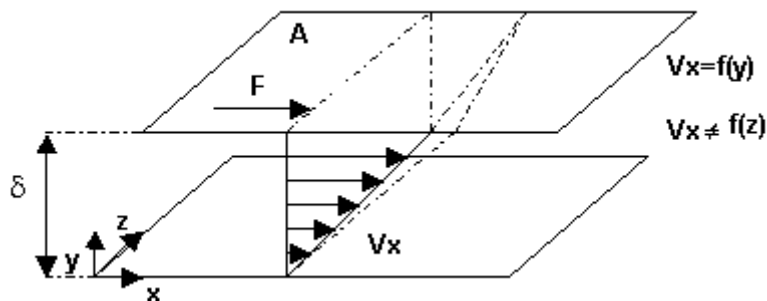


Figura 5. Perfil de velocidad a través de una capa de fluido situada entre dos placas paralelas: inferior estática, superior en movimiento (Aguado, 2003)

El esfuerzo aplicado sobre el fluido se puede calcular como:

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad 6$$

El gradiente de velocidad o variación de la velocidad local del fluido con la coordenada y , se puede determinar como la pendiente del perfil de velocidad:

$$\frac{dv_x}{dy} = \frac{\Delta v_x}{\Delta y} = \frac{v-0}{\delta} \quad 7$$

El gradiente de velocidad entre el espesor de las placas se suele denominar también velocidad de cizalla, representándose por γ , lo que permite expresar la ecuación reológica independientemente de la geometría del sistema del flujo considerado (Aguado, 2003).

$$\sigma = \phi(\dot{\gamma}) \quad 8$$

Para resolver la dificultad que supone la infinita diversidad de materiales, se toman puntos de referencia constituidos por sustancias ideales. Todos los sólidos exhiben algunas características de los líquidos menos uno, el sólido ideal que por definición carece de estas propiedades líquidas. De igual modo, existe un líquido que también por definición, carece de cualquiera de las propiedades típicas de los sólidos, el líquido ideal. Ningún producto real, por anómalo que sea, es más sólido que el sólido de Hooke ni más líquido que el líquido newtoniano, son isotrópicos (exhiben idénticas propiedades en todas las direcciones) y siguen con precisión sus respectivas leyes (Muller, 1983). Combinando estos dos sistemas ideales, se obtienen otros intermedios: materiales cuyo comportamiento presenta simultáneamente características elásticas denominados materiales viscoelásticos (Muller, 1983; Steffe, 1996).

1.2 Clasificación reológica de los materiales

En la tarea de clasificar el comportamiento de los distintos fluidos existentes, se han propuesto una serie de modelos reológicos ideales. Éstos son modelos matemáticos que involucran ciertos parámetros reológicos, es decir constantes que permiten predecir de manera aproximada el comportamiento real de un fluido. La clasificación de los fluidos puede realizarse de manera gráfica gracias a los reogramas, obtenidos a través de instrumentos como los viscosímetros y reómetros, los cuales permiten conocer de manera indirecta, variables como la velocidad de cizalla, y el esfuerzo de cizalla. Es importante mencionar que los modelos que a continuación se mostrarán no son los únicos existentes, pero si los más simples matemáticamente y los demás están en función de ellos. La relación que existe entre el esfuerzo de cizalla y la velocidad de cizalla en cada uno de los tipos de materiales, permite que sean clasificados dependiendo de sus propiedades reológicas y de manera general en los grupos presentados en la Figura 6 (Steffe, 1996).

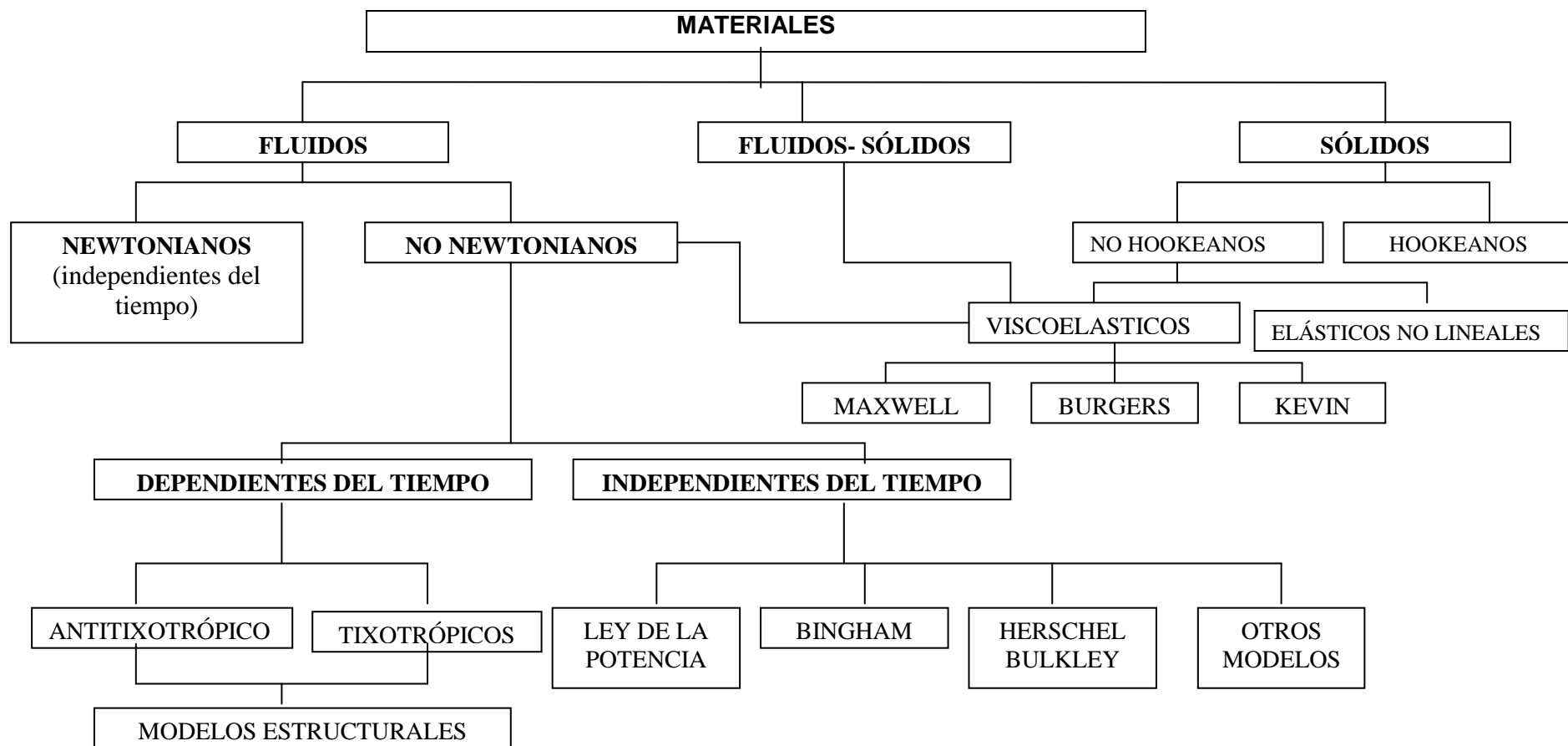


Figura 6. Clasificación de los materiales según sus propiedades reológicas (Steffe, 1996)

1.2.1 Fluidos

Resnick, (2004) define un fluido como una sustancia que presenta la propiedad de que una porción de la misma puede desplazarse respecto a otra, esto es, que puede fluir de manera espontánea, venciendo las fuerzas de atracción entre las moléculas que originan una resistencia interna a este desplazamiento relativo. Los fluidos reaccionan de manera diferente según sea la fuerza aplicada (Aguado, 2003).

Los fluidos se dividen a su vez en newtonianos y no newtonianos. Los fluidos newtonianos son aquellos que en condiciones de flujo estable, laminar, estacionario e incompresible, siguen la ley de Newton de la viscosidad (Aguado, 2003; Ibarz y Barbosa-Cánovas, 2000 y Lewis, 1993)

Newtonianos

Son aquellos donde la relación entre el esfuerzo de cizalla y la velocidad de cizalla es directamente proporcional (Figura 7), cuya pendiente es una constante definida como viscosidad. Su modelo reológico es (Aguado, 2003):

$$\sigma = \mu \dot{\gamma} \quad 9$$

No newtonianos

Los fluidos no newtonianos se definen como aquellos que exhiben un flujo uniforme, y no es constante la relación del esfuerzo de cizalla y la velocidad de cizalla, es decir no se ajustan a la ley de la viscosidad de Newton (Rao, 1999). En este tipo de fluidos el valor de la viscosidad no es constante como en los newtonianos, ya que varía con respecto a las condiciones experimentales seleccionadas, como la velocidad de cizalla, el tiempo de aplicación del esfuerzo, entre otros (Aguado, 2003).

Los fluidos no newtonianos se clasifican en fluidos independientes del tiempo y dependientes del tiempo.

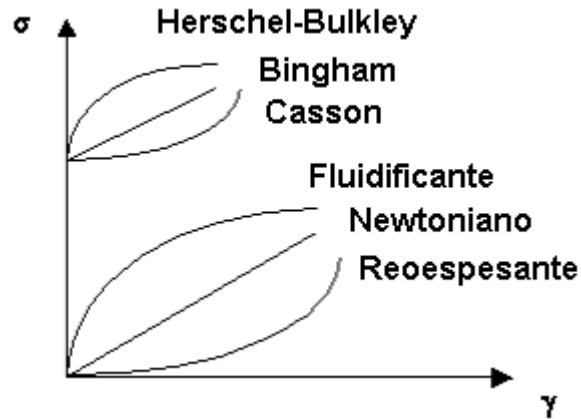


Figura 7. Esfuerzo de cizalla (σ) en función de la velocidad de cizalla (γ) (Alvarado, 2001).

Independientes del tiempo

En este tipo de fluidos el esfuerzo de cizalla es una función que depende exclusivamente de la velocidad de cizalla y su relación es no lineal (Hermida, 2000). Dentro de éstos se encuentran: fluidos con comportamiento de la ley de la Potencia (fluidificante y reoespesante), Herschel-Bulkley, Plástico de Bingham y Casson.

Fluidos con comportamiento de la ley de la Potencia.

También llamados fluidos Ostwald–de Waele, donde la relación en función del esfuerzo de cizalla y de la velocidad de cizalla no está expresada por una línea recta, pero es única. Se puede describir matemáticamente de la siguiente forma:

$$\sigma = k\dot{\gamma}^n \quad 10$$

donde k y n son constantes, k ha sido denominada como índice de consistencia (Pas^n) y n como índice de comportamiento al flujo (adimensional). Este último constituye una medida del grado de desviación del comportamiento newtoniano y ayuda a describir convenientemente los comportamientos que dependen del valor del índice de comportamiento al flujo. Es decir, si n es igual a 1, el producto es newtoniano y k corresponde a la viscosidad (η). Si n es menor que 1, se produce adelgazamiento y el material es fluidificante a la cizalla. Si n es mayor que 1, se produce un espesamiento y el fluido es espesante a la cizalla. Es importante

hacer notar que el modelo de la ley de la Potencia sólo es válido para un intervalo de velocidad de cizalla determinado. La ecuación no permite la extrapolación gráfica de k y n no tienen bases físicas; corresponden a la descripción matemática de una gráfica experimental. Sin embargo, tiene considerable valor práctico. Este modelo no debe usarse si el esfuerzo de cizalla y la velocidad de cizalla no están unívocamente relacionados, porque en este caso a cada valor del esfuerzo de cizalla le corresponden varios valores de velocidad de cizalla (Muller, 1983).

Fluidificante a la cizalla (pseudoplasticidad)

En los líquidos que siguen un comportamiento fluidificante a la cizalla (pseudoplásticos), la velocidad de cizalla aumenta en proporciones más altas que el esfuerzo de cizalla y se ajusta a una curva cóncava (Figura 7), son menos espesos cuando se someten a altas velocidades de cizalla que cuando se cizallan lentamente. El origen de esta variación se debe a que la fuerza externa provoca un descenso en la intensidad de las fuerzas de cohesión entre moléculas o partículas, lo que facilita su orientación en la dirección de la velocidad de cizalla. Para estos casos, en lugar del coeficiente de viscosidad, se usa frecuentemente un coeficiente de viscosidad aparente (η_{ap}), que se define como el esfuerzo de cizalla dividido por la velocidad de cizalla (ecuación 11). La viscosidad aparente no es una constante, depende de las mismas variantes que la viscosidad absoluta, está en función de la velocidad de cizalla a temperatura constante, pero no del tiempo en el que están sometidos al esfuerzo de cizalla (Aguado, 2003), por lo que la viscosidad aparente desciende a medida que aumenta la velocidad de cizalla, por lo tanto es un término cuantitativo (Vliet, 2001).

$$\eta_{ap} = f(\dot{\gamma}) = \frac{\sigma}{\dot{\gamma}} \quad 11$$

Reoespesante a la cizalla (Dilatancia)

En los fluidos espesantes la relación entre el esfuerzo de cizalla y la velocidad de cizalla se ajusta a una curva convexa (Figura 7). Se caracterizan por que la viscosidad aparente aumenta con el gradiente de velocidad de cizalla. Este tipo de comportamiento es poco frecuente, presentándose en suspensiones con una

elevada concentración de sólidos, de forma que la aplicación del esfuerzo de cizalla origina la expulsión del líquido situado entre las partículas sólidas, disminuyendo la lubricación y aumentando el rozamiento (Aguado, 2003).

Fluidos que son descritos por el modelo Herschel–Bulkley

En 1926 Herschel y Bulkley (Sherman, 1970 citado en Carbonell y col,1990) proponen que una característica importante de los fluidos que siguen un comportamiento Herschel-Bulkley es que presentan un esfuerzo de cizalla inicial (σ_0) es decir, requiere de una fuerza que le permita fluir (Figura 7). Por debajo de esta fuerza se comporta como un sólido (Steffe, 1996). Tiene un comportamiento tipo potencia, cuando el material rebasa el valor del esfuerzo inicial (σ_0). Su viscosidad aparente no es una constante al graficar el esfuerzo de cizalla en función de la velocidad de cizalla, ya que ésta disminuye cuando la velocidad de cizalla aumenta. Algunos alimentos que presentan este tipo de comportamiento son puré de pera y de albaricoque, concentrado de tomate (Carbonell, 1990) y pasta de pasas (Alvarado, 2001). El modelo reológico para este tipo de fluidos es:

$$\sigma = k\dot{\gamma}^n + \sigma_0 \quad 12$$

Donde k es el índice de consistencia (Pas^n), n es el índice comportamiento al flujo y σ_0 es el esfuerzo inicial. El esfuerzo inicial puede ser definido como el mínimo esfuerzo de cizalla requerido para iniciar el flujo. La existencia de un esfuerzo inicial ha sido sumamente cuestionado usando el argumento de que los materiales presentan un tiempo determinado para fluir y de que necesita un equipo muy sensible para medirlo (Steffe, 1996). Sin embargo, éste es un valor pequeño que influye en el cálculo de procesos de ingeniería. Hay muchas maneras de evaluarlo y no existe una única mejor técnica. El método más común para obtener el esfuerzo inicial es mediante la extrapolación de las curvas de esfuerzo de cizalla en función de la velocidad de cizalla. Los valores obtenidos utilizando este método tienen una influencia notable en el modelo reológico (Bingham, Herschel-Bulkley). Los valores de esfuerzo inicial publicados en la literatura científica están definidos por las técnicas reológicas y suposiciones usadas en las mediciones, un valor

absoluto del esfuerzo inicial no existe y es usual que el valor de un esfuerzo inicial obtenido por un método sea muy diferente de uno, encontrado usando un método diferente (Alvarado, 2001).

Un factor importante al estimar el esfuerzo inicial, desde el punto de vista de control de calidad, es la reproducibilidad de los datos experimentales. Esto es crítico cuando se comparan las características globales de productos o en industrias diferentes. Un valor del esfuerzo inicial puede ser esencial para diseñar de forma apropiada sistemas de procesamiento de alimentos tales como los requeridos en procesamiento térmico (Alvarado, 2001). Cuando la estructura de un alimento es muy sensible al movimiento, el esfuerzo que se mide a este tipo de muestras es el esfuerzo inicial estático, por el contrario si lo que se desea es medir la ruptura completa de la estructura fisicoquímica (tridimensional, dobles helices, etc.), se mide extrapolando en un curva de flujo en equilibrio y se obtiene el esfuerzo inicial dinámico (Figura 8). La idea de un esfuerzo inicial estático y dinámico, puede ser explicada asumiendo que puede haber más de una estructura en un fluido tixotrópico, una puede ser insensible a la velocidad de cizalla y sirve para definir la curva de flujo en equilibrio; mientras que la otra servirá para la determinación del esfuerzo inicial estático (Steffe,1996).

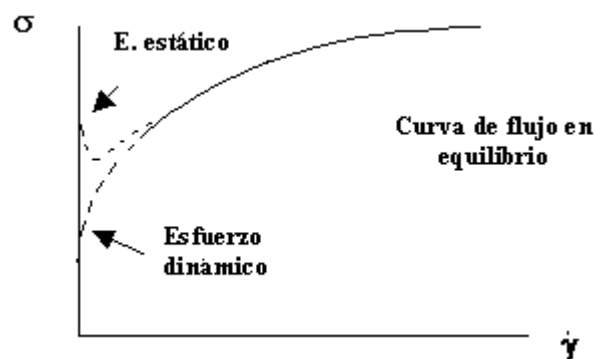


Figura 8. Esfuerzo de cizalla (σ) en función de la velocidad de cizalla ($\dot{\gamma}$) mostrando el esfuerzo inicial estático y dinámico (Steffe,1996)

Fluidos que son descritos por el modelo plástico de Bingham

El comportamiento plástico representa otro gran grupo dentro de los fluidos independientes del tiempo y se puede explicar admitiendo que el fluido en reposo mantiene una estructura tridimensional, con suficiente rigidez como para soportar esfuerzos de valores inferiores al esfuerzo inicial; cuando el esfuerzo aplicado es superior al esfuerzo inicial, la estructura se pierde y el producto es capaz de fluir. Al desaparecer el esfuerzo o ser menor que el valor del esfuerzo inicial, la estructura se reconstituye (Hermida, 2000).

Dentro de este grupo se presenta el comportamiento tipo plástico de Bingham que se caracteriza porque a valores de esfuerzo inferiores a σ_0 (esfuerzo inicial) el material tiene inicialmente una estructura tridimensional con la suficiente rigidez como para soportar el esfuerzo sin fluir; al alcanzar el valor del esfuerzo inicial se presenta un flujo con una relación de esfuerzo de cizalla y velocidad de cizalla similar a la de los fluidos newtonianos (Figura 7). Es decir la gráfica tiene una pendiente lineal, lo cual indica una viscosidad plástica constante (Hermida, 2000).

El comportamiento reológico de este tipo de fluidos se describe matemáticamente mediante el siguiente modelo:

$$\sigma = \sigma_0 + \eta_{plas} \dot{\gamma} \quad 13$$

siendo σ_0 el esfuerzo inicial y η_{plas} viscosidad plástica.

Fluidos que son descritos por el modelo Casson.

En 1959 Casson propone (Sherman, 1970 citado en Carbonell y col, 1990), que en este comportamiento la no existencia de proporcionalidad entre el esfuerzo de cizalla y la velocidad de cizalla una vez rebasado el umbral del esfuerzo inicial (σ_0) implica la presencia de moléculas asimétricas o cadenas moleculares en una fase líquida. Para este tipo de fluido se establece la siguiente relación (Tscheuschner, 2001):

$$\sqrt{\sigma} = \sqrt{\sigma_0} + \kappa \sqrt{\dot{\gamma}} \quad 14$$

lo característico del flujo plástico es la existencia de un esfuerzo inicial, ya que hasta que no alcanza dicho esfuerzo de cizallamiento, la estructura no es destruida, sino solamente deformada elásticamente. Ante la superación del esfuerzo inicial se produce un flujo plástico con una creciente modificación de la estructura o destrucción de la misma (Tscheuschner, 2001). El comportamiento es propio de margarinas y mantequillas, las grasas, los puré de manzana y tomate y algunos tipos de chocolate fundido (Hermida, 2000).

Dependientes del tiempo

Los fluidos que siguen un comportamiento dependiente del tiempo son más complejos de analizar, debido a que su viscosidad aparente varía con respecto al tiempo, a la velocidad de cizalla, de la historia de flujo y a la temperatura. A este tipo de fluidos se les conoce como tixotrópicos y antitixotrópicos (Mott, 1996). Los fluidos tixotrópicos muestran una ruptura estructural por aplicación continua de cizalla, mientras que una sustancia antitixotrópica muestra un reforzamiento de la estructura (Lewis, 1993).

Fluidos con comportamiento tixotrópico

La tixotropía es un fenómeno reversible, es decir una vez dejado en reposo el material, su estructura se reconstituye gradualmente. En el comportamiento tixotrópico la velocidad de destrucción prevalece sobre la regeneración con el aumento de la velocidad y del tiempo, por lo que la viscosidad aparente disminuye con éstos (Hermida, 2000). La representación gráfica que le corresponde es similar a la de la fluidificación por cizalla, en cuanto que la viscosidad aparente desciende a medida que aumente la velocidad de cizalla, sin embargo el descenso de la viscosidad aparente no se relaciona exclusivamente con la velocidad de cizalla, sino también con el tiempo que dure el cizallamiento. El reconocimiento de estos fluidos dependientes del tiempo se realiza mediante un reograma característico en ciclo de histéresis (Figura 9). El término histéresis es un proceso de flujo en las que las fases de ascenso y descenso no coinciden, por lo que forman un bucle. El tamaño de este bucle de histéresis dependerá de cómo el

esfuerzo de cizalla o la velocidad de cizalla aumentaron o decrecieron, así como de las condiciones de medida (Vliet, 2001).

Fluido con comportamiento antitixotrópico

Son fluidos poco comunes que exhiben un aumento reversible del esfuerzo de cizalla y de la viscosidad aparente con respecto al tiempo cuando la velocidad de cizalla es constante. Es un espesamiento dependiente del tiempo, en el que el esfuerzo de cizalla y velocidad de cizalla no están relacionados linealmente, existen dos valores de velocidad de cizalla para cada valor de esfuerzo de cizalla, a la inversa, como se muestra en la Figura 9 (Geankoplis, 1998; Muller, 1983).

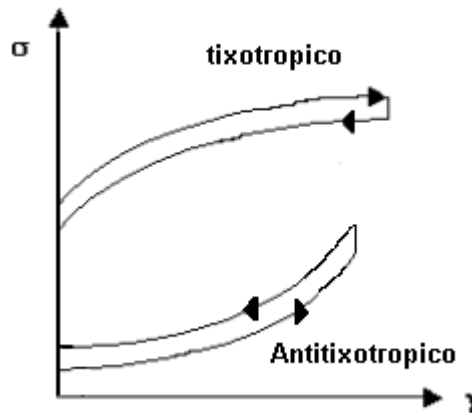


Figura 9. Esfuerzo de cizalla en función a la velocidad de cizalla para modelos que describen un comportamiento tixotrópico y antitixotrópico.

En el caso de la antitixotropía propia, se establece un estado estructural reversible por el aumento del esfuerzo de cizallamiento por encima del correspondiente estado de inicio. El comportamiento de flujo dependiente del cizallamiento en función del tiempo, se denota fácilmente por los efectos de histéresis reconocibles en las curvas de flujo con velocidades de cizalla crecientes y decrecientes. La estructura temporal de estos materiales se reorganiza con la deformación presentando mayor resistencia a medida que aumenta y volviendo a reorganizarse cuando se deja en reposo (Hermida, 2000).

1.2.2 Sólidos

Un sólido es un material que carece de viscosidad, su comportamiento reológico no se ve afectado por el tiempo, ofrece resistencia a la deformación. El modelo que describe el comportamiento de los sólidos es el de Hooke. El sólido de Hooke es el sólido ideal en el que la deformación es proporcional al esfuerzo (o tracción) que la produce. Su comportamiento reológico no se ve afectado por el tiempo (Hermida, 2000).

La ley de Hooke dice que cuando una fuerza es aplicada a un material sólido y el resultado de la curva esfuerzo (σ) en función de la deformación (ε) es una línea recta (Figura 10) que parte desde el origen, el material es un sólido de Hooke. En donde E es la constante de proporcionalidad (Steffe, 1996; Aguado, 2003).

$$\sigma = E\varepsilon \quad 15$$

La constante E de la ley de Hooke se conoce como módulo de Young y es una medida de la rigidez o resistencia a la deformación de un material:

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad 16$$

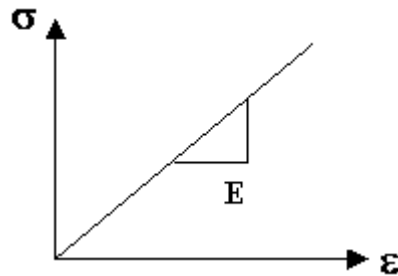


Figura 10. Principio de la ley de Hooke, una respuesta lineal entre el esfuerzo y la deformación (Sharma, 2003).

1.2.3 Materiales viscoelásticos

Los materiales viscoelásticos se caracterizan por poseer simultáneamente propiedades elásticas y viscosas. Para el comportamiento más simple las propiedades viscosas se adaptan a la ley de Newton y las elásticas a la ley de Hooke (Hermida, 2000).

En los materiales viscoelásticos la velocidad de cizalla no sólo es función del esfuerzo y del tiempo aplicado, sino que depende también de una función que relacione a ambos. Su ecuación característica es:

$$\dot{\gamma} = \frac{\sigma}{\eta_0} + \frac{\Delta\sigma}{G} \quad 17$$

Donde G es el módulo de elasticidad del componente elástico y η_0 es la viscosidad del componente viscoso. Haciendo $\lambda_1 = \frac{\eta_0}{G}$ queda:

$$\eta_0 \dot{\gamma} = \sigma + \Delta\sigma \lambda_1 \quad 18$$

en donde λ_1 , tiene las dimensiones de tiempo, representando la constante de tiempo de variación exponencial del esfuerzo (para una velocidad de cizalla constante), conocido como tiempo de relajación (Hermida, 2000).

1.3 Efecto de la temperatura en los parámetros reológicos.

La temperatura es uno de los factores que mayor efecto tienen sobre las propiedades reológicas de los fluidos de tal forma que la viscosidad de los líquidos desciende muy drásticamente al aumentar ésta. En términos generales cuanto mayor sea el valor de la viscosidad, más se verá afectada, debido a que la temperatura aumenta el grado de movimiento molecular, por lo tanto la viscosidad del fluido disminuye (Alvarado, 2001; Aguado, 2003).

El estudio del efecto de la temperatura en los parámetros reológicos se ha relacionado con una ecuación tipo Arrhenius, para fluidos newtonianos y se ha propuesto la ecuación 19 para la viscosidad, mientras que para los fluidos no newtonianos que siguen el modelo de la ley de la Potencia se expresa como se muestra en las ecuaciones 20 y 21 (Steffe, 1996):

$$\eta = f(T) = A \exp\left[\frac{E_a}{RT}\right] \quad 19$$

$$\eta_{ap} = \eta_{\infty} \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad 20$$

$$k = k_{\infty} \exp\left(\frac{E_a}{RT}\right) \quad 21$$

Donde A es una constante, E_a es la energía de activación (kJ/gmol), T es la temperatura (K), R la constante de los gases (8.3143 kJ/mol kg K) (Steffe,1992), y η_{∞} , k_{∞} son parámetros considerados como la viscosidad aparente y el índice de consistencia a la temperatura infinita (Chang y Hartel, 1997).

En el caso de fluidos no newtonianos, la existencia de varios parámetros reológicos dificulta el establecimiento del efecto de la temperatura. En los fluidos fluidificantes y reoespesantes no solamente el índice de consistencia sino también el índice de comportamiento pueden verse afectados por esta variable (Aguado, 2003). La energía de activación es un parámetro que proporciona información sobre la sensibilidad de la viscosidad frente a variaciones de temperatura (Aguado, 2003). Constenla y col. (1989) propone que la viscosidad de una solución es una función de fuerzas intermoleculares y la interacción soluto-agua restringidas por el movimiento molecular. Estas fuerzas dependen de los espacios intermoleculares y de los puentes de hidrógeno; los cuales son afectados por los cambios tanto de la temperatura como de la concentración. Por otro lado considerando la teoría de viscosidad de la velocidad de reacción de Eyring (Rao, 1984) postula que la energía de activación al flujo aumenta cuando en el seno del líquido hay una formación de huecos o espacios entre las moléculas. Por lo que, a

valores altos de la energía de activación corresponden a fluidos de baja viscosidad (Ibarz y Barbosa-Cánovas, 2000). Asimismo, la energía de activación se ha estudiado principalmente en suspensiones como jugos (Zainal y col, 2000; Cepeda y Villarán, 1999), zumos (Ibarz, 1988,2004; Schwartz y Costel, 1986) y concentrados de naranja (Vitali y Rao, 1984a).

CAPÍTULO II.

MATERIALES Y MÉTODOS

2.1 Materiales

- Mostaza marca McCormick. Los ingredientes marcados en la etiqueta son semilla de mostaza, aceite vegetal, agua, vinagre, azúcar, cúrcuma, especias en polvo (cebolla, ajo, canela) y sal.
- Crema marca Alpura. Los ingredientes marcados en la etiqueta son crema de leche de vaca con 30% de grasa, ácido cítrico, goma guar, carboximetil celulosa de sodio y carragenina.

Para evitar alguna variación, que afecte el análisis de resultados se utilizaron muestras de un mismo lote.

2.1.1 Mostaza

Se entiende por mostaza el producto resultante de la pulverización de los granos de mostaza negra (*Brassica nigra k*) o blanca (*Sinapis alba L*) o bien la mezcla éstas. Las mostazas líquidas o en pasta, también denominadas mostaza de mesa, pueden estar constituidas por harina de mostaza, mosto de vino, sal, azúcar, vinagre, ácido cítrico, láctico, aceites y condimentos que no refuercen ni simulen la coloración amarilla de la materia prima. No debe contener más del 24 % de hidratos de carbono, 12 % de fibra ni menos del 0.10 % de esencia de mostaza natural (Madrid, 2001).

Este tipo de alimentos también llamados aderezos son utilizados comúnmente para acompañar ensaladas en su mayoría o cualquier tipo de platillo.

Definición fisicoquímica

Es un sistema disperso tipo emulsión aceite – agua, en donde la fase continua esta formada por una solución de ácido acético, sustancias de bajo peso molecular (sal, azúcar), suspensión (partículas sólidas y semillas de mostaza).

Formulación

En el Cuadro1 se presenta la formulación propuesta por la Profeco (2006) donde los ingredientes mayoritarios son la mostaza y el agua.

Cuadro 1. Formulación de la mostaza (Profeco, 2006).

Ingrediente	%	Ingrediente	%
Mostaza	31.25	Azúcar	12.5
Agua	31.25	Sal	0.625
Aceite	8.25	Cúrcuma	1.25
Vinagre	12.5	Cebolla	0.625
Ajo	1	Canela	0.75

2.1.2 Crema

Es la porción de la leche que es alta en grasa y que se eleva o flota en la superficie de la leche reposada (Igoe, 1998). Separando la grasa del resto de los sólidos que constituyen el extracto seco, pueden obtenerse cremas (natas) con diferentes contenidos grasos (Early, 1998).

De acuerdo a la clasificación de Early (1998) la crema comercial utilizada en este estudio es una crema de mesa con un contenido de grasa de 30 %

Definición fisicoquímica

Es un sistema multifasico en donde coexisten emulsión (grasa butírica), suspensión (caseína) y sol coloidal (proteínas solubles, sales), además de sustancias en solución (lactosa y sales)

Formulación

En el Cuadro 2 se presenta la formulación de la crema según la norma oficial mexicana 185-SSA1-2002.

Cuadro 2. Formulación de crema (NOM-185-SSA1-2002).

Ingrediente	%
Crema de leche de vaca con 30% de grasa	98.0
ácido cítrico (BPF)	0.5
goma guar	0.5
carboximetil celulosa de sodio	0.5
carragenina	0.5

2.1.3 Instrumentos

El análisis reológico en flujo de cizalla rotacional se realizó en un reómetro de cilindros concéntricos marca Haake modelo RT20, el cual cuenta con un sistema de enfriamiento y calentamiento con agua, que mantiene la temperatura constante. Se utilizó la geometría Z20 DIN la cual tiene las siguientes dimensiones: longitud de 30 mm, relación de radios (R_a/R_i) de 1.0847 y un volumen de muestra de 8.22 ml.

2.2 MÉTODOS

2.2.1 Preparación de la muestra

Se tomó la muestra con una espátula directamente del envase, con cuidado de no provocar demasiados cortes y se colocó en cada vaso en un volumen de 20 ml. Las temperaturas estudiadas fueron 40°C, 50°C, 60°C y 70°C. La temperatura de 40°C se fijó por que se aseguraba que el comportamiento de la mostaza es más fluido que sólido y 70 °C por que es la máxima temperatura que se puede controlar en el baño del Reómetro. Las muestras fueron calentadas, a baño maría cubiertas con celofán para evitar la pérdida de humedad durante el calentamiento.

2.2.2 Estudio bajo cizalla rotacional

La mostaza y la crema presentaron dependencia del tiempo, por lo que en una primera etapa las condiciones fueron establecidas con base en pruebas preliminares (variando velocidad de cizalla y tiempo), hasta que se alcanzó el equilibrio es decir la viscosidad aparente es independiente del tiempo. La segunda etapa fue la evaluación de los parámetros reológicos mediante una curva de flujo (es una curva en donde la viscosidad aparente es independiente de la velocidad de cizalla). En la curva en función del tiempo la muestra fue cizallada a una velocidad constante de 800 s^{-1} por un intervalo de tiempo de 600 s y 50 puntos. Posteriormente se realizó una curva de descenso de 800 s^{-1} a 0.5 s^{-1} en un tiempo de 120 s y 30 puntos de medida, finalmente la muestra se sometió a una curva estacionaria o curva de equilibrio (en donde a cada punto corresponde un tiempo específico y entre punto y punto, corresponde una pendiente con un valor establecido) con una velocidad de cizalla de 0.5 s^{-1} a 800 s^{-1} con 30 puntos de medida y máximo 15 segundos por punto con la finalidad de corroborar el estado de equilibrio. Cada ensayo se realizó por triplicado con una variación de temperatura de $\pm 0.5^\circ\text{C}$. Las curvas de flujo obtenidas se evaluaron por medio de los modelos reológicos de la ley de la Potencia, Herschel-Burckley y plástico de Bingham. El modelo de la potencia se obtuvo graficando los logaritmos del esfuerzo de cizalla en función de la velocidad de cizalla y haciendo una regresión lineal en donde el antilogaritmo de la ordenada es (k) índice de consistencia y la pendiente es el índice de comportamiento al flujo (n).

Para el caso del modelo plástico de Bingham se graficó el esfuerzo de cizalla en función de la velocidad de cizalla en donde la ordenada es el esfuerzo inicial (σ_0) y la pendiente es la viscosidad plástica (η_{plas}).

En tanto que para el modelo Herschel–Burckley el esfuerzo inicial (σ_0) se determinó por el método de extrapolación (Steffe, 1996) que consiste en graficar el esfuerzo de cizalla en función de la velocidad de cizalla y por extrapolación determinar el valor del esfuerzo inicial cuando la velocidad de cizalla es cero. Se grafica el logaritmo de la diferencia ($\sigma - \sigma_0$) en función del logaritmo de la velocidad

de cizalla, después se ajusta a una línea recta en donde el antilogaritmo de la ordenada es el índice de consistencia (k) y de la pendiente se obtiene el índice de comportamiento al flujo.

2.2.3 Cálculo de la energía de activación

El valor de la energía de activación (E_a), se obtiene resolviendo la ecuación 20, obteniendo la siguiente forma:

$$\ln \eta_{ap} = \ln \eta_{\infty} + \frac{E_a}{RT}$$

22

Al graficar $\ln \eta_{ap}$ en función del inverso de la temperatura $1/T$ se obtiene una línea recta de cuya pendiente es posible determinar la energía de activación, mientras que de la ordenada al origen se obtiene la constante η_{∞} que es la viscosidad aparente a una temperatura infinita.

2.2.4 Tratamiento estadístico

A partir de los parámetros reológicos se calculó el promedio, la desviación estándar y el coeficiente de variación en porcentaje. Las curvas presentadas son aquellas que tienen los parámetros más semejantes al promedio. Asimismo se realizó un tratamiento de ANOVA para los gráficos en donde los datos no presentaban una diferencia significativa a simple vista.

CAPÍTULO III.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Parámetros reológicos de mostaza y crema

Debido a que la mostaza (Kokini y Dickie, 1981) y la crema (Barbosa y Peleg, 1982) presentan propiedades viscoelásticas a temperatura ambiente, se evaluó a temperaturas por arriba de 40°C donde el comportamiento líquido predomina sobre el comportamiento sólido.

En las Figuras 11 y 12 se presentan el comportamiento de la viscosidad aparente en función del tiempo de cizallamiento para las temperaturas de 40°C, 50°C, 60°C y 70°C, a una velocidad de cizalla de 800 s⁻¹ para la mostaza y crema, respectivamente. Observamos que la viscosidad aparente de la mostaza decrece rápidamente dependiendo de la temperatura, posteriormente disminuye más lentamente con respecto al tiempo debido a que las interacciones disminuyen por el efecto de la temperatura y de la cizalla hasta alcanzar un estado estacionario.

En el caso de la crema la viscosidad aparente disminuye ligeramente hasta un tiempo de 100 s, por la reorganización de la estructura fisicoquímica del sistema (Alvarado, 2001), posteriormente alcanza un estado estacionario.

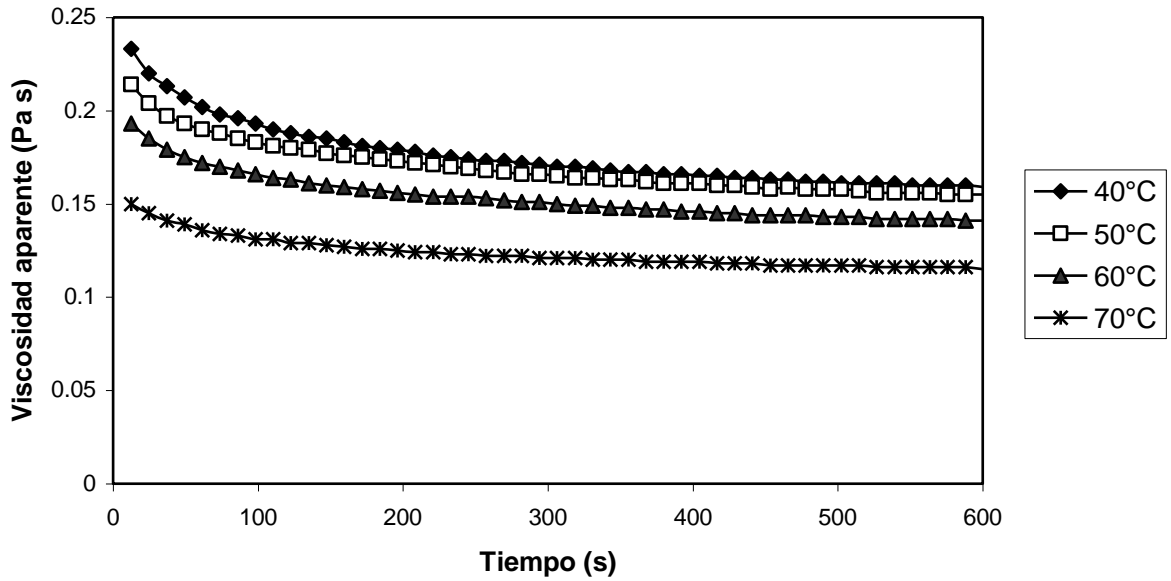


Figura 11. Viscosidad aparente en función del tiempo de cizallamiento para la mostaza a 40°C, 50°C, 60°C y 70°C

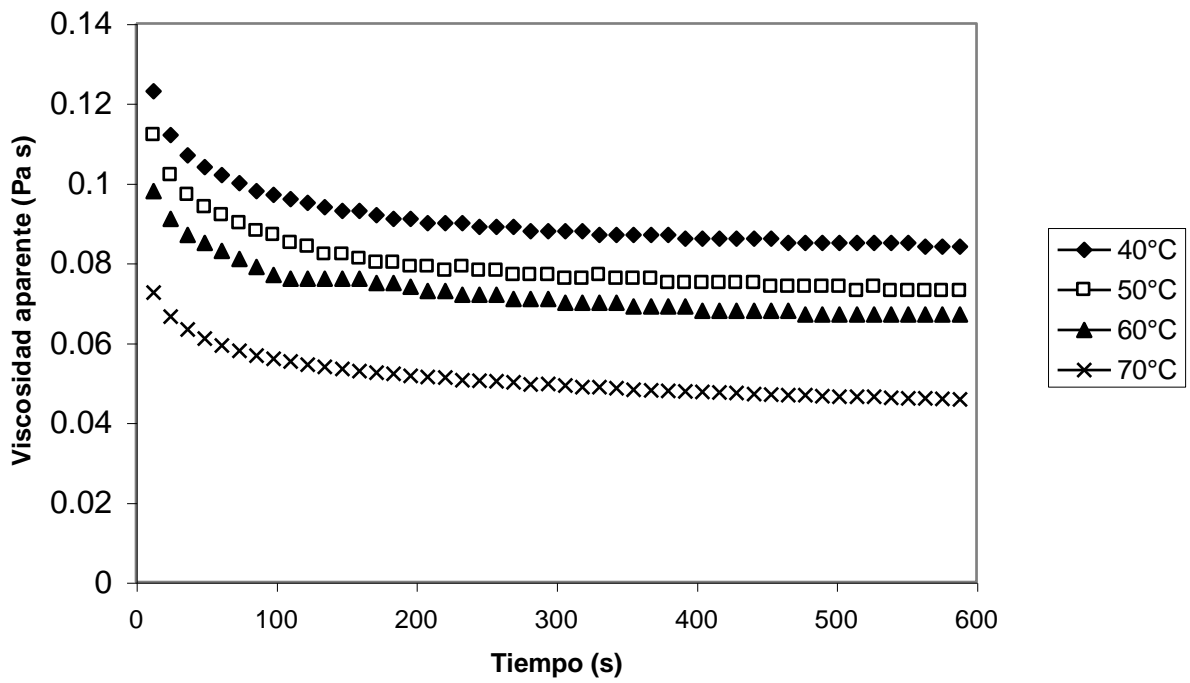


Figura 12. Viscosidad aparente de la crema en función al tiempo de cizallamiento para la crema a 40°C, 50°C, 60°C y 70°C

Asimismo, el valor de la viscosidad aparente de la mostaza es 0.1 Pa s (a 100 s^{-1}) mayor que la viscosidad aparente de la crema en el mismo intervalo de temperaturas, debido posiblemente al contenido de sólidos que presenta la mostaza.

Una vez que se alcanzaron condiciones de equilibrio (la viscosidad aparente es independiente del tiempo) se realizó un cizallamiento en forma descendente. Todas las muestras presentaron un comportamiento no newtoniano fluidificante por la cizalla, donde la viscosidad aparente disminuye con el aumento de la velocidad de cizalla (Figura 13 y 14). Para ambas muestras de mostaza se realizó un diseño completamente al azar donde se propone:

$H_0 = \mu_{40^\circ\text{C}} = \mu_{50^\circ\text{C}} = \mu_{60^\circ\text{C}} = \mu_{70^\circ\text{C}}$ (La viscosidad aparente es igual para todas las temperaturas)

$H_1 = \mu_{40^\circ\text{C}} \neq \mu_{50^\circ\text{C}} \neq \mu_{60^\circ\text{C}} \neq \mu_{70^\circ\text{C}}$ (La viscosidad aparente es diferente para todas las temperaturas)

Con un $\alpha = 5\%$ y F teórica = 0.63, los resultados del análisis del ANOVA para las muestras de mostaza se presenta en el cuadro 3 y para las muestras de crema en el cuadro 4.

Cuadro 3. ANOVA para la viscosidad aparente de las muestras de mostaza.

Fv	Gl	SC	CM	F calculada
tra	3	60.366	21.122	0.65
error	116	3587.589	30.927	
total	119	3647.955		

Como el valor de la $F_{\text{teórica}}$ es igual a la $F_{\text{calculada}}$, se rechaza H_0 y se acepta H_1 , por lo que hay suficiente evidencia estadística que a nivel promedio se tiene una diferencia significativa de la viscosidad aparente con el cambio de temperatura para las muestras de mostaza.

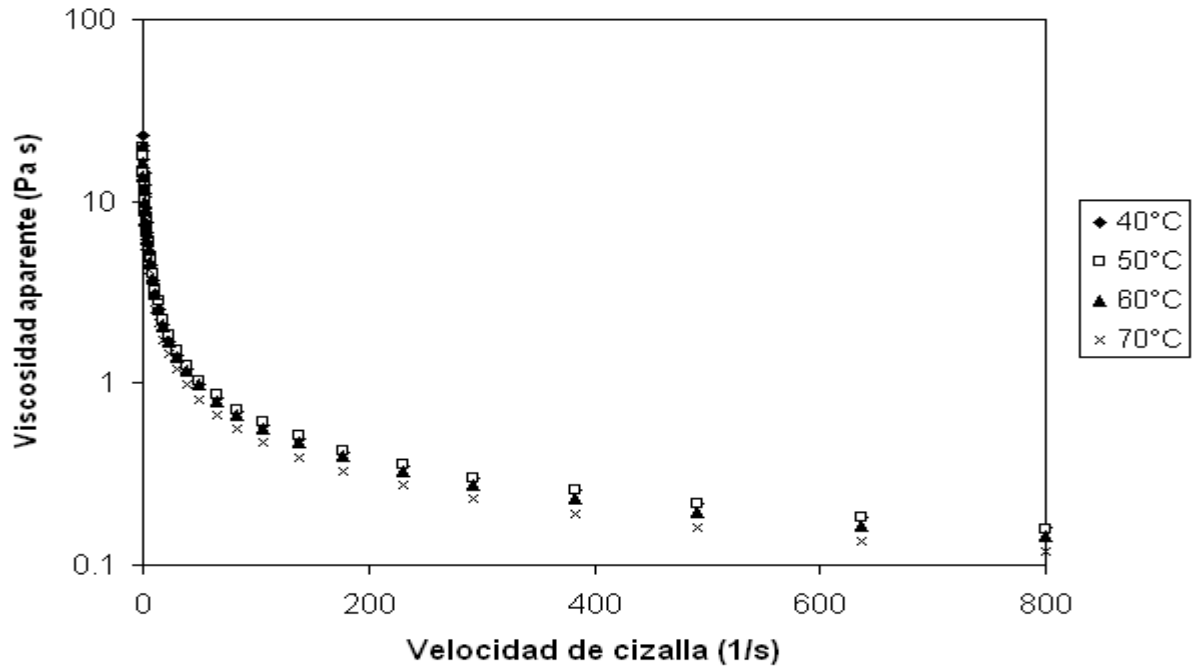


Figura 13. Viscosidad aparente en función de la velocidad de cizalla para la mostaza a 40°C, 50°C, 60°C y 70°C

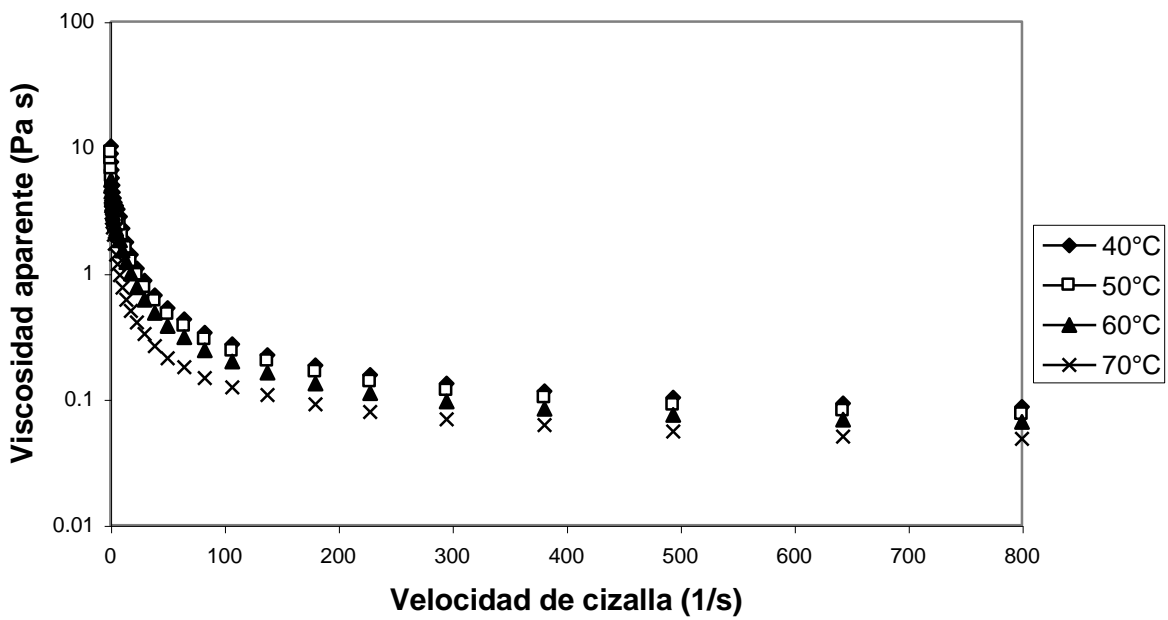


Figura 14. Viscosidad aparente en función de la velocidad de cizalla para la crema a 40°C, 50°C, 60°C y 70°C

Cuadro 4. ANOVA para la viscosidad aparente de las muestras de crema.

Fv	Gl	SC	CM	F calculada
tra	3	35.52	11.84	2.07
error	116	511.70	4.41	
total	119	547.23		

Como el valor de la $F_{teórica}$ es mayor a la $F_{calculada}$, se rechaza H_0 y se acepta H_1 por lo que hay suficiente evidencia estadística que a nivel promedio, hay diferencia significativa de la viscosidad aparente con el cambio de temperatura para muestras de crema.

En la Figura 15 se muestra el comportamiento del esfuerzo de cizalla en función de la velocidad de cizalla para la mostaza a las diferentes temperaturas, se observa que a las temperaturas de 40°C y 50°C el efecto de la temperatura no es importante, por que las dos curvas casi se sobreponen, es más evidente en las temperaturas de 60°C y 70°C por que se hace más fluida. Asimismo, los parámetros reológicos calculados para los modelos de la ley de la Potencia y Herschel-Bulkley se presentan en el Cuadro 5 donde, de acuerdo con el coeficiente de determinación (r^2) el modelo que mejor define a los datos experimentales es Herschel-Bulkley. Resultado similar reportan Kokini (1986) y Barbosa-Cánovas y Peleg (1983) en semisólidos como mostaza, margarina, catsup, mayonesa, crema entre otros.

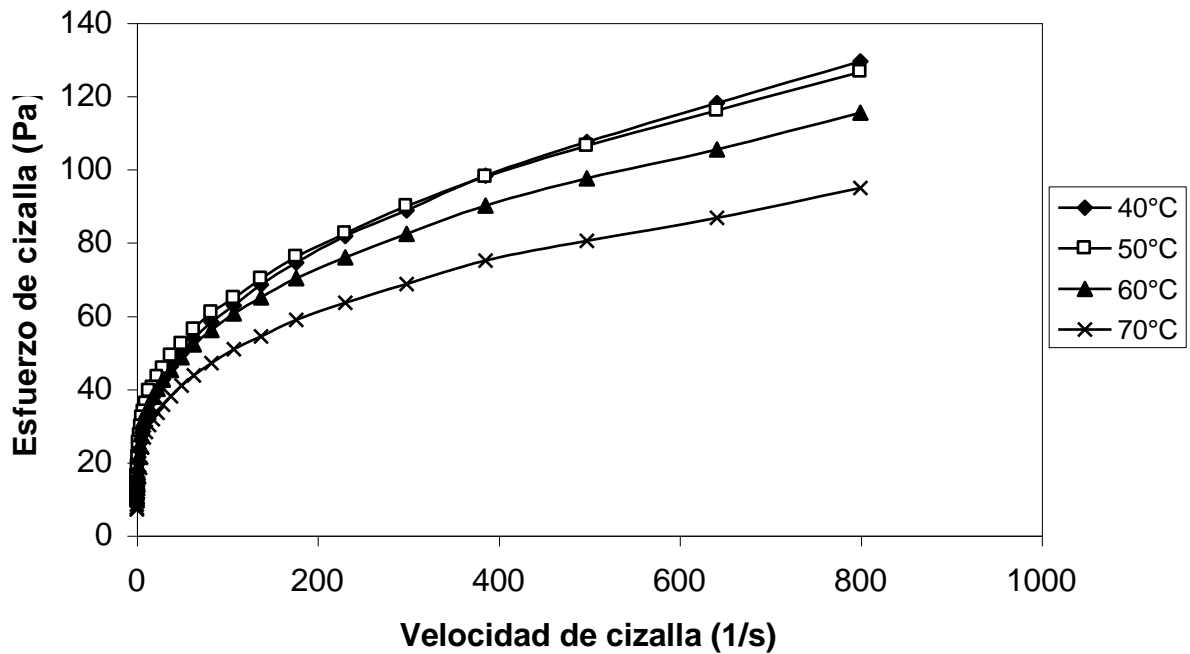


Figura 15. Esfuerzo de cizalla en función a la velocidad de cizalla para la mostaza a 40°C, 50°C, 60°C y 70°C

En el Cuadro 5 se presentan el valor promedio de tres repeticiones del índice de consistencia (k), el índice de comportamiento al flujo (n) y el esfuerzo inicial (σ_0) con su respectiva desviación estándar y coeficiente de variación para cada temperatura. El efecto de la temperatura se refleja principalmente en los valores del esfuerzo inicial. El cual disminuye con el aumento de la temperatura. sin embargo el índice de comportamiento no es afectado y el índice de consistencia sólo a temperaturas arriba de 50°C decrece con el aumento de la temperatura.

Cuadro 5. Parámetros reológicos de la mostaza a 40°C, 50°C, 60°C y 70°C para los modelos ley de la Potencia y Herschel–Bulkley.

MODELO	LEY DE LA POTENCIA			HERSCHEL- BULKLEY			
	Temperatura (°C)	K (Pa s ⁿ)	n	r ²	K (Pa s ⁿ)	n	σ ₀ (Pa)
40	16.11 *0.028 **0.018	0.29 *0.0014 **0.004	0.9967	9.26 *0.1 **0.011	0.37 *0.018 **0.024	10 *0.07 **0.02	0.9991
50	18.43 *0.028 **0.00018	0.27 *0.0005 **0.0017	0.9962	12.61 *0.00077 **0.00066	0.32 *0.007 **0.01	8 *0 **0	0.9981
60	17.06 *0.11 **0.0081	0.27 *0.012 **0.039	0.9966	11.96 *0.08 **0.083	0.32 *0.049 **0.067	7 *0.001 **0.001	0.9984
70	14.05 *0.016 **0.0015	0.27 *0.021 **0.0019	0.997	10.42 *0.0032 **0.00024	0.31 *0.0056 **0.045	5 *0.003 **0.0006	0.9973

* Desviación estándar

** Coeficiente de variación en %

r² coeficiente de determinación

Para el caso de la crema una vez que se alcanzaron condiciones de equilibrio se realizó un cizallamiento en forma descendente, obteniendo el reograma de la Figura 16, la cual muestra el comportamiento del esfuerzo de cizalla en función de la velocidad de cizalla, donde el efecto de la temperatura es más significativo en este sistema, porque su estructura se deforma por la acción de la cizalla y la temperatura, disminuyendo la viscosidad (Hermida, 2000; Alvarado, 2001).

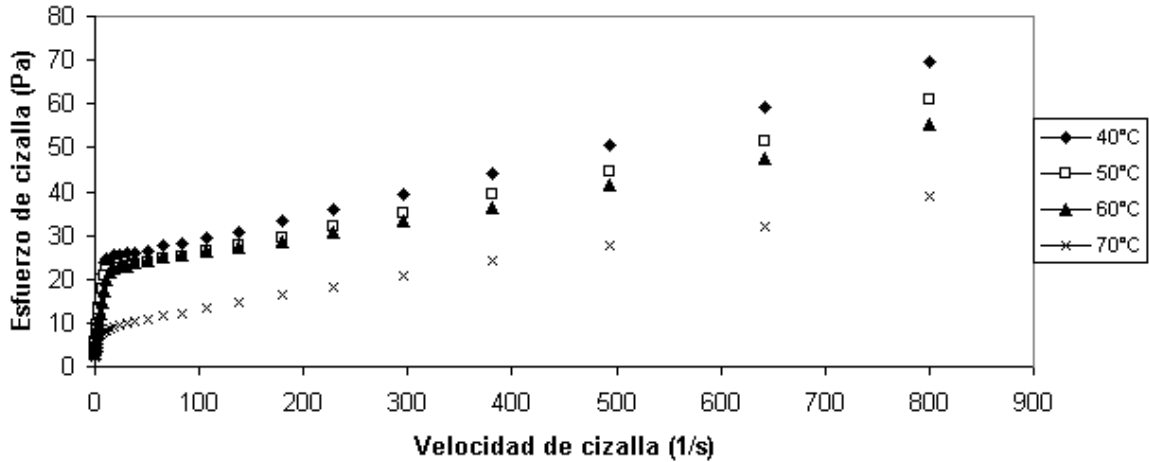


Figura 16. Esfuerzo de cizalla en función a la velocidad de cizalla para la crema a 40°C, 50°C, 60°C y 70°C

En el Cuadro 6 se presentan los valores obtenidos de los parámetros reológicos de los modelos de la ley de la Potencia y plástico de Bingham para las temperaturas estudiadas. Donde se muestra el promedio de las tres repeticiones del índice de consistencia (k), el índice de comportamiento al flujo (n), viscosidad plástica (η_{plas}) y el esfuerzo inicial (σ_0) con sus respectivas desviación estándar y coeficiente de variación para cada temperatura. De acuerdo con el coeficiente de determinación (r^2), el modelo reológico que define a los datos experimentales, es plástico de Bingham donde después de un esfuerzo inicial fluye de forma lineal. Tanto en la viscosidad plástica como en el esfuerzo inicial disminuyen con el aumento de la temperatura.

Cuadro 6. Parámetros reológicos de la crema a 40°C, 50°C, 60°C y 70°C para los modelos ley de la Potencia y Bingham.

MODELO	LEY DE LA POTENCIA			BINGHAM		
Temperatura (°C)	K (Pa s ⁿ)	n	r ²	η _p (Pa s)	σ ₀ (Pa)	r ²
40	8.39 *0.26 **0.031	0.30 *0.0057 **0.019	0.9187	0.055 *0.00077 **0.014	23.67 *0.15 **0.8	0.9977
50	7.57 *0.9 **0.13	0.29 *0.024 **0.077	0.9236	0.048 *0.0014 **0.028	21.22 *0.28 **0.57	0.998
60	5.9 *0.32 **0.053	0.34 *0.015 **0.0000046	0.9163	0.042 *0.0026 **0.062	21.14 *0.011 **0.4	0.9836
70	3.49 *0.45 **0.016	0.32 *0.025 **0.006	0.9589	0.038 *0.0018 **0.011	8.80 *0.028 *0.5	0.995

* Desviación estándar

** Coeficiente de variación en %

r² coeficiente de determinación

3.2 Energía de activación.

Para cuantificar el efecto que la temperatura ejerce en la mostaza y la crema, se evaluó la viscosidad aparente a una velocidad de cizalla intermedia del intervalo utilizado (400 s⁻¹) y el modelo reológico que mejor define a los datos experimentales en ambos sistemas. Los datos de la viscosidad aparente para cada temperatura y sistema se muestran en el Cuadro 7.

Cuadro 7. Viscosidad aparente evaluada a una velocidad de cizalla de 400 s⁻¹ para la mostaza y crema.

Temperatura (°C)	Mostaza Viscosidad aparente (Pa s)	Crema Viscosidad aparente (Pa s)
40	0.246	0.115
50	0.244	0.101
60	0.224	0.095
70	0.188	0.060

Los datos de viscosidad aparente para cada sistema a las diferentes temperaturas se ajustó a una ecuación tipo Arrhenius (ecuación 22) para calcular la energía de activación al flujo.

En la Figura 17 se muestra el logaritmo natural de la viscosidad aparente ($\ln \eta_{ap}$) en función al inverso de la temperatura ($1/T$) en K, donde la pendiente corresponde a la energía de activación (E_a) y la ordenada al origen (η_{∞}) la viscosidad a temperatura infinita, la línea continua corresponde a la ecuación de correlación.

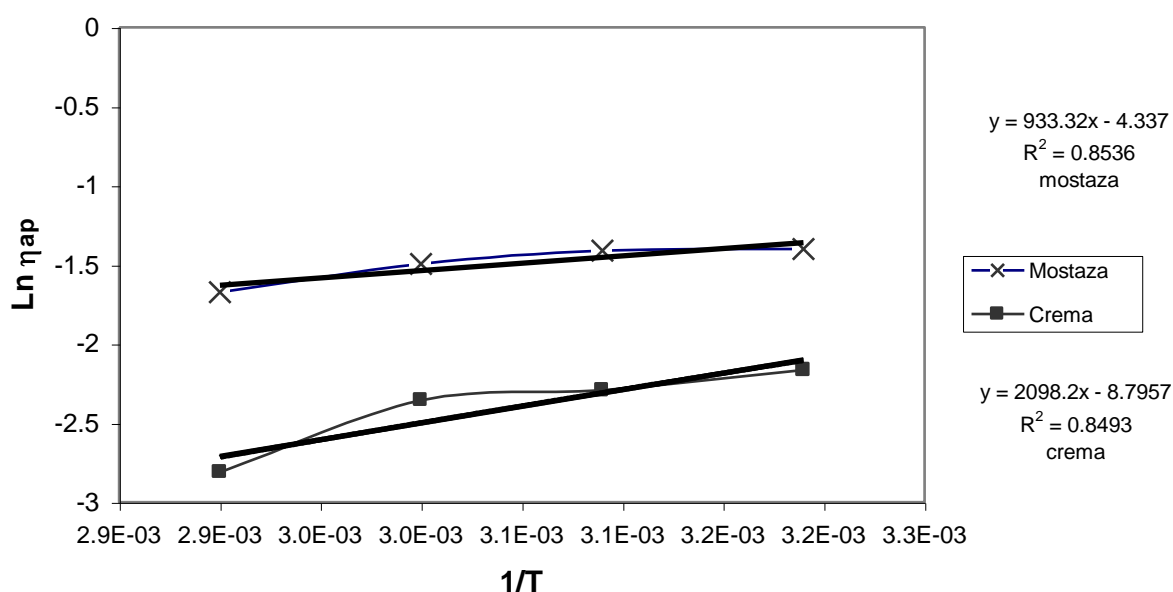


Figura 17. Logaritmo natural de la viscosidad aparente ($\ln \eta_{ap}$) en función del inverso de la temperatura ($1/T$) para mostaza y crema

Los valores obtenidos de la energía de activación (E_a), viscosidad aparente a la temperatura infinita (η_{∞}) y el coeficiente de determinación (r^2) para los dos productos mostaza y crema se presentan en el Cuadro 8. Se observa que la energía de activación es menor en la mostaza que en la crema, ya que en la mostaza al presentar mayor viscosidad, se tiene más interacciones soluto-agua que limitan el movimiento molecular dejando pocos espacios entre las moléculas. Por ello se tiene valores bajos de la energía de activación. Estos resultados son

congruentes con el postulado de Eyring (Rao, 1984) y nos permite inferir que la mostaza es menos sensible a la temperatura que la crema.

Cuadro 8. Parámetros del modelo de Arrhenius para evaluar el efecto de la temperatura sobre la viscosidad aparente para la mostaza y la crema.

Producto	E_a (kJ/gmol)	η_∞ (Pa s)	r²
Mostaza	7.76	7.64 x 10 ¹	0.85
Crema	17.44	6.60 x 10 ³	0.84

Los valores de energía de activación obtenidos en estos dos productos comerciales son más bajos que los obtenidos en sistemas dispersos tipo suspensión (Cuadro 9) en su mayoría jugos, zumos y concentrados de productos derivados de frutas, sin embargo no se puede realizar una comparación ya que la energía de activación también depende del intervalo de temperatura estudiado, es decir el valor de la energía de activación depende del tipo de sistema, estructura y el intervalo de temperatura analizado por lo que limita su uso.

Cuadro 9. Valores de energía de activación para diferentes sistemas.

Producto	Intervalo de Viscosidad (Pa s)	T (°C)	E_a (kJ/g mol)	Autor
Concentrado de naranja	0.12-5.26	-18 a 30	42.67-51.46	Vitali y Rao (1984a)
Zumo de grosella	0.034-0.583	4 a 50	45.8	Ibarz (1988)
Jugo de manzana clarificado	0.0005-1	20 a 80	19.66-47.69	Constenla y Col. (1989)
Concentrado de naranja	0.04-4	-19 a 30	45.73	Vitali y Rao (1984b)
Azúcar de uva	0.1-1.5	20 a 60	44.97-56.19	Schwartz y Costell (1986)
Jugo de manzana	0.003-3.3	5 a 60	26.6-64.8	Cepeda y Villarán (1999)

CAPÍTULO IV.

CONCLUSIONES

De acuerdo con el intervalo de temperatura (40°C, 50°C, 60°C y 70°C) y velocidades de cizalla de (0.5 a 800 s⁻¹) utilizados para este estudio, la mostaza y la crema son fluidos no newtonianos dependientes del tiempo (tixotrópicos) y al equilibrio la mostaza presenta un modelo reológico Herschel-Bulkley y la crema es un plástico de Bingham.

La viscosidad aparente de la mostaza es 0.1 Pa s mayor que la viscosidad aparente de la crema en el mismo intervalo de temperatura. La energía de activación para la mostaza es 7.76 kJ/gmol y para la crema es 17.44 kJ/gmol. Por lo que, la crema es más sensible a la temperatura que la mostaza.

Por los resultados obtenidos, el valor de la energía de activación puede ayudar a inferir la resistencia que presenta una muestra al fluir sólo para la muestra y en el intervalo de temperatura estudiado. Además de ser dato clave en el proceso de esterilización de los alimentos y en termoreología, para conocer el efecto de la velocidad de cizalla y la temperatura en los alimentos.

CAPÍTULO V.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

- Aguado, J. (2003). *Ingeniería de la industria alimentaria*. Síntesis. España.
- Alvarado, J. (2001). *Métodos para medir propiedades físicas en industrias de alimentos*. Acribia. España
- Barbosa, G. V. y Peleg, M. (1982). Propiedades de flujo de alimentos líquido y semilíquidos. *Rev Technol. Aliment.* XVII (2):4-25.
- Barbosa-Canovas, G., Peleg, M. (1983). Flow parameters of selected commercial semi-liquid food products. *J. Texture Stud.* **14**:213-234
- Carbonell, E., Costell, E. y Durán, L. (1990). Comportamiento reológico de los productos derivados de fruta. Flujo, dependencia del tiempo y plasticidad. *Rev. Agroquími. Technol. Aliment.* **30**(2): 189-209.
- Cepeda, E., Villaran, M. C. (1999). Density and viscosity of *Malus floribunda* juice as a function of concentration and temperature. *J. Food. Eng.* **41**:103-107
- Chang, Y-H., Hartel, R. W. (1997) Flow properties of freeze-concentrated skim milk. *J. Food. Eng.* **31**: 375-386.
- Constenla, D. T. Lozano, J. E., Crapiste, G. H. (1989). Thermophysical properties of clarified apple juice as a function of concentration and temperature. *J. Food. Sci.* **54**(3):663-668.
- Crandall, P. G., Davis, K. C., Carte, R. D., Salder, G. D. (1988). Viscosity reduction by homogenization of orange juice concentrate in a pilot taste evaporator. *J. Food. Sci.* **53**(5):1477-1481.
- Early, R. (1998). *Tecnología de los productos lácteos*. Acribia. Zaragoza, España.
- Guerrero, S. N., Alzamora, S. M. (1998). Effect of pH, temperature and glucosa addition on flow behavior of fruti purees: Peach, papaya and mango purees. *J. Food. Eng.* **37**:77-101.

- Geankoplis, C. (1998). *Procesos de transporte y operaciones unitarias*. Continental. 3 edición. México
- Hermida, J. H. (2000). *Fundamentos de ingeniería de procesos agroalimentarios* mundi-prensa. Madrid
- Ibarz, A. (1988). Comportamiento reológico del zumo y concentrado de grosella negra. *Alimentaría*. Diciembre, 61-66
- Ibarz, A., Barbosa-Cánovas, G. (2000). *Métodos experimentales de la ingeniería alimentaría*. Acribia. Zaragoza, España
- Ibarz A. (2004). Caracterización reológica de zumo clarificado de fresa a elevadas concentraciones. *Alimentaría*. Enero-Febrero:91-95
- Igoe, R. (1998). *Diccionario de ingredientes alimentarios*. AGT editor. Mexico.
- Kokini, J. L. y Dickie, A. (1981). An attempt to identify and model transient viscoelastic flow in foods. *J. Texture. Stud.* 12:539-557.
- Kokini, J. L. (1986). Steady shear rheology and fluid mechanics of four semi-solid foods. *J. Food. Sci.* **51**(3):541-546.
- Lapasin, R., Prici, S. (1995). *Rheology of industrial polysaccharides: Theory and applications*. Blackie academic and Professional. Great Britain.
- Lewis, M.J. (1993). *Propiedades físicas de los alimentos y de los sistemas de procesado*. Acribia. Zaragoza, España.
- Madrid, V. A. (2001). *Nuevo manual de industrias alimentarias*. Madrid Vicente Ediciones. Madrid, España.
- Mott, L. R. (1996). *Mecánica de fluidos aplicada*. Prentice Hispanoamericana. México.
- Muller, H. G. (1983). *Introducción a la reología de los alimentos*. Acribia. España.
- Norma oficial mexicana 185-SSA1-2002
- Rao, M. A., Cooley, H. J., Vitali, A. A. (1984). Flow properties of concentrated juices at low temperatures. *Food technol.* 113-119

- Rao, M. A. (1999). *Rheology of fluid and semisolid foods. Principles and applications*. Aspen publications, Gaithersburg Maryland, USA.
- Resnick, R. (2004). *Física*. Continental. México
- Sharma, K. S. (2003). *Ingeniería de alimentos, Operaciones unitarias y prácticas de laboratorio*. Limusa Wiley. México.
- Schwartz, M. y Costell, E. (1986). Influencia de la temperatura en el comportamiento reológico del azúcar de uva (c.v. Thompson seedless). *Rev. Agroquímica. Tecnol. Aliment.* **26**(3): 365-372.
- Steffe, J. F. (1996) *Rheological methods in food process engineering*. Fremman, USA.
- Tscheuschner, H. D. (2001). *Fundamentos de tecnología de los alimentos*. Acribia. 2ª edición. España.
- Vitali, A., Rao, M. (1982). Flow behavior of guava puree as a function of temperature and concentration. *J. Texture. Stud.* **13**:275-289
- Vitali, A. A., Rao, M. (1984a). Flow properties of low-pulp concentrated orange juice: Effect of temperature and concentration. *J. Food. Sci.* **49**:882-888.
- Vitali, A. A., Rao, M. (1984b). Flow properties of low-pulp concentrated orange juice: Serum viscosity and effect of pulp content. *J. Food. Sci.* **49**: 876-881.
- Vliet, T. V. (2001). *Clasificación reológica de los alimentos y técnicas instrumentales para su estudio*. En Rosenthal, J. *Textura de los alimentos*. Medida y Percepción. Acribia, España
- Zainal, B.S., Abdul Rahman, R., Ariff, A. B., Saari, B. N. y Sabih, B. A. (2000). Effects of temperature on the physical properties of pink guava juice at two different concentrations. *J. Food. Eng.* **43**: 55-59

Sitios de Internet

- WWW.Profeco.com.mx
- WWW.Codex Alimentarius.com.mx.(2003).