



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTITLÁN**

**DETERMINAR EL EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN
DE FRUCTOSA, CONCENTRACIÓN DE
SACAROSA Y CONCENTRACIÓN DE
CARBOXIMETILCELULOSA EN LA
ENERGÍA DE ACTIVACIÓN**

TESIS:

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERA EN ALIMENTOS

PRESENTA:

KATHIA DENISSE CORONA CÁRDENAS

ASESORA: M. EN C. VIRGINA AGUSTINA DELGADO REYES

CUAUTITLÁN IZCALLI, EDO. DE MÉXICO. 2008



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.

Dedicatorias

A Dios por permitirme llegar hasta aquí, por darme tantas cosas bonitas, por permitirme realizar mis sueños.

A la UNAM porque aquí pase los mejores momentos de mi vida por que ahora si puedo decir con orgullo que soy de sangre azul y piel dorada.

A mi Mame, por que gracias a ella, a todos sus regaños, consejos, tiempo, por que es la persona que más admiro en este mundo porque gracias a ti he llegado hasta este momento, por que admiro su fortaleza, gracias a ti mami nunca sentí la necesidad de un padre y aunque realizar el papel de padre y madre a la vez es muy difícil a ti te sale a la perfección. Nunca tendré palabras suficientes para demostrarte mi infinito agradecimiento y amor por ti.. Gracias por creer en mi... Te Amo mamá.

A mis hermanas Claudia y Roxana: por brindarme su apoyo siempre, por creer en mí y porque siempre seré para ustedes su hermanita mil gracias. A mi cuñados Gabriel y Ricardo por hecharme porras y creer en mi, por quererme y alentarme.

A mis sobrinas Abril y Azul, por compartir tantos bellos momentos, tantas alegrías, por creer y confiar en mi., por verme y considerarme como su amiga, porque crecimos juntas y son más que hermanas para mi., y por esos dos bellos angelotes que nos han dado. Las Quiero Muchísimo.

A mi sobrina Marisol, por lo mucho que te quiero, estoy muy orgullosa de ti Mariada TQM.. A Diego y Mariana porque gracias a sus travesuras, me hacen pasar buenos ratos, GRACIAS!!! Por quererme tanto.

A toda mi familia, mis tías Lupita, Teresa, Celia, y primas por todo el apoyo y cariño que siempre me han brindado.

A mis padrinos Guadalupe Morales "Nona" y Jesús Martín Aguilar "Pollo", por gusto y el orgullo de ser universitarios.

A mis amigas Nydia, Gaby y Aline que con el paso del tiempo, de recuerdos de momentos inolvidables nos convertimos en más que hermanas, gracias chicas por escucharme, se mis confidentes, cómplices, por alentarme, levantarme tantas veces, por ser mi paño de lágrimas, porque aun seguimos juntas, en verdad son muy importantes para mí. Las Quiero Muchísimo.

A la generación 26, especialmente a Julio, Israel, Jocelyn, Bere-nice, Edith, Susy (Chucha), Susy Onofre, Sindy, Estibalíz,, Angélica por su amistad, por su apoyo, por aceptarme, por tantos momentos y alegrías que compartimos.

Aunque cada día es más difícil considerar o decirle a alguien "amigo" de verdad mil gracias a Jonatan Nagore y a Jesús Figueroa por toda la buena vibra, los consejos y apoyo que siempre me han brindado muchísimas gracias por creer y confiar en mi.

A mis niños del Kinder Pablo Montesino por darme la oportunidad de conocer una parte de mí que ni siquiera sabía que existía, por darme su amor sinceramente y sin condición alguna, siempre los llevaré en mi corazón. A Miss Edith por darme la oportunidad de vivir esta experiencia inolvidable, y por creer y confiar en mi, a Miss Vicky, Miss Marisol y Miss Liss por ayudarme, aceptarme, apoyarme y brindarme su amistad.

A Vycky por que de ser mi asesora se convirtió en mi amiga, por explicarme siempre con “manzanas”, por ser tan linda conmigo, por todos sus consejos, su paciencia por todo el apoyo y atención nunca tendré palabras suficientes para agradecerle todo lo que ha hecho por mi.

A la Dra. Paty por el apoyo, atención y observaciones para mejorar este trabajo. A mis sinodales Lupita Sosa, Edith Fuentes y Verónica Romero, por sus observaciones para mejorar este trabajo, por su tiempo, disposición y por ser tan lindas conmigo.

A la gente de Galletas de Calidad “Marian”, por su cariño y por brindarme su apoyo, especialmente a la Ing. Jazmín Villarreal por todo su apoyo, su conocimiento, por su confianza, por escucharme, alentarme y creer en mí. Aunque dicen que es difícil encontrar amigos en tu área de trabajo pero yo doy gracias de que ese supuesto no se cumple conmigo, porque gracias a ellas valoro más la amistad, por los buenos momentos que me hacen pasar, por escucharme y alentarme tanto...Gracias Aide. Quiero agradecer sinceramente a Yohana por darme la oportunidad de conocerte y encontrar una linda persona, por brindarme su amistad, apoyo y cariño incondicional.

ÍNDICE

	Página
Índice de cuadros.....	I
Índice de figuras	III
Nomenclatura.....	V
Resumen.....	VI
Introducción.....	VII
Capítulo I. Antecedentes	
1.1. Reología.....	1
1.1.1. Conceptos básicos.....	1
1.1.2. Clasificación reológica de los fluidos.....	9
Fluidos independientes del tiempo.....	14
Fluidos dependientes del tiempo.....	19
1.1.3. Efecto de la temperatura en los parámetros reológicos (energía de activación).....	21
1.2. Polisacáridos y azúcares.....	23
1.2.1. Carboximetilcelulosa.....	26
1.2.2. Fructosa.....	29
1.2.3. Sacarosa.....	30
Capítulo II. Materiales y métodos	
2.1. Materiales	32
2.1.1. Instrumentos	32
2.2. Métodos	33
2.2.1 Preparación de la muestra	33
2.2.2. Estudio bajo cizalla rotacional	34
2.2.3. Cálculo de la energía de activación	36
2.2.4. Tratamiento estadístico	36

Capítulo III. Resultados y discusión

3.1. Fructosa.....	37
3.2. Carboximetilcelulosa	38
3.3. Mezclas de carboximetilcelulosa con fructosa y sacarosa.....	42
3.4. Energía de activación.....	56
Conclusiones	62
Referencias bibliográficas	63

ÍNDICE DE CUADROS

	Página
Cuadro 1.1 Fuente de extracción de los Polisacáridos (Doublier y <i>col.</i> , 2000).....	25
Cuadro 1.2 Clasificación de los polisacáridos con base en su estructura (Pomeranz, 1995).....	26
Cuadro 1.3 Propiedades y aplicación de carboximetilcelulosa en la industria de alimentos (Pomeranz, 1995).....	28
Cuadro 1.4 Contenido de azúcares de algunas frutas (Badui, 2006).....	30
Cuadro 2.1 Características de la muestra de alta fructosa 55.....	32
Cuadro 2.2 Concentración (peso/peso) de las muestras estudiadas.....	33
Cuadro 3.1 Grados Brix para las mezclas de carboximetilcelulosa con fructosa y sacarosa	37
Cuadro 3.2 Viscosidad para fructosa (100%) a 5°C, 15°C, 25°C, 35°C, 45°C, 55°C y 65°C.....	39
Cuadro 3.3 Parámetros reológicos del modelo de la Ley de la Potencia para soluciones de 0.5% y 1.0% de carboximetilcelulosa a 5°C, 15°C, 25°C, 35°C, 45°C, 55°C y 65°C.....	42
Cuadro 3.4 Parámetros reológicos del modelo de la Ley de la Potencia para mezclas carboximetilcelulosa 0.5% con 80, 60 y 40% de fructosa, a 5°C, 15°C, 25°C, 35°C, 45°C, 55°C y 65°C.....	48
Cuadro 3.5 Parámetros reológicos del modelo de la Ley de la Potencia para mezclas de 1.0% de carboximetilcelulosa, con 80, 60 y 40% de fructosa a 5°C, 15°C, 25°C, 35°C, 45°C, 55°C y 65°C.....	50
Cuadro 3.6 Parámetros reológicos del modelo de la Ley de la Potencia para mezclas 0.5% de carboximetilcelulosa con 60, 40 y 20% de sacarosa a 5°C, 15°C, 25°C, 35°C, 45°C, 55°C y 65°C.....	52

Cuadro 3.7	Parámetros reológicos del modelo de Ley de la Potencia y Herschel- Bulkley para las mezclas de 1.0% carboximetilcelulosa con 60, 40 y 20% de sacarosa a 5°C, 15°C, 25°C, 35°C, 45°C, 55°C y 65°C.....	54
Cuadro 3.8	Viscosidad aparente calculada a 100 s ⁻¹ para las mezclas de 0.5% y 1.0% de carboximetilcelulosa con fructosa a diferentes concentraciones	55
Cuadro 3.9	Viscosidad aparente calculada a 100 s ⁻¹ para las mezclas de 0.5% y 1.0% de carboximetilcelulosa con sacarosa a diferentes concentraciones	56
Cuadro 3.10	Parámetros del modelo de Arrhenius de las mezclas de carboximetilcelulosa con fructosa y carboximetilcelulosa con sacarosa a las diferentes concentraciones.....	58
Cuadro 3.11	Valores de energía de activación al flujo para algunos Productos.....	60

ÍNDICE DE FIGURAS

	Página
Figura 1.1	Esfuerzo uniaxial (a), esfuerzo de cizalla (b), esfuerzo volumétrico (c) en un sólido elástico (Rao y Quintero, 2005)..... 3
Figura 1.2	Esfuerzo típico sobre un material (Steffe, 1992).....4
Figura 1.3	Alargamiento lineal de una barra rectangular (Steffe, 1992)..... 5
Figura 1.4	Deformación de cizalla en una barra rectangular (Steffe, 1992).....6
Figura 1.5	Esfuerzo de cizalla en un fluido entre placas paralelas (Singh, 1993)7
Figura 1.6	Clasificación reológica de los materiales según su comportamiento reológico (Steffe, 1992)..... 10
Figura 1.7	Relación esfuerzo de cizalla en función de la velocidad de cizalla para un fluido newtoniano (Aguado, 2003).....12
Figura 1.8	Relación esfuerzo de cizalla en función de la velocidad de cizalla para fluidos no newtonianos independientes del tiempo (Aguado, 2003).....15
Figura 1.9	Relación esfuerzo de cizalla en función de la velocidad de cizalla para fluidos tixotrópicos y antitixotrópicos (Van Vliet, 2001)..... 19
Figura 1.10	Activación al flujo (Goodwin y Hughes, 2000).....21
Figura 1.11	Estructura química de carboximetilcelulosa (Coffey y col., 1995).....27
Figura 1.12	Estructura química de la fructosa (Robinson, 1991).....29
Figura 1.13	Estructura química de la sacarosa (Robinson, 1991)..... 30
Figura 3.1	Esfuerzo de cizalla en función de la velocidad de cizalla para fructosa (100%), a 5°C, 15°C, 25°C, 35°C, 45°C, 55°C y 65°C .. 38

Figura 3.2	Esfuerzo de cizalla en función de la velocidad de cizalla para 0.5% (a) y 1.0% (b) de carboximetilcelulosa a 5 °C, 15 °C, 25 °C, 35 °C, 45 °C, 55 °C y 65 °C	40
Figura 3.3	Viscosidad aparente en función de la velocidad de cizalla para 0.5% (a) y 1.0% (b) de carboximetilcelulosa (a) a 5°C 15 °C, 25 °C, 35 °C, 45 °C, 55°C y 65 °C.....	41
Figura 3.4	Esfuerzo de cizalla en función de la velocidad de cizalla para mezclas de 0.5% de carboximetilcelulosa (a) y 1.0% de carboximetilcelulosa (b) con 60% de fructosa a 5 °C, 15 °C, 25°C,35 °C, 45 °C, 55 °C y 65 °C.....	43
Figura 3.5	Esfuerzo de cizalla en función de la velocidad de cizalla para mezclas de 0.5% de carboximetilcelulosa (a) con 40% de sacarosa y 1% de carboximetilcelulosa (b) con 40% de sacarosa a 5°C, 15°C, 25°C, 35°C, 45°C, 55°C y 65°C	44
Figura 3.6	Viscosidad aparente en función de la velocidad de cizalla para mezclas de 0.5% carboximetilcelulosa (a) con 60% de fructosa y 1% de carboximetilcelulosa (b) con 60% de fructosa a 5°C, 15°C, 25°C,35°C, 45°C, 55°C y 65°C.....	46
Figura 3.7	Viscosidad aparente en función de la velocidad de cizalla para mezclas de 0.5% carboximetilcelulosa (a) con 40% de sacarosa y 1% de carboximetilcelulosa (b) con 40% de sacarosa a 5°C, 15°C, 25°C,35°C, 45°C, 55°C y 65°C.....	47
Figura 3.8	Índice de consistencia al flujo en función de la temperatura para mezclas de 0.5% de carboximetilcelulosa con fructosa a 5°C, 15°C, 25°C, 35°C, 45°C, 55°C y 65°C.....	49
Figura 3.9	Índice de consistencia al flujo en función de la temperatura para mezclas de 0.5% de carboximetilcelulosa con sacarosa a de 5°C, 15°C, 25°C, 35°C, 45°C, 55°C y 65°C	51
Figura 3.10	Logaritmo natural de la viscosidad aparente (η_{ap}) en función del inverso de la temperatura (1/T) para 0.5 y 1.0% de carboximetilcelulosa (a) con 40, 60 y 80% fructosa (b) y para mezclas de 0.5 y 1.0% de carboximetilcelulosa con 20, 40 y 60% de sacarosa (c)	57
Figura 3.11	Energía de activación en función de sólidos solubles (°Bx) para mezclas de 0.5% y 1.0% de carboximetilcelulosa con fructosa	60
Figura 3.12	Energía de activación en función de sólidos solubles (°Bx) para mezclas de 0.5% y 1.0% carboximetilcelulosa con sacarosa	60

NOMENCLATURA

a	Parámetro ecuaciones (1.16) (1.17)
c	Concentración volumétrica del material suspendido ecuaciones (1.16) (1.17)
E_a	Energía de activación (kJ/gmol)
k	Índice de consistencia (Pa s ⁿ)
L_0	Longitud inicial (m)
n	Índice de comportamiento al flujo (adimensional)
r^2	Coefficiente de determinación (adimensional)
R	Constante de los gases ideales (kJ/mol Kg K)
T	Temperatura (K)

Letras Griegas

α	Función de la asimetría de las partículas, ecuaciones (1.16) (1.17)
β	Función de la interacción entre las partículas, ecuaciones (1.16) (1.17)
ε_C	Deformación de Cauchy (adimensional)
ε_H	Deformación de Hencky (adimensional)
σ	Esfuerzo de cizalla (Pa)
σ_0	Esfuerzo inicial de cizalla (Pa)
γ	Velocidad de cizalla (1/s)
μ	Viscosidad absoluta (Pa s)
η_{ap}	Viscosidad aparente (Pa s)
η_{plas}	Viscosidad plástica (parámetro ecuación 1.13)
η_s	Viscosidad del disolvente, ecuaciones (1.16) (1.17)
η_∞	Viscosidad aparente a temperatura infinita

RESUMEN

En el presente estudio se evaluó la influencia de la temperatura (5, 15, 25, 35, 45, 55, y 65°C) en la viscosidad de soluciones de fructosa, así como en parámetros reológicos de soluciones de carboximetilcelulosa de sodio (0.5 y 1.0%) solas, y en mezcla con fructosa (40, 60, 80%), y sacarosa (20, 40, 60%), bajo cizalla rotacional, utilizando un reómetro con geometría de cilindros concéntricos y un reómetro de cono/placa. Los resultados obtenidos mostraron que todas las muestras son independientes del tiempo de cizallamiento y el comportamiento al flujo a distintas temperaturas puede describirse mediante los modelos reológicos de Herschel-Bulkley y de la Ley de la Potencia. El índice de consistencia al flujo (k) y el esfuerzo inicial (σ_0) disminuyen conforme aumenta la temperatura, mientras que el índice de comportamiento al flujo (n) aumenta.

La viscosidad aparente se calculó a una velocidad de cizalla de 100 s^{-1} y el efecto de la temperatura se determinó con una ecuación tipo Arrhenius, en la cual la energía de activación depende del intervalo de sólidos solubles, a concentraciones debajo de 51°Bx puede tener una relación inversa o directa y no depende de la concentración de carboximetilcelulosa o presencia de sacarosa o fructosa. A concentraciones superiores a 51°Bx la energía de activación presenta una relación potencial.

En las mezclas de 0.5% carboximetilcelulosa con fructosa la energía de activación se encuentra en un intervalo de 15.05 a 17.51 kJ/gmol, para 1.0% carboximetilcelulosa con fructosa es de 9.30 a 11.79 kJ/gmol.

En las mezclas de 0.5% carboximetilcelulosa con sacarosa es de 12.37 a 20.24 kJ/gmol y para 1.0% carboximetilcelulosa es de 7.99 a 10.43 kJ/gmol.

INTRODUCCIÓN

En diversas operaciones unitarias de la industria alimentaria es esencial conocer las propiedades físicas y fisicoquímicas del material bajo tratamiento, de modo que se pueda diseñar y seleccionar el equipo más apropiado para el proceso (Lewis, 1993). En algunas operaciones, se requiere de un conocimiento previo de las propiedades físicas del material inicial y/o durante el proceso para formular modelos matemáticos que representen las condiciones críticas de operación, ya que estas propiedades cambian considerablemente en operaciones que implican transferencia de calor (Crane, 1992; Geankoplis, 2006; Zainal y *col.*, 2000).

Es importante también evaluar las propiedades reológicas del alimento a procesar, ya que la información que se obtiene en este tipo de estudios es útil para el diseño y selección del equipo necesario en la producción, para el control de calidad y de la estabilidad del producto durante el almacenamiento y para desarrollar productos con una textura adecuada (Kokini y Plutchok, 1987, citado en Carbonell y *col.*, 1990). De acuerdo con Rao (1987) durante su elaboración, almacenamiento, transporte, venta y consumo de alimentos líquidos, éstos se encuentran a diferentes temperaturas, por esta razón sus propiedades reológicas se estudian en función de la temperatura (Alvarado, 1993), y de la concentración (Schwartz y Costell, 1989).

De los diversos alimentos, existe especial interés en determinar las características y propiedades de los productos derivados de frutas debido a las diferencias en su composición y estructura (Carbonell y *col.*, 1990). Con respecto al contenido total de carbohidratos las diferencias entre las distintas clases de frutas son escasas, existe cierta posibilidad de diferenciación considerando por separado los contenidos de mono y disacáridos existentes, sobre todo en glucosa, fructosa y sacarosa. Así, por ejemplo, en las frutas de pepita (peras, manzanas) predomina claramente el contenido de fructosa sobre el contenido de sacarosa (Sielaff, 2000).

Debido a las grandes diferencias que existen en la composición y estructura de productos derivados de fruta, no se ha establecido alguna relación entre la energía de activación (E_a) y la concentración de sólidos solubles ($^{\circ}\text{Bx}$). El estudio de la influencia de la temperatura sobre los parámetros reológicos se ha realizado principalmente en productos como jugo clarificado de manzana y jugo de manzana

(Schwartz y Costell, 1986; Constenla y *col.*, 1989; Cepeda y Villarán, 1999) jugo de naranja concentrado (Rao y *col.*, 1984) pulpa y concentrado de mango (Dak y *col.*, 2007). Como lo muestran estudios realizados por Rao (1987) en suspensiones vegetales, Constenla y *col.*, (1989) en jugo de manzana clarificado y Cepeda y Villarán (1999) en jugo de manzana muestran una relación directa entre la energía de activación y la concentración de sólidos solubles, sin embargo Zainal, y *col.*, (2000) reporta en jugo de guayaba una relación inversa.

Con el fin de analizar un sistema más sencillo para establecer la relación entre la energía de activación y los sólidos solubles, utilizando mezclas de carboximetilcelulosa con fructosa y sacarosa, considerando que estos mono y disacáridos respectivamente, son los que se encuentran mayoritariamente en las frutas maduras, para ello se plantearon los siguientes objetivos:

Objetivo General

Determinar los parámetros reológicos de las mezclas de fructosa (80 %, 60% y 40% p/p), sacarosa (60 %, 40% y 20% p/p) y carboximetilcelulosa (0.5 % y 1%) a diferentes temperaturas (5 °C, 15 °C, 25 °C, 35 °C, 45 °C, 55 °C y 65 °C), bajo cizalla rotacional, para determinar la relación de energía de activación con la concentración de sólidos solubles.

Objetivos particulares

1. Determinar los parámetros reológicos de la fructosa 100 %, 0.5 % y 1 % de carboximetilcelulosa (p/p) a 5 °C, 15 °C, 25 °C, 35 °C, 45 °C, 55 °C y 65 °C, mediante una curva de flujo para calcular la energía de activación.
2. Determinar los parámetros reológicos de mezclas de 0.5 y 1% carboximetilcelulosa con 80 %, 60 % y 40 % (p/p) de fructosa a 5 °C, 15 °C, 25 °C, 35 °C, 45 °C, 55 °C y 65 °C, mediante una curva de flujo para calcular la energía de activación.

3. Determinar los parámetros reológicos de mezclas de 0.5 y 1% de carboximetilcelulosa con 60%, 40% y 20% (p/p) de sacarosa a 5 °C, 15 °C, 25 °C, 35 °C, 45 °C, 55 °C y 65 °C, mediante una curva de flujo para calcular la energía de activación.

CAPÍTULO I. ANTECEDENTES

1.1. Reología

1.1.1. Conceptos básicos

Eugene C. Bingham utilizó por primera vez la palabra “reología” en 1928 (Steffe, 1992). Significa “el estudio de la deformación y el comportamiento de flujo de los materiales. Es una rama de la física relacionada con la mecánica de la deformación de los materiales; puede definirse en forma más precisa como la ciencia que estudia las relaciones entre el esfuerzo de cizalla y la velocidad de cizalla cuando un material se encuentra bajo la acción de un campo de fuerzas. Por lo tanto, la reología es la ciencia que estudia el flujo y la deformación de sólidos y fluidos, bajo la influencia de fuerzas mecánicas (Ibarz, 2005).

Steffe (1992), propone varias razones fundamentales para justificar el estudio del comportamiento reológico de los materiales: contribuye al conocimiento de su estructura, por ejemplo existe cierta relación entre el tamaño y forma molecular de las sustancias en disolución y su viscosidad. En la industria se efectúan con frecuencia, medidas reológicas sobre las materias primas y los productos en elaboración, que son de gran utilidad para el control de los procesos, por ejemplo el control reológico de la masa durante la panificación del pan, y es importante conocer las propiedades reológicas del alimento a procesar para el diseño y selección de equipo (intercambiadores de calor, bombas, fermentadores, tolvas, pasteurizadores, filtros, mezcladores).

Para el entendimiento e interpretación de la reología, existen variables importantes, las cuales son:

Esfuerzo

Los principios fundamentales de las evaluaciones reológicas de los alimentos son básicamente los mismos que se aplican a la ingeniería de los materiales, lo cual es estudiado a través de la mecánica, en donde no es de interés especificar el material a detalle, el verdadero interés es el comportamiento de éste. Los principios en los que se basan las determinaciones reológicas son el concepto de esfuerzo y deformación. Cuando a un cuerpo cualquiera se le aplica una fuerza, la respuesta que presenta es distinta según sea el material. Así, cuando la fuerza se aplica a un sólido elástico ideal, se deforma, pero cuando deja de actuar dicha fuerza, el sólido recupera su forma inicial. Sin embargo, si el producto es un fluido newtoniano, cuando se deja de aplicar la fuerza, sigue fluyendo (Ibarz, 2005).

El esfuerzo se define como la fuerza ejercida (F) dividida por el área transversal sobre la que la fuerza está actuando (A):

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (1.1)$$

Las unidades del esfuerzo son newtons por metro cuadrado (Nm^{-2}). Se definen varios tipos de esfuerzo dependiendo como sea la fuerza aplicada. Los tipos de esfuerzo pueden ser:

- 1) Esfuerzo simple uniaxial o normal, son los componentes de esfuerzo perpendiculares a la superficie en donde actúan (Steffe, 1992), éstos pueden ser compresores o extensores (uniaxial) (Figura 1.1 a)
- 2) Esfuerzo de cizalla o esfuerzo cortante, son los componentes del esfuerzo aplicado de forma tangencial al plano en donde actúa la fuerza (Figura 1.1 b)

- 3) Esfuerzo volumétrico (σ_{xy}), cuando un material se somete a esfuerzos compresivos de la misma intensidad en todas las direcciones y producen un cambio de volumen, sin alterar su forma (Figura 1.1 c).

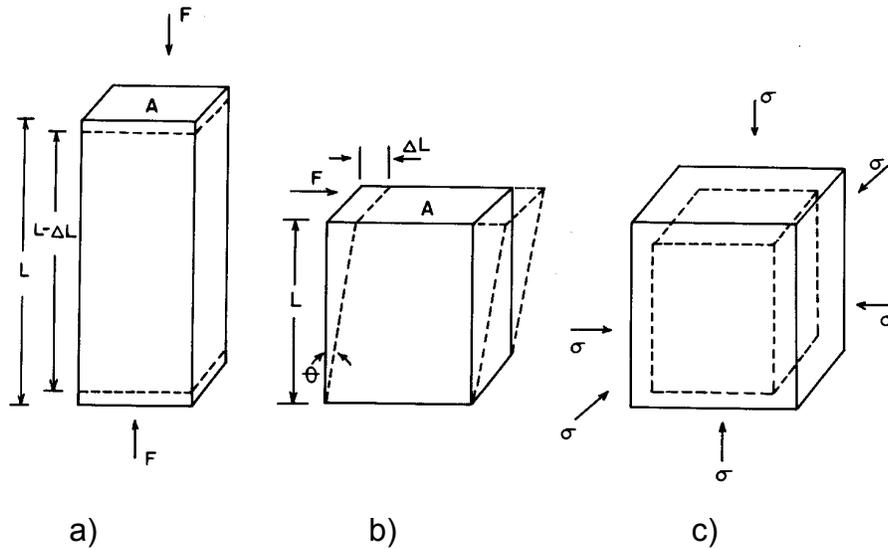


Figura 1.1. Esfuerzo uniaxial (a), esfuerzo de cizalla (b), esfuerzo volumétrico (c) en un sólido elástico (Rao y Quintero, 2005).

Si se supone un cuerpo como el representado en la Figura 1.2, en términos de coordenadas cartesianas (x_1, x_2, x_3) se observa que en cada cara de dicho cuerpo pueden aplicarse tres esfuerzos, uno por cada dirección. Por tanto existirán nueve componentes del esfuerzo.

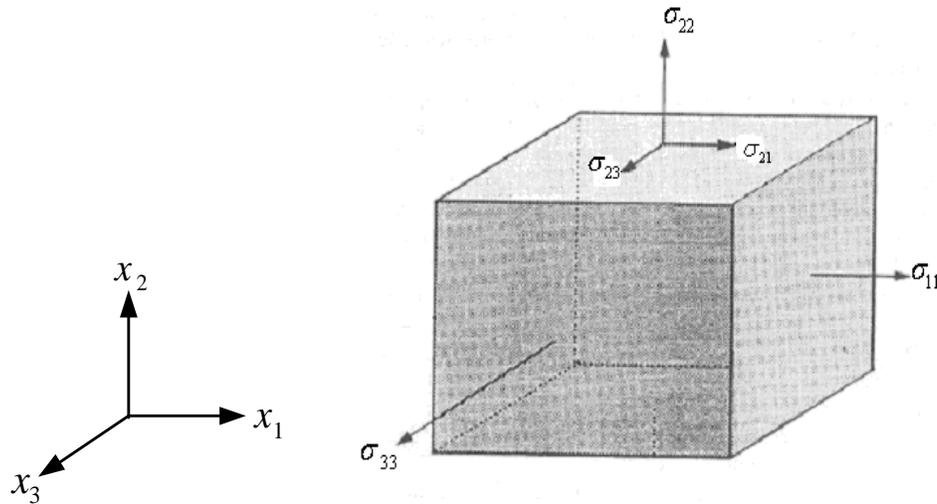


Figura 1.2. Esfuerzo típico sobre un material (Steffe, 1992).

El esfuerzo es indicado por σ_{ij} donde el primer subíndice se refiere a 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 un esfuerzo normal actuando en un plano perpendicular a x_1 en la dirección de x_1 y σ_{21} es un esfuerzo de cizalla actuando en el plano perpendicular a x_2 , en dirección de x_1 . Los esfuerzos normales se consideran positivos cuando actúan hacia fuera (actúan creando esfuerzo de tensión) y negativos cuando actúan hacia adentro (actúan creando esfuerzo de compresión). Los nueve componentes del esfuerzo forman lo que se denomina el tensor del esfuerzo escrito en forma de matriz (Steffe, 1992):

$$\sigma_{ij} = \begin{Bmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \sigma_{13} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \sigma_{23} \\ \sigma_{31} & \sigma_{32} & \sigma_{33} \end{Bmatrix} \quad (1.2)$$

El tensor de esfuerzo es simétrico, se supone que $\sigma_{ij} = \sigma_{ji}$. Por lo tanto, de las nueve componentes del tensor esfuerzo sólo son seis las independientes.

Los esfuerzos tangenciales son aquellos en que $i \neq j$, mientras que los normales $i = j$. Los esfuerzos normales de tracción son positivos ($\sigma_{ii} > 0$), mientras que los de compresión son negativos ($\sigma_{ii} < 0$) (Ibarz, 2005).

Deformación.

Cuando un objeto es sometido a un esfuerzo, en una o más de sus dimensiones por lo general producen una deformación. Si consideramos una barra rectangular (Figura 1.3) que debido a una fuerza de tensión es ligeramente alargada, el largo inicial de la barra es L_0 y después del alargamiento es L , donde $L = L_0 + \delta L$, en la cual δL representa el incremento de la longitud. Esta deformación puede considerarse en términos de deformación de Cauchy:

$$\varepsilon_c = \frac{\delta L}{L_0} = \frac{L - L_0}{L_0} = \frac{L}{L_0} - 1 \quad (1.3)$$

o deformación de Hencky (también llamada deformación verdadera):

$$\varepsilon_h = \int_{L_0}^L \frac{dL}{L} = \ln(L/L_0) \quad (1.4)$$

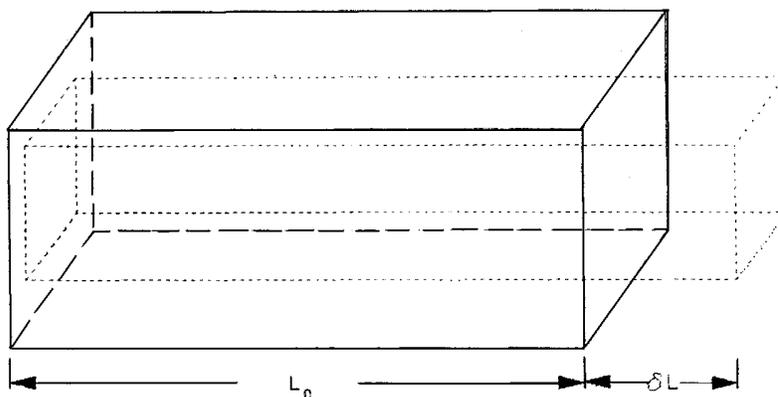


Figura 1.3. Alargamiento lineal de una barra rectangular (Steffe, 1992).

Otro tipo de deformación que comúnmente se encuentra en reología es la de cizalla simple. La idea puede ilustrarse con una barra rectangular (Figura 1.4), de altura h . En la cual la superficie inferior se encuentra estacionaria y la placa superior es desplazada linealmente por una cantidad igual a δL . Cada elemento es sujeto al mismo nivel de deformación. El ángulo de cizalla γ puede ser calculado por:

$$\tan(\gamma) = \frac{\delta L}{h} \quad (1.5)$$

En deformaciones pequeñas el ángulo de cizalla (en radianes) es igual a la deformación de cizalla (Steffe, 1992):

$$\tan \gamma = \gamma$$

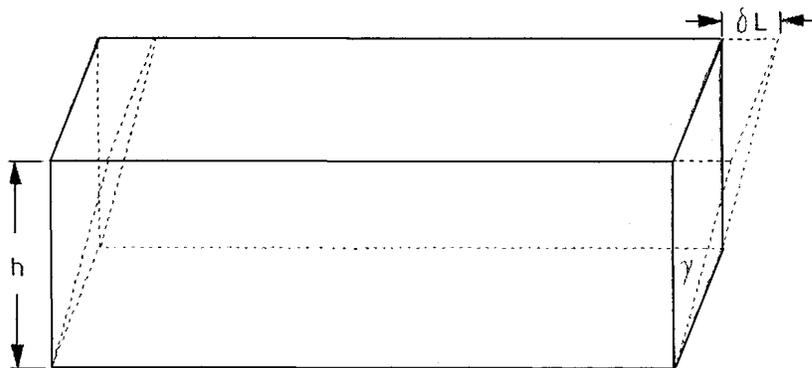


Figura 1.4. Deformación de cizalla en una barra rectangular (Steffe, 1992).

Velocidad de cizalla

En el caso de un fluido, consideremos un fluido contenido entre dos láminas infinitas paralelas (muy largas y muy anchas) separadas por una pequeña distancia Δy , tal como se muestra en la Figura 1.5. La lámina superior está sometida a una fuerza constante, F . Entonces, la lámina se mueve en la dirección de la fuerza aplicada, paralelamente a la lámina inferior. La velocidad de la lámina superior es constante Δu , mientras que la lámina inferior se mantiene estacionaria. Puede observarse que, entre las dos láminas, el fluido está constituido por varias capas, cada una de ellas moviéndose en la dirección z .

La capa superior del fluido en contacto con la lámina se mueve a una velocidad Δu ; mientras que la siguiente capa de abajo se mueve a una velocidad ligeramente inferior, y así continuamente hasta la capa del líquido que se encuentra en contacto con la lámina del fondo (la cual se encuentra estacionaria). Es decir, una capa de líquido tiende a arrastrar la capa de líquido siguiente situada debajo suya. La situación es similar a la de una baraja de cartas: si la carta superior de la baraja se mueve en la dirección z , arrastra a la carta siguiente, y ésta a la siguiente, y así sucesivamente. El perfil de velocidades de las diferentes capas es lineal en la dirección y . Se ha encontrado experimentalmente que la magnitud de una fuerza, F , es directamente proporcional tanto al gradiente de velocidad Δu , como el área superficial, A , de la lámina es inversamente proporcional a la separación entre las dos láminas, Δy (Singh, 1993).

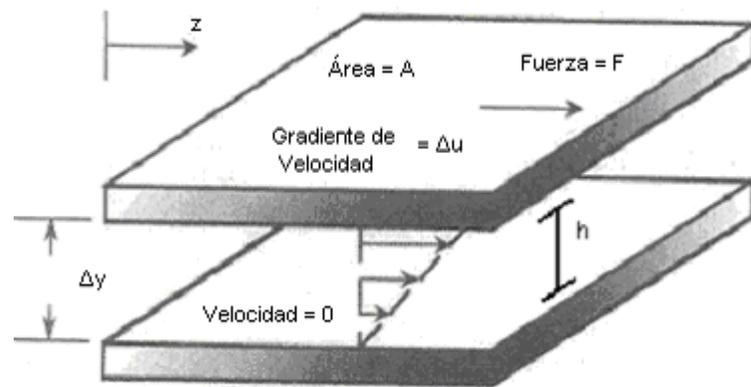


Figura 1.5. Esfuerzo de cizalla en un fluido entre placas paralelas (Singh, 1993).

Entonces:

$$\frac{F}{A} = -\mu \frac{\Delta u}{\Delta y} \quad (1.6)$$

Donde μ es una constante de proporcionalidad denominada viscosidad. El signo negativo indica que conforme aumenta la distancia disminuye la velocidad. Si en la ecuación (1.6) Δy se aproxima a cero, entonces:

$$\sigma = \frac{F}{A} = -\mu \frac{du}{dy} \quad (1.7)$$

El esfuerzo cortante σ se obtiene a partir de la relación $\frac{F}{A}$ (1.7), en la cual el término dv/dy se denomina *velocidad de cizalla*. La velocidad de cizalla γ es igual a:

$$\frac{d\gamma}{dt} = \frac{d\left(\frac{\Delta x}{\Delta y}\right)}{dt} = \left[d\left(\frac{\Delta x}{dt}\right) \left(\frac{1}{d\Delta y}\right) \right] = \frac{v}{h} \quad (1.8)$$

Sus unidades son $1/s$ (s^{-1}), dadas por el cociente entre el cambio de velocidad v (m/s) y la distancia h (m) (Singh, 1993). La velocidad de cizalla es perpendicular a la dirección del flujo (Van Vliet, 2001). En consecuencia, se establece un gradiente de velocidad dentro del fluido que es perpendicular a la dirección del flujo. El valor del gradiente de velocidad dependerá de la viscosidad del fluido. Cuando los fluidos están siendo investigados o procesados, pueden verse sometidos a un amplio intervalo de velocidades de cizalla, por ejemplo, entre 10^{-5} y $10^5 s^{-1}$ (Lewis, 1993).

1.1.2. Clasificación reológica de los fluidos.

Cuando un material se encuentra sometido a la acción de fuerzas externas (Aguado, 2003), presenta dos casos extremos de comportamiento: *comportamiento elástico* y *comportamiento viscoso*; en el primero la aplicación de fuerzas externas provoca una deformación y un cambio de volumen de los materiales, realizándose un trabajo que se acumula como energía interna de deformación. Estas transformaciones son reversibles, puesto que, cuando las fuerzas externas dejan de actuar, el sistema recupera instantáneamente la forma y dimensiones originales, mientras que la energía acumulada se retorna en forma de trabajo. En el *comportamiento viscoso*, los materiales también se deforman bajo la acción de las fuerzas aplicadas, pero el trabajo realizado se disipa completamente en forma de calor. Por ello, cuando la acción de dichas fuerzas cesa, el estado de deformación permanece.

Entre ambos extremos se dan situaciones intermedias en las que parte del trabajo realizado se acumula como energía interna y el resto se degrada irreversiblemente en forma de calor de forma que, cuando las fuerzas externas se suprimen, el estado original sólo se recupera parcialmente. Así, el comportamiento plástico que presentan determinados materiales se da cuando la magnitud de las fuerzas aplicadas sobrepasa un determinado valor, lo que provoca el paso de deformaciones permanentes. Por el contrario, en el *comportamiento viscoelástico* se observa la existencia simultánea de propiedades elásticas y viscosas cualquiera que sea el valor de las fuerzas externas que actúan sobre el material (Alvarado, 2001).

En la mecánica clásica, la distinción entre líquidos y sólidos fue en un principio muy clara, y se generaron leyes físicas separadas para describir sus comportamientos; los sólidos representados por la ley de Hooke (Figura 1.6) y los líquidos por la ley de Newton (Ibarz, 2005).

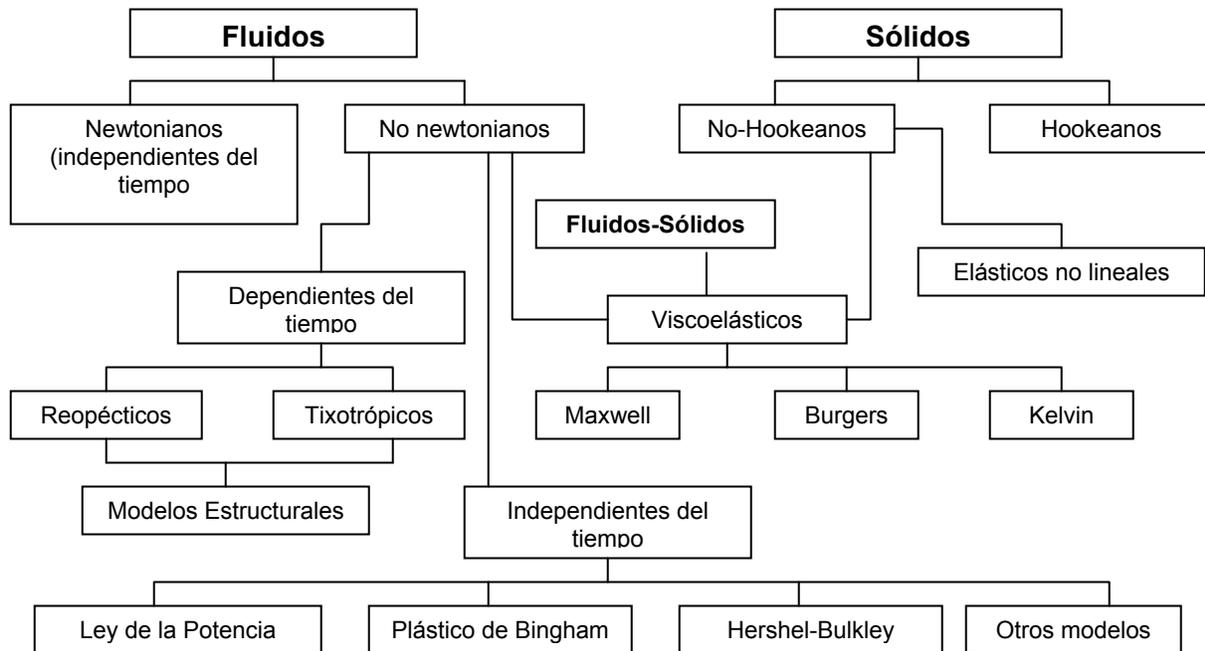


Figura 1.6. Clasificación reológica de los materiales según su comportamiento reológico (Steffe, 1992).

La utilización de la denominación *fluidos* debe ser interpretada como referencia a cuerpos que son capaces de fluir bajo la aplicación de un esfuerzo determinado, según una transformación irreversible. Sin embargo, existe una variedad de productos que cuando fluyen presentan un comportamiento comprendido entre estos dos extremos. Tal es el caso de una gran cantidad de alimentos, por lo que para optimizar su uso en la industria, interesa caracterizarlos reológicamente (Ibarz, 2005).

De manera general se puede hacer distinción entre alimentos con comportamiento newtoniano y no newtoniano, según su comportamiento reológico puede describirse mediante la ley de Newton de la viscosidad o no. Además, existen alimentos en los que su comportamiento depende del tiempo de actuación del esfuerzo realizado sobre ellos. Los fluidos cuyo comportamiento es únicamente función del esfuerzo de cizalla se denominan independientes del tiempo, y su viscosidad, a una determinada temperatura, sólo depende de la velocidad de cizalla (Ibarz, 2005).

Los fluidos dependientes del tiempo son aquellos en los que su viscosidad depende, no sólo de la velocidad de cizalla, sino también del tiempo que actúa dicha velocidad (Ibarz, 2005). Además existen alimentos que muestran propiedades tanto viscosas, es decir son fluidos viscoelásticos; no obstante se diferencia de un fluido plástico en el sentido de que ambas propiedades se manifiestan al mismo tiempo (en contraste con el fluido plástico, donde por encima de un esfuerzo inicial de cizalla el material se comporta como un fluido viscoso, mientras que por debajo del esfuerzo inicial se comporta como un sólido). Otra propiedad de un material viscoelástico es que, cuando cesa el esfuerzo de cizalla, la deformación del material no disminuye inmediatamente hasta cero (Lewis, 1993).

La viscosidad de los fluidos fue estudiada primeramente por Newton, y de ahí el nombre de fluido newtoniano dado a algunos de ellos. Cuando se somete un fluido a un esfuerzo de cizalla, fluye y se deforma con una velocidad que crece al mismo tiempo que el esfuerzo de cizalla. El modelo newtoniano representa este fenómeno del modo más sencillo (Lewis, 1993).

Cuando un fluido es ideal, la expresión que describe su comportamiento es la ley de Newton de la viscosidad:

$$\sigma = \eta \dot{\gamma} \quad (1.9)$$

La constante de proporcionalidad η es la denominada viscosidad del fluido, misma que depende fundamentalmente de la naturaleza, estado físico y temperatura del mismo, se expresa en Pa s (Roudot, 2004). Con esta ecuación (1.9) puede decirse que la viscosidad es el esfuerzo de cizalla que se requiere para originar una velocidad de cizalla (Figura 1.7). De ahí que la viscosidad de un fluido nos proporciona una idea de la facilidad o dificultad de la deformación o el flujo. A mayor viscosidad, mayor dificultad (Lewis, 1993). La viscosidad depende también fuertemente de la temperatura, esta dependencia de la viscosidad obliga a un cuidado adicional con el fin de evitar fluctuaciones de temperatura durante las determinaciones de viscosidad (Singh, 1993).

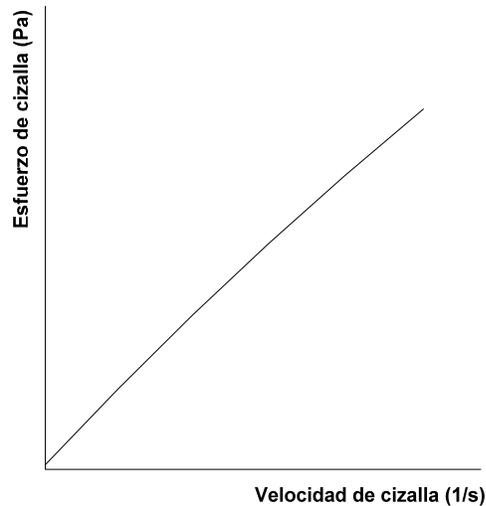


Figura 1.7. Relación esfuerzo de cizalla en función de la velocidad de cizalla para un fluido newtoniano (Aguado, 2003).

La viscosidad de un fluido puede definirse de un modo sencillo como el rozamiento interno que actúa dentro de un fluido, es decir, es la propiedad que gobierna sus características de fluencia, siendo una medida de la resistencia interna al flujo. Un fluido situado en un vaso al que se vierte está sujeto a fuerzas gravitatorias; algunos fluidos fluirán fácilmente fuera del vaso, otros con dificultad y algunos no lo harán en absoluto. El comportamiento newtoniano se presenta en casi todos los líquidos ordinarios como el agua, líquidos simples, soluciones verdaderas, disolventes de bajo peso molecular, dispersiones macromoleculares diluidas (Aguado, 2003; Ibarz, 2005).

Estas características al flujo incluyen la mayoría de las bebidas tales como té, café, cerveza, vinos y bebidas gaseosas. También están incluidas las bebidas azucaradas. Los jugos clarificados se comportan como fluidos newtonianos en un amplio intervalo de contenido de sólidos solubles; entre ellos están el zumo de limón y el de manzana. También presentan comportamiento newtoniano algunos zumos con un contenido en pulpa bajo, como el zumo de frambuesa, hasta una concentración de sólidos solubles de 30°Brix y el zumo de naranja cuyo contenido en pulpa ha sido reducido por filtración, hasta una concentración de sólidos solubles aproximada de 20° Brix (Ibarz, 2005).

Fluidos no newtonianos

No todos los fluidos se comportan como newtonianos, denominándose no newtonianos aquellos cuyo comportamiento reológico no puede describirse según la ecuación de Newton. El hecho de que ciertos fluidos cumplan la ley de Newton implica que mantienen constante su viscosidad, a temperatura y presión constantes, independientemente del valor de la velocidad de cizalla y del tiempo aplicación del esfuerzo de cizalla. Los fluidos no newtonianos suelen ser líquidos de naturaleza polimérica o están constituidos por dispersiones de partículas sólidas en el seno de un líquido (Aguado, 2003).

La caracterización de los fluidos no newtonianos se realiza mediante ensayos del tipo esfuerzo de cizalla en función de la velocidad de cizalla, que proporcionan un diagrama, generalmente denominado *reograma*, en el que se puede relacionar la variación del esfuerzo de cizalla con la velocidad de cizalla. A partir de éste, pueden deducirse ecuaciones matemáticas representativas de las curvas obtenidas (Hermida, 2000).

Por ello, en los fluidos no newtonianos la viscosidad no es una propiedad física, denominándose viscosidad aparente al cociente entre el esfuerzo de cizalla y la velocidad de cizalla:

$$\eta_a = \frac{\sigma}{\gamma} \quad (1.10)$$

La viscosidad aparente depende de las mismas variables que la viscosidad en fluidos newtonianos, pero además no es constante, es función del esfuerzo de cizalla o de la velocidad de cizalla y también puede depender del tiempo de aplicación de esta última (Hermida, 2000).

Fluidos independientes del tiempo

Los fluidos independientes del tiempo fluyen inmediatamente cuando se les aplica un pequeño esfuerzo de cizalla. A diferencia de los fluidos newtonianos, la relación entre el esfuerzo de cizalla y la velocidad de cizalla no es lineal. Existen dos tipos de fluidos independientes del tiempo: los fluidos no plásticos, dentro de los cuales se encuentran los fluidos fluidificantes y reoespesantes a la cizalla; y los fluidos plásticos en los que se encuentran los fluidos Hershel-Bulkley y Plástico de Bingham, son aquellos que no fluyen hasta que son sometidos a un esfuerzo de cizalla límite determinado, denominado esfuerzo inicial y sus unidades son Pa (Singh, 1993).

Fluidos descritos por el modelo de la Ley de la Potencia.

Ostwald y De Waale propusieron casi simultáneamente en 1925 (Sherman, 1970 citado en Carbonell y *col.*, 1990) la utilización de la ecuación Potencial para expresar el fenómeno observado en muchos fluidos para los cuales la representación gráfica del esfuerzo de cizalla en función de la velocidad de cizalla se presenta en la Figura 1.8.

$$\sigma = k\gamma^n \quad (1.11)$$

La ecuación (1.11) es denominada Ley de la Potencia, donde n es el índice de comportamiento al flujo (adimensional), y representa la desviación del comportamiento de flujo respecto al newtoniano ($n=1$). El valor de k da una idea sobre la consistencia del producto por lo que se le denomina índice de consistencia al flujo, y sus unidades son Pa s^n . El valor del índice de comportamiento al flujo depende del tipo de fluido, puede ser menor a 1 ($n<1$) como en el caso del fluido fluidificante a la cizalla y mayor a 1 ($n>1$) en los fluidos reoespesantes a la cizalla (Aguado, 2003).

a) *Fluidos fluidificantes a la cizalla*

El comportamiento fluidificante a la cizalla es quizá el más frecuente en los fluidos alimentarios, en este tipo de fluidos la viscosidad aparente del fluido disminuye conforme se aumenta la velocidad de cizalla. Tales fluidos pueden ser dispersiones, la cuales contienen partículas asimétricas o polímeros de alto peso molecular que se encuentran entrecruzadas y con orientación aleatoria, cuando el fluido se encuentra en “reposo”. Cuando se aumenta la velocidad de cizalla las partículas asimétricas tienden a alinearse de tal manera que resistencia a la fricción es reducida. La disminución progresiva de la resistencia del flujo al aumentar la velocidad de cizalla se observa por la disminución de la viscosidad aparente (Tung y Paulson, 1995).

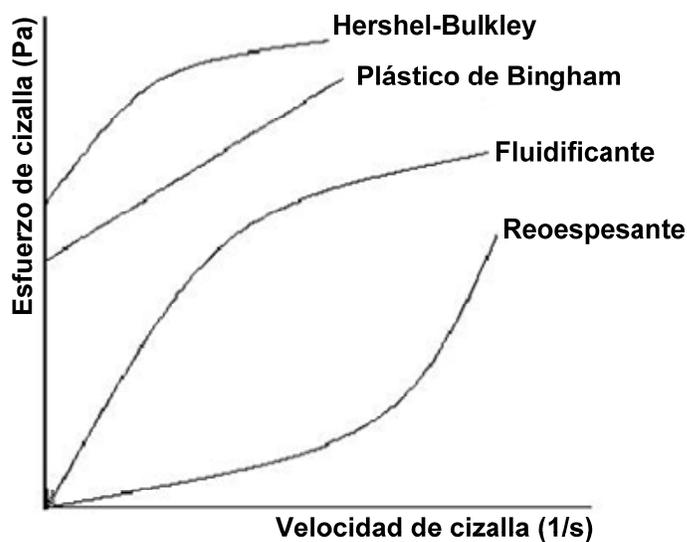


Figura 1.8. Relación esfuerzo de cizalla en función de la velocidad de cizalla para fluidos no newtonianos independientes del tiempo (Aguado, 2003).

El comportamiento fluidificante a la cizalla es debido a la presencia de:

- Alta interacción entre partículas, causando su agregación o asociación por enlaces secundarios.
- Variación de la forma y tamaño de las partículas, permitiendo su apilamiento.
- Partículas no rígidas o flexibles, que pueden sufrir un cambio en su geometría o conformación.

La ecuación (1.11) es una de las más utilizadas para representar el comportamiento reológico de los fluidos fluidificantes de naturaleza orgánica. En el caso de los derivados de fruta se ha empleado para caracterizar el flujo de diversos zumos concentrados como los de manzana, de naranja, de tomate y de mango.

b) Fluidos reoespesantes a la cizalla.

En este caso la representación gráfica del esfuerzo de cizalla en función de la velocidad de cizalla conduce a una curva convexa respecto del eje de abscisas que pasa por el origen de coordenadas (Figura 1.8). Se caracterizan porque la viscosidad aparente aumenta con la velocidad de cizalla. Este tipo de comportamiento es poco frecuente, presentándose en algunos tipos de miel y 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. Este comportamiento demuestra la elaboración o reorganización de estructuras, dando como resultado el aumento de la resistencia al aplicar una fuerza (Steffe, 1992).

Tanto los fluidos fluidificantes a la cizalla, como los reoespesantes a la cizalla, se describen mediante la misma ecuación reológica:

$$\sigma = k \dot{\gamma}^n \quad (1.12)$$

El valor del índice de comportamiento al flujo (n) para los fluidos reoespesantes a la cizalla es mayor a 1 ($n > 1$).

Fluidos descritos por el modelo Plástico de Bingham.

El modelo de Bingham describe el comportamiento de los fluidos plásticos ideales, este tipo de comportamiento se puede explicar admitiendo que el fluido en reposo mantiene una estructura tridimensional, con la rigidez suficiente para soportar esfuerzos de valores inferiores al esfuerzo inicial, cuando el esfuerzo aplicado es superior al 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 1.8), es decir la gráfica tiene una pendiente lineal, lo cual indica una viscosidad plástica constante (Hermida, 2000).

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 (Alvarado, 2001). El comportamiento reológico que describe matemáticamente este tipo de fluidos es el siguiente modelo:

$$\sigma = \sigma_0 + \eta_{\text{plas}} \dot{\gamma} \quad (1.13)$$

Donde σ_0 es el esfuerzo inicial (Pa) y η_{plas} la viscosidad plástica. En la práctica esto no se suele cumplir en los derivados de fruta cuando el flujo se produce en intervalos de velocidad de cizalla muy amplios. Sin embargo, este modelo se ha empleado con éxito para describir el flujo en intervalos estrechos de velocidad de cizalla. Un ejemplo de este tipo de fluidos son la pasta de dientes y el concentrado de tomate (Singh, 1993).

Fluidos descritos por el modelo Herschel- Bulkley.

Herschel y Bulkley propusieron en 1926 (Sherman, 1970, citado en Carbonell y *col.*, 1990) ampliar la ecuación Potencial con el término correspondiente al esfuerzo inicial (σ_0) (Figura 1.8):

$$\sigma = \sigma_0 + k \dot{\gamma}^n \quad (1.14)$$

La ecuación (1.14) es una de las más utilizadas para describir el flujo de los derivados de fruta, que se comportan como plásticos no ideales. Así se ha utilizado para el puré de pera, de albaricoque, el concentrado de tomate y el engrudo de pescado (Singh, 1993).

Fluidos descritos por el modelo Casson.

En 1957 primero, y de una forma más completa en 1959, Casson propuso el modelo estructural que lleva su nombre para la caracterización de suspensiones oleosas de pigmentos (Figura 1.8) (Scott Blair, 1966, citado en Carbonell y *col.*, 1990):

$$\sqrt{\sigma} = K_0 + K_1 \sqrt{\gamma} \quad (1.15)$$

Casson consideró que las partículas de la fase dispersa tienen la forma de cilindros huecos, cuya relación axial es inversamente proporcional a la raíz cuadrada de la velocidad de cizalla (Scott Blair, 1966 citado en Carbonell y *col.*, 1990). 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 (Mizrahi y Berk, 1972, citado en Carbonell y *col.*, 1990):

$$K_0 = \frac{a\beta}{a\alpha - 1} \left\{ \left(\frac{1}{1-c} \right)^{(a\alpha - \frac{1}{2}) - 1} \right\} \quad (1.16)$$

$$K_1 = \frac{\eta_s}{(1-c)^{a\alpha - 1}} \quad (1.17)$$

Donde a es una constante, α es una función de la asimetría de las partículas, β es una función de la interacción entre las partículas, c es la concentración volumétrica del material suspendido, y η_s es la viscosidad del disolvente.

Fluidos dependientes del tiempo

La viscosidad aparente de algunos fluidos depende no sólo del esfuerzo de cizalla sino también, y de forma simultánea, del tiempo que se mantiene dicho esfuerzo. Así, al aumentar el tiempo de flujo bajo condiciones constantes, tales fluidos pueden desarrollar un aumento o disminución de la viscosidad. Son los denominados fluidos dependientes del tiempo entre los que se encuentran los dos tipos fundamentales de comportamiento: *tixotrópico* y *antitixotrópico* (Hermida, 2000).

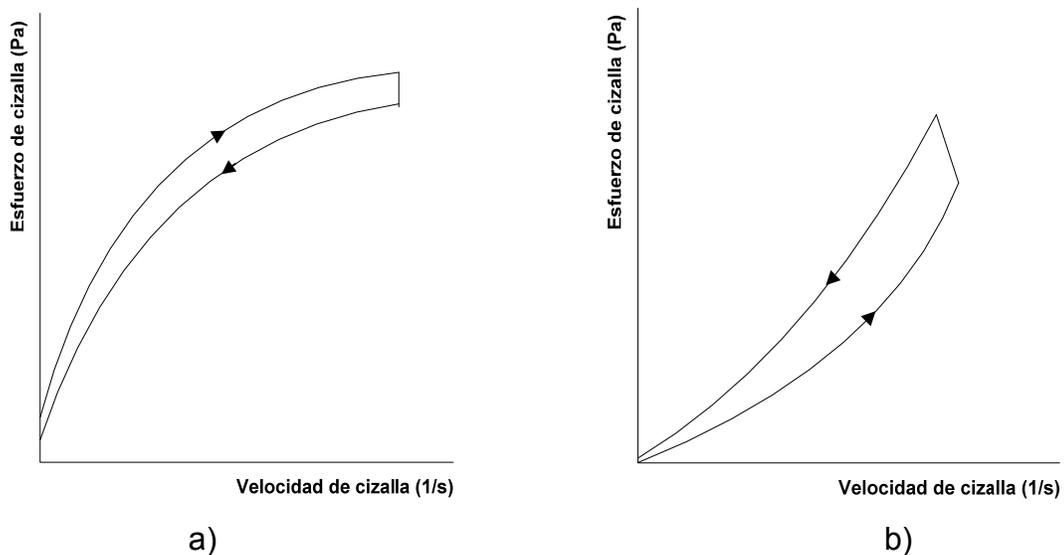


Figura 1.9. Relación esfuerzo de cizalla en función de la velocidad de cizalla para fluidos tixotrópicos (a) y antitixotrópicos (b) (Van Vliet, 2001).

Comportamiento tixotrópico

Presentan la característica común de modificación progresiva de su estructura por la aplicación de un esfuerzo, entendiendo dicha modificación en el sentido de destrucción-regeneración. Este tipo de modificación es dinámica, es decir, ocurre en ambos sentidos si bien uno de ellos (destrucción o regeneración), puede ser predominante. Cuando un material que ha estado en reposo durante un tiempo suficiente para reconstruir su estructura es sometido a un gradiente de velocidad de cizalla, su estructura puede ser destruida progresivamente, de forma que la destrucción de la

estructura, para una velocidad de cizalla determinada, dependerá del número de enlaces que aún quedan por eliminar, valor que debe ir disminuyendo con el tiempo. Del mismo modo, el valor de la velocidad de regeneración de la estructura aumentará con el tiempo, conforme aumente el número de posibles nuevos enlaces. Se alcanzará un estado de equilibrio dinámico, para cada valor fijo de velocidad de cizalla, cuando ambos valores de velocidad se igualen. De esta forma la viscosidad aparente dependerá simultáneamente de la velocidad de cizalla y del tiempo de aplicación, así como de la historia reológica, fundamentalmente en lo que se refiere a los esfuerzos aplicados, al flujo obtenido y al tiempo de reposo desde las últimas deformaciones. En el comportamiento tixotrópico, la velocidad de destrucción prevalece sobre la de regeneración con el aumento de la velocidad y del tiempo, por lo que la viscosidad aparente disminuye con estos. La tixotropía es un fenómeno reversible, es decir, una vez dejado en reposo el material, su estructura se reconstituye gradualmente (Hermida, 2000).

Comportamiento antitixotrópico.

El comportamiento antitixotrópico muestra un incremento de la viscosidad aparente con respecto al tiempo de aplicación del esfuerzo de cizalla y el aumento de la velocidad de cizalla. La estructura temporal de estos materiales se reorganiza con la deformación, presentando mayor resistencia a medida que aumenta y volviendo a desorganizarse cuando se dejan en reposo. La variable adicional, tiempo, complica el análisis de este tipo de fluidos. El reconocimiento de este tipo de comportamiento se realiza mediante un reograma característico en ciclo de histéresis. Se somete el fluido a un aumento del esfuerzo de cizalla de forma gradual hasta un valor límite a partir del cual se inicia la disminución del esfuerzo de cizalla, también de forma gradual, hasta un valor nulo. Para un fluido no dependiente del tiempo, las curvas en ascenso y descenso deben coincidir (Hermida, 2000).

1.1.3 Efecto de la temperatura en los parámetros reológicos (energía de activación).

Los alimentos fluidos durante todo el proceso de elaboración, almacenamiento, transporte, venta y consumo, se encuentran sujetos a variaciones continuas de temperatura, afectando sus propiedades físicas y fisicoquímicas, una propiedad que se ve modificada es la viscosidad (Singh, 1993; Ibarz, 2005).

Se puede considerar que la viscosidad está asociada con un proceso cinético (Schwartz y Costell, 1986) o como un proceso térmico (Tung y Paulson, 1995). Un modelo utilizado para explicar el sistema de un fluido simple, dibuja una analogía con movimientos de esferas rígidas con un acomodo irregular, en el cual existen posiciones vacantes o “huecos”. El flujo se describe como una serie de movimientos por esferas de posición entrecruzada, junto a huecos, los huecos con cada movimiento, tal vez el hueco sea ocupado por otra esfera y el movimiento coordinado de las esferas contribuye al flujo (Tung y Paulson, 1995). Se puede suponer que las moléculas pasan de una posición de equilibrio a otra (Figura 1.10) y para que esto ocurra es necesario que superen cierta barrera de energía que es característica para cada sistema (Schwartz y Costell, 1986).

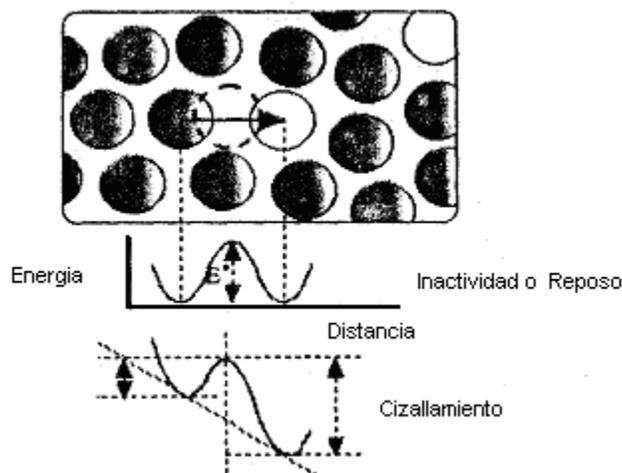


Figura 1.10. Activación al flujo (Goodwin y Hughes, 2000).

En 1936, Henry Eyring describió este modelo de la barrera de energía de activación al flujo. Cuando fluye un líquido, son las capas de moléculas líquidas que “resbalan” una sobre otra para sobreponerse a las fuerzas intermoleculares que causan resistencia al flujo. Fue bajo este modelo que Eyring afirmó que es posible modelar la relación entre la viscosidad y la temperatura, utilizando la ecuación de Arrhenius (Schwartz y Costeli, 1986; Tung y Paulson, 1995; Goodwin y Hughes, 2000), para la viscosidad de fluidos newtonianos (Steffe, 1992):

$$\mu = f(T) = A \exp\left(\frac{Ea}{RT}\right) \quad (1.18)$$

Donde A es una constante, Ea es la energía de activación (kJ/gmol), T es la temperatura (K) y R la constante de los gases (8.3143 kJ/mol K). En el caso de fluidos no newtonianos el efecto de la temperatura en la viscosidad aparente (η_a) determinada a una velocidad de cizalla o el índice de consistencia (k) para fluidos que siguen el modelo de la Ley de la Potencia, se pueden expresar por las ecuaciones (1.19) y (1.20).

$$\eta_{ap} = \eta_{\infty} \exp\left(\frac{Ea}{RT}\right) \quad (1.19)$$

$$k = k_{\infty} \exp\left(\frac{Ea}{RT}\right) \quad (1.20)$$

Donde k_{∞} y η_{∞} es índice de consistencia y viscosidad aparente a una temperatura infinita. El parámetro Ea expresa la barrera de energía que debe ser superada antes de que el proceso elemental de flujo pueda ocurrir. La Ea refleja las asociaciones moleculares de un fluido, lo cual puede ser una herramienta en el estudio de la interacción de ingredientes en los fluidos de alimentos, así como los cambios que estos sufren por el efecto de la temperatura (Tung y Paulson, 1995). Asimismo, el valor de

este parámetro determina la sensibilidad de la viscosidad de un fluido con la temperatura. Así, valores altos de energía de activación al flujo, corresponden a fluidos cuya viscosidad es muy sensible a la temperatura (Singh, 1993).

Generalmente el efecto de la temperatura sobre las propiedades reológicas de los fluidos, como son viscosidad, índice de consistencia al flujo, índice de comportamiento al flujo y el esfuerzo inicial es (Aguado, 2003; Ibarz, 2005):

- La viscosidad e índice de consistencia disminuyen conforme la temperatura aumenta.
- El índice de comportamiento al flujo no suele verse afectado por la variación de temperatura. Sin embargo, en algún caso se ha observado que un aumento de temperatura puede hacer aumentar el índice de comportamiento al flujo, pasándose de comportamiento fluidificante a la cizalla a newtoniano.
- El esfuerzo inicial también puede variar con la temperatura, de tal modo que al aumentar la temperatura disminuye su valor. Así para zumos de limón esta variación del valor del esfuerzo inicial puede provocar un cambio en el comportamiento de los zumos, pasando de ser fluidificantes a la cizalla a newtonianos.

1.2. Polisacáridos y azúcares

Los polisacáridos son polímeros de monosacáridos, del mismo modo que los oligosacáridos, están compuestos de unidades glicosílicas en disposición lineal o ramificada, y la inmensa mayoría son mucho más largos que el límite de 20 unidades de los oligosacáridos. El número de unidades de monosacárido en un polisacárido, denominado grado de polimerización (GP). Los polisacáridos son por tanto polioles en los que cada grupo hidroxilo tiene la posibilidad de formar puentes de hidrógeno con una o más moléculas de agua. Asimismo, los átomos de oxígeno del anillo y el glicosídico que conecta un anillo de azúcar al otro, pueden formar también puentes de hidrógeno con el agua. Puesto que todas las unidades de azúcar de la cadena tienen la capacidad de mantener unidas moléculas de agua, los glicanos poseen una fuerte

afinidad por ella, y se hidratan con mucha facilidad cuando hay agua disponible. En los sistemas acuosos, las partículas de polisacárido pueden por consiguiente tomar moléculas de agua, hincharse con ellas y solubilizarse total o parcialmente. Los polisacáridos modifican y controlan la movilidad del agua en los sistemas que forman los alimentos, al mismo tiempo que el agua juega un papel muy importante en las propiedades físicas y funcionales de los polisacáridos. Los polisacáridos solubles en agua y los polisacáridos modificados utilizados en los alimentos y otras aplicaciones industriales son conocidos como gomas o hidrocoloides. Los polisacáridos (gomas, hidrocoloides) se utilizan mayoritariamente para espesar y/o gelificar soluciones acuosas, para modificar y/o controlar las propiedades de flujo y la textura de los alimentos líquidos y las bebidas, así como para modificar las propiedades de deformación de productos semisólidos. En los productos alimenticios se usan generalmente a concentraciones 0.25-0.5%, lo que indica su gran capacidad de producir viscosidad y formar geles. La viscosidad de una solución de uno de estos polímeros es función del tamaño y de la forma de sus moléculas, así como de la conformación que adoptan en el solvente (Fennema, 2000).

En los alimentos y las bebidas el solvente es una solución acuosa de otros solutos. Las moléculas de polímeros lineales en solución pueden girar y flexionarse, de modo que ocupan un espacio mayor que su tamaño real. A menudo colisionan entre sí, creando fricciones, consumiendo energía y produciendo por tanto viscosidad. Los polisacáridos lineales producen soluciones altamente viscosas, incluso a bajas concentraciones. La viscosidad dependerá tanto del peso molecular como de su extensión y rigidez, es decir, de la forma y flexibilidad, de la cadena de polímero solvatada. Una molécula de polisacárido altamente ramificada ocupará mucho menos espacio que otro polisacárido lineal del mismo peso molecular (Fennema, 2000). Las soluciones de gomas son dispersiones de moléculas hidratadas y/o agregados de moléculas hidratadas, para producir un aumento muy grande de la viscosidad y en ciertos casos, bajo la acción de agentes físicos (temperatura) y/o químicos (presencia de iones), tienen efecto gelificante. Además, del poder espesante y/o gelificante de los hidrocoloides ha sido ampliado con otras propiedades: estabilización de suspensiones y emulsiones, poder

“ligante”, formación de complejos con las proteínas, etc. Además existen varias formas de clasificar a los polisacáridos, de acuerdo a su fuente de extracción, estructura, funcionalidad, etc. (Doublier y *col.*, 2000).

Cuadro 1.1. Fuente de extracción de los Polisacáridos (Doublier y *col.*, 2000).

Origen	Tipo
Exudados de plantas	Goma Arábica
	Goma de Tracaganto
	Goma Karaya
	Goma Ghatti
Exudados de algas	Agar-agar
	Alginatos
	Carragenanos
Extractos de semillas	Goma Guar
	Goma Algarrobo
Extractos de cereales ó tubérculos	Almidones
Extractos de subproductos vegetales	Pectinas
Microorganismos	Goma Xantana
	Goma Gelana
Derivados de celulosa	Metilcelulosa
	Carboximetilcelulosa
	Metiletilcelulosa
	Hidroxipropilcelulosa
	Hidroximetilpropilcelulosa
	Celulosa microcristalina

La solubilidad en agua de los polisacáridos depende esencialmente de su estructura química (Cuadro 1.2).

Cuadro 1.2. Clasificación de los polisacáridos con base en su estructura (Pomeranz, 1995).

Estructura	Polisacáridos
Lineal	Celulosa, pectina, carragenina, alginatos, agar
Ramificación simple	Dextrana
Sustitución lineal	Algarrobo, goma guar
Enramada	Goma arábica

Los polisacáridos son aplicados en la producción y control de materias primas, para otorgar cualidades y características específicas, que determinan el consumo de los alimentos por la amplia variedad de propiedades funcionales que imparten: agentes dispersantes, emulsificantes, estabilizantes, incrementadores de la viscosidad, texturizantes, etc. Otro aspecto importante a considerar en la elección del tipo de polisacárido es la interacción de éste con los ingredientes alimenticios y la influencia directa con sus propiedades funcionales (Fennema, 2000).

1.2.1. Carboximetilcelulosa.

La carboximetilcelulosa es un polisacárido aniónico modificado o semisintético derivado de la celulosa, cuya estructura básica consta de unidades de D-glucosa a través de enlaces β (1-4) y es utilizada en la industria de alimentos en grandes cantidades y en gran variedad de aplicaciones. Se obtiene a partir del tratamiento de la pulpa de madera purificada con una solución al 18% de hidróxido de sodio produce celulosa alcalina. Cuando la celulosa alcalina se hace reaccionar con la sal sódica del ácido cloroacético, se forma la sal sódica del éter carboximético (celulosa-O-CH₂-CO₂⁻Na⁺). La mayor parte de los productos de carboximetilcelulosa de sodio comerciales tienen un grado de sustitución (este representa el número de grupos carboximéticos que se introdujeron en la unidad molecular glucosídica) dentro del intervalo 0.4-0.8. Las moléculas de carboximetilcelulosa son largas y rígidas, con carga negativa debido a los numerosos grupos carboxílicos ionizados que contienen y la repulsión electrostática hace que sus moléculas en solución adopten una forma extendida. De la misma forma, las cadenas

adyacentes se repelen entre sí (Fennema, 2000). La carboximetilcelulosa es soluble en mezclas de agua fría o caliente y en solventes miscibles en agua como el alcohol, acetona y etanol (Nussinovitch, 1997). La solubilidad de la carboximetilcelulosa depende del grado de polimerización así como del grado de sustitución (Furia, 1968).

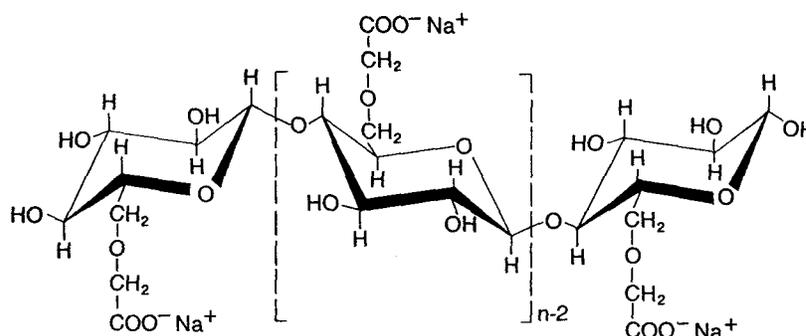


Figura 1.11. Estructura química de carboximetilcelulosa (Coffey y *col.*, 1995).

La carboximetilcelulosa es un polímero lineal y muestra el comportamiento reológico típico de los polímeros lineales; la mayoría de las soluciones de carboximetilcelulosa presentan un comportamiento fluidificante. La viscosidad de las soluciones de carboximetilcelulosa son altamente dependientes de la temperatura, de la velocidad de cizalla y del tiempo, por ejemplo cuando la temperatura aumenta, la viscosidad disminuye y viceversa (Nussinovitch, 1997). La carboximetilcelulosa tiene diversas aplicaciones en la industria de alimentos debido a que cuenta con propiedades reológicas específicas, ya que aumenta rápidamente la viscosidad de los productos y permite una mejor estabilidad (Doublier y *col.*, 2000), por ejemplo, en los jugos ocasionalmente es difícil mantener la pulpa en suspensión durante el almacenamiento, por lo que la carboximetilcelulosa mejora la estabilidad de dichos productos, la cual depende también del contenido de sólidos solubles (Nussinovitch, 1997). Se ha encontrado que el tipo de carboximetilcelulosa, la temperatura y particularmente la concentración presenta influencia significativa en el comportamiento reológico de las disoluciones de carboximetilcelulosa. Las propiedades reológicas, así como los parámetros índice de consistencia al flujo e índice de comportamiento al flujo de las disoluciones de carboximetilcelulosa pueden ser descritas por el modelo de la Ley de la

Potencia (Gómez, y Navaza, 2003). En el Cuadro 1.3 se presentan algunas propiedades y la aplicación de la carboximetilcelulosa en la industria de alimentos.

Cuadro 1.3. Propiedades y aplicación de carboximetilcelulosa en la industria de alimentos (Pomeranz, 1995).

	Función	Alimentos	Concentración (%)
Carboximetilcelulosa	Espesante y estabilizante	Jugos	0.25-0.3
		Bebidas de frutas	0.1-0.3
		Helados	0.1-0.3
		Frituras	0.1-0.4
		Leche agria	0.1-0.2
		Almíbar	0.2-0.6
		Mezclas para pasteles	0.2-0.4
			0.1-0.2
	Glasés		
	Pastas	0.2-0.4	
	Espesante	Bebidas en polvo Cárnicos Mezclas secas para pasteles	0.1-0.3
	Control de viscosidad y uniformidad de cocción	Donas	0.1-0.25
	Controla cristales de azúcar Texturizante Controla cristales de hielo	Pastas y masas congeladas	0.2-0.4
Reduce absorción de aceite	Glasés Merengues	0.1-0.5	

1.2.2. D-fructosa $C_6H_{12}O_6$

La fructosa es una 2-cetohexosa, que en forma cristalina y en equilibrio en agua destilada se presenta principalmente en la forma β -piranosa, más estable, y que es la responsable de su sabor dulce. La fructosa es el azúcar natural más dulce. Si se mezcla con edulcorantes sintéticos se puede reducir en un 70% la cantidad de energía contenida en las bebidas, manteniendo el contenido de sólidos solubles elevado y una actividad de agua baja.

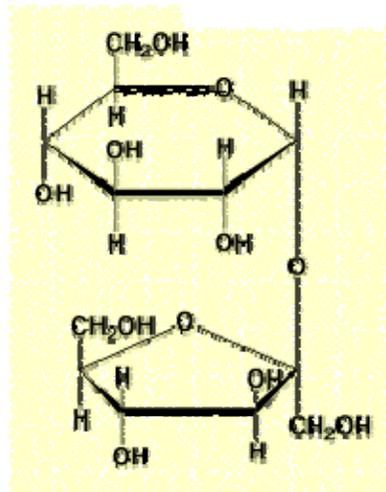


Figura 1.12. Estructura de química de la fructosa (Robinson, 1991)

Las frutas y la miel, contienen fructosa libre junto con glucosa y sacarosa. La fructosa es también el principal constituyente de algunos polisacáridos (fructanos), por ejemplo la inulina, presente en muchos tubérculos. En los alimentos, la fructosa siempre se encuentra en presencia de otros carbohidratos ópticamente activos que reducen el reactivo de Fehling (Robinson, 1991). En el cuadro 1.4 se presenta el contenido de azúcares de algunas frutas, y su concentración depende básicamente del grado de madurez de cada fruta, por ejemplo, en la fase inicial del desarrollo del durazno y del chabacano, los monosacáridos son más abundantes que la sacarosa; sin embargo, cuando los frutos alcanzan su estado comestible, los primeros se reducen a costa de la síntesis de la sacarosa (Badui, 2006).

Cuadro 1.4. Contenido de azúcares de algunas frutas (Badui, 2006).

	Fructosa (%)	Sacarosa (%)	Glucosa (%)
Fresa	2.3	1.3	2.6
Pera	7.0	1.0	2.4
Manzana	6.0	3.6	1.7
Durazno	1.0	6.7	1.5
Chabacano	0.4	4.4	2.0
Ciruela	1.4	4.3	4.0

Por su parte la fructosa se encuentra principalmente en los jugos de diversas frutas y en las mieles, y se produce en cantidades equimoleculares con la glucosa cuando se hidroliza la sacarosa (Badui, 2006).

1.2.3. Sacarosa $C_{12}H_{22}O_{11}$

La sacarosa o azúcar común se obtiene industrialmente de la caña de azúcar (*Saccharum officinarum*) y de la remolacha azucarera (*Beta vulgaris*, variedad rapa). Es el disacárido más importante y ampliamente difundido en la naturaleza, la sacarosa está formada por dos monosacáridos distintos, la α -glucosa y la β -fructosa, la primera en forma piranósica y la segunda en forma furanósica. La unión glucosídica es 1:2 entre los átomos de carbono carbonílicos (Berk, 1980).

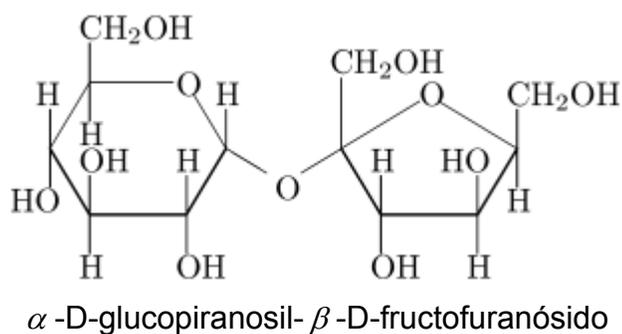


Figura 1.13. Estructura química de la sacarosa (Robinson, 1991)

Resulta evidente que la sacarosa no puede sufrir mutarrotación y posiblemente sea ésta la razón por la cual la sacarosa es fácilmente cristalizable, en contraste con muchos otros azúcares (Berk, 1980). Sin embargo, la sacarosa se hidroliza fácilmente en sus componentes, la glucosa y la fructosa, con ayuda de ácidos débiles o de la enzima invertasa. Este fenómeno recibe el nombre de inversión y la mezcla resultante de los dos componentes se denomina azúcar invertida. Este azúcar tiene un grado de solubilidad muy alto, una gran capacidad de hidratación, y es menos higroscópico que la fructosa; todas estas características hacen que se emplee en la elaboración de diversos alimentos (Badui, 2006). Debido a su dulzura y a su elevada solubilidad en soluciones acuosas (aproximadamente 490 g por 100 ml a 100°C) la sacarosa es un ingrediente importante, y algunas veces el principal, de los productos de repostería y de las conservas (Robinson, 1991). El grado de solubilidad de la sacarosa depende directamente de la temperatura y del grado de agitación (Lindley, 1988). La disminución consiguiente de la actividad de agua por la sacarosa y el favorecer la formación de los geles de pectina en las conservas ha asegurado su uso continuo como conservador. La sacarosa no tiene acción antimicrobiana directa y su efecto de inhibición sobre los microorganismos se debe únicamente al descenso de la actividad de agua (Guilbert, 2000). Se pueden obtener jarabes de sacarosa con un contenido de humedad bajo, del 10 al 12%, añadiendo glucosa para reducir la cristalización. Los azúcares no sólo afectan el sabor sino también el aspecto y la textura de los alimentos. La contribución de los azúcares a la viscosidad es importante para la consistencia, el cuerpo y sensación que producen en la boca muchos alimentos (Berk, 1980). El jugo de naranja fresco contiene sacarosa, glucosa y fructosa, que en conjunto constituyen 75% de los sólidos solubles totales; durante los tratamientos térmicos la concentración de los dos últimos se incrementa a expensas de la hidrólisis del primero.

CAPÍTULO II. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. Materiales

- ◆ Fructosa: Alta fructosa 55. Código: 321000, Lote: 3LM510, Distribuidor: CPIngredientes, S.A. de C.V.

Cuadro 2.1 Características de la muestra de alta fructosa 55 proporcionada por el proveedor.

Parámetros	Unidad	Especificación	Determinado
Sólidos	%	76.5 – 77.5	77
Fructosa	% b.s.	55 - 58	55.42

- ◆ Sacarosa: Marca propia “Comercial Mexicana”. Lote:160406
- ◆ Carboximetilcelulosa de sodio: Lote: 161457, Distribuidores Lemerck, S.A. de C.V.
- ◆ Agua destilada.

2.1.1. Instrumentos utilizados en la preparación de muestras

- ◆ Agitador de propela marca IKA.
- ◆ Refractómetro ABBE de Erma Tokio Instrumento No.16571 Marca Milton Roy Company.
- ◆ Baño térmico.

2.1.2. Instrumento utilizado en el estudio bajo cizalla rotacional

Reómetro de cilindros concéntricos marca Haake modelo RT20 el cual cuenta con un baño para el control de temperatura Marca Haake modelo C25 F26 con recirculación de agua, que mantiene la temperatura constante. Se utilizaron las geometrías:

- ◆ Z-20 DIN (53019) con las siguientes características: radio interno =10 mm, radio externo = 10.85 mm y longitud efectiva = 30 mm, volumen de la muestra 8.2 ml.
- ◆ Z-40 DIN (53019) con las siguientes características: radio interno =20 mm, radio externo = 21.70 mm y longitud efectiva = 60 mm, volumen de la muestra 65.4 ml.

Reómetro de cono/placa marca Haake modelo RT20, el cual cuenta con un sistema Peltier marca Haake modelo TC80 para mantener la temperatura constante. Se utilizó la geometría:

- ◆ Cono de 35 mm de diámetro (C35/1) con las siguientes características: radio interno = 17.5 mm, radio externo = 17.55 mm, truncación = 3 mm y ángulo de grado = 1.

2.2. Métodos

2.2.1 Preparación de la muestra

Las muestras se prepararon a una concentración peso/peso, las cuales se presentan en el cuadro 2.2. La concentración de las mezclas con fructosa se determinó considerando como fructosa 100% la muestra tomada directamente del envase y un intervalo de 20 unidades para las siguientes muestras. En el caso de la sacarosa se consideró el porcentaje de saturación, se seleccionó 60% como máxima concentración para evitar la formación de cristales con el almacenamiento.

Cuadro 2.2 Concentración (peso/peso) de las muestras estudiadas.

MUESTRAS	CMC (%)	FRUCTOSA (%)	MUESTRAS	CMC (%)	SACAROSA (%)
1	0.5	0			
2	1.0	0			
3	0	100			
4	0.5	40	10	0.5	20
5	0.5	60	11	0.5	40
6	0.5	80	12	0.5	60
7	1.0	40	13	1.0	20
8	1.0	60	14	1.0	40
9	1.0	80	15	1.0	60

Para elaborar las soluciones de carboximetilcelulosa de sodio (CMC) se adicionó poco a poco al agua destilada agitando constantemente con ayuda del agitador de propela, a una temperatura de 25°C.

En las mezclas de CMC con fructosa o sacarosa, se solubiliza primeramente la CMC, y posteriormente la fructosa (tomada directamente del envase); en el caso de la sacarosa ésta es adicionada poco a poco.

Una vez preparadas las muestras se dejaron 24 horas de hidratación y divididas en dos partes, una parte se somete a refrigeración (5°C) y la otra se almacena a temperatura ambiente, ambas se cubren con celofán para evitar la pérdida de humedad.

La medición de grados Brix a todas las muestras se realizó en un refractómetro ABBE utilizando la técnica descrita por Lees (1985).

Las temperaturas estudiadas fueron 5°C, 15°C, 25°C, 35°C, 45°C, 55°C y 65°C. Las muestras fueron colocadas en vasos de precipitados, para así llevarse a baño María cubiertas con celofán, para evitar la pérdida de humedad durante el calentamiento hasta alcanzar la temperatura deseada.

2.2.2 Estudio bajo cizalla rotacional

Para la muestra de 60% de sacarosa y 1.0% de CMC se utilizó la geometría cono/placa, el análisis se dividió en dos etapas, la determinación de la dependencia con el tiempo, realizando una curva de viscosidad aparente en función al tiempo de cizallamiento, y la evaluación de los parámetros reológicos por medio de una curva de flujo (descenso-ascenso). La prueba se inició sometiendo la muestra a una velocidad de cizalla constante de 100 s^{-1} durante 100 segundos, registrando los valores de viscosidad aparente en función del tiempo; posteriormente la muestra fue cizallada a partir de 100 s^{-1} hasta 0.5 s^{-1} por un periodo de 180 segundos en 30 puntos, finalmente se realizó una curva de ascenso con las mismas condiciones del descenso. Cada ensayo se efectuó por triplicado para cada temperatura con una variación de temperatura de $\pm 0.5 \text{ }^\circ\text{C}$.

Para las muestras restantes se utilizó la geometría de cilindros concéntricos Z20 DIN y Z40 DIN. Se determinó una curva de flujo de ascenso-descenso de 0.5 s^{-1} a 500 s^{-1} por un periodo de 180 segundos en 30 puntos. Cada ensayo se efectuó por triplicado con una variación de temperatura de $0 \pm 0.5 \text{ }^\circ\text{C}$.

Asimismo se realizaron los cálculos para obtener los parámetros reológicos de los diferentes modelos como fueron el modelo newtoniano, el de la Ley de la Potencia y Herschel-Bulkley. En el modelo newtoniano se graficó el esfuerzo de cizalla en función de la velocidad de cizalla, en el cual la viscosidad es la pendiente relación entre el esfuerzo de cizalla y la velocidad de cizalla. En el modelo de la Ley de la Potencia para obtener los parámetros reológicos, índice de comportamiento al flujo (n) e índice de

consistencia al flujo (k), se representan los datos experimentales en coordenadas logarítmicas del esfuerzo de cizalla en función de la velocidad de cizalla, en el cual el índice de comportamiento al flujo es el valor de la pendiente de la recta, mientras que el índice de consistencia al flujo es el antilogaritmo de la ordenada al origen. Para el modelo Herschel Bulkley, el esfuerzo inicial (σ_0) se determinó por el método de extrapolación 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 al flujo (k) y el índice de comportamiento al flujo (n) es la pendiente.

Una vez que se estableció el modelo reológico que mejor define a los datos experimentales se determinó el valor de la viscosidad aparente (ecuación 2.1) fijando la velocidad de cizalla a 100 s^{-1} :

$$\eta_{ap} = \frac{\sigma}{\dot{\gamma}} \quad (2.1)$$

El esfuerzo de cizalla (σ) es función del modelo reológico.

2.2.3. Cálculo de la energía de activación

El efecto de la temperatura en la viscosidad se determina utilizando la relación de Arrhenius:

$$\ln \eta = \left(\frac{Ea}{RT} \right) + \ln \eta_{\infty} \quad (2.2)$$

Al ajustar los valores del $\ln \eta$ en función del inverso de la temperatura $1/T$ se obtiene una línea recta, a partir de cuya pendiente es posible obtener el valor de la energía de activación, mientras que de la ordenada al origen se obtiene la constante η_{∞} que es la viscosidad a una temperatura infinita (Chang y Hartel, 1997).

2.2.4. Tratamiento estadístico

A partir de los datos obtenidos se calculó el promedio, desviación estándar y el coeficiente de variación (C.V.) en porcentaje. Las curvas de flujo presentadas son aquellas que tienen los parámetros más cercanos al promedio de los resultados.

CAPÍTULO III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A las mezclas elaboradas y a la fructosa se midieron los grados Brix ($^{\circ}\text{Bx}$), los cuales se presentan en el Cuadro 3.1. En las mezclas con 0.5 y 1.0% de carboximetilcelulosa con 40 y 80% de fructosa los $^{\circ}\text{Bx}$ son semejantes, sin embargo para 60% existe una diferencia de 11 unidades de $^{\circ}\text{Bx}$.

En las mezclas con la misma concentración de sacarosa y diferente concentración de carboximetilcelulosa (0.5 y 1.0%) los $^{\circ}\text{Bx}$ son numéricamente más semejantes

Cuadro 3.1. Grados Brix para las mezclas de carboximetilcelulosa (CMC) con fructosa y sacarosa.

Fructosa					Sacarosa				
CMC % (p/p)	Fructosa % (p/p)	$^{\circ}\text{Bx}$	σ	C.V. (%)	CMC % (p/p)	Sacarosa % (p/p)	$^{\circ}\text{Bx}$	σ	C.V. (%)
0.5	40	33	0	0	0.5	20	21	0	0
0.5	60	42.4	0	0	0.5	40	42.0	0	0
0.5	80	61.33	0.094	0.153	0.5	60	63	0	0
1.0	40	32.06	0.094	0.294	1.0	20	22.2	0	0
1.0	60	51	0.489	0.96	1.0	40	41.1	0.1	0.24
1.0	80	64.06	0.094	0.147	1.0	60	65	0	0
	100	75	0	0					

σ Desviación estándar

C.V. Coeficiente de variación

3.1. Fructosa

En la Figura 3.1 se presenta el comportamiento ascenso-descenso del esfuerzo de cizalla en función de la velocidad de cizalla para fructosa (75°Bx) a las temperaturas estudiadas. Se observa que existe una relación lineal entre el esfuerzo de cizalla y la velocidad de cizalla, es decir presentan un comportamiento newtoniano e independiente del tiempo (las curvas de ascenso-descenso coinciden).

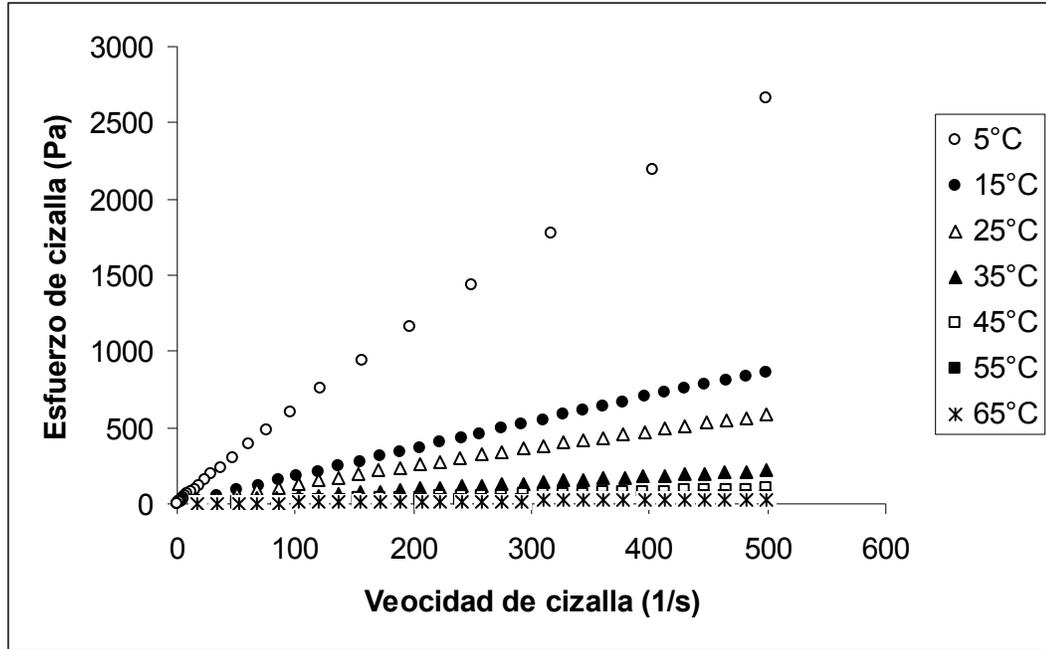


Figura 3.1. Esfuerzo de cizalla en función de la velocidad de cizalla para fructosa (100%), a 5°C, 15°C, 25°C, 35°C, 45°C, 55°C y 65°C.

En el Cuadro 3.2 se presentan el valor de la viscosidad (η) como promedio de tres repeticiones, la desviación estándar y el coeficiente de variación (%) para cada temperatura. Donde la viscosidad disminuye conforme la temperatura aumenta, debido a que el aumento de la temperatura provoca una disminución del grado de interacción entre moléculas, incrementando los espacios entre ellas (Costenla y *col*, 1989).

3.2. Carboximetilcelulosa

En la Figura 3.2 se presenta el esfuerzo de cizalla en función de la velocidad de cizalla (ascenso-descenso) para carboximetilcelulosa al 0.5% (a) y 1.0% (b) a las temperaturas estudiadas. Observamos soluciones no newtonianas, independientes del tiempo (el ascenso y descenso coinciden), fluidificantes a la cizalla, donde la viscosidad aparente disminuye con el aumento de la velocidad de cizalla y con el aumento de la temperatura (Figura 3.3), debido a que la deformación induce a la orientación y acomodo de las moléculas de carboximetilcelulosa (Windhab y *col*, 2002).

Cuadro 3.2. Viscosidad para fructosa (100%) a 5°C, 15°C, 25°C, 35°C, 45°C, 55°C y 65°C.

Temperatura (°C)	η (Pa s)	r^2
5	5.652 *0.14 **2.58	0.9975
15	1.752 *0 **0	0.9995
25	1.1847 * 1.9×10^{-3} **0.16	0.9991
35	0.4592 *0.012 **2.61	0.9993
45	0.2010 * 1.7×10^{-3} **0.87	0.9994
55	0.1067 * 6×10^{-4} *0.56	0.9997
65	0.0627 * 8×10^{-4} **1.27	0.9997

* Desviación estándar

**Coeficiente de variación (%)

r^2 coeficiente de determinación

Para estas muestras, el modelo reológico que mejor define a los datos experimentales es el de la Ley de la Potencia. En el Cuadro 3.3 se presentan los parámetros reológicos, el índice de consistencia al flujo (k) y el índice de comportamiento al flujo (n) y el coeficiente de determinación (r^2), donde ambos parámetros (n y k) dependen de la concentración de carboximetilcelulosa y la temperatura, el índice de consistencia disminuye con el aumento de la temperatura y aumenta con el incremento de la concentración de carboximetilcelulosa. El índice de comportamiento al flujo aumenta con el incremento de la temperatura y disminuye con el aumento de la concentración de carboximetilcelulosa. El valor menor a 1 del índice de comportamiento al flujo indica la pseudoplasticidad o carácter fluidificante de la muestra, la cual se cree que es causada por la orientación de las macromoléculas de carboximetilcelulosa, las cuales se alinean en la dirección de la fuerza de cizalla (Cancela y *col*, 2005).

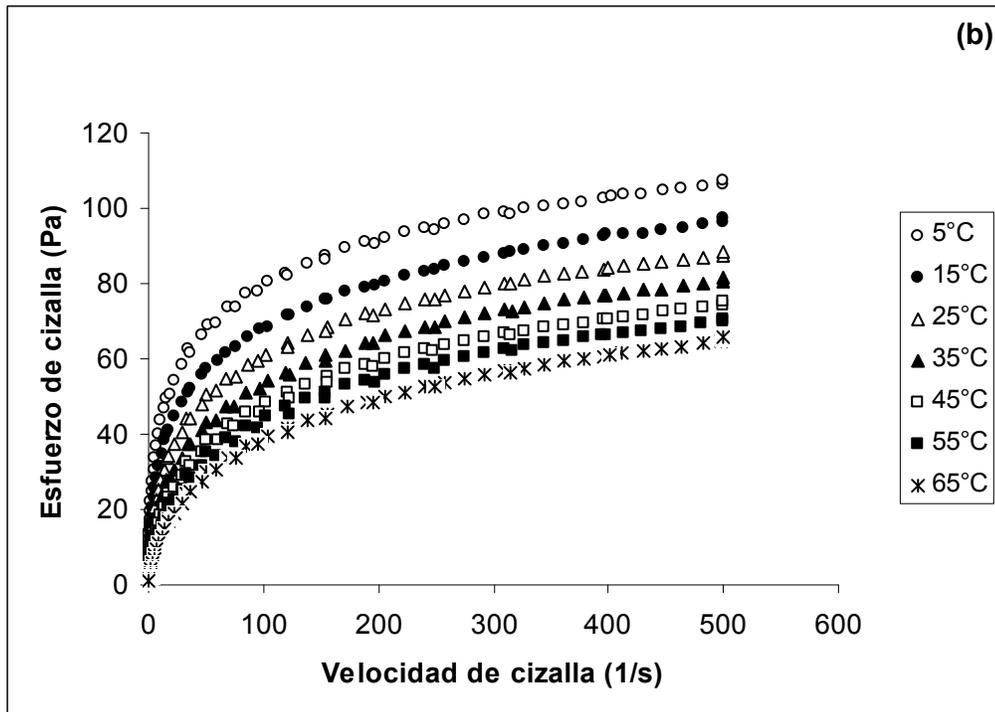
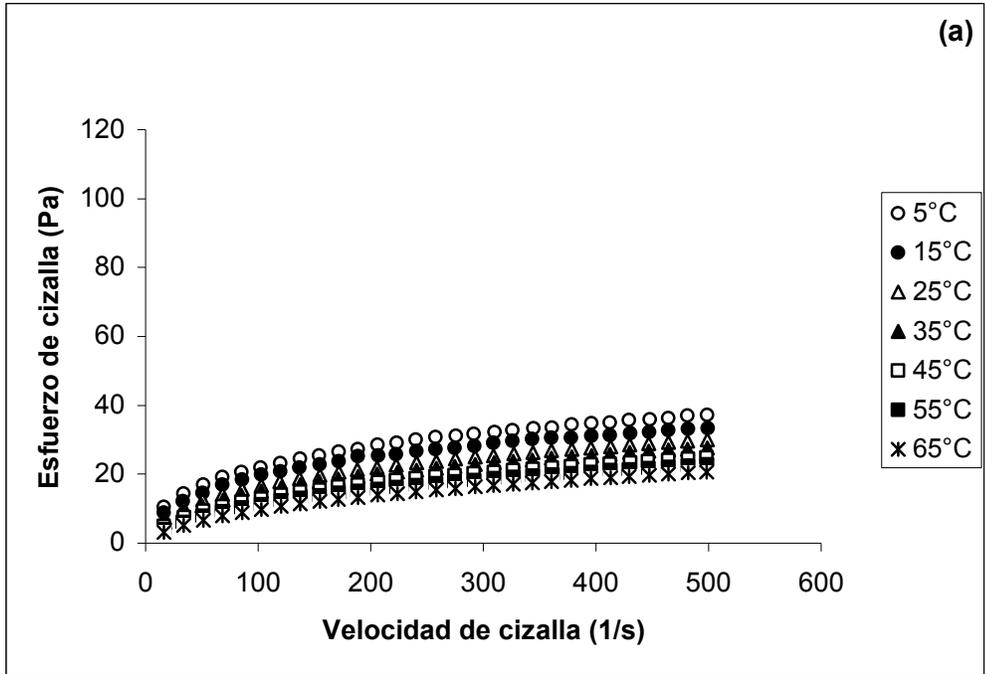


Figura 3.2. Esfuerzo de cizalla en función de la velocidad de cizalla para 0.5% (a) y 1.0% (b) de carboximetilcelulosa a 5 °C, 15 °C, 25 °C, 35 °C, 45 °C, 55 °C y 65 °C.

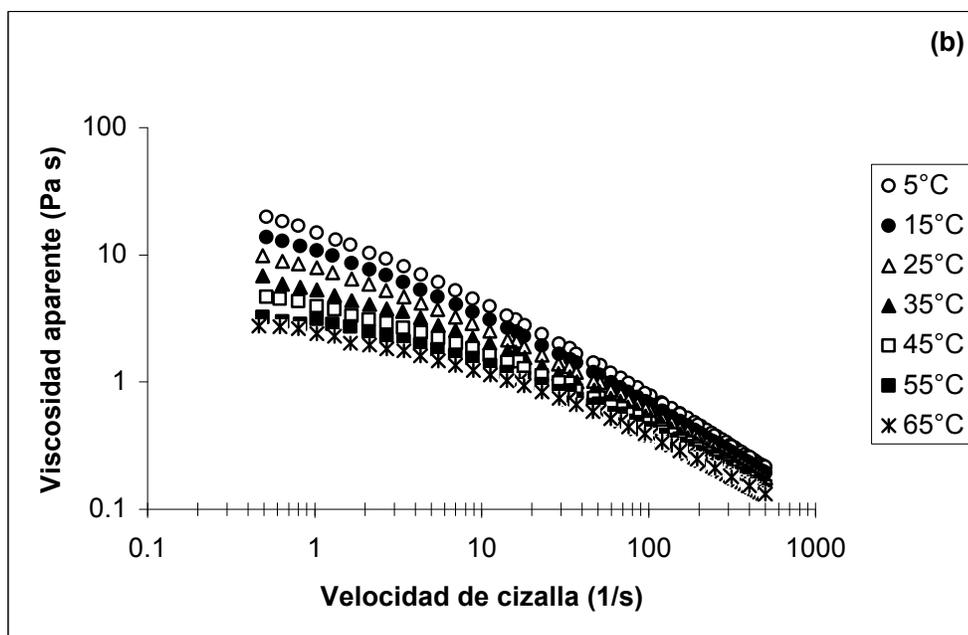
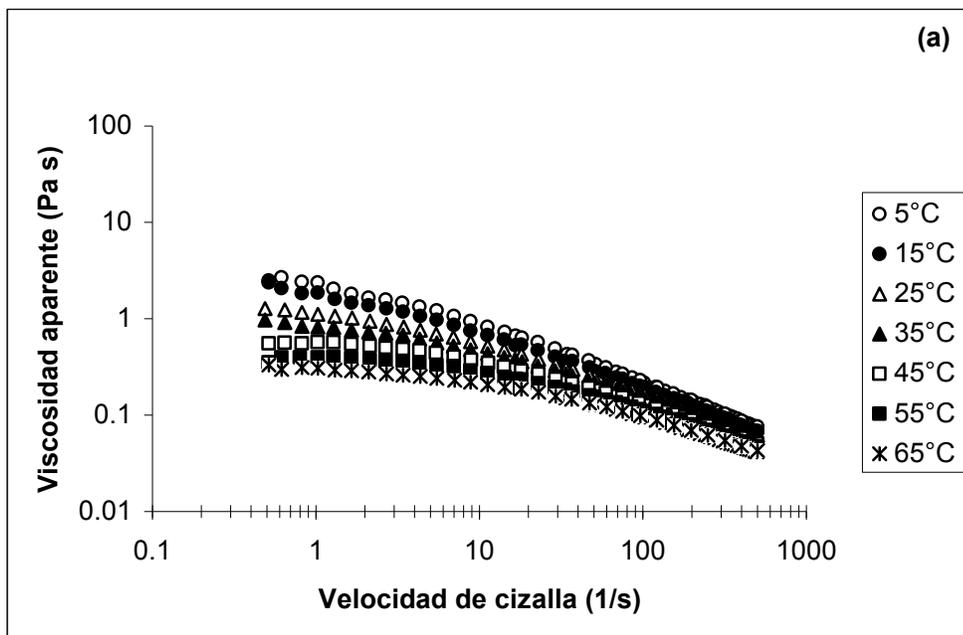


Figura 3.3 Viscosidad aparente en función de la velocidad de cizalla para 0.5% (a) y 1.0% (b) de carboximetilcelulosa a 5 °C, 15 °C, 25 °C, 35 °C, 45 °C, 55 °C y 65 °C.

Cuadro 3.3. Parámetros reológicos del modelo de la Ley de la Potencia para soluciones de 0.5 y 1.0% de carboximetilcelulosa a 5°C, 15°C, 25°C, 35°C, 45°C, 55°C y 65°C.

T (°C)	0.5% CMC			1.0% CMC		
	K (Pa s ⁿ)	n	r ²	K (Pa s ⁿ)	n	r ²
5	3.94 *0.045 **1.141	0.36 *2x10 ⁻³ **0.543	0.9951	26.58 *1.306 **4.91	0.22 *0.457 **	0.9879
15	3.15 *0.032 **1.01	0.38 *1x10 ⁻³ **0.258	0.9946	19.93 *0.475 **2.38	0.25 *4x10 ⁻³ **1.6	0.9892
25	2.48 *8x10 ⁻³ **0.321	0.40 *5x10 ⁻⁴ **0.122	0.9951	15.34 *0.429 **2.79	0.28 *4x10 ⁻³ **1.5	0.9854
35	2.00 *5x10 ⁻³ **0.249	0.42 *7x10 ⁻⁴ **0.163	0.9950	11.38 *0.350 **3.07	0.32 *4x10 ⁻³ **1.25	0.9843
45	1.58 *0.012 **0.759	0.44 *1.6x10 ⁻³ **0.355	0.9943	8.64 *0.020 **0.23	0.35 *4x10 ⁻⁴ **0.11	0.9824
55	1.14 *0.019 **1.66	0.48 *2.8x10 ⁻³ **0.573	0.994	7.21 *0.548 **7.60	0.38 *1x10 ⁻³ **0.26	0.982
65	0.84 *0.012 **1.41	0.52 *1.5x10 ⁻³ **0.287	0.9935	5.35 *0.035 **0.654	0.41 *2x10 ⁻³ **0.48	0.9845

* Desviación estándar

**Coeficiente de variación (%)

r² coeficiente de determinación

3.3. Mezclas de carboximetilcelulosa con fructosa y sacarosa

En las Figuras 3.4 y 3.5 se presenta el esfuerzo de cizalla en función de la velocidad de cizalla (ascenso-descenso) para las mezclas de 0.5 y 1.0% de carboximetilcelulosa con las concentraciones intermedias de fructosa y sacarosa. Un comportamiento similar se presenta en las mezclas de 0.5% carboximetilcelulosa con 40% de fructosa; 0.5% carboximetilcelulosa con 80% de fructosa; 1.0% carboximetilcelulosa con 40% de fructosa; 1.0% carboximetilcelulosa con 80% de fructosa; 0.5% carboximetilcelulosa con 20% de sacarosa; 0.5% carboximetilcelulosa con 60% de sacarosa; 1.0% carboximetilcelulosa con 20% de sacarosa; 1.0% carboximetilcelulosa con 60% de sacarosa (datos no mostrados).

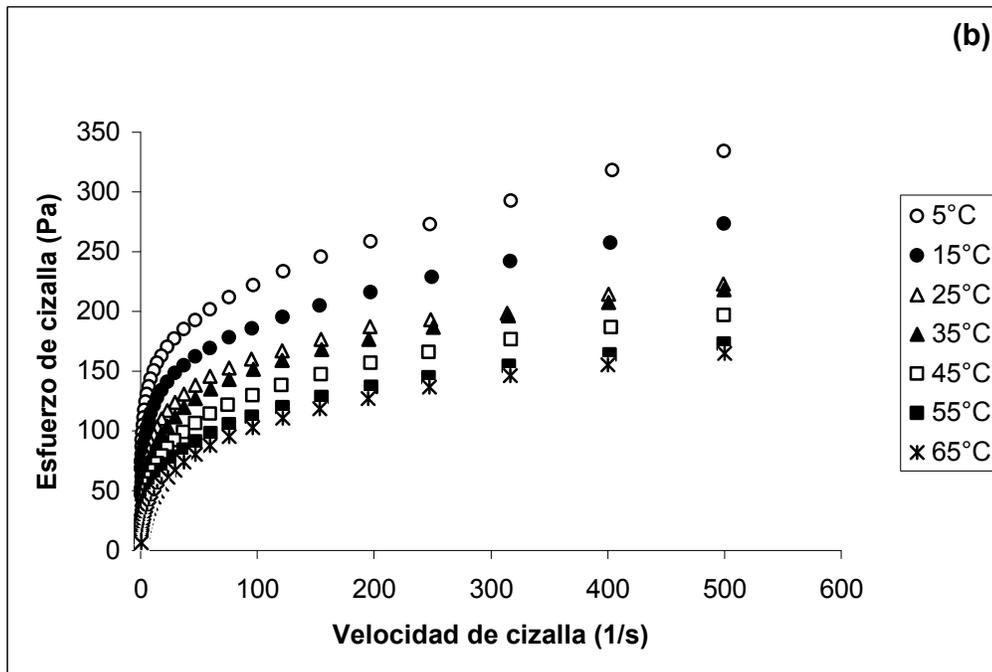
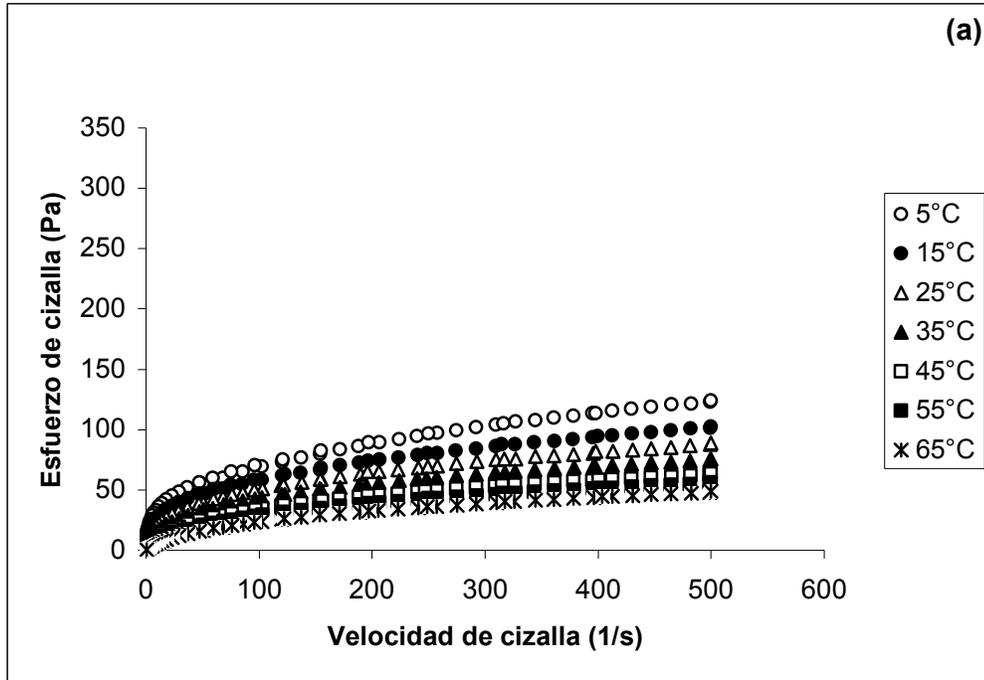


Figura 3.4. Esfuerzo de cizalla en función de la velocidad de cizalla para mezclas de 0.5% de carboximetilcelulosa con 60% fructosa (a) y 1% de carboximetilcelulosa con 60% de fructosa (b), a 5 °C, 15 °C, 25 °C, 35 °C, 45 °C, 55 °C y 65 °C.

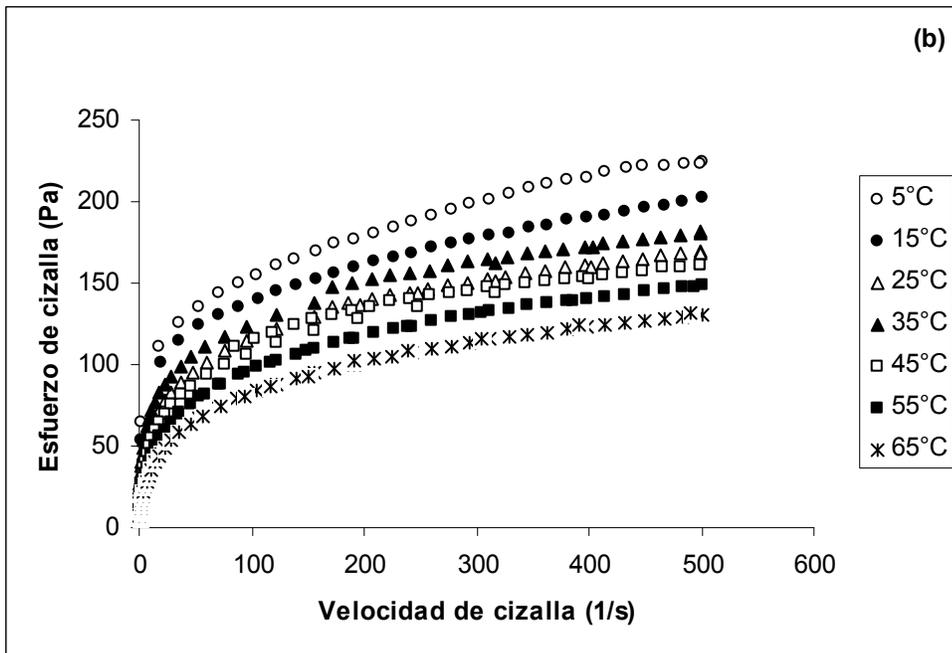
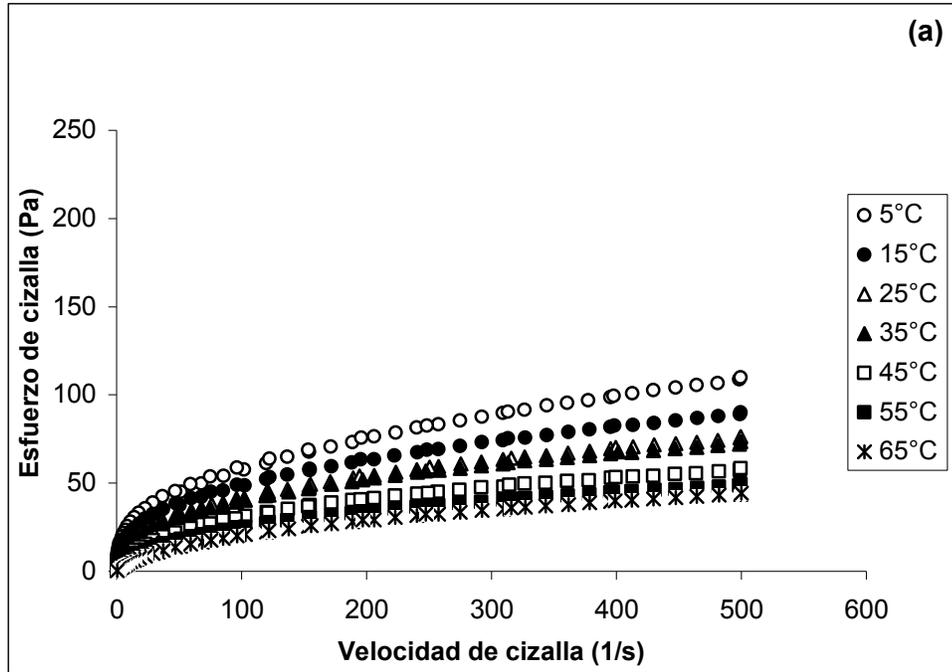


Figura 3.5. Esfuerzo de cizalla en función de la velocidad de cizalla para mezclas de 0.5% de carboximetilcelulosa con 40% de sacarosa (a) y 1% de carboximetilcelulosa con 40% de sacarosa (b), a 5°C, 15°C, 25°C, 35°C, 45°C, 55°C y 65°C.

Observamos que las mezclas presentan un comportamiento no newtoniano independientes del tiempo de cizallamiento (el ascenso y descenso coinciden), fluidificantes a la cizalla, en las cuales la viscosidad aparente disminuye con el aumento de la velocidad de cizalla y con el aumento de la temperatura (Figuras 3.6 y 3.7). A velocidad de cizalla por arriba de los 100 s^{-1} se observa una variación poco importante con la temperatura.

En las mezclas de 0.5% carboximetilcelulosa con 60% de fructosa (Figura 3.6a) y 0.5% carboximetilcelulosa con 40% de sacarosa (Figura 3.7a) a la temperatura de 65°C a velocidades de cizalla menores de 10 s^{-1} , se observa un valor constante de la viscosidad aparente (zona lineal) donde las partículas de carboximetilcelulosa, fructosa y sacarosa se mueven libremente, debido a que la orientación de las partículas se induce por la velocidad de cizalla y por el aumento de la temperatura. Asimismo, con la disminución de la temperatura la viscosidad aparente decrece de forma lineal con el incremento de la velocidad de cizalla (Windhab y *col.*, 2002).

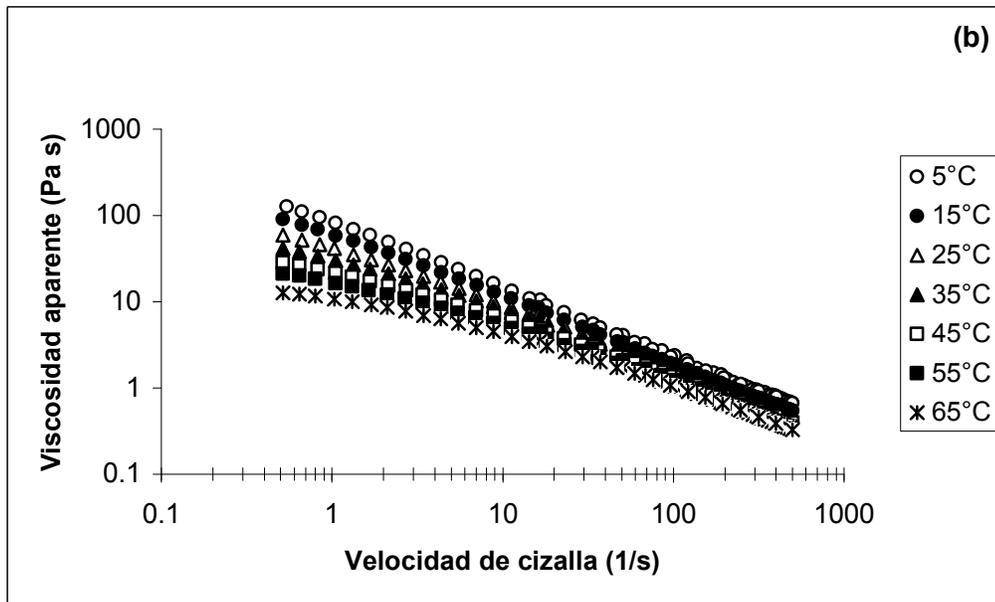
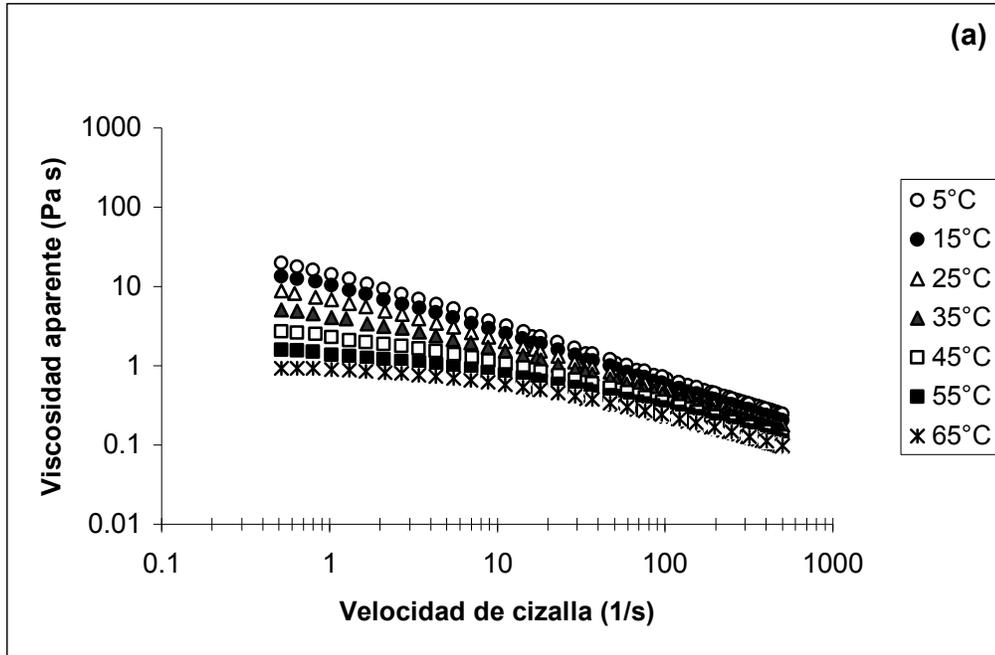


Figura 3.6. Viscosidad aparente en función de la velocidad de cizalla para mezclas de 0.5% de carboximetilcelulosa con 60% de fructosa (a) y con 1% de carboximetilcelulosa con 60% de fructosa (b), a 5°C, 15°C, 25°C, 35°C, 45°C, 55°C y 65°C.

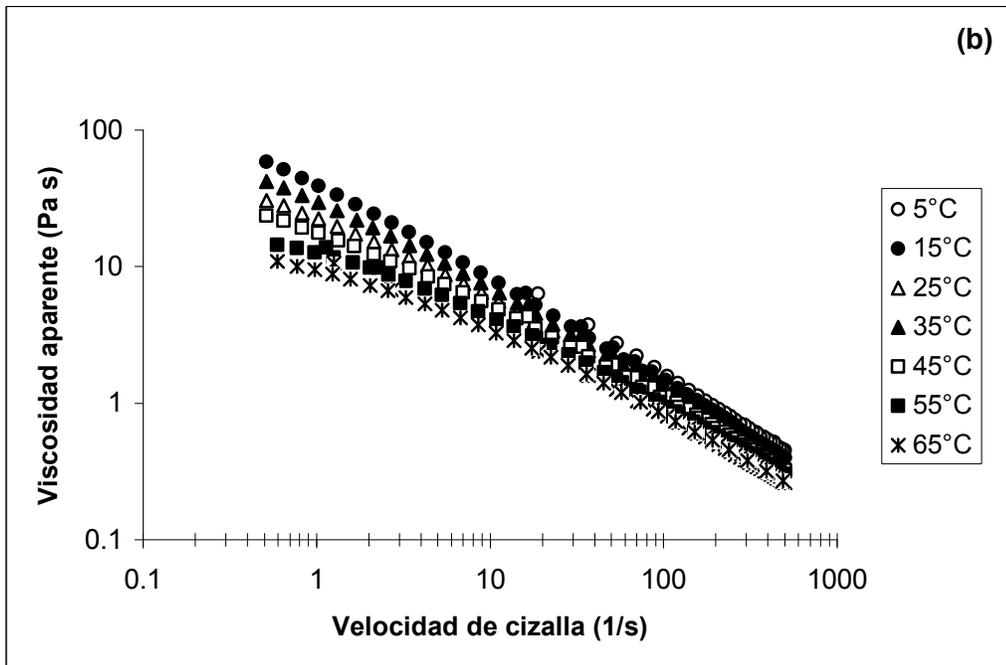
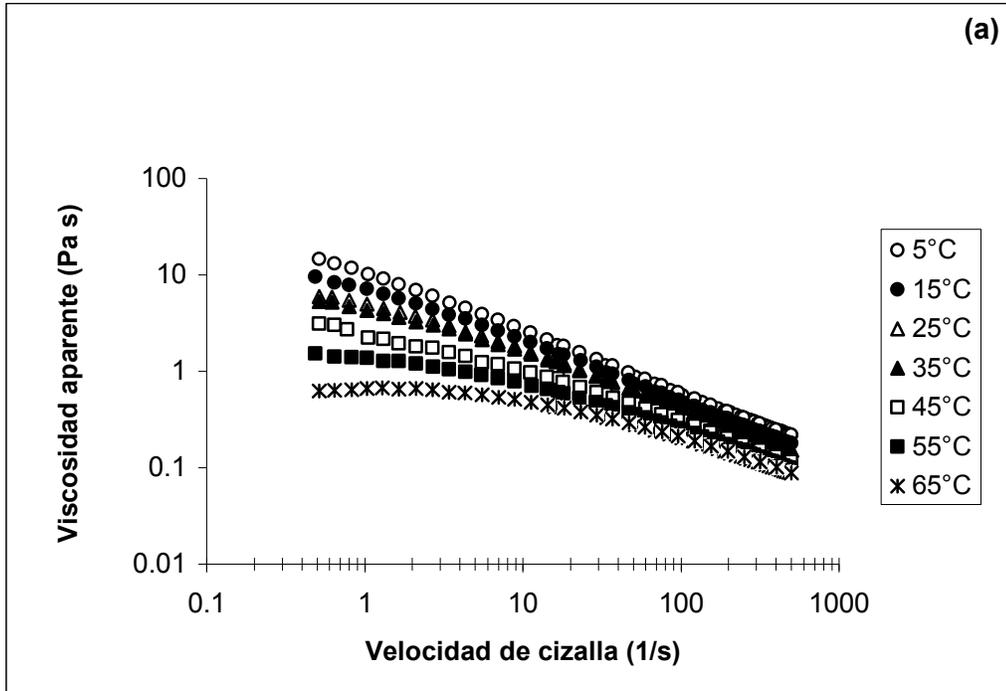


Figura 3.7. Viscosidad aparente en función de la velocidad de cizalla para mezclas de 0.5% de carboximetilcelulosa con 40% de sacarosa (a) y 1% de carboximetilcelulosa con 40% de sacarosa (b), a 5°C, 15°C, 25°C, 35°C, 45°C, 55°C y 65°C.

Para todas las mezclas con 0.5% carboximetilcelulosa y diferente concentración de fructosa, el modelo reológico que define a los datos experimentales es de la Ley de la Potencia tipo fluidificante a la cizalla. En el cuadro 3.4 se presentan el valor promedio de tres repeticiones del índice de consistencia al flujo (k), índice de comportamiento al flujo (n) y coeficiente de determinación (r^2).

Cuadro 3.4. Parámetros reológicos del modelo de la Ley de la Potencia para mezclas de 0.5% de carboximetilcelulosa con 80, 60 y 40% de fructosa a 5°C, 15°C, 25°C, 35°C, 45°C, 55°C y 65°C.

T	80%			60%			40%		
(°C)	k (Pa s ⁿ)	n	r ²	k (Pa s ⁿ)	n	r ²	k (Pa s ⁿ)	n	r ²
5	16.41 *0 **0	0.48 *0 **0	0.9936	15.72 *2.1x10 ⁻³ **0.01	0.32 *9x10 ⁻⁴ **0.27	0.9984	9.07 *5.4x10 ⁻³ **0.05	0.33 *1.7x10 ⁻³ **0.52	0.9985
15	14.25 *0.68 **4.78	0.45 *9.8x10 ⁻³ **2.16	0.9968	12.74 *3.5x10 ⁻³ **0.02	0.35 *1x10 ⁻⁴ **0.03	0.9992	7.43 *0.3514 **4.72	0.34 *4x10 ⁻³ **1.16	0.9959
25	12.16 *0.19 **1.61	0.43 *3.6x10 ⁻³ **0.82	0.999	9.83 *0.0365 **0.37	0.35 *1x10 ⁻⁴ **0.03	0.9992	5.96 *4.5x10 ⁻³ **0.07	0.36 *5x10 ⁻⁴ **0.15	0.9944
35	11.44 *0.27 **2.43	0.41 *7x10 ⁻⁴ **0.16	0.9996	7.82 *0.1904 **2.43	0.36 *4.2x10 ⁻³ **1.14	0.9987	3.16 *0.0886 **2.79	0.44 *2.3x10 ⁻³ **0.52	0.9975
45	9.00 *0.41 **4.62	0.41 *5x10 ⁻³ **1.20	0.9994	5.50 *0.3360 **6.10	0.39 *9.7x10 ⁻³ **2.44	0.9983	2.78 *0.4133 **14.84	0.44 *0.0217 **4.91	0.9976
55	7.63 *0.13 **1.78	0.41 *1.4x10 ⁻³ **0.33	0.9995	3.82 *0.2631 **6.87	0.43 *0.0118 **2.70	0.9975	1.10 *0.1063 **9.64	0.55 *0.0132 **2.35	0.9965
65	5.78 *0 **0	0.43 *0 **0	0.9991	2.39 *0.1392 **5.80	0.49 *0.0106 **2.16	0.9973	0.60 *1x10 ⁻³ **0.16	0.63 *2.7x10 ⁻³ **0.42	0.9970

* Desviación estándar

**Coeficiente de variación (%)

r² coeficiente de determinación

El índice de consistencia al flujo disminuye de forma lineal con el aumento de la temperatura y aumenta con el incremento de la concentración (Figura 3.8), tendencias similares propone Cancela y col., (2005).

En las mezclas con 40 y 60% de fructosa el índice de comportamiento al flujo aumenta con el incremento de la temperatura.

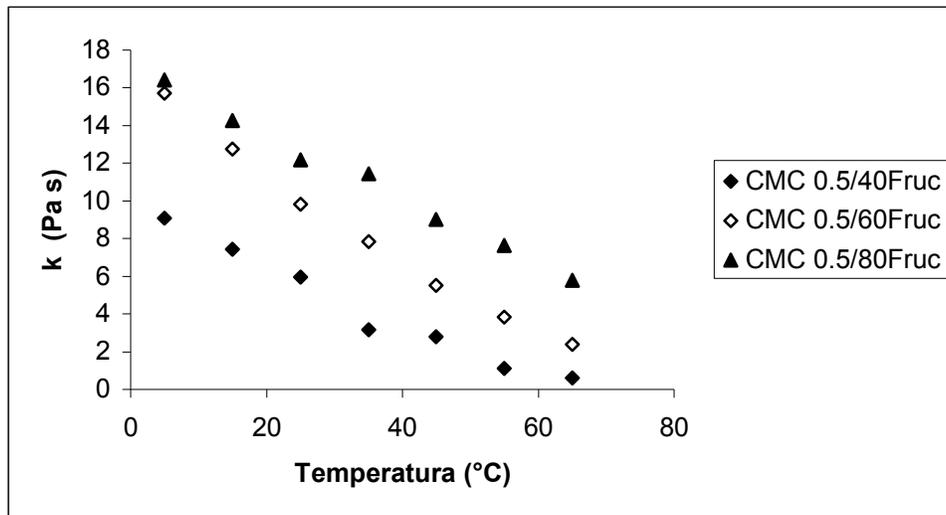


Figura 3.8. Índice de consistencia al flujo en función de la temperatura para mezclas 0.5% de carboximetilcelulosa con fructosa a 5°C, 15°C, 25°C, 35°C, 45°C, 55°C y 65°C.

A concentraciones de 80% de fructosa se observan dos tendencias a temperaturas por debajo de 35°C su valor disminuye y por arriba de 35°C el efecto de la temperatura es mínimo.

En las mezclas con 1.0% carboximetilcelulosa con 40, 60 y 80% de fructosa a las temperaturas de 35 a 65°C el modelo reológico que mejor define a los datos experimentales es de la Ley de la Potencia tipo fluidificante a la cizalla (Cuadro 3.5).

En la mezcla 1.0% carboximetilcelulosa con 80% de fructosa a temperaturas de 5 a 25°C el modelo reológico que mejor define a los datos experimentales es Herschel-Bulkley, donde el valor del esfuerzo inicial disminuye con el aumento de la temperatura.

Los cuadros 3.4 y 3.5 muestran que la concentración define el comportamiento tanto de los parámetros reológicos (k , n , σ_0) como del modelo reológico. En las mezclas por debajo de 60% de fructosa la tendencia del índice de comportamiento al flujo es el mismo al descrito a las muestras de las mezclas de 0.5% de carboximetilcelulosa con 80% de fructosa el efecto de la temperatura es menos importante.

Cuadro 3.5. Parámetros reológicos del modelo de la Ley de la Potencia para mezclas de 1.0% de carboximetilcelulosa con 80, 60 y 40% de fructosa a 5°C, 15°C, 25°C, 35°C, 45°C, 55°C y 65°C

T	80%				60%			40%		
(°C)	k (Pa s ⁿ)	n	σ_o (Pa)	r ²	k (Pa s ⁿ)	n	r ²	k (Pa s ⁿ)	n	r ²
5	18.99 *0 **0	0.55 *0 **0	80	0.9945	88.862 *4.766 **5.36	0.20 *0.013 **6.5	0.9924	51.85 *4.311 **8.31	0.19 *4.8x10 ⁻³ **2.52	0.9958
15	24.29 *0 **0	0.46 *0 **0	73	0.9904	69.54 *2.291 **3.2	0.21 *6.2x10 ⁻³ **2.95	0.9975	49.84 *1.463 **2.93	0.18 *6.4x10 ⁻³ **3.5	0.9934
25	25.01 *0 **0	0.39 *0 **0	39	0.9907	61.80 *1.673 **2.70	0.21 *2x10 ⁻³ **0.95	0.9931	39.3 *0.076 **0.19	0.21 *1.5x10 ⁻³ **0.714	0.9858
35	51.56 *2.69 **5.21	0.31 *0.01 **3.41		0.9943	54.167 *1.994 *3.68	0.22 *3.1x10 ⁻³ **1.40	0.9968	31.32 *0.354 **1.13	0.28 *1x10 ⁻⁴ **0.035	0.9815
45	36.26 *0 **0	0.30 *0 **0		0.991	41.08 *0 **0	0.25 *0 **0	0.9927	21.33 *2.894 **13.56	0.28 *0.021 **7.5	0.9811
55	33.61 *0 **0	0.30 *0 **0		0.9885	33.65 *0.677 **2.01	0.27 *0.053 **0.19	0.9924	16.76 *0.823 **4.91	0.31 *6.1x10 ⁻³ **1.96	0.9821
65	29.91 *0 **0	0.30 *0 **0		0.9843	26.43 *0 **0	0.29 *0 **0	0.992	10.94 *0.668 **6.10	0.37 *7.6x10 ⁻³ **2.05	0.9922

* Desviación estándar

** Coeficiente de variación (%)

r² coeficiente de determinación

En las mezclas de 0.5% carboximetilcelulosa con sacarosa se presentan en el Cuadro 3.6 el modelo reológico que mejor define a los datos experimentales es el de la Ley de la Potencia tipo fluidificante a la cizalla. El índice de consistencia al flujo presenta una relación lineal inversa con la temperatura (Figura 3.9). El índice de comportamiento al flujo, presenta la misma tendencia que las mezclas con fructosa. Si se compara numéricamente el índice de comportamiento al flujo de las mezclas de 0.5% carboximetilcelulosa con 60% de fructosa y 0.5% carboximetilcelulosa con 40% de sacarosa, que son mezclas con valores semejantes de sólidos solubles (42°Bx), es ligeramente mayor en las mezclas con sacarosa que con fructosa, sin embargo el índice de consistencia al flujo en las mezclas con sacarosa es menor que las mezclas con fructosa, debido a que la molécula de sacarosa es más grande (Chirife y Buera, 1997), y los posibles enlaces formados con la carboximetilcelulosa sean probablemente más débiles.

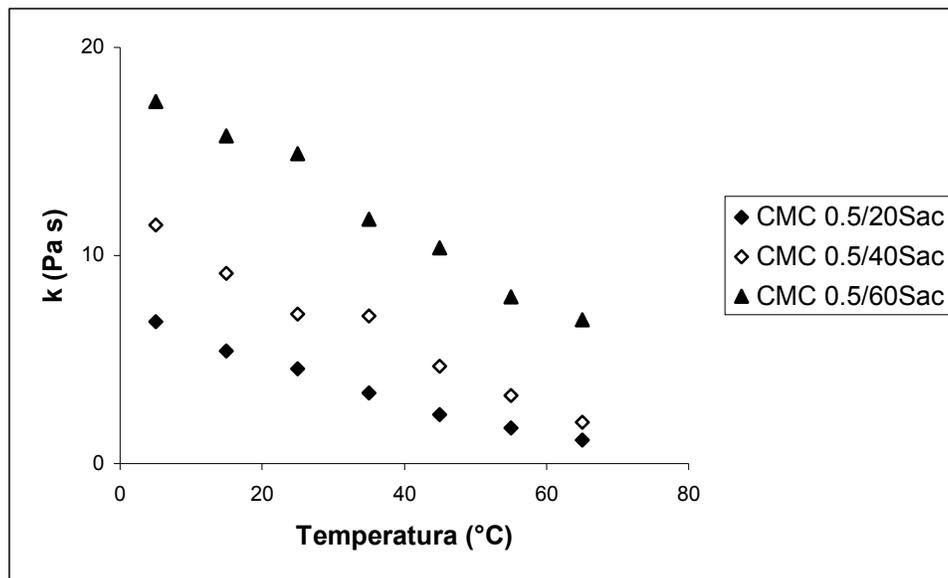


Figura 3.9 Índice de consistencia al flujo en función de la temperatura para mezclas de 0.5% de carboximetilcelulosa con sacarosa, a 5°C, 15°C, 25°C, 35°C, 45°C, 55°C y 65°C.

Cuadro 3.6. Parámetros reológicos del modelo de la Ley de la Potencia para mezclas de 0.5% de carboximetilcelulosa con 60, 40 y 20% de sacarosa a 5°C, 15°C, 25°C, 35°C, 45°C, 55°C y 65°C.

T (°C)	60%			40%			20%		
	k (Pa s ⁿ)	n	r ²	k (Pa s ⁿ)	n	r ²	k (Pa s ⁿ)	n	r ²
5	17.38 *4.107 **23.63	0.59 *0.0538 **9.11	0.9939	11.48 *0.165 **1.44	0.35 *1.6x10 ⁻³ **0.44	0.9986	6.82 *0.220 **3.22	0.34 *6.5x10 ⁻³ **1.90	0.9971
15	15.73 *1.538 **9.77	0.54 *0.013 **2.40	0.9956	9.13 *0.033 **0.37	0.36 *1x10 ⁻³ **0.27	0.9992	5.41 *0.079 **1.47	0.35 *2.5x10 ⁻³ **0.70	0.9966
25	14.9 *0.060 **0.40	0.46 *1x10 ⁻⁴ **0.02	0.9985	7.18 *0.202 **2.82	0.37 *9.4x10 ⁻³ **2.49	0.999	4.56 *0.160 **3.51	0.37 *2.9x10 ⁻³ **0.77	0.9975
35	11.73 *0.185 **1.57	0.48 *2.5x10 ⁻³ **0.52	0.9987	7.08 *0.322 **4.54	0.37 *3.8x10 ⁻³ **1.00	0.9995	3.38 *0.106 **3.14	0.40 *3.2x10 ⁻³ **0.78	0.9961
45	10.37 *0.523 **5.04	0.46 *3.9x10 ⁻³ **0.84	0.9961	4.69 *0.057 **1.21	0.40 *2.8x10 ⁻³ **0.68	0.9975	2.34 *0.023 **0.98	0.43 *1.4x10 ⁻³ **0.31	0.9976
55	8.00 *0.025 **0.31	0.45 *2.8x10 ⁻³ **0.62	0.9994	3.28 *0.027 **0.82	0.44 *1x10 ⁻³ **0.22	0.9984	1.72 *1.4x10 ⁻³ **0.08	0.46 *9x10 ⁻⁴ **0.19	0.9975
65	6.90 *0.582 **8.43	0.45 *9x10 ⁻⁴ **0.2	0.9994	1.97 *0.055 **2.79	0.50 *4.9x10 ⁻³ **0.97	0.9975	1.14 *0.068 **5.93	0.52 *0.010 **2.06	0.9972

* Desviación estándar

**Coeficiente de variación

r² coeficiente de determinación

Para las mezclas de 1.0% carboximetilcelulosa con 20, 40, y 60% de sacarosa, a las temperaturas de 35 a 65°C el modelo reológico que mejor define a los datos experimentales es de la Ley de la Potencia tipo fluidificante a la cizalla. En la mezcla con 1.0% carboximetilcelulosa con 60% de sacarosa a las temperaturas de 5 a 25°C el modelo reológico que mejor define a los datos experimentales es Herschel-Bulkley. El valor del esfuerzo inicial es mayor al obtenido en las mezclas con fructosa, el cual disminuye con el aumento de la temperatura (Cuadro 3.7).

Se calculó la viscosidad aparente para cada muestra, utilizando el modelo reológico que mejor define a los datos experimentales a una velocidad de cizalla de 100 s^{-1} . La expresión matemática de la viscosidad para un fluido de la Ley de la Potencia es:

$$\eta_{ap} = k\gamma^{n-1}$$

Para el modelo Herschel-Bulkley es:

$$\eta_{ap} = k\gamma^{n-1} + \frac{\sigma_0}{\gamma}$$

En los cuadros 3.8 y 3.9 se presentan los datos obtenidos, observamos que la viscosidad aparente disminuye con el aumento de la temperatura. Esto se puede atribuir a la disminución del grado de interacción entre las moléculas de fructosa o sacarosa solvatadas al aumentar la temperatura (Schwartz y Costell, 1986). Asimismo, aumenta con el incremento de la concentración.

Si comparamos los valores de la viscosidad aparente para las mezclas con la misma concentración de sólidos solubles (42°Bx) 0.5% de carboximetilcelulosa con 60% de fructosa y 0.5% de carboximetilcelulosa con 40% de sacarosa, las mezclas con sacarosa desarrollan menor viscosidad aparente que las mezclas con fructosa, probablemente porque la fructosa al ser una molécula más pequeña forme un puente entre las moléculas de carboximetilcelulosa con enlaces más fuertes.

Cuadro 3.7. Parámetros reológicos del modelo de la Ley de la Potencia y Herschel-Bulkley para mezclas de 1.0% de carboximetilcelulosa con 60, 40, y 20% de sacarosa a 5°C, 15°C, 25°C, 35°C, 45°C, 55°C y 65°C.

T (°C)	60%				40%			20%		
	k (Pa s ⁿ)	n	σ_0 (Pa)	r ²	k (Pa s ⁿ)	n	r ²	k (Pa s ⁿ)	n	r ²
5	41.69 *1.54 **3.69	0.50 *9x10 ⁻³ **2.04	100	0.9922	59.46 *4.86 **8.17	0.21 *2.43 **4.08	0.9976	42.47 *1.47 **3.48	0.18 *5x10 ⁻³ **2.64	0.991
15	42.84 *0.48 **1.12	0.45 *9x10 ⁻⁴ **0.20	80	0.9933	55.98 *0 **0	0.22 *0 **0	0.9954	33.55 *0.02 **0.07	0.21 *1.2x10 ⁻³ **0.57	0.9940
25	28.53 *0 **0	0.48 *0 **0	98	0.9923	47.299 *0.77 **1.66	0.20 *7x10 ⁻³ **3.5	0.9950	27.80 *0.07 **0.02	0.24 *0 **0	0.9935
35	113.69 *0 **0	0.26 *0 **0		0.9951	45.74 *0.35 **0.71	0.22 *5x10 ⁻³ **2.27	0.9986	21.79 *0.11 **0.53	0.26 *1.4x10 ⁻⁴ **0.05	0.9888
45	106.88 *1.14 **1.06	0.24 *4.9x10 ⁻⁴ **0.19		0.9976	33.57 *0.01 **4.64	0.23 *2x10 ⁻³ **0.86	0.9953	15.97 *0.10 **0.65	0.29 *6.3x10 ⁻⁴ **0.21	0.9932
55	102.39 *1.14 **1.11	0.23 *2x10 ⁻³ **0.85		0.9922	23.63 *1.55 **6.59	0.28 *8x10 ⁻⁴ **0.28	0.9941	12.51 *0.14 **1.17	0.31 *1.6x10 ⁻³ **0.53	0.9921
65	102.34 *0.87 **0.85	0.21 *0.014 **6.36		0.9885	18.84 *0.84 **4.45	0.29 *7x10 ⁻³ **2.41	0.9946	9.34 *0.10 **1.14	0.35 *2.2x10 ⁻³ **0.62	0.9937

*Desviación estándar

**Coeficiente de variación (%)

r² coeficiente de determinación

Cuadro 3.8 Viscosidad aparente calculada a 100 s^{-1} para mezclas de 0.5 y 1.0% carboximetilcelulosa con fructosa a diferentes concentraciones.

0.5% CMC - Fructosa			
Temperatura (°C)	40%	60%	80%
	η (Pa s)	η (Pa s)	η (Pa s)
5	0.4310	0.7115	1.5327
15	0.3655	0.6482	1.1431
25	0.3187	0.5002	0.8991
35	0.2416	0.4263	0.7733
45	0.2125	0.3426	0.6074
55	0.1449	0.2860	0.5233
65	0.1109	0.2295	0.4355
1.0 % CMC - Fructosa			
Temperatura (°C)	40%	60%	80%
	η (Pa s)	η (Pa s)	η (Pa s)
5	1.2445	2.3298	3.2709
15	1.1901	1.8926	2.7866
25	1.0715	1.6308	1.9364
35	0.9507	1.5556	1.9133
45	0.7997	1.3307	1.5654
55	0.7279	1.2125	1.4841
65	0.6223	1.0469	1.3258

Cuadro 3.9 Viscosidad aparente calculada a 100 s^{-1} para mezclas de 0.5 y 1.0% carboximetilcelulosa con sacarosa a diferentes concentraciones.

0.5% CMC - Sacarosa			
Temperatura (°C)	20%	40%	60%
	η (Pa*s)	η (Pa*s)	η (Pa*s)
5	0.3285	0.5987	2.7104
15	0.2786	0.4918	1.9004
25	0.2547	0.4081	1.2763
35	0.2202	0.4064	1.0863
45	0.1760	0.3058	0.8866
55	0.1499	0.2496	0.6523
65	0.1274	0.2022	0.5643
1.0 % CMC - Sacarosa			
Temperatura (°C)	20%	40%	60%
	η (Pa*s)	η (Pa*s)	η (Pa*s)
5	1.0131	1.6011	5.2685
15	0.9198	1.6078	4.3603
25	0.8421	1.2152	3.6141
35	0.7344	1.2702	3.8701
45	0.6150	0.9704	3.3534
55	0.5419	0.8963	2.9584
65	0.4717	0.7269	2.7029

3.4. Energía de activación

Para cuantificar el efecto que la temperatura ejerce sobre la viscosidad aparente, se ajustó la ecuación de Arrhenius (ecuación 2.2) para calcular la energía de activación al flujo.

En la Figura 3.10 se muestra el logaritmo natural de la viscosidad aparente $\ln \eta_{ap}$ en función del inverso de la temperatura ($1/T$ en K).

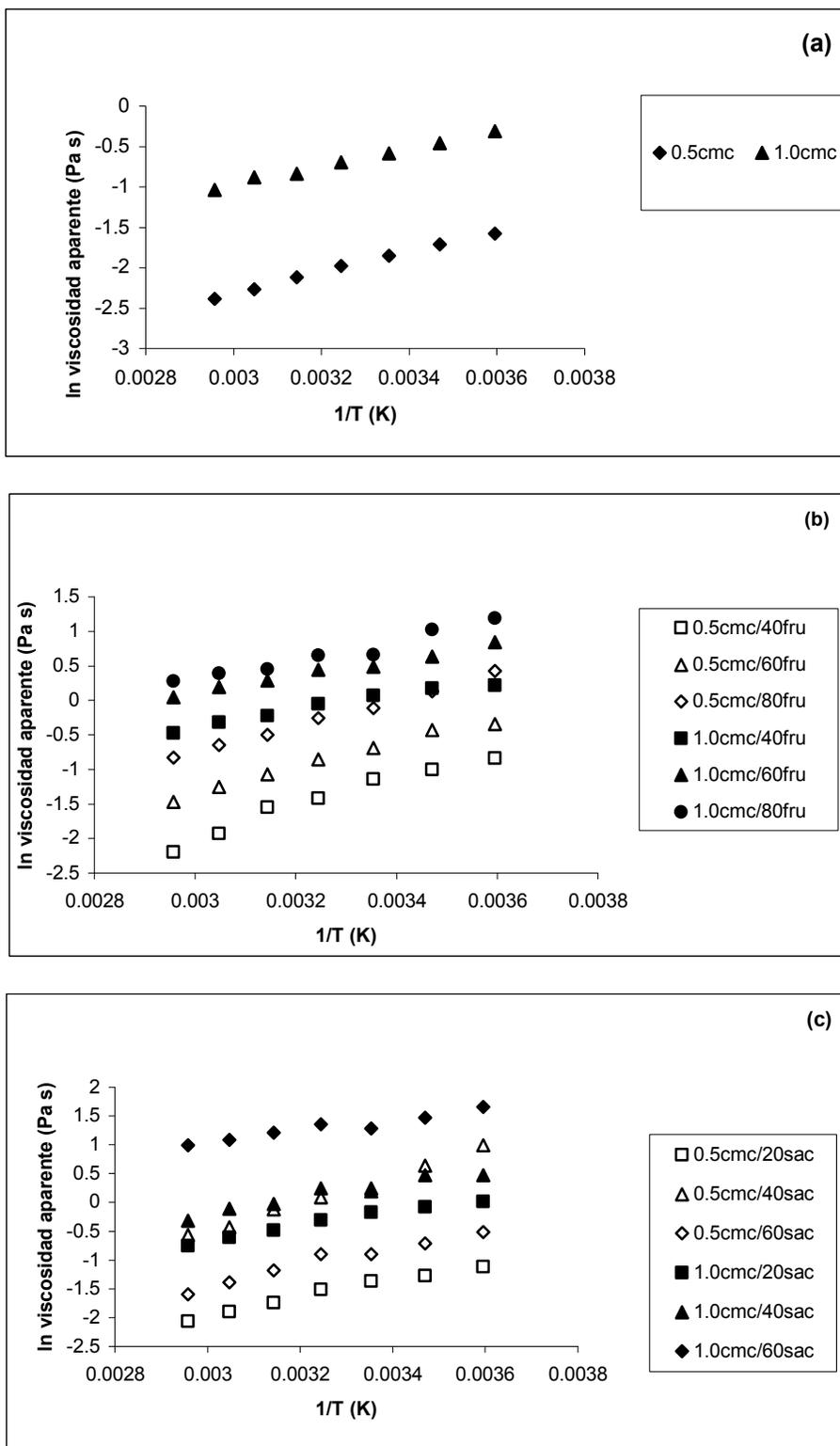


Figura 3.10. Logaritmo natural de la viscosidad aparente (η_{ap}) en función del inverso de la temperatura ($1/T$) para 0.5 y 1.0% de carboximetilcelulosa (a), para mezclas de 0.5 y 1.0% de carboximetilcelulosa con 40, 60 y 80% de fructosa (b) y para mezclas de 0.5 y 1.0% de carboximetilcelulosa con 20, 40 y 60% de sacarosa(c).

Los parámetros del modelo de Arrhenius, energía de activación (E_a), factor de frecuencia (η_∞) y el coeficiente de determinación (r^2) se presentan en el Cuadro 3.10. Los valores del coeficiente de determinación obtenidos demuestran que hay una relación lineal entre el $\ln \eta_{ap}$ (Pa s) y $1/T$ (K).

Cuadro 3.10 Parámetros del modelo de Arrhenius de las mezclas de carboximetilcelulosa con fructosa y carboximetilcelulosa con sacarosa a las diferentes concentraciones.

CMC (%)	Azúcar (%)	°Bx	E_a (kJ/gmol)	η_∞ (Pas)	r^2
0.5			10.61	2.14×10^{-3}	0.997
1.0			9.15	1.30×10^{-2}	0.9932
Fructosa					
0.5	40	33	17.51	2.46×10^{-4}	0.9594
0.5	60	42.4	15.05	1.14×10^{-3}	0.9867
0.5	80	61.33	16.05	1.43×10^{-3}	0.9966
1.0	40	32.06	9.30	2.30×10^{-2}	0.9675
1.0	60	51	9.78	3.20×10^{-2}	0.9865
1.0	80	64.06	11.79	1.90×10^{-2}	0.9544
Sacarosa					
0.5	20	21	12.37	1.63×10^{-3}	0.9805
0.5	40	42	13.60	1.72×10^{-3}	0.9633
0.5	60	63	20.24	4.03×10^{-4}	0.9897
1.0	20	22.2	10.18	1.30×10^{-2}	0.9786
1.0	40	41.1	10.43	1.90×10^{-2}	0.9296
1.0	60	65	7.99	1.58×10^{-2}	0.9395

Por los valores de la energía de activación, ambas mezclas presentan valores en un intervalo de 7.99 a 20.24 (kJ/gmol). En las mezclas de 1.0% carboximetilcelulosa con fructosa y 0.5% carboximetilcelulosa con sacarosa aumenta con la concentración de sólidos solubles, en las mezclas con 0.5%

carboximetilcelulosa con fructosa y 1.0% carboximetilcelulosa con sacarosa no muestran una clara relación entre los sólidos solubles y la energía de activación. Considerando la teoría propuesta por Eyring, (1936) (citado en Goodwin y Hughes, 2000) la energía de activación es una barrera que se tiene que vencer para que las moléculas se muevan de una posición a otra y esta depende de las interacciones existentes entre las moléculas, entonces en un sistema con enlaces fuertes la energía de activación es mayor.

En este estudio la energía de activación es mayor en mezclas de 0.5% carboximetilcelulosa, podemos inferir que en dichas mezclas las interacciones formadas entre el polisacárido y el azúcar son más fuertes donde probablemente la formación de puentes de hidrógeno puedan acomodar las moléculas del azúcar entre las moléculas de carboximetilcelulosa formando interacciones más fuertes entre ellas haciendo un sistema más estable. En el caso de las mezclas con 1.0% de carboximetilcelulosa la concentración es tan alta que puede favorecer la interacción entre las moléculas de carboximetilcelulosa probablemente con puentes de hidrógeno, desplazando a la molécula del azúcar.

En las figuras 3.11 y 3.12 se muestra la energía de activación en función de la concentración de sólidos solubles, por las tendencias podemos inferir que el valor de la energía de activación depende del intervalo de sólidos solubles estudiado, así a concentraciones debajo de 51°Bx puede tener una relación inversa como en las mezclas 0.5% carboximetilcelulosa con fructosa o directa como en las mezclas 1.0% carboximetilcelulosa con sacarosa y por arriba de 50°Bx puede tener una relación potencial como en las mezclas con 1.0% carboximetilcelulosa con fructosa y 0.5% carboximetilcelulosa con sacarosa.

Para el caso mezcla 1.0% carboximetilcelulosa con sacarosa a concentraciones altas de sólidos solubles (65°Bx) el valor de la energía de activación disminuye, debido a que las fuerzas intermoleculares de las interacciones soluto-agua son tan elevadas que no permiten el movimiento porque que no se tienen espacios intermoleculares (Costenla y *col.*, 1989).

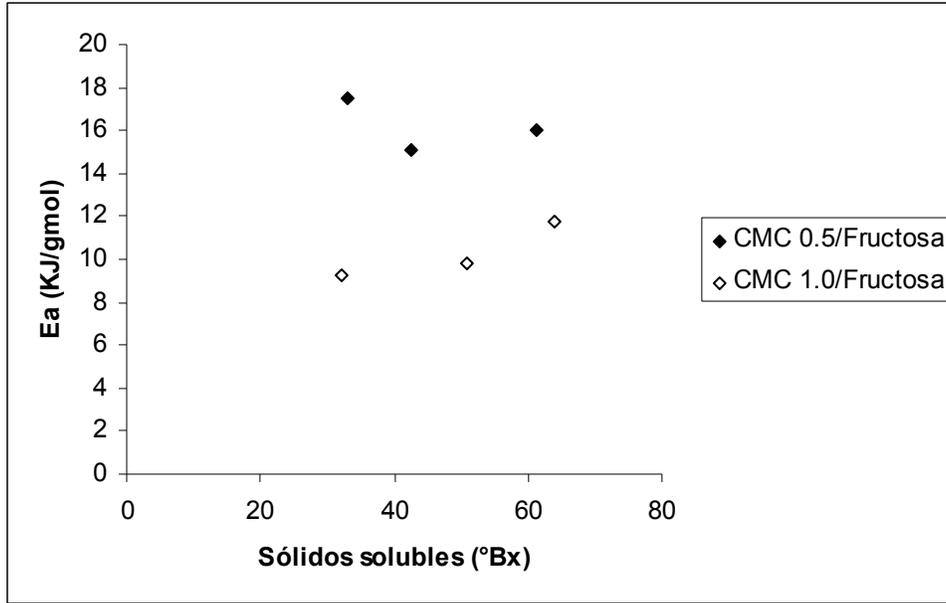


Figura 3.11 Energía de activación en función de sólidos solubles (°Bx) para mezclas de 0.5% y 1.0% de carboximetilcelulosa con fructosa.

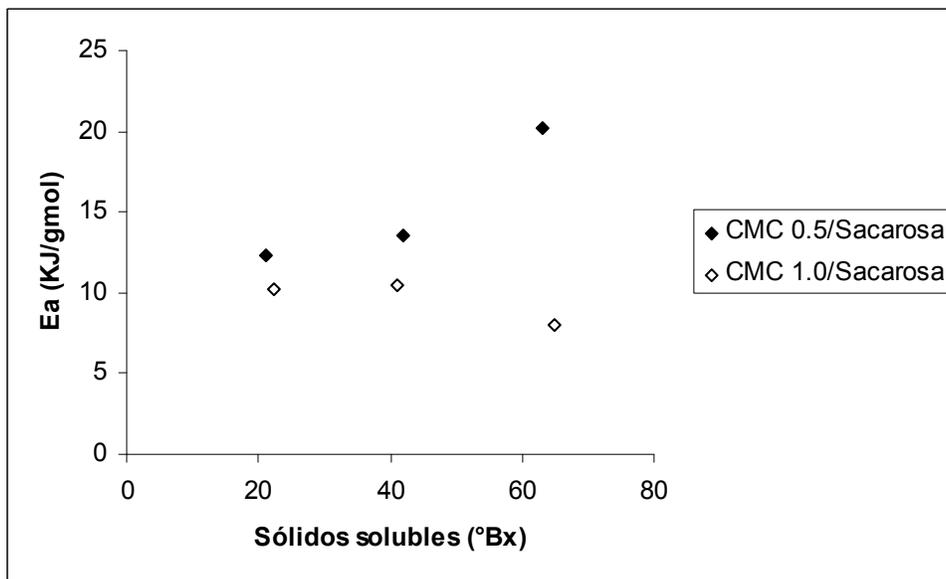


Figura 3.12 Energía de activación en función de sólidos solubles (°Bx) para mezclas de 0.5% y 1% de carboximetilcelulosa con sacarosa.

Los valores de la energía de activación obtenidos en este trabajo son menores a los reportados en sistemas dispersos tipos suspensión (cuadro 3.11), en su mayoría jugos clarificados y concentrados ya que en estos sistemas se tienen otros sólidos en el medio, como tejidos de frutas, sales, pectinas, ácidos entre otros que de alguna manera se encuentran interrelacionados para formar un sistema más estable.

Cuadro 3.11 Valores de energía de activación al flujo para algunos productos (Rao y Quintero, 2005).

Producto	°Brix	Índice de comportamiento al flujo (n)	Energía de Activación (kJ/gmol)
Jugo de manzana	75	1.0	59.5
Jugo de uva	50	1.0	28.9
	30	1.0	26.0
Concentrado de frutas de la pasión	15.6	0.74	18.8
	20.7	0.59	17.2
	25.3	0.52	16.7
	30.6	0.49	15.9
	33.4	0.45	13.4
Concentrado de tomate	6.0-32.0	0.26	9.2

CONCLUSIONES

Todas las muestras presentan un comportamiento no newtoniano independiente del tiempo de cizallamiento. Los modelos que mejor definen a los datos experimentales es de la Ley de la Potencia y Herschel-Bulkley, donde el índice de consistencia, índice de comportamiento y el esfuerzo inicial dependen tanto de la temperatura como de la concentración de sólidos solubles. Numéricamente a la misma concentración de sólidos solubles (42°Bx), las mezclas con fructosa desarrollan más viscosidad aparente que las mezclas con sacarosa.

La relación de la energía de activación con la concentración de sólidos solubles depende del intervalo de concentración de sólidos solubles analizado. Por los resultados obtenidos en este estudio podemos inferir que a concentraciones menores a 51°Bx la energía de activación puede tener relaciones inversas o directas con la concentración de sólidos solubles, y a concentraciones por arriba de 51°Bx la relación es potencial.

Las mezclas de 1.0% carboximetilcelulosa con fructosa o sacarosa, presentan valores de energía de activación más bajo que las mezclas de 0.5% carboximetilcelulosa con fructosa o sacarosa. Debido a que en este sistema los enlaces formados entre la carboximetilcelulosa, fructosa o sacarosa y agua son más fuertes por lo que la barrera que se tiene que vencer para que se de el flujo es mayor, estas observaciones se deben complementar con otros estudios.

La energía de activación en las mezclas de fructosa se encuentra en un intervalo de 9.30 a 17.51 kJ/gmol, y para sacarosa de 7.99 a 20.24 kJ/gmol.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ◆ Aguado, J. (2003). *Ingeniería de la industria alimentaria*. Síntesis. España.
- ◆ Alvarado, J. (2001). *Métodos para medir propiedades físicas en industrias de alimentos*. Acribia, Zaragoza España.
- ◆ Alvarado, J. D. (1993). Viscosidad y energía de activación de jugos filtrados. *Rev. Española de Ciencia y Technol. de Alimen.* **33** (1): 87-93.
- ◆ Badui, S. (2006). *Química de los alimentos*. 4ª edición. Pearson. México
- ◆ Berk, Z. (1980). *Introducción a la bioquímica de los alimentos*. El Manual Moderno. México D.F.
- ◆ Cancela, M.; Alvarez, E.; Maceiras, R. (2005). Effects of temperature and concentration on carboxymethylcellulose with sucrose rheology. *J. of Food Eng.* **71**: 419-424.
- ◆ Carbonell, E.; Costell, E.; Durán, L. (1990). Comportamiento reológico de los productos derivados de fruta. Flujo, dependencia del tiempo y plasticidad. *Rev. Agroquím. Technol. Alimen.* **30** (2): 189-209.
- ◆ Cepeda, E.; Villarán, M.C. (1999). Density and viscosity of *Malus Floribundia* juice as a function of concentration and temperature. *J. of Food Eng.* **41**: 103-107.
- ◆ Chang, Yi-H.; Hartel, R. W. (1997). Flow properties of freeze-concentrated skim milk. *J. Food Eng.* **31**: 375-386.
- ◆ Chirife, J.; Buera, M. P. (1997). A simple model for predicting the viscosity of sugar and oligosaccharide solutions. *J. of Food Eng.* **33**: 221-226.
- ◆ Coffey, D.; Bell, D.; Henderson, A. (1995). Cellulose and cellulose derivatives. En Stephen, A. *Food polysaccharides and Their Applications*. Marcel Dekker, Inc. New York, U.S.A.
- ◆ Constenla, D. T.; Lozano, J. E.; Capistre, G. H. (1989). Thermophysical Properties of Clarified Apple Juice as a function of Concentration and Temperature. *J. of Food Sci.* **54** (3): 663-668.

- ◆ Crane, C. (1992). *Flujo de fluidos en válvulas, accesorios y tuberías*. Reporte técnico No. 410. Mc Graw Hill /Interamericana. México
- ◆ Dak, M. D.; Verma, R. C.; Jaaffrey, S.N.A. (2007). Effect of temperature and concentration on Rheological properties of “Kesar” mango juice. *J. of Food Eng.* **80**: 1011-1015.
- ◆ Doublier, J.; Thibault, F.; Axelos, M. (2000). Los agentes espesantes y gelificantes de naturaleza glucídica En Multon, J. *Aditivos y auxiliares de fabricación en las industrias agroalimentarias*. 2ª edición. Acribia, Zaragoza España.
- ◆ Fennema, O. R. (2000). *Química de los alimentos*. 2ª edición. Acribia, Zaragoza España.
- ◆ Furia, T. E. (1968). *Handbook of food additives*. The chemical Rubber Co. Cleveland Ohio.
- ◆ Geankopolis, C. J. (2006). *Proceso de transporte y operaciones unitarias*. 4ª edición. CECSA. México.
- ◆ Guilbert, S. (2000). Aditivos y agentes depresores de la actividad de agua. En Multon, J. *Aditivos y auxiliares de fabricación en las industrias agroalimentarias*. 2ª edición. Acribia, Zaragoza España.
- ◆ Gómez, D.; Navaza, J. (2003). Rheology of aqueous solutions of food additives Effect of concentration, temperature and blending. *J. of Food Eng.* **56**: 387-392.
- ◆ Goodwin, J. W; Hughes, R.W. (2000). *Rheology for chemists an introduction*. Royal society of chemistry. U.K.
- ◆ Hermida, J. H. (2000). *Fundamentos de ingeniería de procesos Agroalimentarios*. Mundi-Prensa. Madrid.
- ◆ Ibarz, A. (2005). *Operaciones unitarias en la Ingeniería de los alimentos*. Mundi-Prensa. Madrid España.
- ◆ Khalid, A. A.; Hosahalli. S. R.; Gilles, D. ; Toupin, C. (1994). Effects of concentration and temperature on carboxymethylcellulose rheology. *International J. of Food Sci. and Tech.* **29**: 243-253.

- ◆ Lees, R. (1985). *Análisis de los alimentos: métodos analíticos y de control de calidad*. Acribia, España.
- ◆ Lewis, M. J. (1993). *Propiedades físicas de los alimentos y de los sistemas de procesado*. Acribia, Zaragoza España.
- ◆ Lindley, M. G. (1988). Structured sugar systems En Blanshard, J. M.; Mitchell, J. R. *Food Structure-Its Creation and Evaluation*. First ed. Butterworths. Berkshire, UK.
- ◆ Multon, J. L. (2000). *Aditivos y auxiliares de fabricación en las industrias agroalimentarias*. 2ª edición. Acribia, Zaragoza España.
- ◆ Nussinovitch, A. (1997). *Hydrocolloid Applications*. First ed. Blackie Academic & Professional, London, UK.
- ◆ Pomeranz, Y. (1995). *Functional Properties of Food Components*. 2nd ed. Academic Press, Inc. San Diego, California.
- ◆ Rao, M. A. (1987). Predicting the flow properties of food suspensions of plant origin. *Food Technol.* **41**(3): 85-88.
- ◆ 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.; Quintero, X. (2005). Rheological Properties of Solid Foods. En Rao, M. A.; Rizvi, S. S.; Datta, A. K. *Engineering Properties of Foods*. 3rd Edition. Taylor & Francis Group.
- ◆ Robinson, D. (1991). *Bioquímica y valor nutritivo de los alimentos*. Acribia, Zaragoza España.
- ◆ Roudot, A. (2004). *Reología y Análisis de la textura de los alimentos*. Acribia, Zaragoza España.
- ◆ Sharma, K. S. (2003) *Ingeniería de alimentos, Operaciones unitarias y prácticas de laboratorio*. Limusa Wiley. México.
- ◆ Schwartz, M.; Costell, E. (1986). Influencia de la temperatura en el comportamiento reológico del azúcar de uva (c.v. Thompson seedless). *Rev. Agroquím. Technol. Aliment.* **26**(3): 365-372

- ◆ Schwartz, M.; Costell, E. (1989). Influencia de la temperatura y de la concentración en la viscosidad de los zumos de manzana y uva. *Rev. Agroquím. Tecnol. Aliment.* **29** (2): 239-245.
- ◆ Sialaff, H. (2000). *Tecnología de la Fabricación de Conservas*. Acribia. Zaragoza España.
- ◆ Singh, P. (1993). *Introducción a la ingeniería de los alimentos*. Acribia Zaragoza, España.
- ◆ Steffe J. F (1992) *Rheological methods in food process engineering*. Fremman Press, U.S.A.
- ◆ Tung, M. A.; Paulson, A. T. (1995). Rheological Concepts for Probing Ingredient Interactions in Food Systems. En Gaonkar, A. G. *Ingredient Interactions*. Marcel Dekker, Inc. New York, USA.
- ◆ Van, Vliet T. (2001). Clasificación reológica de los alimentos y técnicas instrumentales para su estudio. En Rosenthal, J. *Textura de los alimentos. Medida y Percepción*. Acribia, Zaragoza, España.
- ◆ Windhab, E. J.; Fischer, P.; Stranzinger, M.; Kaufmann, S. (2002). Microestructura de alimentos multiphase y flujos de procesamiento elongacional. In *Engineering and Food in the 21st Century*. J. Welti-Chanes, G.V. Barbosa-Canovas, J. M Aguilera (Eds). Food Preservation Technology Series, CRC Press, Baton Rouge/USA.
- ◆ Zainal, B. S.; Abdul Rahman, R.; Ariff, A. B. (2000). Effects of temperature on the physical properties of pink guava juice at two different concentrations. *J. of Food Eng.* **43**: 55-59