



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

ACTA DE DISERTACIÓN PÚBLICA

No. 00063

Matrícula: 2123802926

MODELOS FENOMENOLÓGICOS DE
ANALOGÍA MECÁNICA DEL
COMPORTAMIENTO REOLÓGICO NO
LINEAL DE BIOMATERIALES
ALIMENTICIOS

En la Ciudad de México, se presentaron a las 11:00 horas del día 16 del mes de noviembre del año 2016 en la Unidad Iztapalapa de la Universidad Autónoma Metropolitana, los suscritos miembros del jurado:

DR. ANGEL TOMAS ALJAMA CORRALES
DR. HECTOR FERNANDO PUEBLA NUÑEZ
DR. BASILIO DEL MURO CUELLAR
DRA. CONSUELO SILVIA OLIVIA LOBATO CALLEROS
DR. JOSE DE JESUS ALVAREZ RAMIREZ



Gabriela Avila de la Rosa

GABRIELA AVILA DE LA ROSA
ALUMNA

Bajo la Presidencia del primero y con carácter de Secretario el último, se reunieron a la presentación de la Disertación Pública cuya denominación aparece al margen, para la obtención del grado de:

DOCTORA EN CIENCIAS (INGENIERIA QUIMICA)

DE: GABRIELA AVILA DE LA ROSA

y de acuerdo con el artículo 78 fracción IV del Reglamento de Estudios Superiores de la Universidad Autónoma Metropolitana, los miembros del jurado resolvieron:

Aprobar

REVISÓ
[Signature]

LIC. JULIO CESAR DE LARA ISASSI
DIRECTOR DE SISTEMAS ESCOLARES

Acto continuo, el presidente del jurado comunicó a la interesada el resultado de la evaluación y, en caso aprobatorio, le fue tomada la protesta.

DIRECTOR DE LA DIVISIÓN DE CBI

[Signature]

DR. JOSE GILBERTO CORDOBA HERRERA

PRESIDENTE

[Signature]

DR. ANGEL TOMAS ALJAMA CORRALES

VOCAL

[Signature]

DR. HECTOR FERNANDO PUEBLA NUÑEZ

VOCAL

[Signature]

DR. BASILIO DEL MURO CUELLAR

VOCAL

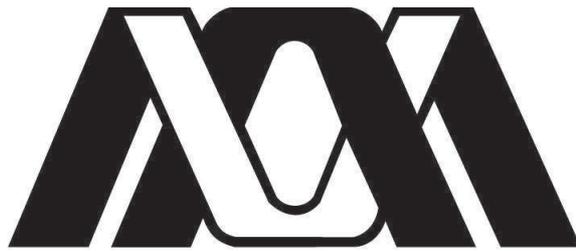
[Signature]

DRA. CONSUELO SILVIA OLIVIA LOBATO
CALLEROS

SECRETARIO

[Signature]

DR. JOSE DE JESUS ALVAREZ RAMIREZ



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA
UNIDAD IZTAPALAPA
CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA
POSGRADO EN INGENIERÍA QUÍMICA

*Modelos Fenomenológicos de Analogía Mecánica del Comportamiento
Reológico No Lineal de Biomateriales Alimenticios*

TESIS PARA RECIBIR EL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIAS EN
INGENIERÍA QUÍMICA

PRESENTA

M. C. Gabriela Avila de la Rosa

ASESOR

Dr. José de Jesús Álvarez Ramírez

CIUDAD DE MÉXICO. NOVIEMBRE DE 2016.

Agradecimientos a Instituciones

A la **Universidad Autónoma Metropolitana (UAM)**, por la infraestructura proporcionada para la realización de este proyecto de investigación.

Al **Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT)**, por el apoyo económico a través de la beca No. **160037/160037**.

Índice general

Índice de figuras	IV
Índice de tablas	VII
Resumen	VIII
Capítulo 1: Introducción General	1
1.1. Principales Comportamientos Reológicos	3
1.2. Pruebas Reológicas	6
1.2.1. Relajación al Esfuerzo	6
1.2.2. Cedencia a la Deformación (Creep Compliance) o Respuesta a un Esfuerzo Constante	7
1.2.3. Recuperación de la Deformación	8
1.2.4. Experimentos Oscilatorios	9
1.3. Modelos Fenomenológicos de Analogía Mecánica	11
1.3.1. Modelo de Maxwell	11
1.3.2. Modelo de Kelvin-Voigt	12
1.4. Objetivos y Organización de la tesis	14
1.4.1. Objetivo General	14
1.4.2. Objetivos Particulares	14
Capítulo 2: Determinación de los parámetros de viscoelasticidad en la interfase del sistema aceite-agua y la vecindad de la dispersión acuosa de mucilago de semilla de chía (<i>Salvia hispánica L.</i>)	16
2.1. Introducción	16
2.2. Materiales y Métodos	20
2.2.1. Materiales	20
2.2.2. Extracción del Mucilago de Chía	20
2.2.3. Pruebas Reológicas	21

2.2.4. Pruebas de Esfuerzo Constante	21
2.2.5. Barridos de Amplitud	22
2.3. Modelo Fenomenológico	22
2.4. Discusión de Resultados	25
2.5. Conclusiones	35
Capítulo 3: Estudio de la respuesta viscoelástica de dispersiones de almidón de maíz gelatinizado sometidas a pequeñas deformaciones	36
3.1. Introducción	36
3.2. Materiales y Métodos	39
3.2.1. Materiales	39
3.2.2. Preparación de las dispersiones de almidón gelatinizado (DAG)	39
3.2.3. Micrografías Ópticas	40
3.2.4. Sonicación de las dispersiones	40
3.2.5. Pruebas Reológicas	40
3.2.6. Modelo Fenomenológico y ajuste de los datos experimentales	42
3.3. Discusión de Resultados	43
3.4. Conclusiones	53
Capítulo 4: Deducción de la regla de Cox-Merz a partir de los modelos fenomenológicos de Kelvin-Voigt y Maxwell	55
4.1. Introducción	55
4.2. Método del balance del primer armónico	58
4.3. Derivación de una modificación de la Regla de Cox-Merz mediante modelos fenomenológicos	59
4.3.1. Estimación de la viscosidad al estado estacionario a partir del modelo Kelvin-Voigt	59
4.3.2. Estimación de la viscosidad al estado estacionario para el modelo de Maxwell	65
4.4. Materiales y Métodos	69
4.4.1. Materiales	69
4.4.2. Pruebas Reológicas	69
4.4.3. Estimación de la viscosidad estacionaria a partir de datos experimentales	70
4.5. Discusión de Resultados	70
4.5.1. Dispersión de almidón gelatinizado	73
4.5.2. Mayonesa Comercial	74
4.5.3. Yogur estilo griego	76
4.5.4. Solución acuosa de goma de semilla de tamarindo	78
4.5.5. Emulsión doble W1/O/W2	80

4.6. Conclusiones	82
Capítulo 5: Conclusiones generales y trabajo futuro	84
Apéndice A: Solución analítica del modelo de Kelvin-Voigt inercial	87
Apéndice B: Deducción de la relación entre las viscosidades compleja y estacionaria a partir de los modelos de Kelvin-Voigt y Maxwell	90
B.1. Modelo Kelvin-Voigt	90
B.1.1. Caso Lineal	90
B.1.2. Caso No Lineal	91
B.2. Modelo de Maxwell	94
B.2.1. Caso Lineal	94
B.2.2. No Lineal	96
Bibliografía	99

Índice de figuras

1.1. Clasificación de las respuestas reológicas de los materiales	3
1.2. Experimento de Relajación al Esfuerzo. a) Aplicación de una deformación. b) Respuesta de diferentes tipos de materiales a una deformación.	6
1.3. Experimento de respuesta en deformación a un esfuerzo constante. a) Aplicación del esfuerzo. b) Respuesta de diferentes tipos de materiales a un esfuerzo.	7
1.4. Cedencia a la deformación (o creep).	8
1.5. Clasificación de las respuestas reológicas de los materiales	9
1.6. Esquema del modelo de Maxwell	11
1.7. Esquema del modelo de Kelvin-Voigt	13
2.1. Esquema del sistema de medición con geometría de bicono. Líquido 2: aceite. Líquido 1: solución acuosa.	22
2.2. Respuesta a la deformación del sistema en ausencia de muestra, esto es, cuando la celda solo contiene aire.	24
2.3. Barridos de amplitud a diferentes distancias de la interfase aceite-agua. La muestra presenta una respuesta lineal a amplitudes menores al 7.0%. ■ h=0.0 mm, ● h=0.5 mm, ▲ h=1.0 mm, □ h=2.0 mm, ○ h=4.0 mm, △ h=6.0 mm.	26
2.4. Respuesta de deformación a un escalón de esfuerzo del sistema aceite-agua a diferentes distancias de la interfase. Las oscilaciones amortiguadas aparecen cuando la elasticidad de la muestra y la inercia del equipo se acoplan.	27
2.5. Variación de los primeros tres extremos en el tiempo de los datos de la Figura 2.4. La localización de los extremos es función de la profundidad. ■ Primer máximo. ● Primer mínimo. ▲ Segundo Máximo.	28
2.6. Datos experimentales y ajustes obtenidos con el modelo KV y los dos juegos de ecuaciones, (2.8)-(2.9) con los parámetros a y m_{kv} respectivamente. Las curvas corresponden a h=0.0 mm y h=1.0 mm.— Datos experimentales. — — — Ajustes con m_{kv} . — · · — Ajustes con a	29

2.7.	Parámetros estimados mediante las ecuaciones (2.9) correspondientes al parámetro m_{kv} . (a) Masa virtual. (b) Modulo viscoso. (c) Modulo elástico. En los tres casos, los parámetros muestran dependencia de la profundidad.	30
2.8.	Tasa de amortiguamiento $\beta = \frac{\eta_{kv}}{2m_{kv}}$ como función de la profundidad. .	31
2.9.	Evolución temporal de los parámetros del modelo KV. (a) Masa virtual. (b) Modulo viscoso. (c) Modulo elástico. ■ h=0.0 mm. ● h=1.0 mm. ▲ h=6.0 mm.	32
3.1.	Esquema de las dispersiones formadas por almidón gelatinizado (Champenois et al., 1998).	37
3.2.	Esquema del sistema de medición con geometría de bicono en el seno del fluido.	41
3.3.	Dispersión de almidón gelatinizado teñida con yodo vista con un aumento de 100x. Las áreas cafés corresponden a gránulos remanentes de amilopectina, las zonas azules son la amilosa que forma una red tridimensional en el agua.	43
3.4.	Dispersiones sin teñir con 100x. (a). Corresponde a una DAG sin sonicar. (b). Versión binarizada. (c). Imagen de DAG sonicada. (d). Versión binarizada	44
3.5.	Barridos de amplitud. (a) Módulo elástico: ● Curva de la DAG sin sonicar, ◆ Curva de la DAG sonicada. (b) Módulo viscoso: ○ Curva de la DAG sin sonicar, ◇ Curva de la DAG sonicada.	45
3.6.	Curvas de respuesta a la deformación para tres esfuerzos diferentes. — Sin sonicación. - - - Con sonicación.	48
3.7.	Primer máximo de la respuesta a la deformación como función del esfuerzo aplicado de la Figura 3.6.	50
3.8.	Datos experimentales y ajustes obtenidos con el modelo KV de la Ecuación (3.1). Las curvas corresponden a los mismos esfuerzos de la Figura 3.6. — Datos experimentales. - - - Ajustes.	51
3.9.	Evolución de los parámetros del modelo KV en función del esfuerzo aplicado. (a) Masa virtual. (b) Frecuencia de oscilación. (c) Constante de tiempo.	52
4.1.	Esquema del modelo Kelvin-Voigt	60
4.2.	Comportamiento del factor de corrección $C(n)$ a lo largo de los posibles valores de n	64
4.3.	Esquema del modelo de Maxwell	65
4.4.	Espectro viscoelástico para la dispersión de almidón de maíz gelatinizado al 5%. ● $G'(\omega)$. ○ $G''(\omega)$. ▲ $\delta(\omega)$	72
4.5.	Curva de flujo para la dispersión de almidón de maíz gelatinizado al 5%. ▲ Viscosidad compleja calculada con Cox-Merz tradicional. ■ Viscosidad experimental. ○ Viscosidad calculada con Cox-Merz modificada. 72	

4.6. Espectro viscoelástico para la mayonesa comercial. ● $G'(\omega)$. ○ $G''(\omega)$. ▲ $\delta(\omega)$	74
4.7. Curva de flujo para la mayonesa comercial. ▲ Viscosidad compleja calculada con Cox-Merz tradicional. ■ Viscosidad experimental. ○ Viscosidad calculada con Cox-Merz modificado.	75
4.8. Espectro viscoelástico para el yogur estilo griego. ● $G'(\omega)$. ○ $G''(\omega)$. ▲ $\delta(\omega)$	76
4.9. Curva de flujo para el yogur estilo griego. ▲ Viscosidad compleja calculada con Cox-Merz tradicional. ■ Viscosidad experimental. ○ Viscosidad calculada con Cox-Merz modificado.	77
4.10. Espectro viscoelástico para la solución acuosa de goma de semilla de tamarindo. ● $G'(\omega)$. ○ $G''(\omega)$. ▲ $\delta(\omega)$	79
4.11. Curva de flujo para la solución acuosa de goma de semilla de tamarindo. ▲ Viscosidad compleja calculada con Cox-Merz tradicional. ■ Viscosidad experimental. ○ Viscosidad calculada con Cox-Merz modificado.	79
4.12. Espectro viscoelástico para la emulsión doble W1/O/W2. ● $G'(\omega)$. ○ $G''(\omega)$. ▲ $\delta(\omega)$	80
4.13. Curva de flujo para la emulsión doble W1/O/W2. ▲ Viscosidad compleja calculada con Cox-Merz tradicional. ■ Viscosidad experimental. ○ Viscosidad calculada con Cox-Merz modificado.	81
A.1. Esquema del modelo Kelvin-Voigt inercial	87

Índice de tablas

1.1. Clasificación de sistemas alimenticios de dos fases (Badui-Dergal, 2006)	2
1.2. Parámetros viscoelásticos determinados en una prueba oscilatoria . .	10
2.1. Principales biopolímeros empleados en la industria. Clasificación según Glicksman (1969).	17
2.2. Composición proximal (% base seca) del mucilago de chía según Capitani (2013); Muñoz-Hernández (2012)	18

Resumen

Los alimentos tienen propiedades reológicas únicas y difíciles de predecir. Esto es debido a que la composición y estructura de los alimentos son muy variadas. Por tal motivo, la comprensión de la reología de los alimentos es fundamental para lograr la optimización del producto, desarrollo, procesamiento y control de calidad. De estas aplicaciones el presente trabajo retoma el estudio de la microestructura por medio de la respuesta de los materiales a pruebas reológicas y las descripciones que los modelos fenomenológicos pueden dar a estos datos experimentales.

El objetivo del presente trabajo fue estudiar la reología de algunos biomateriales alimenticios, centrándose en el comportamiento no lineal. Para ello se determinaron los parámetros viscoelásticos calculados a través de modelos fenomenológicos de analogía mecánica. Se trabajó con tres casos de estudio: A) Solución acuosa de mucilago de semilla de chia (*Salvia hispánica* L) donde se analizó la respuesta viscoelástica en la interfase aceite-agua y la vecindad de ésta en la dispersión acuosa del mucilago. Al someter este sistema a pruebas de esfuerzo constante presentó oscilaciones amortiguadas. Las cuales fueron adecuadamente descritas por el modelo Kelvin-Voigt inercial. La evolución de los parámetros en profundidad (fase acuosa) muestra una posible estratificación de la solución acuosa del mucilago de chíá. B) Dispersiones de almidón gelatinizado al 5 % en peso. Las cuales fueron sometidas a pruebas de esfuerzo constante (a bajos torques) en el centro de la muestra con una geometría bicono. La respuesta a estos estímulos fueron oscilaciones amortiguadas con deformaciones

de magnitud pequeña. Los parámetros viscoelásticos se calcularon con la ayuda del modelo Kelvin-Voigt inercial y los datos experimentales de deformación a esfuerzo constante. Las variaciones de los parámetros estuvieron relacionadas con cambios en la microestructura; la cual es altamente dependiente de la fractura y ordenamiento de los gránulos remanentes de almidón. C) La derivación de la regla de Cox-Merz a partir de modelos fenomenológicos sencillos (Kelvin-Voigt, Maxwell) para fluidos tipo ley de potencia. En este caso se obtuvieron expresiones que relacionan la viscosidad estacionaria y la viscosidad dinámica para el modelo de Kelvin-Voigt. Se comprobó la congruencia de la regla Cox-Merz con el modelo de Maxwell. Las no linealidades fueron aproximadas por el método de balance de primeros armónicos. Las expresiones fueron aplicadas a cinco ejemplos donde se encontró que se puede estimar con cierta precisión la viscosidad estacionaria con la viscosidad dinámica y la frecuencia en sólidos viscoelásticos, los cuales son adecuadamente descritos por el modelo Kelvin-Voigt. Por otra parte, los líquidos viscoelásticos son descritos por el modelo de Maxwell y sus viscosidades pueden relacionarse con la regla de Cox-Merz.

En general, los modelos fenomenológicos mostraron ser una herramienta sencilla que mediante metodologías sistemáticas y analíticas permiten desarrollar expresiones adecuadas para la estimación de parámetros viscoelásticos de respuestas reológicas no-lineales de biomateriales alimenticios.

Capítulo 1

Introducción General

El comportamiento reológico de los materiales alimenticios es complejo e influenciado por numerosos factores. Las características de dicho comportamiento son únicas (Rao y Steffe, 1992). Esto se debe en parte a la gran variedad de ingredientes que componen un alimento. En su mayoría están compuestos por biopolímeros, como proteínas, polisacáridos y lípidos de origen vegetal o animal, los cuales pueden estar formando algún tipo de sistema con un solvente como agua o aire, para algunos ejemplos vea la Tabla 1.1. De esta forma los alimentos procesados, en general, pueden ser vistos como estructuras suaves y comestibles. Como se muestra en la Tabla 1.1, los alimentos pueden clasificarse como sólidos, líquidos, emulsiones, soles, entre otros.

Los alimentos líquidos y semisólidos tienen muy diversas respuestas al esfuerzo o la deformación; esto es su respuesta reológica. Por ejemplo soluciones acuosas con concentraciones altas de compuestos de bajo peso molecular (azúcares o sales) tienen viscosidades y flujos parecidos a los del agua. Sin embargo, al agregar una pequeña cantidad ($> 1\%$ aprox.) de algún biopolímero o sólido en suspensión la viscosidad y flujo resultantes serán muy diferentes e incluso difíciles de predecir (Rao, 2014). Es entonces que el estudio de las propiedades reológicas de los alimentos debe llevarse a cabo, pues incide directamente en el desarrollo del producto, procesamiento en planta, preparación en la cocina, el comportamiento físico-químico en la boca y finalmente durante la digestión.

Tabla 1.1: Clasificación de sistemas alimenticios de dos fases (Badui-Dergal, 2006)

Fase dispersa	Fase dispersante	Nombre	Ejemplos
Sólido	Sólido	Sol sólido	Dulces y caramelos
Líquido	Sólido	Emulsión sólida	Mantequilla, margarina, chocolate
Gas	Sólido	Espuma sólida	Algodón de azúcar, helados, miga de pan
Sólido	Líquido	Sol	Suero de leche, soluciones de proteínas, leche descremada
Líquido	Líquido	Emulsión	Leche, aderezo para ensalada, mayonesa, crema
Gas	Líquido	Espuma	Crema batida, espuma de cerveza, merengues
Sólido	Gas	Aerosol sólido	Humo para saborizado de alimentos, leche en polvo secada por atomización
Líquido	Gas	Aerosol líquido	Nieblas

Según Fischer y Windhab (2011) la reología de los alimentos no es una ciencia unificada pero su práctica puede subdividirse en tres categorías: A) La primera corresponde al desarrollo de productos, es decir a los fundamentos de la tecnología de los alimentos, siendo su objetivo principal la caracterización comparativa de los productos y las relaciones entre propiedades y reología. Las propiedades que más comúnmente se relacionan son: las características de percepción sensorial como las propiedades texturales, la estabilidad, la manejabilidad del producto, esto es el desempeño del material en procesos como fragmentación; hilado; laminación; dosificación o llenado. B) La segunda categoría está representada por la ingeniería en alimentos donde se saca provecho de la relación entre los procesos y la reología. Esta área es la que emplea datos reológicos para seleccionar, diseñar y optimizar equipos y accesorios como tuberías, bombas, extrusores, mezcladoras e intercambiadores de calor. Además las mediciones reológicas son empleadas como indicadores del control de calidad durante el proceso. C) Finalmente, la tercer categoría incluye a la investigación en ciencia de

materiales y la física ya que son las que se centran en el estudio de la reología de los materiales suaves y su estructura. Para ello modelan y simulan los flujos reométricos y las respuestas reológicas de los sistemas alimenticios ayudados de expresiones analíticas o semiempíricas. Se puede decir que el presente trabajo pertenece a esta última categoría. Como se mencionó anteriormente existe una clasificación según la fase o fases que integran el sistema alimenticio. Otra forma de clasificación es según su respuesta reológica la cual se revisará a continuación.

1.1. Principales Comportamientos Reológicos

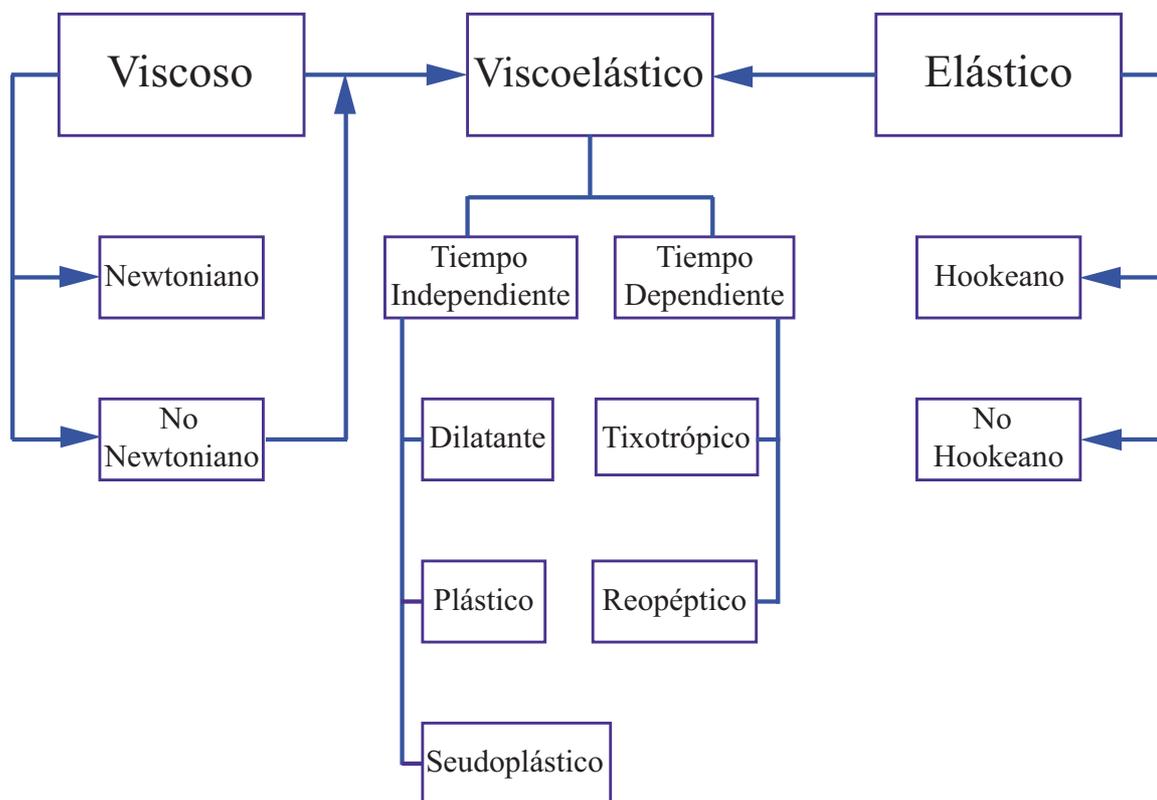


Figura 1.1: Clasificación de las respuestas reológicas de los materiales

En general se puede clasificar el comportamiento en tres grandes regímenes: viscoso, elástico y viscoelástico (Macosko, 1994; Rao, 2014). En la Figura 1.1, se observa

que el comportamiento viscoso se puede a su vez dividir en dos comportamientos más el newtoniano, también llamado líquido ideal, y el no newtoniano. En un líquido ideal la tasa de deformación es directamente proporcional al esfuerzo.

$$\sigma = \eta \dot{\gamma}$$

donde σ es el esfuerzo, η la constante de proporcionalidad llamada viscosidad y $\dot{\gamma}$ la tasa de deformación. Ejemplos de alimentos newtonianos son la leche, agua, aceites comestibles, néctares y jugos con bajo contenido de sólidos, bebidas carbonatadas, etc. El segundo tipo es el no-newtoniano en este caso la relación entre tasa de deformación y esfuerzo ya no es lineal y en algunos casos es necesario superar un determinado esfuerzo crítico para lograr deformación del material.

En el otro extremo del esquema se tiene el régimen elástico también con dos subdivisiones: el comportamiento hookeano y no hookeano o más conocidos como sólidos elásticos ideales y no ideales. El sólido elástico ideal tiene una relación lineal proporcional entre la deformación y el esfuerzo

$$\sigma = G\gamma$$

a la constante que relaciona ambas cantidades, G , se le conoce como módulo de deformación. En un sólido no ideal la relación entre deformación y esfuerzo no es constante.

En el esquema 1.1 la respuesta viscoelástica se encuentra en medio y relacionada por flechas con las otras dos respuestas, esto es porque como su nombre y las flechas lo indican esta respuesta tiene una componente elástica y otra viscosa. En algunos casos los líquidos no newtonianos y la respuesta viscoelástica independiente del tiempo son tratados como sinónimos (McClements, 2005; Sherman, 1970; Steffe, 1996) esto se debe a que ambas etiquetas definen a un mismo comportamiento en el cual la tasa de

deformación y el esfuerzo no se relacionan linealmente y la respuesta no depende de la duración del esfuerzo aplicado, dicha relación se indica por la flecha que conecta el bloque no newtoniano con el viscoelástico en el esquema 1.1. La respuesta viscoelástica dependiente del tiempo está en función tanto del esfuerzo aplicado como de la duración de éste.

Finalmente, se tiene los ejemplos de comportamientos dependientes e independientes del tiempo. Los principales comportamientos reológicos independientes del tiempo son: pseudoplásticos, plásticos y dilatantes. Un material tipo pseudoplástico presenta una respuesta en deformación inmediata a un esfuerzo aplicado y al aumentar éste da lugar a un aumento no proporcional en la tasa de deformación, esto es la pendiente de la curva esfuerzo-deformación disminuye al aumentar el esfuerzo. La respuesta de un material tipo plástico es similar a la de un pseudoplástico la única diferencia es que el material plástico necesita de un determinado esfuerzo para presentar una respuesta, el cual es llamado esfuerzo mínimo para flujo. El comportamiento dilatante es descrito por una curva que aumenta de curvatura al aumentar la tasa de deformación y considera ambos casos: donde se necesita un esfuerzo mínimo y en el que no (Vernon-Carter et al., 1983). Las respuestas dependientes del tiempo quedan de manifiesto cuando los materiales son sometidos a deformaciones constantes. La tixotropía y la reopexia se refieren al aumento y disminución en el esfuerzo, respectivamente, a través del tiempo a deformación constante.

La mayoría de los materiales alimenticios presentan respuestas viscoelásticas, de ahí la importancia de este régimen. Además, todos los casos de estudio contenidos en este trabajo corresponden a materiales viscoelásticos. Como se mencionó en los párrafos anteriores las definiciones de las respuestas están en función de la relación entre el estrés y la deformación. Una forma de encontrar estas relaciones es realizando pruebas reológicas, las cuales se definen brevemente en la siguiente sección.

1.2. Pruebas Reológicas

La viscoelasticidad de los materiales, sean o no repuestas lineales, puede evaluarse por medio de varios experimentos reológicos, los más comúnmente empleados son: relajación del esfuerzo, cedencia a la deformación o respuesta al esfuerzo constante, recuperación de la deformación y experimentos oscilatorios.

1.2.1. Relajación al Esfuerzo

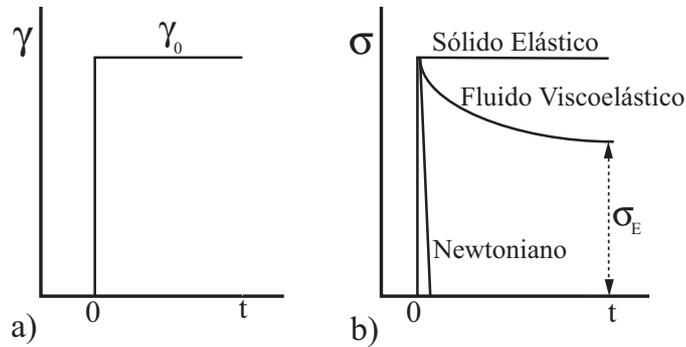


Figura 1.2: Experimento de Relajación al Esfuerzo. a) Aplicación de una deformación. b) Respuesta de diferentes tipos de materiales a una deformación.

El experimento de relajación del esfuerzo consiste en someter a un fluido a una deformación relativa de magnitud, γ_0 , y registrar el esfuerzo resultante. La respuesta típica para sólidos elásticos, materiales viscoelásticos y líquidos newtonianos, se esquematiza en la Figura 1.2. El sólido elástico es capaz de almacenar energía para mantener la deformación y, como resultado, no fluye (o relaja) bajo la acción de la deformación γ_0 . El otro comportamiento extremo es el del líquido newtoniano que se relaja completamente y fluye. El comportamiento intermedio corresponde al fluido viscoelástico, el cual se relaja hasta un valor mínimo, cero, para los líquidos viscoelásticos y un esfuerzo de equilibrio, σ_E , para los sólidos viscoelásticos.

1.2.2. Cedencia a la Deformación (Creep Compliance) o Respuesta a un Esfuerzo Constante

En este tipo de experimentos el fluido es sometido a un esfuerzo de magnitud conocida, σ_A , por un período de tiempo t_0 (véase Figura 1.3), y la deformación resultante se registra en función del tiempo, $\gamma(t)$. La respuesta de los sólidos elásticos y los fluidos viscoelásticos se esquematiza en la Figura 1.3. El sólido elástico responde con una deformación de pequeña duración, en cuanto el fluido viscoelástico se deforma continuamente hasta alcanzar una tasa de deformación estacionaria, $\dot{\gamma}_\infty$. Una vez que

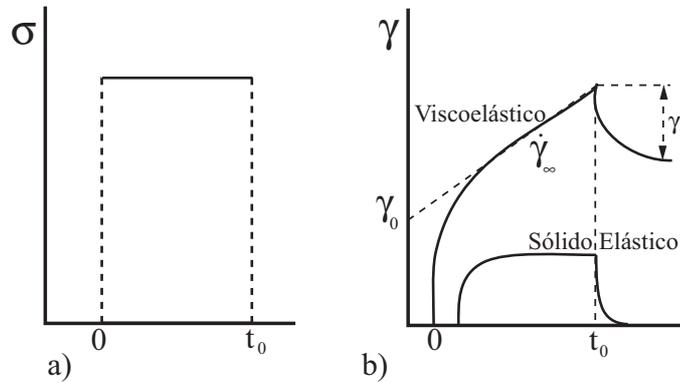


Figura 1.3: Experimento de respuesta en deformación a un esfuerzo constante. a) Aplicación del esfuerzo. b) Respuesta de diferentes tipos de materiales a un esfuerzo.

se remueve el esfuerzo, el sólido elástico recupera su configuración original, en cuanto el fluido viscoelástico exhibe sólo una pequeña recuperación, γ_r . La mayor parte de la energía suministrada al fluido se pierde a través de la disipación viscosa o flujo. La cedencia $J(t)$ y la deformación se relacionan por la siguiente expresión:

$$J(t) = \frac{\gamma(t)}{\sigma_0}$$

Una curva típica de cedencia a la deformación o creep, Figura 1.3.b, está dividida en tres regiones: la primera es una región de deformación elástica instantánea donde los enlaces entre las partículas son estirados elásticamente. En esta región el material

actúa como un sólido elástico con una cedencia, también conocida como cedencia estacionaria. La segunda es una región de cedencia elástica retardada en la cual hay enlaces que se rompen y otros que se restablecen. La tercer región es conocida como de cedencia newtoniana cuando los enlaces se rompen y no se restituyen y el material fluye.

1.2.3. Recuperación de la Deformación

En los experimentos de recuperación de la deformación se mide la capacidad de un fluido para recobrar la conformación que tenía antes de ser deformado. El grado de recuperación puede cuantificarse por análisis de la porción de la curva de la Figura 1.4, luego que el esfuerzo ha sido removido. Un sólido elástico ideal se recupera

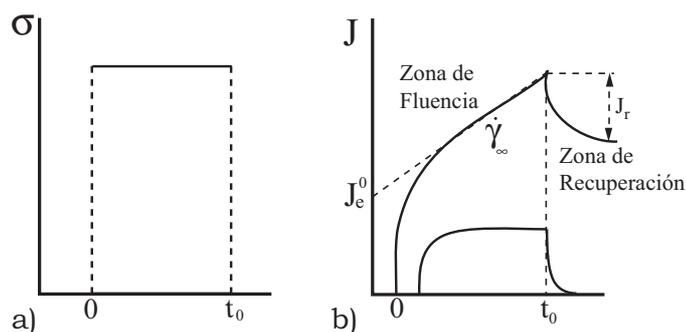


Figura 1.4: Cedencia a la deformación (o creep).

completamente mientras que un líquido no recupera nada en absoluto. En los fluidos viscoelásticos, la función de recuperación de la deformación se escribe como

$$J_{re}(t) = \frac{\gamma_r(t)}{\sigma_0}$$

donde γ_r es la deformación relativa recuperada luego que el esfuerzo se suprime. Este tipo de experimentos sólo tiene sentido cuando se ha alcanzado una cedencia a la deformación estacionaria; esto es, cuando $\gamma(t) = \gamma_\infty$ tiene una pendiente constante y

$$\lim_{t \rightarrow \infty} J_{re}(t) = J_e^0$$

esto último es válido sólo cuando se alcanzan condiciones de equilibrio durante el experimento.

1.2.4. Experimentos Oscilatorios

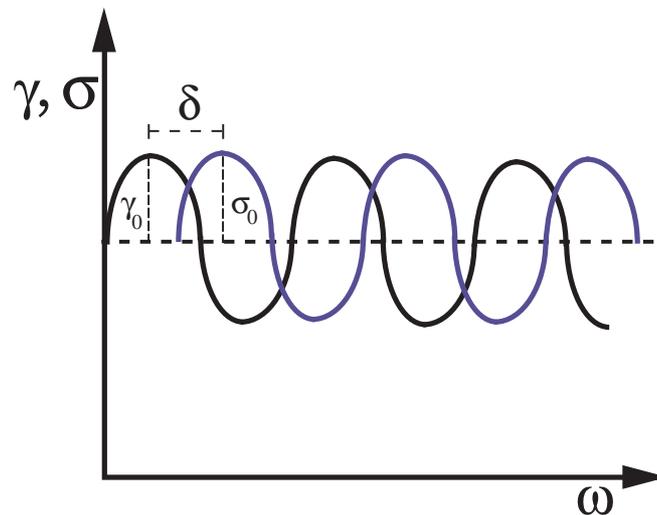


Figura 1.5: Clasificación de las respuestas reológicas de los materiales

Un experimento oscilatorio consiste en someter un fluido a un esfuerzo o deformación sinusoidal. Una deformación sinusoidal puede expresarse en forma matemática como

$$\gamma = \gamma_0 \sin(\omega t)$$

donde γ_0 es la amplitud de la onda de deformación y ω es la frecuencia de oscilación. El esfuerzo resultante a la deformación es

$$\sigma = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta)$$

donde δ es el ángulo de fase. En la Figura 1.5 se puede observar que el esfuerzo y la deformación tienen la misma frecuencia pero su fase es diferente porque los mecanismos de relajación asociados con el material provocan que algo de la energía mecánica aplicada se pierda por causa de la disipación viscosa.

La medición del ángulo de fase, δ , y la amplitud máxima, σ_0 , ofrecen características del comportamiento viscoelástico del material tal que el ángulo de fase, δ , es cero para los sólidos elásticos y 90° para los líquidos newtonianos. Un fluido viscoelástico exhibe un ángulo de fase entre cero y 90° . Este tipo de comportamiento puede ser descrito mediante números complejos. Puede definirse entonces un módulo de elasticidad complejo,

$$G^* = G' + iG''$$

la parte real, G' , se denomina módulo de almacenamiento (elástico), o energía almacenada por ciclo, y se calcula como

$$G' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \cos(\delta),$$

la parte imaginaria, G'' , o módulo de pérdida (viscoso), o energía disipada por ciclo, y se expresa como

$$G'' = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \sin(\delta).$$

También puede calcularse una cedencia compleja. Como se pudo apreciar los experi-

Tabla 1.2: Parámetros viscoelásticos determinados en una prueba oscilatoria

Parámetro	Expresión
Módulo elástico	G'
Módulo viscoso	G''
Módulo complejo	$G^* = G' + iG''$
Ángulo fase	$\delta = \arctan(G''/G')$
Viscosidad dinámica	$\eta' = G''/\omega$
Módulo de la viscosidad compleja	$ \eta^* = \left[\left(\frac{G''}{\omega}\right)^2 + \left(\frac{G'}{\omega}\right)^2 \right]^{1/2}$
Cedencia compleja	$J^* = 1/G^*$

mentos oscilatorios permiten el cálculo de varios parámetros viscoelásticos. Dada la importancia que estos parámetros tienen en este trabajo la Tabla 1.2 los enumera al lado de sus expresiones.

1.3. Modelos Fenomenológicos de Analogía Mecánica

Los modelos reológicos pueden agruparse en tres categorías: a) empíricos, aquellos que se deducen del análisis de los datos experimentales. b) constitutivos, se derivan a partir de las relaciones fundamentales entre la deformación y el esfuerzo. Este tipo de modelos provee información muy valiosa sobre la estructura del material. c) estructurales, consideran el arreglo de las moléculas del material y en algunos casos los cambios cinéticos de éste. Sin embargo, están seriamente restringidos a soluciones muy diluidas y sus aplicaciones prácticas son muy pocas (Ferry, 1976).

El comportamiento reológico no lineal de un material, en general, se caracteriza empleando modelos constitutivos que describan adecuadamente la respuesta de dicho material. La congruencia del modelo con la respuesta experimental depende de muchos factores entre los que se incluyen la precisión de la ecuación en el ajuste y la predicción de los datos, la validez de las suposiciones de las que parte el modelo, su simplicidad y el tipo de fenómenos a los que la ecuación está orientada.

Los modelos fenomenológicos de analogía mecánica permiten derivar ecuaciones constitutivas, sencillas y con ajustes muy adecuados del comportamiento reológico es por ello que son empleados en este trabajo. A continuación se describen las dos configuraciones aquí empleadas.

1.3.1. Modelo de Maxwell

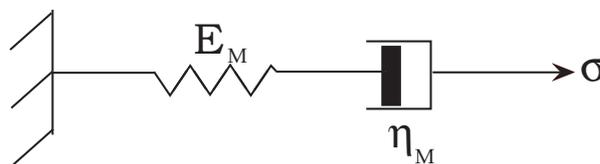


Figura 1.6: Esquema del modelo de Maxwell

Como se explicó en las secciones anteriores un material puede presentar carac-

terísticas viscosas y elásticas para describir este tipo de respuesta Maxwell propuso un modelo basado en un resorte y un pistón conectados en serie (Macosko, 1994), como se muestra en la Figura 1.6. En este esquema el resorte representa la respuesta elástica del fluido, en tanto que el pistón representa el flujo viscoso. Si se aplica una deformación relativa, γ , al sistema mostrado en la Figura 1.6, el resorte reacciona primero, seguido por el movimiento del pistón. Una vez que cesa la deformación, el resorte retorna a su forma original, usando la energía que es capaz de almacenar mientras es deformado. Por otro lado, el pistón no puede recuperarse; su desplazamiento es permanente. El comportamiento descrito anteriormente, para un fluido viscoelástico lineal simple, puede expresarse en términos del esfuerzo y de la tasa de deformación. El esfuerzo elástico, σ_E ; el viscoso, σ_η ; y el total, σ , están dados por:

$$\sigma = \sigma_E + \sigma_\eta$$

$$\sigma = E_M \gamma_E$$

$$\sigma = \eta_M \dot{\gamma}_\eta$$

la deformación está descrita como

$$\gamma = \gamma_E + \gamma_\eta$$

de esta forma la relación entre el esfuerzo y la deformación es:

$$\sigma + \frac{\eta_M}{E_M} \dot{\sigma} = \eta_M \dot{\gamma}$$

donde el cociente de la respuesta viscosa, η_M , entre la respuesta elástica, E_M , es conocido como el tiempo de respuesta o relajación.

1.3.2. Modelo de Kelvin-Voigt

Otro modelo que también intenta explicar el comportamiento viscoelástico lineal es el modelo de Kelvin-Voigt donde se realiza una conexión en paralelo del pistón y

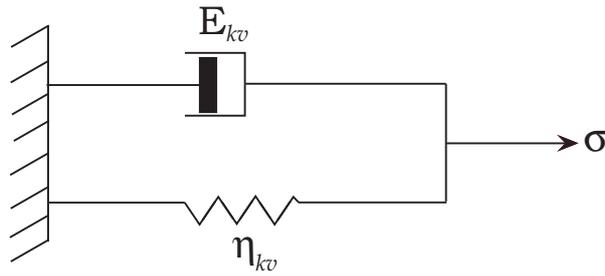


Figura 1.7: Esquema del modelo de Kelvin-Voigt

el resorte (Macosko, 1994), como se muestra en la Figura 1.7. Al cargar este modelo parte de la energía se almacena en el resorte y el resto se disipa progresivamente en el pistón, lo que motiva una deformación dependiente del tiempo hasta que se alcanza un valor igual a (σ/E_{kv}) y el desplazamiento cesa. Al detenerse la aplicación de la carga se recupera la forma original debido a la energía que quedó almacenada en el resorte, pero la recuperación, retardada por el embolo, no será total hasta que no haya transcurrido un tiempo infinito. Sólo si el tiempo de retardo es pequeño, la recuperación total a efectos prácticos, ocurre en un lapso breve de tiempo. Entonces, la deformación es idéntica en los dos elementos

$$\gamma = \gamma_E = \gamma_\eta$$

mientras que el esfuerzo total es igual a la suma de cada elemento

$$\sigma = \sigma_E + \sigma_\eta$$

$$\sigma_E = E_{kv}\gamma$$

$$\sigma_\eta = \eta_{kv}\dot{\gamma}$$

La ecuación que describe la respuesta del modelo Kelvin-Voigt es:

$$\sigma = \eta_{kv}\dot{\gamma} + E_{kv}\gamma.$$

Los modelos descritos anteriormente se consideran unidades básicas que pueden repetirse o combinarse para modelar comportamientos más complejos (Ferry, 1976)

ejemplos son el modelo de Burgers o Jeffreys (Ewoldt y McKinley, 2007; Findley et al., 1976).

1.4. Objetivos y Organización de la tesis

En los párrafos anteriores se mencionó la importancia de los estudios reológicos en materiales alimenticios. También se describieron algunas de las respuestas que pueden exhibir este tipo de materiales y los modelos que pueden describir dichas respuestas. Revisado todo eso los objetivos de este trabajo quedan como sigue:

1.4.1. Objetivo General

Estudiar el comportamiento reológico no lineal de biomateriales alimenticios mediante la determinación de sus parámetros viscoelásticos calculados a través de modelos fenomenológicos de analogía mecánica.

1.4.2. Objetivos Particulares

1. Proponer modelos fenomenológicos de analogía mecánica que describan el comportamiento reológico no lineal de biomateriales alimenticios mediante balances mecánicos en el que se incluyan efectos inerciales, siendo la oscilación amortiguada o resonancia uno de los comportamientos a describir.
2. Derivar expresiones que relacionen la viscosidad al estado estacionario, la viscosidad compleja y la viscosidad dinámica basadas en los modelos de Kelvin-Voigt y Maxwell para fluidos de ley de potencia.
3. Calcular los parámetros viscoelásticos mediante ajustes a los datos experimentales.
4. En cada uno de los materiales estudiados: analizar los datos obtenidos para lograr una interpretación de la estructura y los cambios de ésta.

El primer objetivo particular se desarrolla en los capítulos 2 y 3 con el estudio de la solución acuosa del mucilago de chíá y las dispersiones de almidón gelatinizado. El objetivo número dos es tema del capítulo 4. En cada uno de los capítulos (2, 3 y 4) se calculan los parámetros viscoelásticos mediante ajustes y se interpretan los resultados obtenidos en función de la estructura del material.

Más específicamente en el Capítulo 2 se estudia la viscoelasticidad de la interfase del sistema aceite-agua y la vecindad de la fase acuosa formada por la solución de mucilago de chíá con el propósito de determinar la estratificación de la solución para ello se ajusta la respuesta a esfuerzo constante que presenta oscilaciones amortiguadas con un modelo de Kelvin-Voigt inercial. La medición de la deformación se realizó a diferentes profundidades de la muestra. Los parámetros se calcularon a las diferentes profundidades pero también a diferentes tiempos. En el Capítulo 3, se analizó la respuesta de las dispersiones de almidón gelatinizado en pruebas oscilatorias, barridos de amplitud, y esfuerzo constante. Este caso también presenta oscilaciones amortiguadas y se empleó el modelo de Kelvin-Voigt inercial para el cálculo de los parámetros. Las mediciones experimentales se efectuaron en el centro de la muestra y los cambios en los parámetros se estudiaron con respecto al esfuerzo aplicado. El Capítulo 4 muestra la derivación de la regla Cox-Merz a partir del modelo de Kelvin-Voigt y Maxwell para fluidos de ley de potencia. También se obtuvo una relación entre la viscosidad dinámica y la estacionaria a altas frecuencias para materiales tipo Kelvin-Voigt. Las expresiones encontradas se aplicaron a cinco materiales diferentes. Se discuten las aproximaciones obtenidas y se comparan con la regla de Cox-Merz tradicional. Finalmente, en el Capítulo 5 se enumeran brevemente las conclusiones generales del trabajo y se menciona el trabajo a futuro que esta investigación puede tener. Se anexan dos apéndices con los detalles de los cálculos aquí realizados.

Capítulo 2

Determinación de los parámetros de viscoelasticidad en la interfase del sistema aceite-agua y la vecindad de la dispersión acuosa de mucilago de semilla de chía (*Salvia hispánica L.*)

2.1. Introducción

Las preocupaciones por el medio ambiente, la salud y calidad de los productos en general, a más de los recientes escándalos sobre alimentos, ejemplos “la vaca loca” y las controversias sobre compuestos cancerígenos, han provocado que el consumidor busque una alternativa en los productos de origen natural. Esta nueva tendencia en la demanda impone una serie de cambios. Es en este escenario que los biomateriales se presentan como una alternativa a los aditivos alimenticios sintéticos. Un ejemplo de este tipo de biomateriales se encuentra en las gomas solubles, también llamados hidrocoloides, sus aplicaciones y composición química están bien documentadas desde hace algún tiempo (Davidson, 1980; Glicksman, 1969) su origen puede ser animal o vegetal e incluso pueden extraerse de diferentes partes de la planta como las semillas, hojas o raíces, como se observa en la Tabla 2.1. Algunas de sus aplicaciones son: espesantes, agentes emulsificantes y en la formación de películas.

Las nuevas prácticas consisten en rescatar e incentivar diferentes cultivos que provean de fuentes con nutrientes y propiedades funcionales adecuadas. Este es el caso de la chía. La chía cuyo nombre científico es *Salvia hispánica L.* es una planta

Tabla 2.1: Principales biopolímeros empleados en la industria. Clasificación según Glicksman (1969).

<i>Exudados de plantas</i>	<i>Gomas a partir de fermentación</i>
Goma arábica	Xantana
Goma tragacanto	Dextrana
Goma karaya	Galana
Goma gatti	
<i>Extracto de algas</i>	<i>Gomas de origen animal</i>
Agar	Gelatina
Alginatos	Caseinatos
Furcelerano	
Algas rojas	
Algas cafés	
<i>Gomas de semillas</i>	<i>Gomas de cereales y extractos de plantas</i>
Guar	Almidón
Mezquite	Pectina
Algarrobo	

herbácea de la familia de las lamiáceas se cultiva anualmente en países como México, Guatemala, Argentina y Ecuador. De la planta se puede aprovechar las hojas y las semillas. Algunos de los compuestos que se extraen de las hojas, β -cariofileno; globulol; γ -muroleno; β -pineno; α -humoleno; germacrene-B y widrol, pueden ser empleados en la fabricación de repelentes de insectos (Bochicchio et al., 2015).

Las semillas de chía contienen ácidos grasos omega 3, proteínas, antioxidantes y fibra dietética (Álvarez Chávez et al., 2008; Ayerza, 1995). Se pueden emplear enteras o en forma de harina, también puede extraerse de ellas aceite o mucilago. Dadas sus diferentes presentaciones tiene una gran variedad de aplicaciones como en la elaboración de suplementos alimenticios, o ingrediente de galletas, pan, barras de cereal, yogur entre otros (Muñoz-Hernández, 2012).

La semilla al hidratarse libera el mucilago que es una sustancia cristalina y viscosa. El mucilago es un tetra sacárido con una cadena principal compuesta por unidades de (1-4)- β -D-xilopiranosil-(1-4)- α -D-glucopiranosil-(1-4)- β -D-xilopiranosil con ramifi-

Tabla 2.2: Composición proximal (% base seca) del mucilago de chíá según Capitani (2013); Muñoz-Hernández (2012)

	Muñoz-Hernández (2012)	Capitani (2013)
Humedad	15.15 ± 0.33	11.1 ± 0.5
Carbohidratos	48.09 ± 0.55	64.6 ± 0.5
Proteínas	4.43 ± 0.05	6.8 ± 0.0
Lípidos	1.78 ± 0.02	0.9 ± 0.3
Ceniza	8.07 ± 0.57	9.8 ± 0.2
Ácido urónico	23.22 ± 1.32	NR

NR: No reportado

caciones de 4-O-metil- α -D-ácido glucorónico. Su peso molecular es elevado va de $0.8 - 2 \times 10^6$ Da (Lin et al., 1994). La Tabla 2.2 muestra la composición proximal del mucilago de chíá en base seca reportada por Muñoz-Hernández (2012) la cual coincide con lo reportado por Capitani (2013) en la que se observa la presencia de proteínas y lípidos residuales que según la comparación hecha por Capitani (2013), es mayor que en gomas comerciales como la guar o la goma de semilla de algarrobo conocida como “*locust bean*”. En las gomas comerciales los residuos de proteínas anclan las moléculas de la goma a la interface, mientras que las cadenas de los carbohidratos se dispersan en el resto de la solución acuosa. En la formulación de emulsiones el comportamiento anteriormente descrito impide la floculación y la coalescencia de las gotas (Williams et al., 1990). Dada la composición del mucilago se puede pensar que tiene un efecto estabilizante. Sin embargo, existe poca información sobre su acción en emulsiones.

Para recabar la información sobre la actividad del mucilago de chíá en una emulsión es necesario realizar mediciones tanto en la superficie como en el seno del fluido. Los experimentos que permiten tener una descripción del régimen viscoelástico son los de oscilación sinusoidal, cedencia y relajación al esfuerzo (Macosko, 1994), explicados en la introducción de la tesis. En experimentos de cedencia puede existir acoplamiento

entre la elasticidad de un material y la inercia del instrumento en un sistema con control de esfuerzo; independientemente del punto de medición o sea en el seno del fluido, la interfase o la superficie. Este acoplamiento lleva a una respuesta oscilatoria amortiguada comúnmente conocida como resonancia en la cedencia (creep ringing) de la cual puede extraerse valiosa información reológica. Algunos autores que han trabajado en el tema son: Jaishankar et al. (2011) donde se describe y modela “La viscoelasticidad interfacial, relajación y resonancia en la cedencia de mezclas proteína-surfactante” haciendo notar que el aparente relajación del esfuerzo que presentan este tipo de mezclas es debido a la presencia de una capa viscoelástica formada por la absorción de proteínas en la interfase agua-aire. Ellos proponen describir la respuesta oscilatoria amortiguada mediante un modelo fenomenológico de segundo orden, constituido por un modelo de Kelvin-Voigt conectado en serie con un pistón, conocido como modelo de Jeffrey. Desgraciadamente este modelo solo aproxima la respuesta a tiempos muy cortos, $t < 3$ segundos.

Otro trabajo al respecto es Erni y Parker (2012) quienes llevaron a cabo un análisis en complejos de goma de acacia y proteína donde estudian la reología no lineal y transitoria de la muestra mediante experimentos oscilatorios y de cedencia. En este caso, ellos introducen efectos inercio-elásticos (creep ringing) en las curvas de cedencia con el propósito de determinar el grado de viscoelasticidad y plasticidad de sus muestras. Su trabajo se centra en la descripción cualitativa. Para la descripción matemática de los datos experimentales emplean el modelo de Jeffrey.

Con todo lo anterior, el objetivo de este capítulo es evaluar el comportamiento viscoelástico del mucilago de la semilla de chíá en la interfase aceite-agua y la vecindad de la fase acuosa. Para ello se realizaron pruebas de barridos en amplitud y esfuerzo constante con oscilaciones amortiguadas en la respuesta de deformación. Esta respuesta se estudia mediante el modelo de Kelvin-Voigt inercial, con el propósito

de capturar la naturaleza oscilatoria de la respuesta. El análisis de esta información redundó en el entendimiento de la estratificación del mucilago en solución acuosa. En la siguiente sección de este capítulo se ofrecen detalles sobre la procedencia de los materiales, se describen las pruebas experimentales para después desarrollar brevemente la solución de la ecuación diferencial de segundo orden que constituye el modelo de Kelvin-Voigt inercial. Posteriormente se presentan y discuten los resultados experimentales y numéricos. Finalmente, se da una breve conclusión a este caso de estudio.

2.2. Materiales y Métodos

2.2.1. Materiales

La semilla de chía (*Salvia hispánica L.*) empleada en este trabajo fue adquirida a agricultores de la región de Atlixco, Puebla, México. Para ajustar el pH se emplearon soluciones de ácido clorhídrico e hidróxido de sodio. Los reactivos fueron comprados a J. T. Baker (Xalostoc, estado de México, México). Todas las soluciones se prepararon con agua desionizada. El aceite de canola se compró en una tienda de abarrotes local y se almacenó a temperatura ambiente hasta su utilización.

2.2.2. Extracción del Mucilago de Chía

Las muestras de 20 g de semilla entera de chía se colocaron en vasos de precipitado de 1 L donde se les agregó agua bidestilada en una proporción 1:20, semillas-agua. La mezcla se sometió a agitación magnética por un periodo de 2 h a una temperatura de 80 °C. El pH de la dispersión se ajustó a 8 empleando para ello soluciones de HCl y NaOH al 0.1 M. La solución concentrada se filtró con manta de cielo y se centrifugó a 2500 rpm por 8 min. Detalles del método antes descrito pueden encontrarse en Muñoz et al. (2012). Finalmente la solución resultante se refrigeró a 4°C hasta que se llevaron

a cabo los experimentos.

2.2.3. Pruebas Reológicas

Las pruebas reológicas se realizaron en un equipo modular compacto Physica MCR 300 (Physica Meßtechnik GmbH, Stuttgart, Germany) adaptado para realizar pruebas de reología interfacial. Las muestras se montaron en una celda de acrílico “templado” que tiene un radio interno de 27 mm; acoplada a un disco con geometría de doble cono, radio de 15 mm y doble ángulo 2α y 10.0° . La temperatura de la muestra se mantuvo a 25°C durante toda la prueba ya que se recirculó agua a través de la chaqueta de la celda con ayuda de un baño de enfriamiento (Julabo GmbH, Seebach, Germany).

2.2.4. Pruebas de Esfuerzo Constante

Para la realización de la prueba se vierten 30 mL de solución de mucilago en la celda y la base de ésta es insertada en el plato del reómetro. La geometría se ubica a una profundidad determinada con respecto a la superficie de la solución de mucilago. Después de esto se agregan 30 mL de aceite de canola, se deja que el sistema se estabilice por 20 min tras lo cual la interfase de la muestra es sometida a esfuerzos constantes de 5.9 Pa. Un esquema del sistema de medición se muestra en la Figura 2.1.

Los periodos de aplicación de esfuerzo son de 60 segundos. La respuesta de la muestra es censada mediante los cambios del desplazamiento angular del disco los cuales son registrados cada determinado periodo de tiempo en este caso 0.1 s. Las pruebas se realizan a una profundidad diferente, con lo que se obtienen 5 curvas 0, 0.5, 1, 2, 4, 6 mm de profundidad.

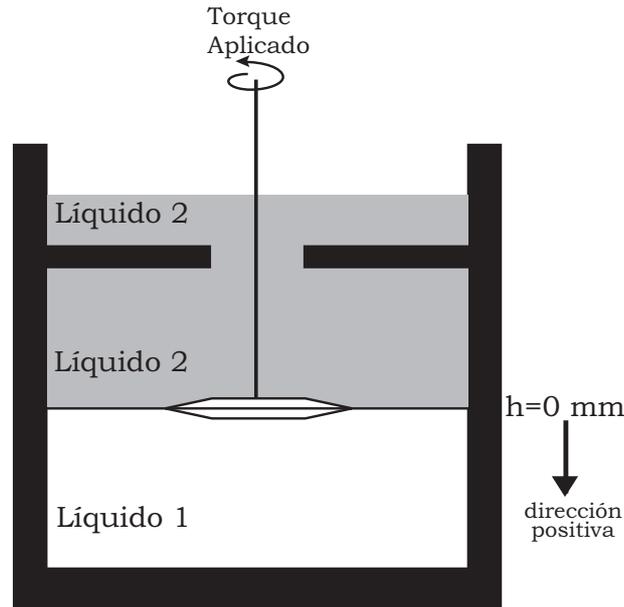


Figura 2.1: Esquema del sistema de medición con geometría de bicono. Líquido 2: aceite. Líquido 1: solución acuosa.

2.2.5. Barridos de Amplitud

Se realizaron pruebas oscilatorias de barridos de amplitud para evaluar el comportamiento viscoelástico lineal, donde el porcentaje de deformación se varió de 0.1 a 30 %, manteniendo una frecuencia constante de 1 Hz. Se registró el módulo de almacenamiento (G'). La preparación de la muestra, el equipo y la profundidad a la que se colocó la muestra fue el mismo que para las pruebas de esfuerzo constante.

2.3. Modelo Fenomenológico

La descripción de los datos experimentales se realizó mediante el modelo de Kelvin-Voigt (KV) que incluye efectos inerciales originados por la interacción viscoelástica entre el equipo y el material. Para llegar a dicha expresión se parte de la ecuación de movimiento del instrumento y el modelo KV para un material viscoelástico ideal (Baravian y Quemada, 1998; Yao et al., 2008). En el Apéndice A se pueden

ver detalles de la deducción. Con el objetivo de no perder claridad en el desarrollo de este capítulo se puede decir que la ecuación de movimiento del instrumento es:

$$a\ddot{\gamma} = \sigma_A - \sigma_M \quad (2.1)$$

donde γ es la deformación, σ_A es el esfuerzo aplicado, σ_M es el esfuerzo de la muestra y a es un factor la inercia con factores geométricos y la inercia del instrumento, se define como:

$$a = I \frac{F_\sigma}{F_\gamma} \quad (2.2)$$

La ecuación del modelo Kelvin-Voigt es

$$\sigma_M = E_{kv}\gamma + \eta_{kv}\dot{\gamma} \quad (2.3)$$

al combinar ambas se tiene

$$\sigma_A = a\ddot{\gamma} + \eta_{kv}\dot{\gamma} + E_{kv}\gamma \quad (2.4)$$

donde $a\ddot{\gamma}$ es el término de aceleración inercial, $\eta_{kv}\dot{\gamma}$ la parte viscosa y $E_{kv}\gamma$ la parte elástica del material. El término $a\ddot{\gamma}$ tiene un efecto en los primeros segundos de la prueba cuando recién es aplicado el escalón de estrés, σ_A , este efecto se disipa y entonces los términos elástico y viscoso son los que dan cuenta de la respuesta del material. La Ecuación (2.4) puede modelar tres comportamientos diferentes dependiendo del valor de $\eta_{kv}^2 - 4aE_{kv}$. No obstante, en este trabajo solo nos interesa el caso en el que $\eta_{kv}^2 - 4aE_{kv} < 0$ pues es éste el que presenta oscilaciones. Dicho lo anterior la solución analítica de la Ecuación (2.4) es

$$\sigma_M(t) = \sigma_A \left\{ 1 - \exp(-\beta t) \left[\cos(\omega t) - \frac{\beta}{\omega} \sin(\omega t) \right] \right\} \quad (2.5)$$

y para la deformación se tiene

$$\gamma(t) = \frac{\sigma_A}{E_{kv}} \left\{ 1 - \exp(-\beta t) \left[\cos(\omega t) + \frac{\beta}{\omega} \sin(\omega t) \right] \right\} \quad (2.6)$$

donde

$$\beta = \frac{\eta_{kv}}{2a},$$
$$\omega = \sqrt{\frac{E_{kv}}{a} - \frac{\eta_{kv}^2}{4a^2}},$$

y a puede calcularse según la geometría empleada mediante la doble integral de

$$a \frac{d^2\gamma}{dt^2} = \sigma_A$$

que lleva a

$$\gamma(t) = \left(\frac{\sigma_A}{a}\right) t^2 + c_1 t + c_2 \quad (2.7)$$

donde c_1 y c_2 son constantes de integración que dependen de las condiciones iniciales.

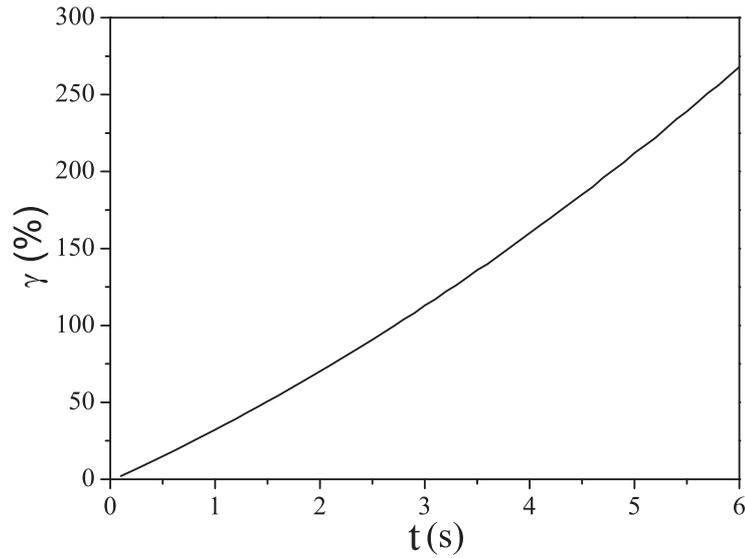


Figura 2.2: Respuesta a la deformación del sistema en ausencia de muestra, esto es, cuando la celda solo contiene aire.

La Figura 2.2 muestra la curva que se obtiene cuando el equipo se hizo funcionar sin muestra, esto es se colocó la celda vacía, se indicó al equipo que llevará a cabo una prueba de esfuerzo constante y se censó la respuesta. Como se puede observar se obtiene una curva cuadrática, sin oscilaciones, que solo da cuenta de los efectos

inerciales del equipo. Se ajustó la respuesta de la deformación de la Figura 2.2 con la Ecuación (2.7) lo cual lleva a $\gamma(t) = 2.30t^2 + 31.02t - 1.11$. El factor $(\frac{\sigma_A}{a})$ es igual a 2.30. Sabemos que σ_A es igual a 5.9 Pa por lo tanto a es 2.56. De esta forma se tiene un valor para el término que involucra los factores geométricos e inerciales. Sin embargo, esta técnica de cálculo solo incluye la inercia del equipo. Como ya se mencionó las oscilaciones observadas en los primeros segundos del experimento son debidas al acoplamiento de la elasticidad de la muestra y la inercia de la geometría; por tanto se propuso la opción de tener una variable m_{kv} , llamada masa virtual, que incluya ambas contribuciones, de esta manera se tienen dos formas para determinar β y ω

$$\beta = \frac{\eta_{kv}}{2a}; \quad \omega = \sqrt{\frac{E_{kv}}{a} - \frac{\eta_{kv}^2}{4a^2}} \quad (2.8)$$

$$\beta = \frac{\eta_{kv}}{2m_{kv}}; \quad \omega = \sqrt{\frac{E_{kv}}{m_{kv}} - \frac{\eta_{kv}^2}{4m_{kv}^2}} \quad (2.9)$$

donde el primer juego de ecuaciones únicamente toma en cuenta la contribución del equipo y el segundo supone los efectos inerciales como una combinación muestra-equipo. Los datos experimentales fueron ajustados con la Ecuación 2.6 y ambos juegos de expresiones. Para ello se empleó un programa en MATLAB que minimiza el cuadrado del error.

2.4. Discusión de Resultados

La Figura 2.3 muestra los barridos de amplitud a diferentes profundidades donde se observa que la zona de viscoelasticidad lineal de la muestra se ubica en deformaciones menores al 4 %, después de este límite se observa que el módulo elástico decrece lo cual indica que la estructura se rompe. También se observa que a mayor profundidad el módulo elástico aumenta, esto es a mayor profundidad la estructura del material recupera más fácilmente su estructura inicial. Lo anterior puede ser indicativo de la

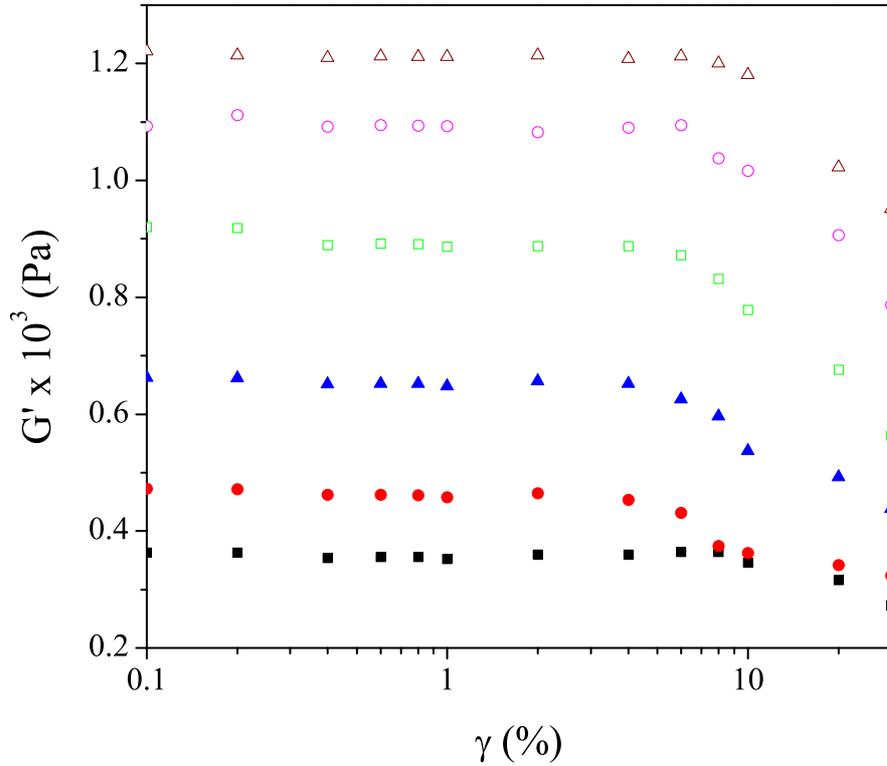


Figura 2.3: Barridos de amplitud a diferentes distancias de la interfase aceite-agua. La muestra presenta una respuesta lineal a amplitudes menores al 7.0 %. ■ $h=0.0$ mm, ● $h=0.5$ mm, ▲ $h=1.0$ mm, ◻ $h=2.0$ mm, ○ $h=4.0$ mm, △ $h=6.0$ mm.

formación de una estructura de red. La Figura 2.4 presenta los resultados para los experimentos de deformación para diferente profundidad donde claramente se observa la presencia de oscilaciones en cada una de las pruebas. Lo anterior significa que la respuesta oscilatoria obtenida para el sistema aceite-agua fue causada por las propiedades viscoelásticas intrínsecas de la dispersión del mucilago de chíá. Otro aspecto a resaltar es que la deformación más grande se presentó en la interfase; esto es, el desplazamiento angular del disco de la geometría en esta prueba fue el mayor. Al regresar y observar la Figura 2.3 se observa que el módulo elástico más pequeño se presenta en la interfase, lo que hace lógica con lo obtenido en las pruebas de deformación, pues indica que la interfase es muy poco elástica. Además, al aumentar la

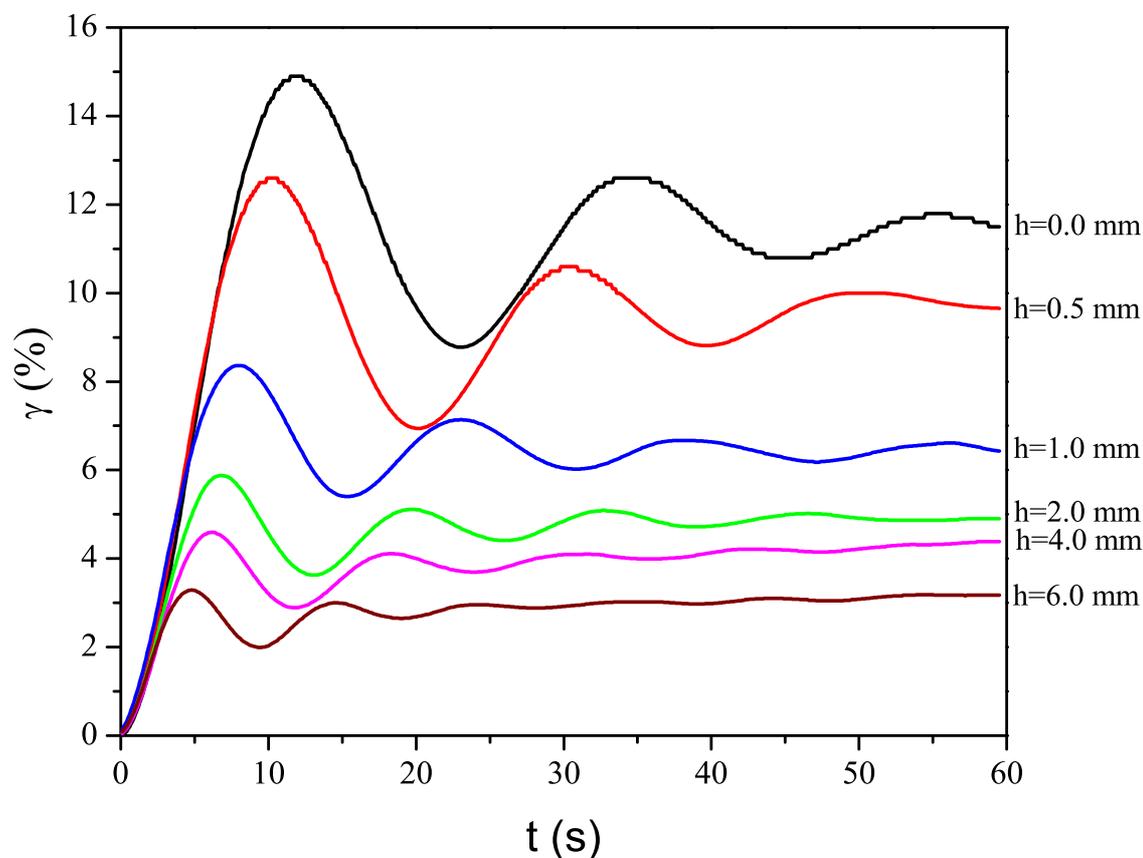


Figura 2.4: Respuesta de deformación a un escalón de esfuerzo del sistema aceite-agua a diferentes distancias de la interfase. Las oscilaciones amortiguadas aparecen cuando la elasticidad de la muestra y la inercia del equipo se acoplan.

profundidad la respuesta en deformación disminuye monotónicamente y converge a una respuesta asintótica después de los 60 segundos. La Figura 2.5 permite ver más claramente que la respuesta oscilatoria depende de la distancia de la interfase, ya que el comportamiento de los máximos y mínimos presenta una variación continua y decreciente en el tiempo conforme la profundidad aumenta. Esto representa una prueba más del arreglo espacial del mucilago de la semilla de chía. Retomando los resultados de la Tabla 2.2 se encuentra que el mucilago de chía contiene el 4.2% de proteína, la cual puede absorberse en la interfase aceite-agua. Esto sumado a los resultados experimentales donde las oscilaciones más persistentes se presentan en la

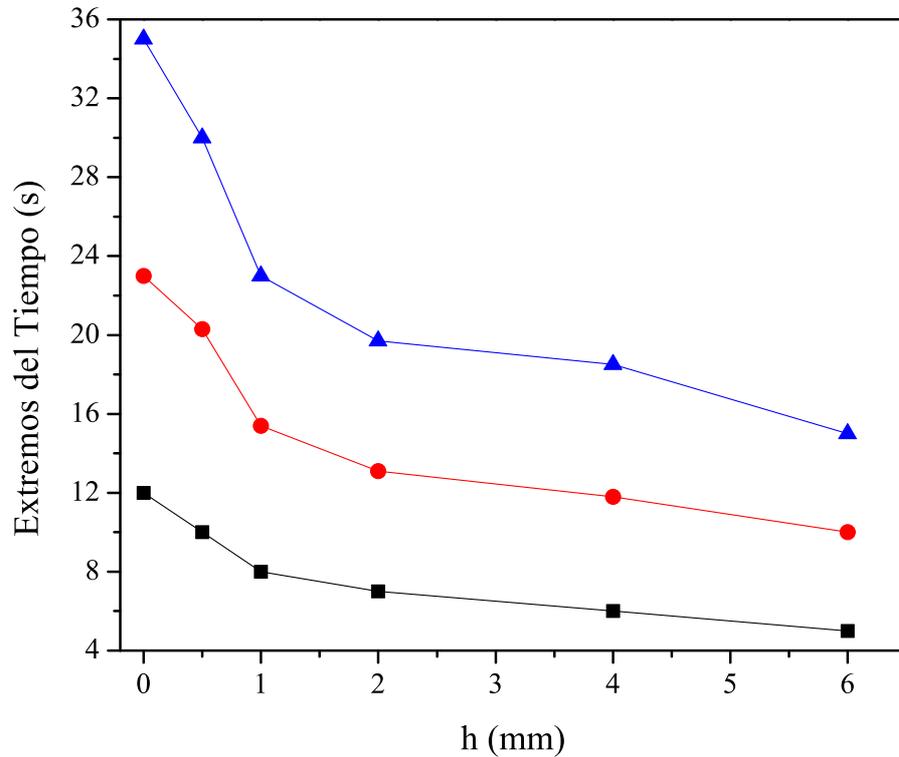


Figura 2.5: Variación de los primeros tres extremos en el tiempo de los datos de la Figura 2.4. La localización de los extremos es función de la profundidad. ■ Primer máximo. ● Primer mínimo. ▲ Segundo Máximo.

interfase y dichas oscilaciones se amortiguan al incrementar la profundidad. Se puede considerar que el mucilago de chíá tiene un comportamiento espacio-temporal que refleja la velocidad a la cual las moléculas del material alcanzan el equilibrio en la estructura. Las moléculas que se encuentran en la frontera, interfase aceite-agua, alcanzan una configuración de equilibrio en un tiempo “largo” ya que sus movimientos están restringidos por las moléculas absorbidas en la interfase, en este caso proteínas. A diferencia de las moléculas del grueso del fluido que pueden moverse en cualquier dirección y alcanzar una configuración de equilibrio más rápidamente.

Los ajustes obtenidos mediante las ecuaciones (2.8) y (2.9) se pueden ver en la Figura 2.6. Por claridad se muestran los ajustes para dos diferentes profundidades,

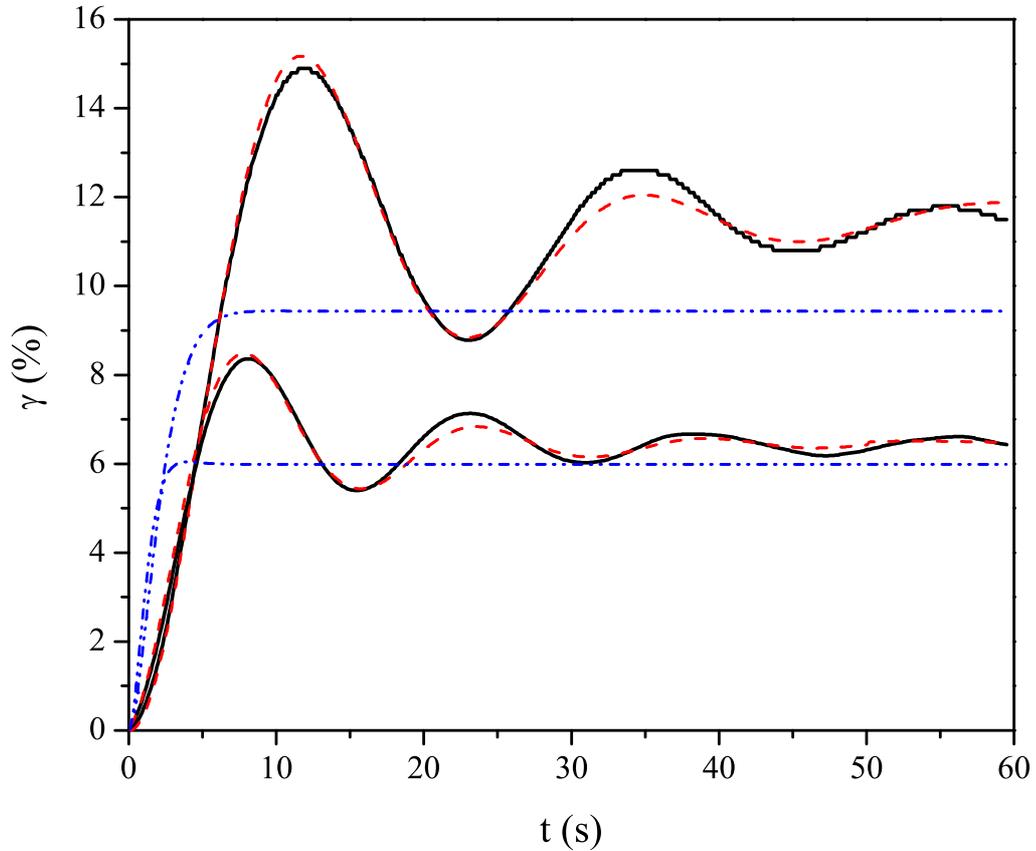


Figura 2.6: Datos experimentales y ajustes obtenidos con el modelo KV y los dos juegos de ecuaciones, (2.8)-(2.9) con los parámetros a y m_{kv} respectivamente. Las curvas corresponden a $h=0.0$ mm y $h=1.0$ mm.— Datos experimentales. --- Ajustes con m_{kv} . - · - · - Ajustes con a .

$h=0.0$ mm y $h=1.0$ mm. Es fácil apreciar que el modelo que emplea las expresiones (2.9) reproduce adecuadamente el comportamiento oscilatorio. Mientras que el modelo que solo considera la contribución del instrumento presenta una descripción bastante limitada de los datos experimentales. Como es bien conocido las oscilaciones se presentan cuando se acopla la inercia del equipo con la elasticidad del sistema (Baravian y Quemada, 1998; Ewoldt y McKinley, 2007; Yao et al., 2008). Por tal motivo la estimación de los parámetros de los siguientes análisis se realizaron con el modelo que considera el acoplamiento de efectos, par de expresiones (2.9).

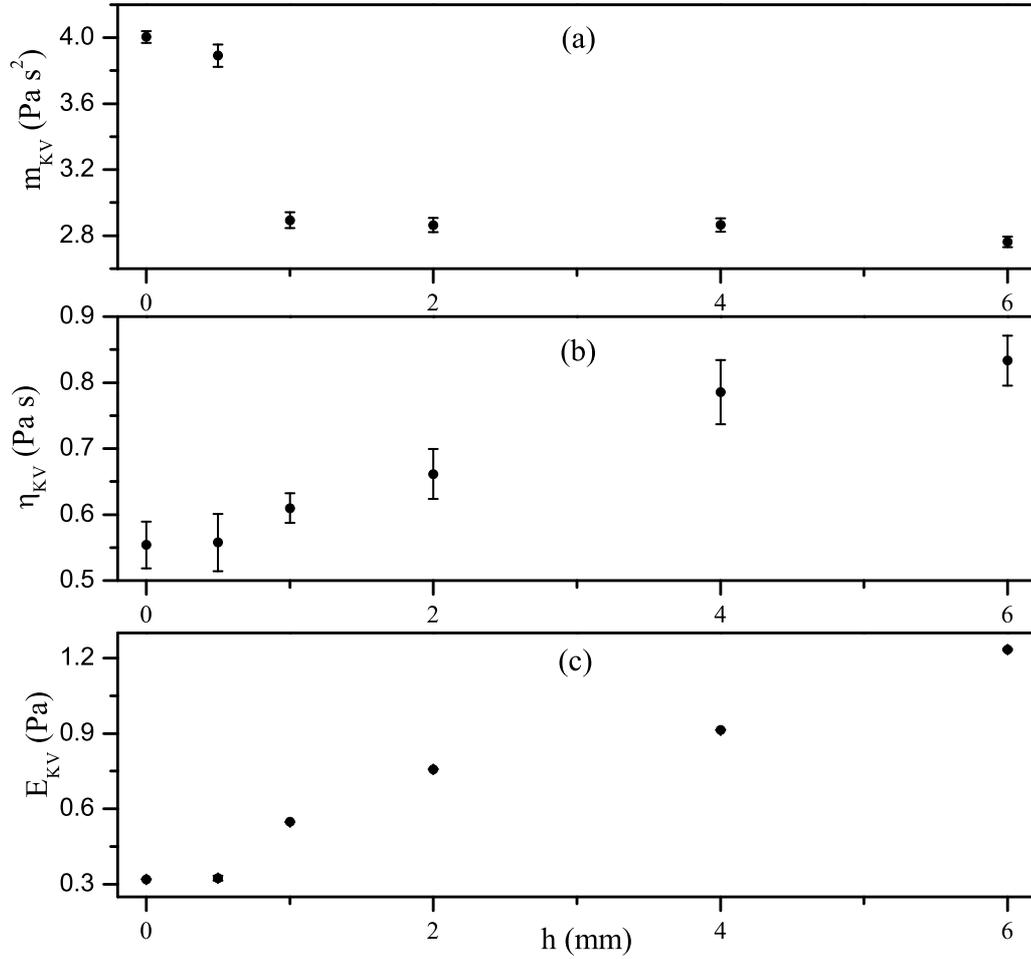


Figura 2.7: Parámetros estimados mediante las ecuaciones (2.9) correspondientes al parámetro m_{kv} . (a) Masa virtual. (b) Modulo viscoso. (c) Modulo elástico. En los tres casos, los parámetros muestran dependencia de la profundidad.

Los datos experimentales para cada profundidad fueron ajustados. Los parámetros encontrados se pueden observar en la Figura 2.7, donde la masa inercial (m_{kv}) corresponde a la Figura 2.7.a, la viscosidad (η_{kv}) a 2.7.b y la elasticidad (E_{kv}) a 2.7.c. En el caso de la masa inercial se tiene una disminución abrupta del valor del parámetro a una distancia de la interfase menor a un milímetro; después de este descenso la masa inercial permanece constante. En el caso de la viscosidad y la elasticidad las curvas son muy parecidas. Al inicio, en los primeros dos puntos no hay una variación

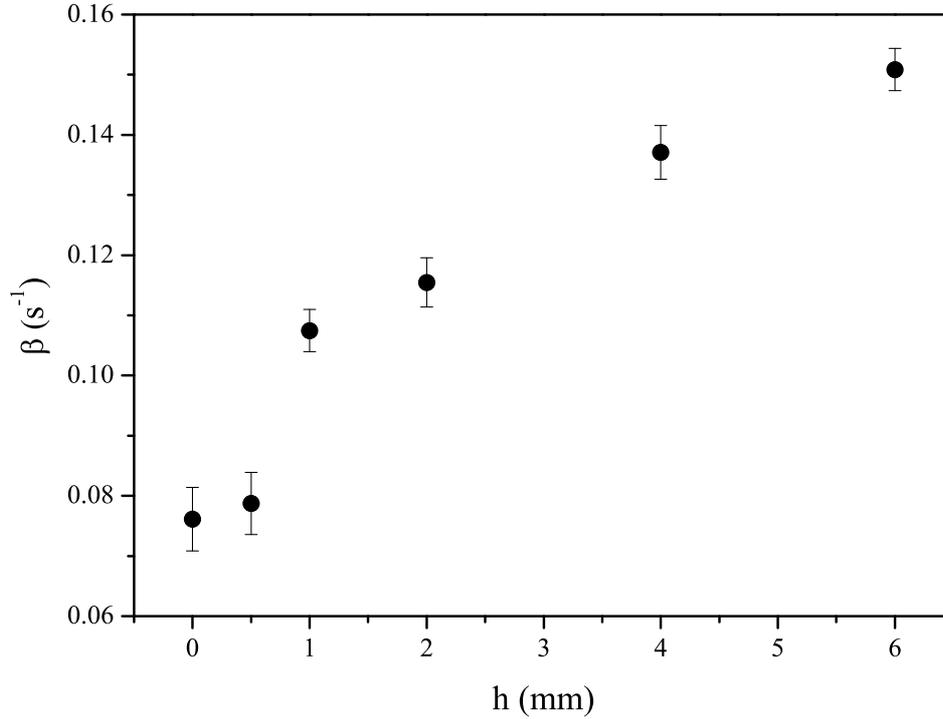


Figura 2.8: Tasa de amortiguamiento $\beta = \frac{\eta_{kv}}{2m_{kv}}$ como función de la profundidad.

significativa (0.0 y 0.5 mm). A partir de 1.0 mm los parámetros aumentan gradualmente. Lo anterior indica que la estructura de la dispersión acuosa de mucilago de chíá cerca de la interfase no es uniforme. Específicamente, en la interfase las propiedades viscoelásticas fueron más débiles que en el resto de la dispersión. Entonces, se puede decir que el mucilago de chíá puede estabilizar una emulsión porque forma una red en 3-D que evita la coalescencia de las gotas de aceite. Al respecto la Figura 2.8 muestra la tasa de amortiguamiento, la cual se incrementa con la distancia de la interfase, esto se debe a que las oscilaciones en el grueso de la dispersión se amortiguan más rápidamente que las oscilaciones cerca de la interfase. En conjunto, la Figura 2.8 y 2.9, sugieren la formación de microestructuras débiles en la vecindad de la interfase aceite-agua del grueso de la dispersión. En contraste con los surfactantes sintéticos que actúan en delgadas capas, el mucilago de chíá forma estructuras en 3-D

en una región relativamente extensa próxima a la interfase. Esta es la causa por la que los hidrocoloides con superficie activa poseen propiedades tanto emulsificantes como estabilizantes. Además las emulsiones que forman son muy estables a largo plazo (Dickinson, 2009).

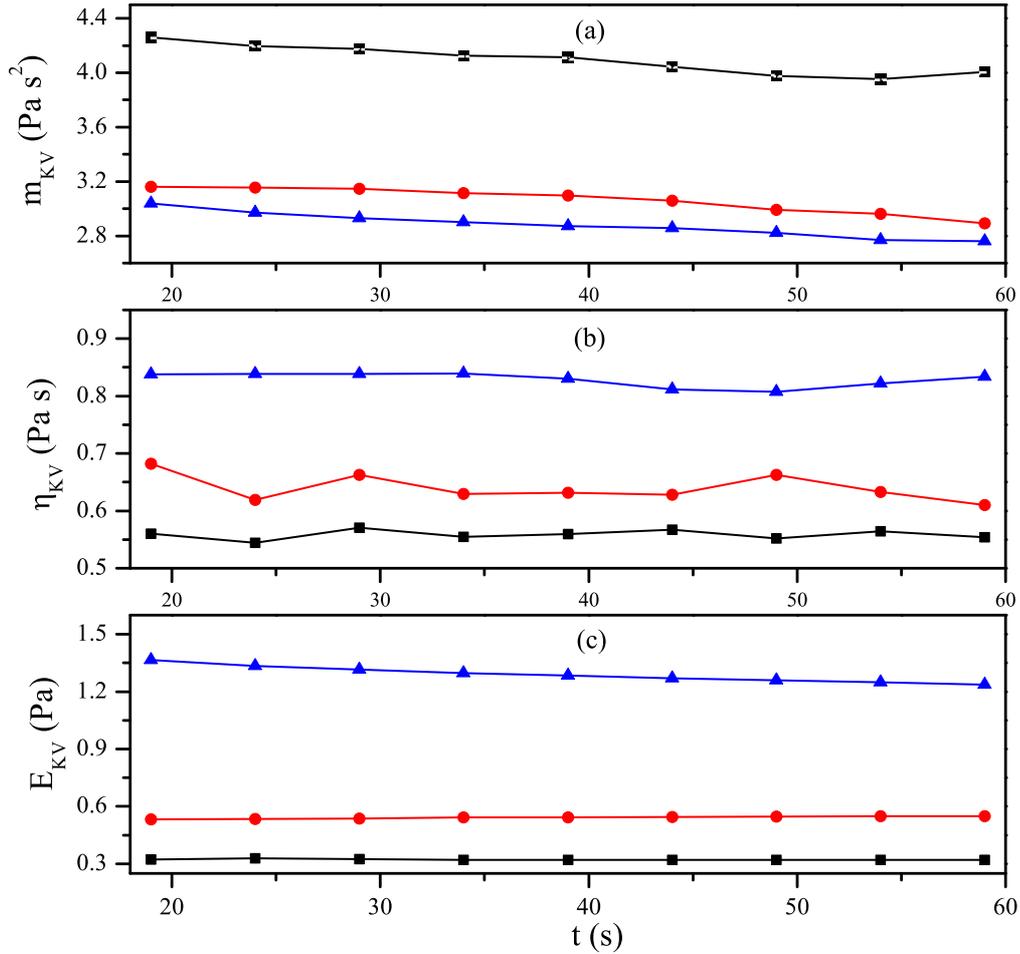


Figura 2.9: Evolución temporal de los parámetros del modelo KV. (a) Masa virtual. (b) Modulo viscoso. (c) Modulo elástico. ■ $h=0.0$ mm. ● $h=1.0$ mm. ▲ $h=6.0$ mm.

Con el propósito de seguir la evolución de los parámetros en el tiempo se tomaron subconjuntos de datos experimentales y estos se ajustaron. Se inició tomando los primeros 150 puntos, que corresponden a los primeros 15 s del experimento, luego se tomaron 50 datos más y así sucesivamente hasta alcanzar los 60 s de duración

de la prueba. Por claridad solo se graficaron tres diferentes profundidades, 0.0, 1.0 y 6.0 mm. Los parámetros obtenidos se presentan en la Figura 2.9. La aplicación del escalón de esfuerzo introduce una pequeña perturbación a la estructura del biomaterial que se encuentra estática. Antes de llegar al estado estacionario la estructura presenta un comportamiento transitorio que se refleja en una evolución temporal de los parámetros. En este caso, se observa que conforme aumenta la profundidad la masa virtual y la elasticidad disminuyen, mientras que la viscosidad permanece relativamente constante. Esto es en la interfase, $h=0.0$ mm, hay una ligera disminución en la masa virtual y los otros dos parámetros son casi constantes. No así en el seno de la dispersión de mucilago de chíá, $h=6.0$ mm, donde la masa virtual disminuye. Lo que se traduce en: la interfase es capaz de adaptarse al escalón de esfuerzo aplicado mientras que el seno del fluido no vuelve a su configuración inicial. En conclusión la aplicación del esfuerzo no disipa las propiedades del material aunque ocasione la reconfiguración de la estructura molecular.

Una vez que se han revisado los resultados experimentales, los ajustes de los modelos y se han puesto en contexto las suposiciones de la técnica de medición se puede decir lo siguiente: la estructura heterogénea del mucilago desarrolla una capa de aproximadamente 1.25-1.5 mm de espesor desde la interfase hasta el seno de la dispersión acuosa. Los parámetros del modelo fenomenológico indican cambios graduales en las propiedades viscoelásticas del material con respecto a la distancia de la interfase. La naturaleza del fenómeno estudiado en este trabajo no es de tipo interfacial ya que sus efectos se extienden mucho más allá de la capa considerada como interfase, en este caso 1.25-1.5 mm. Para ofrecer una descripción de la microestructura cercana a la interfase es necesario considerar los parámetros viscoelásticos (figuras 2.9 y 2.7) y la composición de la Tabla 2.2. Para iniciar dicha descripción se tiene a los polisacáridos distribuidos a lo largo y ancho de la fase acuosa (Padala et al., 2009). También se sabe

que el mucilago de chíá pertenece a los heteropolisacáridos naturales que contienen pequeñas cantidades de proteína de enlace covalente y su estructura es compleja y hasta el momento poco caracterizada. No obstante, la presencia de una cantidad considerable de aminoácidos hidrofóbicos favorece la absorción de estos en la interfase aceite-agua (Sanchez et al., 2002). Las fracciones de proteína tienden a absorberse “sobre la fase oleosa”; o sea tienden a formar junto con otros componentes la delgada capa viscoelástica llamada interfase. Los segmentos hidrofílicos, de dichos componentes, se despliegan hacia la fase acuosa donde interactúan con moléculas individuales o con conjuntos auto-ensamblados de mucilago. Las interacciones pueden ser de diferente naturaleza por ejemplo puentes de hidrogeno, enredos físicos, interacciones hidrofóbicas, interacciones electrostáticas con porciones de polisacáridos o proteína. Todas las especies y las interacciones arriba descritas dan lugar a un material suave cuya microestructura es altamente heterogénea. Este material rodea la fase oleosa y su complejidad está en función de la distancia a la interfase. Otra característica importante es la dinámica de la microestructura del material, la cual no es constante en el tiempo ni el espacio. Los cambios que puede sufrir dependen de diversos factores como la composición química, la distribución del biopolímero, la naturaleza específica de las interacciones de los elementos estructurales y las condiciones del medio como pH, temperatura, fuerzas mecánicas, etc. Las variaciones en la microestructura se reflejan en cambios en las propiedades mecánicas y de flujo de los materiales; es decir, la red 3-D influye en la reología del fluido a distancias muy cercanas a la interfase; y la viscoelasticidad local determina la evolución de la estructura en esa zona (Dickinson, 2008). Como resultado la respuesta reológica y la estructuración de la red aumentan hasta llegar a un punto crítico conforme las mediciones se aproximan a la interfase (Dickinson, 2003, 2008; Rodríguez-Patino y Pilosof, 2011). Tomando en cuenta lo antes dicho, la descripción de una dispersión de mucilago de chíá estratificado explica

el amortiguamiento de las oscilaciones de la respuesta a la deformación en el grueso del material como un resultado de los efectos inerciales. En la Figura 2.7.a se puede observar que superando el rango de 1.25-1.5 mm de profundidad los efectos inerciales no tienen un efecto significativo y decaen hasta un valor casi estacionario.

2.5. Conclusiones

En este capítulo se estudió la respuesta viscoelástica de la dispersión acuosa del mucilago de la semilla de chía en la interfase y a distancias muy próximas a ésta. Lo anterior se logró realizando mediciones de la respuesta de deformación a un escalón de esfuerzo a diferentes distancias de la interfase. Los resultados experimentales mostraron que el material presenta un comportamiento oscilatorio amortiguado debido a un acoplamiento de la inercia del equipo y la elasticidad del material. Para determinar las propiedades viscoelásticas del material se implementó una rutina de mínimos cuadrados con un modelo de Kelvin-Voigt que incluye efectos inerciales; encontrándose una descripción adecuada de los datos experimentales. Con lo anterior se encontró que las características viscoelásticas de la dispersión dependen de la distancia a la interfase y se propuso una descripción de una microestructura estratificada y en red 3D de la dispersión acuosa cercana a la interfase. Concluyendo que el mucilago de semilla de chía puede tener un efecto estabilizante en la formulación de emulsiones gracias a las estructuras de proteína y heteropolisacáridos que circundan la fase oleosa. Siendo la principal contribución de este trabajo la demostración que el estudio de la vecindad de la interfase provee información significativa para la caracterización de un biomaterial como estabilizante de emulsiones a largo plazo.

Capítulo 3

Estudio de la respuesta viscoelástica de dispersiones de almidón de maíz gelatinizado sometidas a pequeñas deformaciones

3.1. Introducción

El almidón es la principal reserva de energía de semillas, raíces y tubérculos. Abunda en los alimentos amiláceos como son los cereales, de los que puede extraerse fácilmente y es la más barata de todas las sustancias con estas propiedades. El almidón se encuentra en sacos individuales llamados gránulos (Whistler y Daniel, 1985). La forma y el tamaño de los gránulos dependen de su procedencia. El tamaño puede ir de 2 a 150 micras y la forma puede ser redonda o poligonal. La forma puede variar incluso dependiendo de la parte de la semilla en la que se encuentre. Ejemplo en la partes exterior del grano de maíz los gránulos son poliédricos y en la parte interior son esféricos (Rao, 2014).

Los gránulos tienen un punto de nucleación alrededor del cual los componentes del gránulo se organizan. Al observarse al microscopio utilizando luz polarizada puede identificarse el gránulo y el núcleo de este por la presencia de la cruz de Malta o birrefringencia, ya que la estructuración de los componentes del almidón refractan en dos direcciones la luz (Gallant et al., 1997). El almidón es un polímero de glucosa que contiene dos tipos de moléculas, conocidas como amilosa y amilopectina. Ambas son largas cadenas de moléculas de glucosa unidas por enlaces glicosídicos $\alpha-1,4$ (Langan,

1986); sin embargo, la amilosa es una cadena lineal, mientras que la amilopectina tiene ramificaciones. Cada 15-30 unidades de glucosa hay una ramificación, unida a la cadena principal por una unión glicosídica $\alpha-1,6$. Las ramificaciones hacen a la amilopectina menos soluble en agua que la amilosa (Galliard y Bowler, 1987).

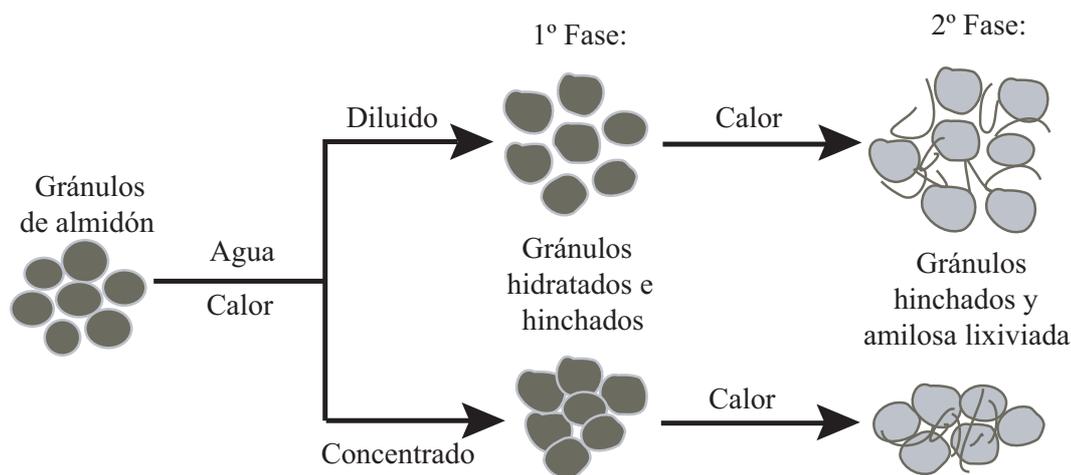


Figura 3.1: Esquema de las dispersiones formadas por almidón gelatinizado (Champenois et al., 1998).

El almidón en su forma natural es insoluble en agua. Las partículas grandes que forman al almidón solo se suspenden de forma temporal en el agua al aplicarse agitación pero al suspender ésta las moléculas decantarán. En este estado las moléculas pueden absorber un poco de agua pero esta captación es reversible si el almidón no se ha cocido. Al someter a calentamiento el almidón en presencia de agua se produce, imbibición, o incorporación de agua en el gránulo. Esto se produce primero en las áreas menos densas y, después, en las capas cristalinas de la molécula de almidón. En esta fase el proceso aún puede ser reversible, primera fase de la Figura 3.1. Si el calentamiento continúa los gránulos captan más agua, comienzan a hincharse y cadenas de amilosa son lixiviadas de los gránulos, segunda fase de la Figura 3.1. A medida que la mezcla continúa su cocción, a temperatura constante menor a los 110°C , los gránulos revientan y colapsan, coloquialmente hablando los sacos de almidón se vacían y

quedan como residuos de lo que fue el gránulo completo, estos son conocidos como gránulos residuales o “ghosts” (Hoseney et al., 1977). A este proceso se le conoce como gelatinización, y se dice que constituye “una transición del orden al desorden” (Ghiasi et al., 1982) lo que implica pérdida de la cristalinidad y birrefringencia, aumento en la viscosidad y disminución del tiempo de relajación.

El comportamiento como pasta o gel permite que los almidones tengan una amplia gama de aplicaciones en la industria de alimentos, bebidas, textil, papelera, cosmética, minera, petrolera, entre otras (Fannon y Bemiller, 1992). En la formulación de alimentos son principalmente empleados para controlar la textura, viscosidad, texturas en la boca y otras características funcionales. Es por ello que las propiedades viscoelásticas de las dispersiones de almidón gelatinizado tienen un papel central en la estabilidad y la aceptación de los consumidores de productos como yogur, quesos y otras emulsiones.

La heterogeneidad de las dispersiones de almidón gelatinizado les lleva a tener una microestructura en la que los gránulos residuales quedan insertados en una red, formada por asociaciones moleculares parciales. Según Rockland et al. (1977) los ghosts son estructuras que determinan la gelatinización. Los ghosts son flexibles, translúcidos y probablemente en su interior hay algo de la solución que los rodea (Bowler et al., 1980). La influencia de los gránulos de almidón residuales ha sido subestimada en diferentes análisis y estudios. Sin embargo, las consideraciones que se establezcan sobre la estructura del material afectan significativamente las aplicaciones y el procesamiento industrial en los que esté implicado el material.

El entendimiento de la influencia de los gránulos de almidón remanentes es crucial para optimizar el diseño de productos y procesos que involucren dispersiones de almidón gelatinizado. Es entonces que el objetivo de este capítulo queda como sigue: estudiar la respuesta viscoelástica de las dispersiones de almidón gelatinizado suje-

tas a pruebas oscilatorias, barridos en amplitud, y pruebas de esfuerzo constante. La descripción matemática de las pruebas de esfuerzo contante se realizó con un modelo de Kelvin-Voigt inercial. Se seleccionó este modelo debido a que la respuesta a estas pruebas presentaron oscilaciones amortiguadas. Esto permitió realizar un estudio a diferentes torques y en los primeros segundos de la prueba, obteniendo así la respuesta reológica con el mínimo daño a la estructura del material. Los parámetros del modelo relacionaron la respuesta viscoelástica y los cambios en el arreglo de los gránulos de almidón remante, “ghosts”.

Como el objetivo señala, este capítulo propone analizar el efecto de los ghosts en el comportamiento reológico de las dispersiones. Para ello en la siguiente sección se describen los materiales y métodos, tanto experimentales como matemáticos. Después se presentan y discuten los resultados. Por último, se dan las conclusiones encontradas.

3.2. Materiales y Métodos

3.2.1. Materiales

El almidón de maíz (s-4126) fue comprado a Sigma-Aldrich (Toluca, Estado de México). El contenido de amilosa reportado por el proveedor es de $25.03 \pm 0.62\text{g}/100\text{g}$. El contenido de amilosa reportado por el trabajo de Hoover y Ratnayake (2002) fue $25.78 \pm 0.57 \text{ g}/100 \text{ g}$ de acuerdo con lo especificado por el proveedor. En todas las dispersiones se empleó agua desionizada.

3.2.2. Preparación de las dispersiones de almidón gelatinizado (DAG)

Las dispersiones de almidón gelatinizado tienen una concentración del 5% en peso. El primer paso es pesar el almidón y el agua. Hecho esto, la mezcla se agita a 150 rpm con un agitador magnético IKA RO15 por 20 minutos para asegurar una correcta dispersión del almidón en el agua. La gelatinización se logra calentando la

dispersión a 90 °C durante 20 minutos, continuando con la agitación a 150 rpm, en un dispositivo a baño María montado sobre una plancha de calentamiento con agitación magnética (IKA C-MAG HS 10 digital). Transcurrido el tiempo de gelatinización, las dispersiones de almidón gelatinizado se llevaron a una temperatura de 25 °C en baño de enfriamiento, la tasa empleada fue de 2.0 °C/min. Una vez que la dispersión está a temperatura ambiente las pruebas reológicas son llevadas a cabo.

3.2.3. Micrografías Ópticas

Para observar las dispersiones de almidón gelatinizado se empleó un microscopio óptico (Olympus BX45, Olympus Optical Co., Ltd., Tokyo Japón) las imágenes se capturaron con una cámara digital Olympus E-620. El aumento empleado en todos los casos fue de 100x. Las imágenes de las DAGs con color se obtuvieron tiñendo una muestra con una solución de yodo metálico al 10 % y yoduro de potasio al 25 %.

3.2.4. Sonicación de las dispersiones

Para la destrucción parcial de la estructura de los ghosts se empleó un procesador ultrasónico, modelo UP400s, Hielscher Ultrasonic GmbH, Teltow, Germany. Las muestras se sometieron a 10 s de sonicación con una amplitud del 50 %, 24 kHz de frecuencia y una punta de 7 mm.

3.2.5. Pruebas Reológicas

Barridos en Amplitud

Las mediciones oscilatorias de las DAGs se realizaron en un reómetro (Physica Meßtechnik GmbH, Stuttgart, Germany) con una geometría cono-plato. El cono tiene 50 mm de diámetro, un ángulo de 2° y es la parte móvil de la geometría. El gap empleado es 0.05 mm. Se tomó una muestra de 1.25 mL aproximadamente de dispersión y se colocó en el plato posteriormente el cono se puso en posición de medición. Se

dejó reposar el sistema por 10 min a 25 °C, así el material recupera su estructura. Los barridos se iniciaron a 0.05 % de deformación y se llevaron hasta 1000 %. La frecuencia empleada fue 1 Hz. Durante la prueba se mantuvo la temperatura de la muestra constante a 25 °C con un sistema Physica TEK 150P Peltier. Los módulos de pérdida y almacenamiento (G'' y G') se calcularon empleando el programa US200/32 v2.50 suministrado por el mismo proveedor del equipo.

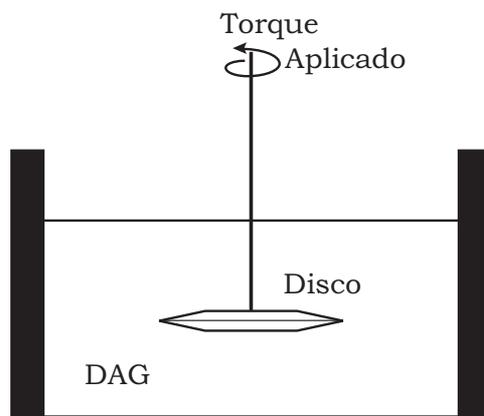


Figura 3.2: Esquema del sistema de medición con geometría de bicono en el seno del fluido.

Pruebas a esfuerzo constante

La determinación de la respuesta de deformación a un esfuerzo constante se realizó a varios torques ($0.05-0.5 \mu\text{N m}$). Para lo cual se empleó un reómetro (Physica Meßtechnik GmbH, Stuttgart, Germany) con una geometría doble cono de 15 mm de radio y doble ángulo 2α y 10.0° . La muestra se montó en una celda de acrílico “templado” que tiene un radio interno de 27 mm. La celda tiene una chaqueta de enfriamiento que permite que la temperatura de la muestra sea constante durante la prueba. El sistema de enfriamiento es un baño Julabo GmbH, Seebach, Germany. Una vez que el doble cono y la geometría son ensambladas en el reómetro, 30 mL de muestra son vertidos en la celda. El bicono baja hasta una profundidad de 6 mm

con respecto de la superficie de la muestra. El esquema de la Figura 3.2 muestra la configuración del sistema. La prueba se lleva a cabo a un torque constante durante 20 segundos. El cambio en el desplazamiento angular del bicono se censo cada 0.1 s.

3.2.6. Modelo Fenomenológico y ajuste de los datos experimentales

Las analogías mecánicas son empleadas para modelar fenomenológicamente los datos experimentales. Para ello se propone el empleo del modelo Kelvin-Voigt inercial. Esta descripción resulta en una ecuación diferencial de segundo orden. Se tiene una expresión de la siguiente forma:

$$m_{kv} \frac{d^2\gamma}{dt^2} + \eta_{kv} \frac{d\gamma}{dt} + E_{kv} \gamma = \sigma_A \quad (3.1)$$

donde σ_A es el esfuerzo aplicado, γ es la deformación, m_{kv} es la masa virtual, η_{kv} es la viscosidad y E_{kv} es la elasticidad. El término $m_{kv} \frac{d^2\gamma}{dt^2}$ da cuenta de los efectos de aceleración introducidos por el cambio repentino en el esfuerzo. Los detalles de la deducción del modelo se incluyen en el Capítulo 2 y el Apéndice A. La dinámica oscilatoria se encuentra si el modelo se restringe a las siguientes soluciones $\eta_{kv}^2 - 4m_{kv}E_{kv} < 0$, donde

$$\omega_{kv} = \frac{\sqrt{\eta_{kv}^2 - 4m_{kv}E_{kv}}}{2m_{kv}} \quad (3.2)$$

es la frecuencia de oscilaciones y

$$\tau_{kv} = 2 \frac{m_{kv}}{\eta_{kv}} \quad (3.3)$$

la constante de tiempo. Los parámetros antes descritos fueron estimados numéricamente. Para tal fin, se desarrolló una rutina en Fortran que resuelve la ecuación por medio de un Runge-Kutta de cuarto orden con un tamaño de paso de 0.001 s los parámetros se aproximan utilizando un algoritmo de mínimos cuadrados.



Figura 3.3: Dispersión de almidón gelatinizado teñida con yodo vista con un aumento de 100x. Las áreas cafés corresponden a gránulos remanentes de amilopeptina, las zonas azules son la amilosa que forma una red tridimensional en el agua.

3.3. Discusión de Resultados

Con el propósito de recabar información sobre la microestructura de la DAG una muestra de ella fue observada en el microscopio óptico de luz. Las imágenes obtenidas se muestran en las figuras 3.3-3.4. En la Figura 3.3 se puede ver la imagen de una DAG teñida con solución de yodo. Las grandes manchas de color café corresponden a la amilopeptina de los ghosts que no se alcanza a solubilizar a 90 °C y 150 rpm de agitación. Las regiones en azul oscuro (azul marino) son la amilosa gelatinizada que forma una matriz viscosa.

La Figura 3.4 presenta campos de gránulos sin teñir. La Figura 3.4.a es la imagen tal y como se obtiene del microscopio y la imagen 3.4.b es su versión binarizada. En ambos casos se puede observar que los ghosts forman dominios de gránulos empacados de forma muy compacta. Dado que el material está constituido por una matriz viscosa (amilosa) y una parte elástica, proveída por los gránulos residuales, las geometrías de los empaquetamientos y los ghosts son caprichosas (Debet y Gidley, 2007). Algunos

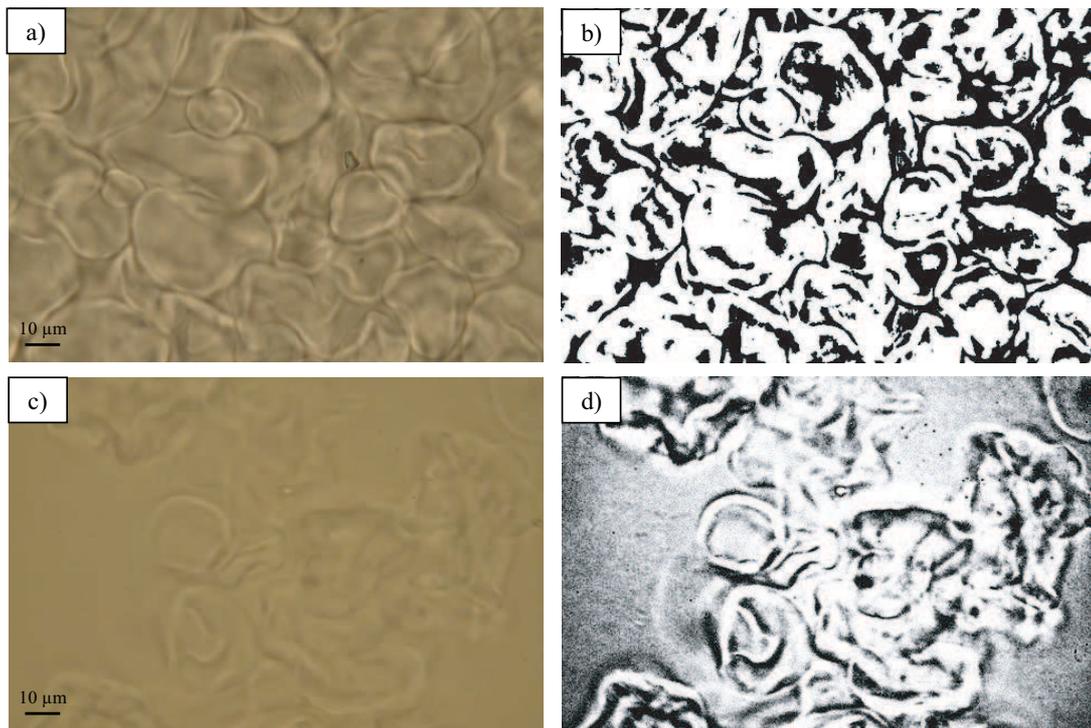


Figura 3.4: Dispersiones sin teñir con 100x. (a). Corresponde a una DAG sin sonicar. (b). Versión binarizada. (c). Imagen de DAG sonicada. (d). Versión binarizada

autores señalan que las DAG tienen la capacidad de autoorganización y con ello son capaces de adaptarse a las condiciones de flujo evitando la fractura (Luyten y van Vliet, 1995). También se sabe que las DAG pueden resistir condiciones de deformación de leves a moderadas; la destrucción de su estructura se logra en condiciones de deformación y temperatura relativamente altas (Ghiasi et al., 1982; Ratnayake y Jackson, 2007). Para ilustrar lo anterior una muestra de DAG fue sometida a 10 s de sonicación, a una amplitud del 50 %, tal y como se detalla en la sección de materiales y métodos. Las figuras 3.4.c–.d muestran los resultados de la sonicación. La Figura 3.4.c muestra la imagen obtenida del microscopio y la Figura 3.4.d es la versión binarizada. Se puede ver que efectivamente en condiciones extremas de deformación los empaquetamientos de los ghosts se destruyen parcialmente. La binarización de la imagen permite destacar el detalle de los empaques, estos se vuelven más pequeños

y menos compactos. Lourdin et al. (1995) y Ratnayake y Jackson (2007) al respecto señalan que condiciones de deformación extremas pueden destruir total o parcialmente los gránulos residuales haciendo que la dispersión sea más homogénea. El cambio en la estructura de la DAG afecta su respuesta reológica y esto será analizado en los siguientes párrafos.

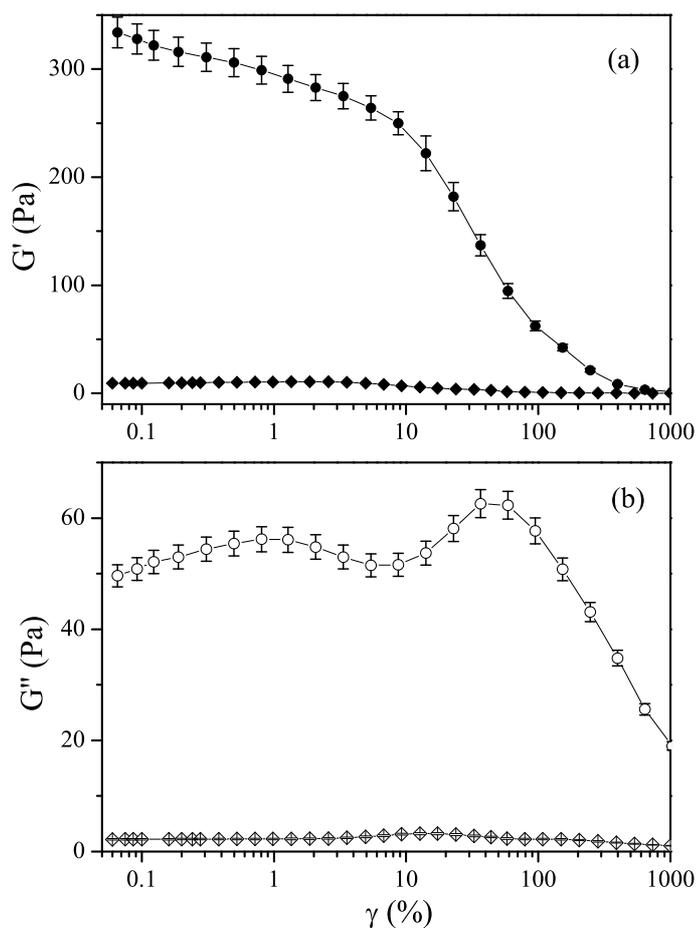


Figura 3.5: Barridos de amplitud. (a) Módulo elástico: ● Curva de la DAG sin sonicar, ◆ Curva de la DAG sonicada. (b) Módulo viscoso: ○ Curva de la DAG sin sonicar, ◇ Curva de la DAG sonicada.

Comúnmente las curvas de barridos en amplitud se reportan en un formato log-log. No obstante, en este trabajo dichas curvas se muestran en formato semilogarítmico de tal forma que pueda ser apreciada la respuesta no lineal del material a bajas

amplitudes. En la Figura 3.5 se presentan los barridos de amplitud para la DAG sin sonicación (círculos) y la DAG con sonicación (diamantes). La Figura 3.5.a corresponde a la curva del módulo de almacenamiento mientras que la Figura 3.5.b corresponde al módulo de pérdida. El módulo elástico para la DAG sin sonicar, G' , presenta un decrecimiento monótono para amplitudes del 0.05 % al 10 % indicando una reducción gradual en la elasticidad de la DAG. Por su parte, el módulo viscoso para la DAG sin sonicar, G'' , presenta un comportamiento no monótono con dos picos cerca del 1 % y el 48 % de amplitud. Los picos que presenta el módulo viscoso comúnmente suceden cuando complejos de estructura débil se forman, esto ocurre en suspensiones de partículas floculadas (Hyun et al., 2002). También se han observado estos picos de deformación en soluciones de biopolímeros que forman complejos microestructurados débiles parecidos a los presentados por la DAG de la Figura 3.5. Además, se han reportado trabajos con dispersiones gelatinizadas de almidón de diferentes fuentes botánicas que presentan picos de deformación a amplitudes del 50 % aproximadamente provocadas por deformaciones muy grandes de los gránulos residuales (Hernández-Jaimes et al., 2013). Esto es, al imponer una deformación externa e ir aumentando ésta gradualmente la estructura del complejo comienza a destruirse hasta llegar a una amplitud muy grande donde los segmentos de la microestructura se alinean con el flujo y el módulo viscoso disminuye (Hyun et al., 2002). En el caso de la DAG la aplicación de amplitudes de deformación cada vez mayores provoca que los gránulos residuales se traben unos con otros o se rompan.

La existencia de picos a amplitudes pequeñas de deformación 1 % aproximadamente para dispersiones de almidón gelatinizado, como las aquí estudiadas, no ha sido reportada previamente en otros trabajos. Sin embargo, Pal (1996) encontró que en dispersiones con partículas lo suficientemente suspendidas, las partículas interactúan unas con otras a través de efectos hidrodinámicos, coloidales, enredos y floculaciones

formando redes en tres dimensiones de partículas agregadas. Los flóculos así formados presentan una estructura fractal. La fracción de volumen efectiva de un flóculo fractal está relacionada con el tamaño del mismo y la dimensión fractal (Bremer et al., 1993). Si se aplican deformaciones de amplitud muy pequeña a cierta fracción de volumen de dispersión coloidal los flóculos tienden a agruparse incrementando su tamaño; este aumento de tamaño acarrea un aumento en la viscosidad de la dispersión. Una vez que se sobrepasa un determinado valor de deformación, al cual se le puede llamar deformación crítica, las fuerzas que unen a los flóculos se superan y estos se rompen lo que les permite fluir unos sobre otros reflejándose en una disminución de la viscosidad. En algunas dispersiones coloidales existen interacciones que son flexibles y se adaptan al aumento en la deformación reorganizando la estructura de los flóculos, traducándose en picos en el módulo viscoso a altas amplitudes de deformación (McClements, 2005). Además, modelos formulados con interacciones de redes indican que los picos que presenta el módulo viscoso están asociados con la destrucción y formación de las uniones en las redes (Sim et al., 2003).

Una de las características más sobresalientes encontradas en este análisis es la ausencia de un régimen lineal a bajas amplitudes de deformación en ambos módulos. Tomando como base el rango que va del 0.05 % al 2 % de amplitud se tiene que el módulo elástico presentó una variación de -14.5 % y el modulo viscoso presentó un cambio del +28 %. Lo cual en los dos casos representa variaciones muy significativas. Comúnmente, se espera que el comportamiento no lineal se presente a amplitudes relativamente amplias (Hyun et al., 2011). Sin embargo, los resultados en la Figura 3.5 sugieren que las no linealidades se pueden presentar muy temprano en pruebas de barridos de amplitud. Debe mencionarse que en cada régimen de amplitud el mecanismo difiere. Las amplitudes pequeñas afectan leve o moderadamente la microestructura del gel. Mientras que amplitudes mayores pueden romper dicha microestructura como

lo muestra la Figura 3.4.

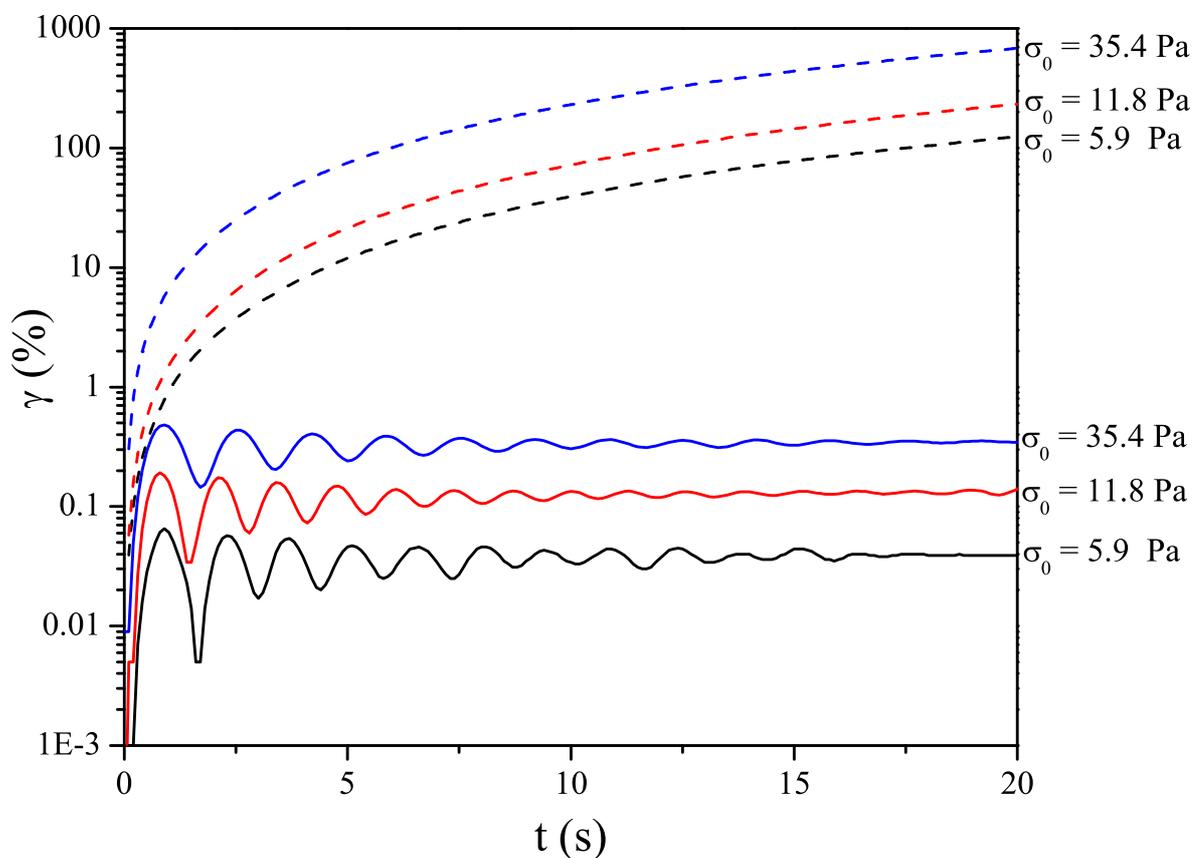


Figura 3.6: Curvas de respuesta a la deformación para tres esfuerzos diferentes. — Sin sonicación. - - - Con sonicación.

Con el objetivo de determinar la influencia de los gránulos de almidón residual, ghosts, y empaquetamientos compactos de gránulos de almidón residuales, varias DAGs fueron sonicadas durante 10 s e inmediatamente fueron sometidas a pruebas oscilatorias en barridos de amplitud. Los resultados corresponden a las curvas de diamantes de la Figura 3.5. La respuesta reológica de estas DAGs es mucho menor en magnitud comparada con las DAG sin sonicación. Otro aspecto a destacar es que el módulo viscoso ya no presenta el pico al 1% de amplitud. Si además se toman en cuenta las imágenes de la Figura 3.4.c y d, donde se observa que en condiciones severas de deformación los empaquetamientos e incluso los ghosts pueden ser destruidos

parcial o totalmente. Entonces es evidente que las redes en tres dimensiones formadas por los gránulos de almidón y los empaquetamientos son los principales responsables de la respuesta viscoelástica.

La Figura 3.6 muestra la respuesta a la deformación de la DAG para tres diferentes valores de esfuerzo 5.9, 11.8 y 35.4 Pa. Para tener una adecuada visualización solo se grafican estas curvas ya que las pruebas comprendieron un rango de $0.05 \mu\text{N m}$ a $0.5 \mu\text{N m}$. El rango de torque de trabajo fue relativamente bajo porque se buscó dañar lo menos posible la microestructura de la DAG. Por otra parte, al emplear esta serie de torques se esperaba recabar información sobre el equilibrio viscoelástico de la dispersión. Las gráficas de la Figura 3.6 para la DAG no sonicada presentan una respuesta oscilatoria amortiguada que converge a valores aproximadamente asintóticos después de un determinado tiempo de relajación. La respuesta oscilatoria depende del esfuerzo aplicado y es la forma empleada por los empaquetamientos de ghosts para evitar la fractura disipando energía mecánica; por tanto el primer máximo en la respuesta a la deformación puede interpretarse como un indicador de la elasticidad del gel.

Los resultados de deformación para las DAG sonicada corresponden a las líneas discontinuas de la Figura 3.6. En este caso la DAG presenta una respuesta dominada por los mecanismos de disipación viscosa más probables en una matriz continua rica en amilosa que una red tres dimensional de flóculos de ghosts. Retomando la Figura 3.4c y d se ve que la sonicación destruye parcialmente los empaquetamientos generando regiones aisladas donde los gránulos se concentran, esto es los empaquetamientos son más pequeños y menos densos y en general lo que se tiene es una matriz continua de amilosa lo que hace perfectamente sentido con lo antes mencionado. En todos los casos a mayor esfuerzo aplicado mayor es la respuesta de deformación, o sea el desplazamiento angular del disco bicónico es mayor a mayor esfuerzo.

La Figura 3.7 reporta los picos máximos de deformación en función del esfuerzo

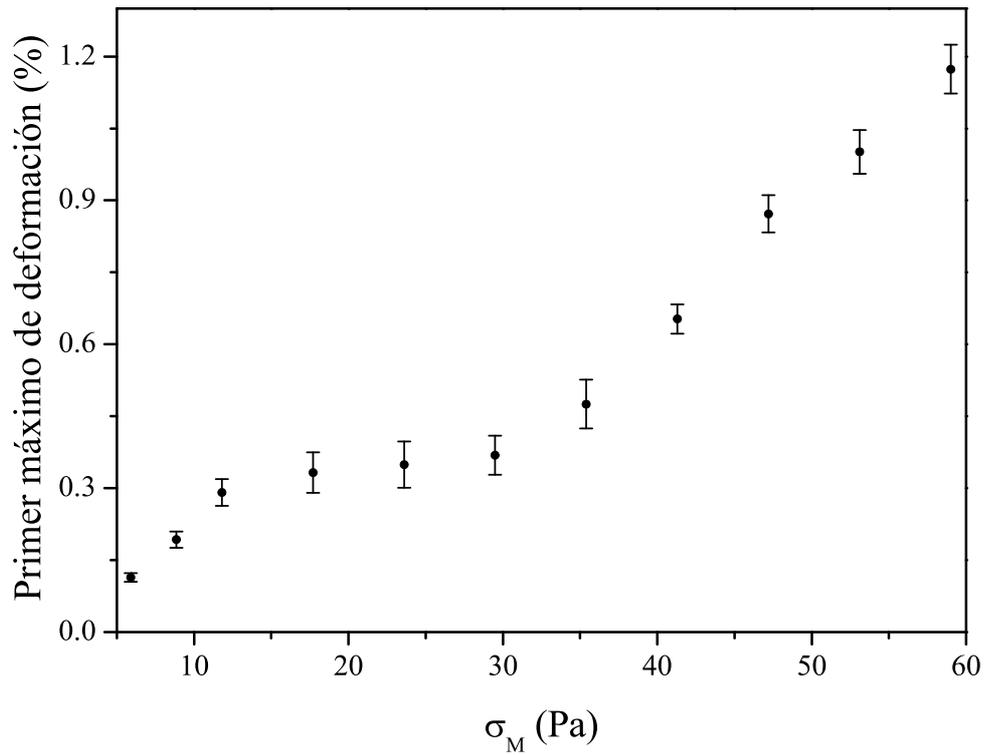


Figura 3.7: Primer máximo de la respuesta a la deformación como función del esfuerzo aplicado de la Figura 3.6.

aplicado. Esta curva presenta tres regiones que pueden ser asociadas a tres comportamientos diferentes, los cuales se describen a continuación: a) Para valores de esfuerzo menores a 11.8 Pa fue casi lineal probablemente porque en este rango de esfuerzos los flóculos aumentan su empaquetamiento. b) Para esfuerzos mayores 11.8 Pa y menores a 30 Pa la respuesta fue casi constante se presume que en esta región los flóculos de ghosts se deslizan entre la matriz de amilosa, oponiendo de esta forma una resistencia a la deformación. c) Después de los 30 Pa la relación esfuerzo deformación se incrementa, en esta región la deformación es tan grande que las microestructuras comienzan a alinearse con el campo de flujo.

Otros detalles sobre la evolución de la respuesta reológica en función del esfuerzo aplicado se puede obtener al ajustar los datos experimentales con el modelo KV de

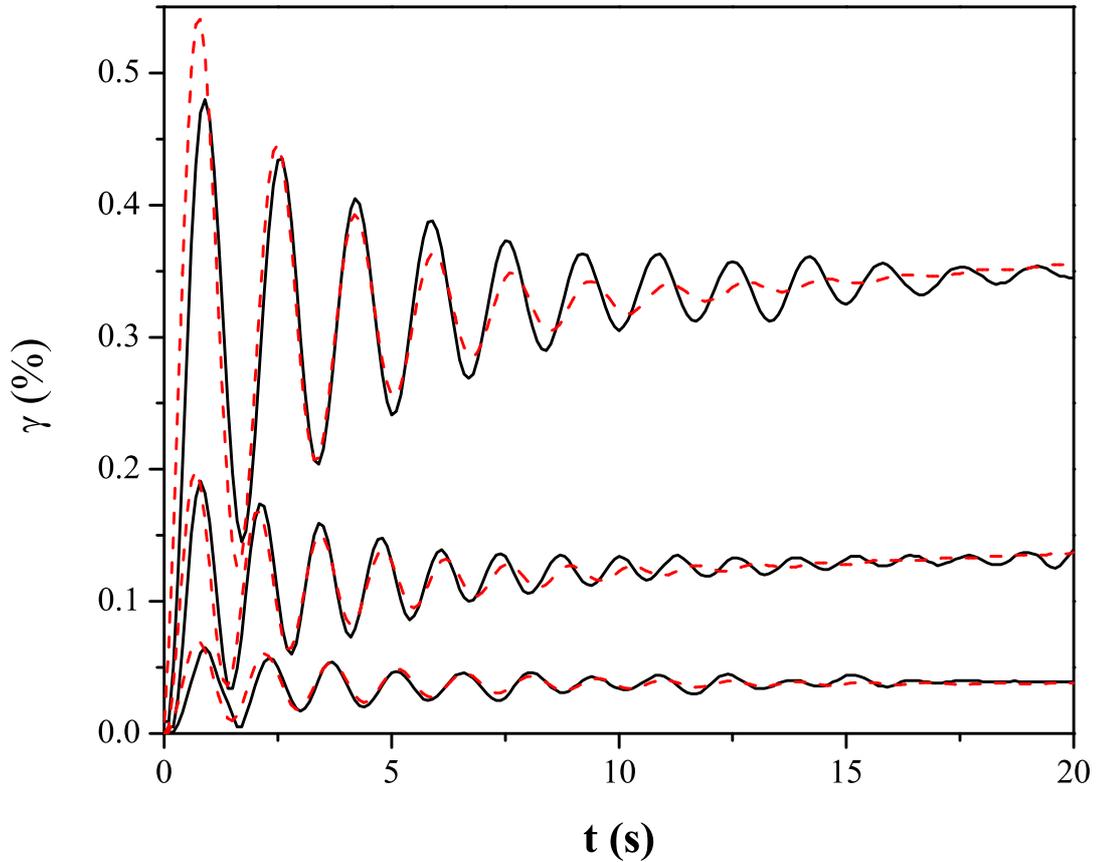


Figura 3.8: Datos experimentales y ajustes obtenidos con el modelo KV de la Ecuación (3.1). Las curvas corresponden a los mismos esfuerzos de la Figura 3.6. — Datos experimentales. - - - Ajustes.

la Ecuación (3.1). La Figura 3.8 compara los datos experimentales presentados en la Figura 3.6 con su correspondiente curva ajustada. El modelo KV describe el comportamiento oscilatorio aceptablemente. Sin embargo, existen algunas desviaciones al inicio y al final del experimento. La curva de ajuste de esfuerzo mayor es la más alejada de su par experimental. Dichas inexactitudes tienen su origen en la dinámica no lineal del material que a esfuerzos grandes adquiere relevancia. No obstante, el modelo de segundo orden logra capturar el fenómeno inercio-elástico a lo largo del rango de esfuerzos estudiados.

La Figura 3.9 presenta el comportamiento de los parámetros del modelo: masa

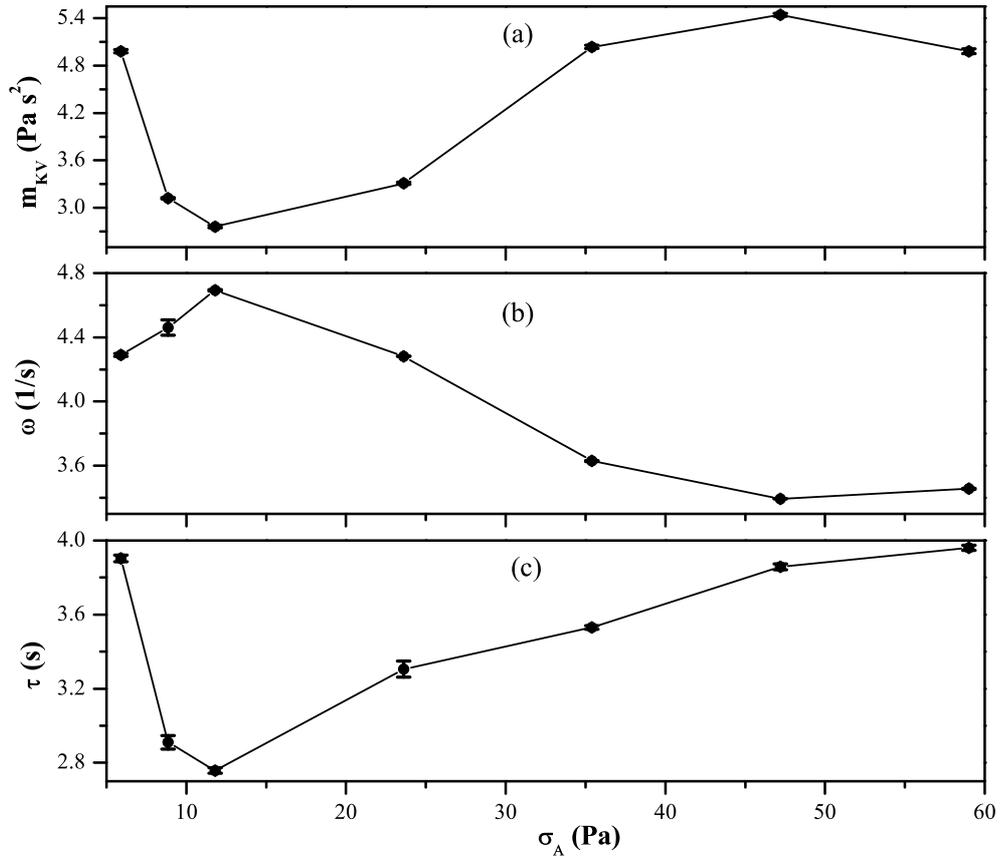


Figura 3.9: Evolución de los parámetros del modelo KV en función del esfuerzo aplicado. (a) Masa virtual. (b) Frecuencia de oscilación. (c) Constante de tiempo.

inercial m_{kv} , constante de tiempo τ_{kv} , frecuencia de oscilación ω_{kv} como función del esfuerzo aplicado. Las tres curvas varían con respecto del esfuerzo, σ_A , sugiriendo que las no linealidades afectan la respuesta reológica de la DAG. De acuerdo con los barridos de amplitud no existe una región lineal para deformaciones pequeñas; esto es si se tuviera un régimen lineal a bajas deformaciones la frecuencia de oscilación y la constante de tiempo deberían ser aproximadamente constantes en el rango de esfuerzo estudiado. Pero lo que en realidad se tiene son curvas con variaciones significativas que podrían relacionarse con cambios en la microestructura de la DAG conforme aumenta el esfuerzo. Las gráficas de los parámetros pueden dividirse en tres regiones,

sorprendentemente con las mismas fronteras a las encontradas en la gráfica del primer máximo de deformación, Figura 3.7. Una primer zona es a esfuerzos menores a 11.8 Pa valor en el que cada parámetro presenta un punto extremo. En el caso de la masa inercial y la constante de tiempo es un mínimo. Mientras que para la frecuencia de oscilación se tiene un máximo debido a que las ondas mecánicas inducidas por las ondas de deformación se propagan más rápidamente en el grueso del fluido, esto es confirmado por la reducción de la constante de tiempo. En la siguiente zona a esfuerzos mayores a 11.8 Pa y menores 30 Pa aproximadamente, correspondiente a la meseta de la Figura 3.7, en los tres casos se encuentra una zona de transición hacia un comportamiento casi asintótico. Por último se tiene la región de esfuerzos mayores a 30 Pa donde la frecuencia y la constante de tiempo van a aproximarse a un valor casi constante tendiendo a un comportamiento lineal. La curva de la masa inercial nuevamente llega a un punto extremo, máximo, para luego descender suavemente, comportamiento característico del régimen lineal donde los efectos viscosos dominan sobre los inerciales.

3.4. Conclusiones

En este capítulo se analizó el comportamiento viscoelástico de dispersiones de almidón gelatinizado en presencia de oscilaciones inercio-elásticas. Los datos experimentales se obtuvieron realizando pruebas de barridos en amplitud de deformación y respuesta a la deformación a esfuerzo constante. La principal observación es la presencia de no linealidades a amplitudes bajas de deformación. La respuesta de la DAG en las pruebas de esfuerzo constante fue oscilatoria mortiguada. Para describir este comportamiento se empleó un modelo fenomenológico que incluyera los efectos de aceleración inercial. La descripción propuesta representó adecuadamente los datos experimentales. Los parámetros empleados en el análisis fueron la constante de tiem-

po y la frecuencia de oscilación; se encontró que estos parámetros están en función del esfuerzo aplicado. Las variaciones de los parámetros corresponden con cambios en la microestructura, como son el empaquetamiento de los gránulos de ghosts y el rompimiento de estos.

En resumen el estudio llevado a cabo en este trabajo muestra que las no linealidades en la respuesta de deformación o barridos de amplitud de deformación, como los aquí expuestos, se pueden presentar tanto en deformaciones largas como en pequeñas. En una deformación amplia la microestructura del gel puede fracturarse significativamente e incluso romperse. A deformaciones pequeñas, aproximadamente del 1 %, el gel se adapta a las perturbaciones impuestas, dichas adaptaciones consisten en un aumento en el empaquetamiento de los gránulos de ghosts o enredos entre los mismos gránulos. La aplicación a las observaciones anteriormente expuesta puede encontrarse en la formulación de productos alimenticios que contengan como ingrediente una DAG ya que la respuesta de dicha dispersión a bajas deformaciones puede ayudar a predecir el comportamiento del producto durante su vida de anaquel o en el momento de consumirse donde es sometido a pequeñas deformaciones.

Capítulo 4

Deducción de la regla de Cox-Merz a partir de los modelos fenomenológicos de Kelvin-Voigt y Maxwell

4.1. Introducción

La regla de Cox-Merz (1958) es una relación empírica aplicable a altas tasas de deformación. Esta regla establece que la dependencia entre la viscosidad estacionaria y la tasa de deformación es igual que la dependencia entre la viscosidad compleja y la frecuencia; en otras palabras existe una equivalencia entre la viscosidad al estado estacionario y el módulo de los componentes viscoelásticos, esto es:

$$\eta_{ss}(\dot{\gamma}) \approx \eta^*(\omega) \quad \text{con} \quad \dot{\gamma} = \omega \quad (4.1)$$

donde $\eta_{ss}(\dot{\gamma})$ es la viscosidad estacionaria definida como

$$\eta_{ss}(\dot{\gamma}) = \frac{\sigma(\dot{\gamma})}{\dot{\gamma}} \quad (4.2)$$

y $\eta^*(\omega)$ es el módulo de la viscosidad compleja y se calcula como sigue

$$\eta^*(\omega) = \left[\left(\frac{G''(\omega)}{\omega} \right)^2 + \left(\frac{G'(\omega)}{\omega} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (4.3)$$

El primer material con el que se aplicó la regla Cox-Merz fue el poliestireno fundido (Cox y Merz, 1958). En adelante se probó esta relación con muchos otros polímeros fundidos. Se encontró que aquellos que la cumplían eran principalmente homopolímeros y fueron nombrados materiales Cox-Merz (Winter, 2009). El trabajo con biomateriales alimenticios y la regla Cox-Merz se inicia con Bistany y Kokini (1983a,b)

quienes encontraron varios ejemplos donde la viscosidad compleja es mayor a la viscosidad estacionaria; dicha situación se atribuyó a comportamientos no lineales de los materiales. Después del trabajo de Bistany y Kokini existe una larga lista de artículos en los que la regla de Cox-Merz se aplica a materiales alimenticios. Algunos casos que siguen la regla de Cox-Merz son las bebidas de leche de glucomanano (Yaşar et al., 2009), el jugo de tomate (Augusto et al., 2013), goma de la semilla de salvia (Razavi et al., 2014). Entre los materiales que su viscosidad compleja y su viscosidad estacionaria son diferentes se pueden citar las mezcla de maíz ceroso e inulina (Zimeri y Kokini, 2003), polímeros de cristal líquido liotrópicos (Davis et al., 2004), emulsiones empleadas como aderezos (Riscardo et al., 2005), helados (Dogan et al., 2013), “salep” (el salep es un tipo de bebida caliente elaborada con bulbos de orquídea) (Karaman et al., 2013), puré de rucula (*Eruca sativa*) (Ahmed et al., 2013) y muchos otros sistemas.

Con el propósito de determinar las razones por las cuales existen diferencias entre la viscosidad compleja y la viscosidad al estado estacionario se han realizado diferentes trabajos. Soltero et al. (1995) proponen que algunos sistemas (como los surfactantes basados en dispersiones concentradas de lamelas de cristal líquido) no obedecen Cox-Merz pues en su estructura existen microdominios del cristal líquido donde se presentan reorientaciones, rompimiento y agregación a altas tasas de deformación. Marucci (1996) reportó que la equivalencia entre las viscosidades depende significativamente de la dinámica de “enredos” o “marañas” de la estructura.

Para disminuir las diferencias entre las viscosidades dependientes de la frecuencia y la tasa de deformación se han propuesto modificaciones a Cox-Merz; entre las que se pueden citar: Doraiswamy et al. (1991) ellos propusieron una modificación a la regla Cox-Merz en términos de una “tasa de deformación efectiva” o factor de cambio horizontal, γ_m , que hace coincidir la viscosidad compleja y la estacionaria de la siguiente

forma

$$\eta^*(\gamma_m\omega) \approx \eta_{ss}(\dot{\gamma}).$$

Tattiyakul y Rao (2000) encontraron una modificación dada por

$$\eta^*(\gamma_m\omega) \approx C\eta_{ss}(\dot{\gamma})^\alpha$$

Esta expresión describe adecuadamente el comportamiento de entrecruce de las dispersiones de almidón.

En general la regla Cox-Merz tiene resultados satisfactorios y es ampliamente usada en diversas áreas. No obstante, estudios analíticos a la relación Cox-Merz han sido escasamente reportados. Por ejemplo Marucci (1996) con la observación a las maderas desarrolló un modelo consistente con la regla Cox-Merz. Manero et al. (2002) propusieron un modelo donde se acopla la ecuación constitutiva de Oldroyd-B con una ecuación cinética que considera los cambios estructurales inducidos por el flujo para derivar una relación tipo Cox-Merz. Mead (2011) desarrolló un modelo para polidispersiones de polímeros lineales que permite encontrar las condiciones de aplicabilidad de Cox-Merz. Los estudios mencionados emplean modelos básicos (modelos de balance de momento) que involucran el esfuerzo con lo cual determinan las limitaciones y conveniencia de la relación Cox-Merz.

Para derivar la regla Cox-Merz se requieren herramientas matemáticas avanzadas debido a que es necesario aproximar la solución de las ecuaciones resultantes. En este sentido los modelos fenomenológicos de analogía mecánica se presentan como una alternativa para describir la respuesta reológica de sistemas coloidales en múltiples campos de la ciencia y la ingeniería. A pesar de ello, la combinación entre modelos fenomenológicos y la regla de Cox-Merz no ha sido explorada hasta el momento. Una investigación en esta línea podría proveer información sobre alcances, rango de eficacia y restricciones para la expresión Cox-Merz.

Debido a lo anteriormente mencionado el objetivo de este capítulo es derivar equivalencias entre la viscosidad compleja y la viscosidad al estado estacionario empleando los modelos fenomenológicos sencillos de analogía mecánica, Maxwell y Kelvin-Voigt, y el modelo de fluido de ley de potencia. Las ecuaciones diferenciales que describen la dinámica de deformación se aproximarán mediante balances de primeros armónicos.

En la siguiente sección se explica el método de primeros armónicos. En la sección 4.3 se desarrollan una equivalencia entre la viscosidad dinámica y la viscosidad al estado estacionaria para materiales tipo Kelvin-Voigt y se comprueba la consistencia de la regla Cox-Merz para materiales tipo Maxwell, tanto en el régimen lineal como en el no lineal, respectivamente. Después se proponen cinco casos de estudio donde se analiza la pertinencia de la expresión que relaciona la viscosidad dinámica y la viscosidad estacionaria y la regla de Cox-Merz. Finalmente, se discuten los resultados observados y se concluye brevemente la contribución de este análisis.

4.2. Método del balance del primer armónico

El balance del primer armónico es un procedimiento que permite determinar aproximaciones analíticas a soluciones periódicas de ecuaciones diferenciales representándolas como series de Fourier truncadas (Beléndez et al., 2007). Este método puede aplicarse a sistemas no lineales oscilatorios donde los términos no lineales son significativos. Además no se requiere un parámetro de perturbación. A grandes rasgos el método consiste en los siguientes pasos. Se tiene una solución periódica, para fines ilustrativos suponemos que es la siguiente:

$$h(t) = H \sin(\omega t)$$

esta expresión no lineal, periódica con frecuencia ω puede representarse como una serie de Fourier

$$u(t) = u_0 + \sum_{k=1}^{\infty} (u_k \sin(\omega t) + v_k \cos(\omega t))$$

donde los correspondientes coeficientes armónicos fundamentales de Fourier están dados por

$$\begin{aligned} U_1 &= \frac{\omega}{\pi} \int_0^{2\pi/\omega} f(H \sin(\omega t)) \sin(\omega t) dt \\ &= \frac{1}{\pi} \int_0^{2\pi} f(H \sin(\theta)) \sin(\theta) d\theta, \\ V_1 &= \frac{1}{\pi} \int_0^{2\pi} f(H \sin(\theta)) \cos(\theta) d\theta, \end{aligned}$$

La aproximación dada por estos coeficientes es

$$u(t) = U_1 \sin(\omega t) + V_1 \cos(\omega t).$$

4.3. Derivación de una modificación de la Regla de Cox-Merz mediante modelos fenomenológicos

Los modelos fenomenológicos empleados son Kelvin-Voigt y Maxwell los cuales son descritos en el capítulo de introducción. No obstante para que el lector no regrese a esa sección, aquí se ofrece una descripción aunque más breve.

4.3.1. Estimación de la viscosidad al estado estacionario a partir del modelo Kelvin-Voigt

Caso lineal

El modelo Kelvin-Voigt combina un resorte y un pistón conectado en paralelo, como se observa en la Figura 4.1. La respuesta viscoelástica lineal del modelo de Kelvin-Voigt es dada por:

$$\sigma_E = E_{kv} \gamma \tag{4.4}$$

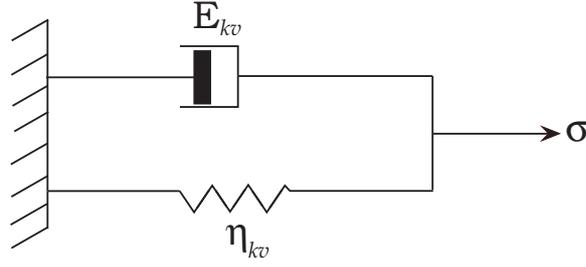


Figura 4.1: Esquema del modelo Kelvin-Voigt

$$\sigma_\eta = \eta_{kv} \dot{\gamma} \quad (4.5)$$

$$\sigma = \sigma_E + \sigma_\eta \quad (4.6)$$

donde η_{kv} da cuenta de la respuesta viscosa y E_{kv} de la elástica. Haciendo las sustituciones adecuadas se llega a

$$\sigma = \eta_{kv} \dot{\gamma} + E_{kv} \gamma \quad (4.7)$$

Ahora se puede suponer que el sistema es sometido a una deformación oscilatoria periódica de la forma:

$$\gamma(t) = \gamma_0 \sin(\omega t) \quad (4.8)$$

donde la derivada temporal está dada por

$$\dot{\gamma}(t) = \gamma_0 \omega \cos(\omega t) \quad (4.9)$$

La respuesta al estado estacionario para esta perturbación es la siguiente señal armónica:

$$\frac{\sigma(t)}{\gamma_0} = G'(\omega) \sin(\omega t) + G''(\omega) \cos(\omega t) \quad (4.10)$$

donde los coeficientes están dados en función de la frecuencia, los cuales también son conocidos como los módulos elástico y viscoso; y pueden definirse como:

$$G'(\omega) = E_{kv} \quad (4.11)$$

$$G''(\omega) = \eta_{kv} \omega \quad (4.12)$$

Como puede observarse el módulo elástico es constante para el modelo de Kelvin-Voigt; mientras que el módulo viscoso se incrementa linealmente con respecto a la frecuencia de oscilación ω . En este caso la viscosidad compleja está dada por:

$$\eta^*(\omega) = \sqrt{\frac{E_{kv}^2}{\omega^2} + \eta_{kv}^2} \quad (4.13)$$

se puede observar que en este caso la viscosidad compleja está definida en función de la frecuencia. Sin embargo, se sabe que en el caso lineal la viscosidad aparente es constante. Por lo que la viscosidad compleja solo puede ser aproximadamente igual a la viscosidad aparente a altas frecuencias, esto es en el límite: $\eta^*(\omega) \rightarrow \eta_{ss}$ cuando $\omega \rightarrow \infty$.

Pero es necesario centrar la atención en la Ecuación (4.12), donde al despejar para la respuesta viscosa se tiene una expresión que permite estimar la viscosidad a través del módulo de pérdida, o sea se tiene la expresión para la viscosidad dinámica

$$\eta_{kv} = \frac{G''(\omega)}{\omega} \quad (4.14)$$

la relación anterior puede establecerse gracias a las características de respuesta a la deformación que presenta el modelo de Kelvin-Voigt. La Ecuación (4.14) debe mantenerse en mente ya que será empleada en la solución de la respuesta no lineal de la siguiente sección.

Caso no lineal

Ahora se considerará una versión no lineal del modelo Kelvin-Voigt. Suponiendo que los módulos están en función de la tasa de deformación; donde el esfuerzo viscoso y el esfuerzo elástico se pueden definir de la siguiente forma:

$$\sigma_E = \phi_E(\gamma, \dot{\gamma})\gamma \quad (4.15)$$

$$\sigma_\eta = \phi_\eta(\dot{\gamma})\dot{\gamma} \quad (4.16)$$

con $\phi_E(\gamma, \dot{\gamma})$ y $\phi_\eta(\dot{\gamma})$ funciones no-lineales positivas que permiten estimar los módulos. Por tanto, la respuesta de estrés a la perturbación sinusoidal se expresa como:

$$\sigma(t) = \omega\phi_\eta(\dot{\gamma}) \cos(\omega t) + \phi_E(\gamma, \dot{\gamma}) \sin(\omega t) \quad (4.17)$$

Las no linealidades de la Ecn (4.17) introducen distorsiones a la señal sinusoidal de entrada. Las no linealidades de la respuesta en esfuerzo $\sigma(t)$, pueden contener componentes subarmónicos además de los fundamentales. No obstante los módulos elástico, $G'(\omega)$, y viscoso, $G''(\omega)$, obtenidos de la respuesta reológica del material en una prueba oscilatoria pueden entenderse como los primeros armónicos de una expansión en series de Fourier. Tal y como está expresado en la Ecuación (4.17). Las aproximaciones en series de Fourier para la respuesta viscosa y elástica no lineal quedan como sigue:

$$\phi_\eta(\dot{\gamma}(t)) \cos(\omega t) \approx b_\eta(\omega) \sin(\omega t) + c_\eta(\omega) \cos(\omega t) \quad (4.18)$$

y

$$\phi_E(\gamma(t), \dot{\gamma}(t)) \sin(\omega t) \approx b_E(\omega) \sin(\omega t) + c_E(\omega) \cos(\omega t) \quad (4.19)$$

Dada la amplitud γ_0 , los coeficientes de la serie quedan en función de la frecuencia y pueden calcularse a partir de:

$$b_E(\omega) = \frac{1}{\pi} \int_0^{2\pi} \phi_E(\gamma(z/w), \dot{\gamma}(z/w)) \sin(z)^2 dz \quad (4.20)$$

$$c_E(\omega) = \frac{1}{\pi} \int_0^{2\pi} \phi_E(\gamma(z/w), \dot{\gamma}(z/w)) \cos(z) \sin(z) dz \quad (4.21)$$

y

$$b_\eta(\omega) = \frac{1}{\pi} \int_0^{2\pi} \phi_\eta(\dot{\gamma}(z/w)) \sin(z) \cos(z) dz \quad (4.22)$$

$$c_\eta(\omega) = \frac{1}{\pi} \int_0^{2\pi} \phi_\eta(\dot{\gamma}(z/w)) \cos(z)^2 dz \quad (4.23)$$

Resolviendo las integrales y aplicando algo de algebra se tiene la siguiente aproximación en primeros armónicos de la respuesta de esfuerzo:

$$\sigma(t) \approx b_E(\omega) \sin(\omega t) + c_\eta(\omega) \cos(\omega t) \quad (4.24)$$

Si se observa la Ecuación (4.24) y la Ecuación (4.10), se establecen las siguientes igualdades:

$$G'(\omega) \equiv \frac{b_E(\omega)}{\gamma_0} = \frac{1}{\pi} \int_0^{2\pi} \phi_E(\gamma_0 \sin(z), \gamma_0 \cos(z)) \sin(z)^2 dz \quad (4.25)$$

$$G''(\omega) \equiv \frac{\omega c_\eta(\omega)}{\gamma_0} = \frac{\omega}{\pi} \int_0^{2\pi} \phi_\eta(\gamma_0 \cos(z)) \cos(z)^2 dz \quad (4.26)$$

Se pueden proponer funciones no lineales positivas para la respuesta elástica, $\phi_E(\gamma, \dot{\gamma})$, y la respuesta viscosa, $\phi_\eta(\dot{\gamma})$, y con las expresiones de arriba calcular los modulus de pérdida y almacenamiento. Esto es, para la Ecuación (4.26) se considera un modelo específico de viscosidad, representado por $\phi_\eta(\dot{\gamma})$. Si se tiene un conjunto de datos experimentales, donde se conoce la amplitud de la deformación y un rango de frecuencia de análisis. Se calcula la viscosidad del material en estudio encontrando los parámetros del modelo por medio de un ajuste.

Siguiendo lo dicho en el párrafo anterior, este trabajo propone un modelo de ley de potencia para la función $\phi_\eta(\dot{\gamma})$. Ahora se buscará encontrar una ecuación similar a la Ecuación (4.14). El modelo de ley de potencia está dado de la siguiente forma:

$$\phi_\eta(\dot{\gamma}) = K_n |\dot{\gamma}|^{n-1} \quad (4.27)$$

Al combinar esta expresión con la Ecuación (4.26) se tiene:

$$G''(\omega) = C(n) K_n \gamma_0^{n-1} \omega^n \quad (4.28)$$

donde

$$C(n) = \frac{1}{\pi} \int_0^{2\pi} |\cos(z)|^{n-1} \cos(z)^2 dz \quad (4.29)$$

es el factor de corrección debido a la distorsión armónica introducida por el modelo ley de potencia en las ecuaciones de Kelvin-Voigt. Para que tenga significado físico n solo puede tomar valores entre cero y dos, o sea $n \in [0, 2]$. La integral (4.29) puede estimarse por cualquier método numérico. Los valores que toma en dicho rango se muestran en la Figura (4.2). Según los cálculos efectuados $C(n)$ toma valores muy próximos a 1 para cualquier valor posible de $n \in [0, 2]$.

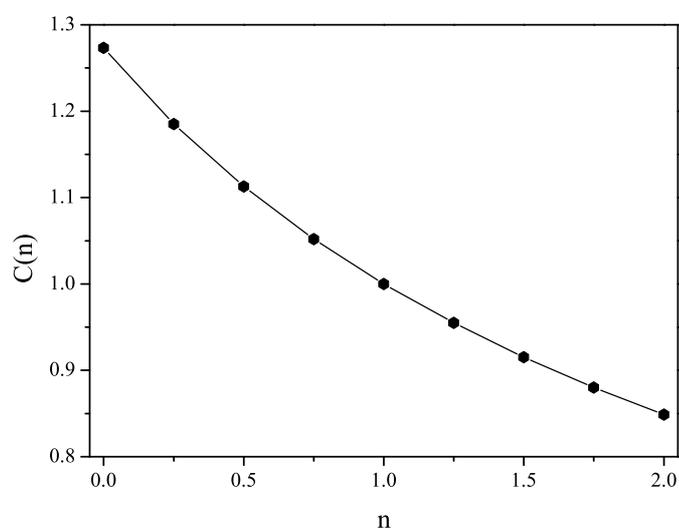


Figura 4.2: Comportamiento del factor de corrección $C(n)$ a lo largo de los posibles valores de n .

Por otra parte, la magnitud de la señal periódica puede calcularse con la norma máxima, lo que se representa como:

$$|\dot{\gamma}(t)| = \gamma_0 \omega |\cos(\omega t)|_{max} = \gamma_0 \omega \quad (4.30)$$

sustituyendo (4.30) en (4.28) se tiene:

$$\frac{G''(\omega)}{\omega} = C(n) K_n |\dot{\gamma}|^{n-1} \quad (4.31)$$

Recordando la expresión de la viscosidad estacionaria

$$\eta_{ss}(\dot{\gamma}) = K_n |\dot{\gamma}|^{n-1} \quad (4.32)$$

se tiene que la Ecuación (4.31) puede ser escrita como

$$\eta_{ss}(\dot{\gamma}) = \frac{1}{C(n)} \frac{G''(\omega)}{\omega} \quad (4.33)$$

Suponiendo condiciones de igualdad $\omega \rightarrow \dot{\gamma}$ y $C(n) \approx 1$, esta ecuación puede considerarse una equivalencia entre la viscosidad al estado estacionario $\eta_{ss}(\dot{\gamma})$ y la viscosidad que se define en función de la frecuencia, viscosidad dinámica. Tal que la Ecuación (4.33) es la versión no lineal de la Ecuación (4.14). Remarcando que solo para un material tipo Kelvin-Voigt o un fluido de segundo orden (Coleman y Markovitz, 1964) se puede estimar la viscosidad estacionaria con la viscosidad dinámica.

4.3.2. Estimación de la viscosidad al estado estacionario para el modelo de Maxwell

Caso Lineal

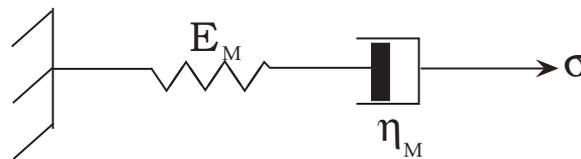


Figura 4.3: Esquema del modelo de Maxwell

El modelo de Maxwell está compuesto por un resorte y un pistón conectados en serie; como se muestra en la Figura 4.3. Las relaciones entre el esfuerzo y la deformación en este modelo están dadas por las siguientes expresiones:

$$\sigma = \sigma_E = \sigma_\eta \quad (4.34)$$

$$\gamma = \gamma_E + \gamma_\eta \quad (4.35)$$

Realizando algunas sustituciones llega a la siguiente ecuación

$$T\dot{\sigma} + \sigma = \eta_M\dot{\gamma} \quad (4.36)$$

donde $T = \eta_M/E_M$ y es conocida como la constante de tiempo. Como en el caso anterior se supone que el sistema es sometido a una deformación oscilatoria periódica $\gamma = \gamma_0 \sin(\omega t)$ y su respectiva derivada temporal $\dot{\gamma} = \omega \gamma_0 \cos(\omega t)$. Teniendo la respuesta del esfuerzo como $\frac{\sigma(t)}{\gamma_0} = G'(\omega) \sin(\omega t) + G''(\omega) \cos(\omega t)$. Con las expresiones anteriores y la Ecuación (4.36) se tiene las siguientes expresiones para los módulos:

$$\begin{aligned} G'(\omega) &= \frac{T\omega^2}{T^2\omega^2 + 1} \eta_M \\ G''(\omega) &= \frac{\omega}{T^2\omega^2 + 1} \eta_M \end{aligned} \quad (4.37)$$

En este caso la relación entre las viscosidades está dada por

$$\eta^*(\omega) = \frac{1}{\sqrt{T^2\omega^2 + 1}} \eta_M \quad (4.38)$$

En este caso η_M es una constante y la viscosidad compleja $\eta^*(\omega)$ depende de la frecuencia. Aun cuando esta ecuación no es exactamente igual a la regla de Cox-Merz se tiene que en el límite donde $T^2\omega^2 \ll 1$ la expresión es igual a $\eta_{ss} \approx \eta^*$ y se cumple con la regla Cox-Merz.

Caso no lineal

Partiendo de la igualdad $\sigma = \sigma_E = \sigma_\eta$ se establecen las siguientes relaciones:

$$\begin{aligned} \gamma_E &= \phi_E(\gamma_E(t), \dot{\gamma}_E(t)) \gamma_E \\ \gamma_\eta &= \phi_\eta(\dot{\gamma}_\eta) \gamma_\eta \\ \gamma &= \gamma_E + \gamma_\eta \end{aligned}$$

Como se puede observar el modelo de Maxwell establece que $\gamma_E \neq \gamma_\eta$. Por tanto se decidió proponer la siguiente versión no lineal del modelo de Maxwell:

$$T\dot{\sigma} + \sigma = \phi_\eta(\dot{\gamma}) \dot{\gamma} \quad (4.39)$$

donde T es el tiempo característico de relajación, $\phi_\eta(\dot{\gamma})\dot{\gamma}$ es la respuesta viscosa no lineal. La relación propuesta supone un resorte lineal conectado en serie con un pistón de respuesta no lineal. Debe resaltarse que este modelo pertenece a la familia de ecuaciones de Maxwell-Cattaneo ampliamente empleadas en el área de fenómenos de transporte (Jordan et al., 2004; Lebon y Cloot, 1984; Reverberi et al., 2008).

Continuando con el desarrollo de la expresión se propone un modelo para la respuesta viscosa igual que en el caso anterior fue una ley de potencia

$$\phi_\eta(\dot{\gamma}) = K_n |\dot{\gamma}|^{n-1}$$

El modelo de ley de potencia y la derivada temporal de la deformación, $\dot{\gamma}(t) = \omega\gamma_0 \cos(\omega t)$, son sustituidas en la Ecuación (4.39). Para llegar a la siguiente expresión:

$$T\dot{\sigma} + \sigma = K_n \gamma_0^n \omega^n |\cos(\omega t)|^{n-1} \cos \omega t \quad (4.40)$$

Como se puede observar en la Ecuación (4.40) el término no lineal se puede aproximar con el primer elemento de su serie de Fourier, tal como se detalló en la Sección 4.3.1,

$$|\cos(\omega t)|^{n-1} \cos(\omega t) \approx C(n) \cos(\omega t)$$

Después de hecho lo anterior, la aproximación al modelo de Maxwell en su versión diferencial oscilatoria queda como:

$$T\dot{\sigma} + \sigma = K_n \gamma_0^n \omega^n C(n) \cos(\omega t) \quad (4.41)$$

La solución particular de la Ecuación diferencial (4.41) puede encontrarse con el método de coeficientes indeterminados proponiendo una solución de la forma

$$\sigma(t) = B_1 \sin(\omega t) + B_2 \cos(\omega t)$$

La ecuación resultante es

$$T\omega[B_1 \cos(\omega t) - B_2 \sin(\omega t)] + [B_1 \sin(\omega t) + B_2 \cos(\omega t)] = K_n \gamma_0^n \omega^n C(n) \cos(\omega t)$$

resolviendo se tiene

$$B_1 = \frac{T\omega}{T^2\omega^2 + 1} K_n \gamma_0^n \omega^n C(n) \quad (4.42)$$

$$B_2 = \frac{1}{T^2\omega^2 + 1} K_n \gamma_0^n \omega^n C(n) \quad (4.43)$$

Recordando que la respuesta de un experimento oscilatorio esta dado como

$$\frac{\sigma(t)}{\gamma_0} = G'(\omega) \sin(\omega t) + G''(\omega) \cos(\omega t)$$

el módulo elástico y el módulo viscoso están dados por:

$$G'(\omega) = \frac{T\omega}{T^2\omega^2 + 1} K_n \gamma_0^{n-1} \omega^n C(n) \quad (4.44)$$

$$G''(\omega) = \frac{1}{T^2\omega^2 + 1} K_n \gamma_0^{n-1} \omega^n C(n) \quad (4.45)$$

Aplicando la norma máxima $|\gamma(t)| = \gamma_0 \omega |\cos(\omega t)|_{max} = \gamma_0 \omega$ se llega a la expresión $K_n \gamma_0^{n-1} \omega^{n-1} \approx K_n |\dot{\gamma}|^{n-1} = \eta_{ss}(\dot{\gamma})$, por lo que los módulos se pueden expresar como

$$\begin{aligned} G'(\omega) &= \frac{T\omega^2}{T^2\omega^2 + 1} C(n) \eta_{ss}(\dot{\gamma}) \\ G''(\omega) &= \frac{\omega}{T^2\omega^2 + 1} C(n) \eta_{ss}(\dot{\gamma}) \end{aligned} \quad (4.46)$$

Si consideramos que $C(n) \approx 1$ se recuperan las expresiones encontradas para los módulos viscoelásticos del modelo lineal, ecuacion (4.37), con ello se demuestra que la expresión (4.39) propuesta es adecuada. La viscosidad compleja queda expresada como:

$$\eta^*(\omega) = \frac{1}{T^2\omega^2 + 1} C(n) \eta_{ss}(\dot{\gamma}) \quad (4.47)$$

Nuevamente se aplica $C(n) \approx 1$, y considerando el rango de bajas frecuencias $T^2\omega^2 \ll 1$ se tiene

$$\eta^*(\omega) = \eta_{ss}(\dot{\gamma}) \quad (4.48)$$

Esta última ecuación tiene la forma de la regla de Cox-Merz. Entonces tanto el modelo de Maxwell lineal como el no lineal son consistentes con la regla de Cox-Merz.

4.4. Materiales y Métodos

4.4.1. Materiales

El almidón de maíz (s-4126) fue comprado a Sigma-Aldrich (Toluca, Estado de México). Las dispersiones de almidón gelatinizado se prepararon a una concentración del 5 % en peso. El procedimiento de elaboración de las dispersiones es igual al presentado en el Capítulo 3 para detalles vaya a la sección de materiales y métodos de ese capítulo.

El yogur estilo griego marca OIKOS de Danone y la mayonesa McCormick se compraron en un supermercado local y se mantuvieron en refrigeración a 4 °C hasta su utilización en las pruebas reológicas.

4.4.2. Pruebas Reológicas

Todas las mediciones fueron realizadas en un reómetro Physica Meßtechnik GmbH, Stuttgart, Germany con una geometría cono-plato. El cono tiene 50 mm de diámetro, un ángulo de 2° y es la parte móvil de la geometría. El gap empleado es 0.05 mm. La cantidad de muestra requerida es de aproximadamente 1.25 mL. Para llevar a cabo la prueba la muestra se coloca en el plato; luego el cono se ubica sobre la muestra y se dejan transcurrir 10 minutos para que el material recupere su estructura. Terminado lo anterior se inicia el experimento. Todos los ensayos se realizan a una temperatura constante de 25 °C gracias a un sistema Physica TEK 150P Peltier. Las especificaciones para cada prueba se mencionan a continuación:

- Las curvas de flujo se obtuvieron para tasas de deformación de 0.01 a 100 s⁻¹.
- Los barridos en frecuencia se llevaron a cabo en un rango de 0.1-100 rad/s. La amplitud de deformación empleada fue del 1 %.

4.4.3. Estimación de la viscosidad estacionaria a partir de datos experimentales

Con el objetivo de calcular la viscosidad se tomaron datos experimentales correspondientes a barridos en frecuencia para los materiales estudiados los cuales presentan diferentes respuestas reológicas a dichas pruebas oscilatorias. Una vez en posesión de la colección de datos se procedió a realizar un ajuste con la Ecuación (4.28). Ya que se contaba con los parámetros del modelo, se calculó la viscosidad al estado estacionario con la Ecuación (4.33). En el caso específico de los materiales que no presentaban el comportamiento de un fluido de potencia el ajuste se llevó a cabo mediante ventanas, o sea del total de la muestra de datos $G''(\omega)_{exp, N_T}$ se tomó un subconjunto, $G''(\omega)_{exp, N_v} \subset G''(\omega)_{exp, N_T}$ (menor y de datos consecutivos), se ajustó este subconjunto con la Ecuación (4.28) y se calculó la viscosidad al estado estacionario con la Ecuación (4.33). La ventana se recorre hasta cubrir toda la muestra. El tamaño de la ventana es de $v=5$. Todas las rutinas fueron elaboradas con el programa MATLAB. El ajuste del modelo se llevó a cabo con el algoritmo de mínimos cuadrados.

4.5. Discusión de Resultados

En la Sección (4.3) se analizó el empleo de la regla de Cox-Merz para el cálculo de la viscosidad estacionaria mediante modelos de analogía fenomenológica como lo son el modelo de Maxwell y el de Kelvin-Voigt. En dicha sección se encontró que analíticamente la regla original de Cox-Merz, Ecuación (4.1), es consistente con el modelo de Maxwell. En contraste, el modelo de Kelvin-Voigt permite llegar a una expresión que relaciona la viscosidad dinámica y la estacionaria. En lo sucesivo a esta relación se le llamará regla de Cox-Merz modificada, Ecuación (4.33). Recordando una de las características de estos modelos tenemos que la idoneidad de su aplicación se circunscribe a un determinado tipo de respuesta reológica. En otras palabras la

respuesta no acotada a un esfuerzo constante del modelo de Maxwell es más parecida a la respuesta de un líquido. Por su parte el modelo de Kelvin-Voigt aproxima más adecuadamente el comportamiento de un sólido donde su respuesta a un esfuerzo constante es acotada (Purkayastha et al., 1984). Lo anterior permite que estos modelos ayuden a clasificar la respuesta de un material como principalmente sólido o líquido; dicha clasificación no es trivial ya que la mayoría de los hidrocoloides empleados en la industria alimenticia no exhiben comportamientos reológicos como puramente líquidos o sólidos. Comúnmente se presentan patrones intermedios con tendencia hacia una u otra fase. El ángulo de fase de los módulos de la respuesta reológica es ampliamente conocido porque permite hacer la discriminación entre líquidos y sólidos viscoelásticos. El ángulo de fase se define como sigue

$$\delta(\omega) = \arctan \left(\frac{G''(\omega)}{G'(\omega)} \right) \quad (4.49)$$

cuando $\delta = 90^\circ$ es un fluido viscoso ideal; si $\delta = 0^\circ$ el material es un sólido elástico, para $0^\circ \leq \delta \leq 90^\circ$ es un material viscoelástico. Considerando valores cercanos a los extremos se tiene un material más afín a un sólido o un líquido. La explicación anterior es de gran utilidad ya que permitirá contrastar cualitativamente los resultados obtenidos con los modelos fenomenológicos.

A continuación se presentan los resultados obtenidos para cinco casos de estudio diferentes: dispersión de almidón gelatinizado, mayonesa, yogur estilo griego, solución acuosa de goma de tamarindo al 2.75 % y una emulsión doble con proteína y pectina de bajo metoxilo. En este estudio además del cálculo de la viscosidad al estado estacionario se subraya el carácter del material como principalmente sólido o líquido según los resultados observados en el ajuste a la curva y el cálculo del ángulo de fase.

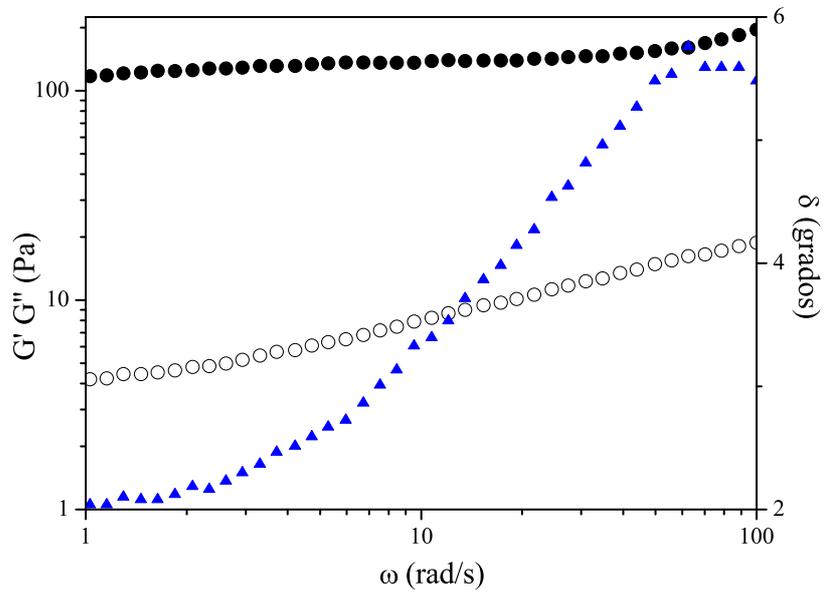


Figura 4.4: Espectro viscoelástico para la dispersión de almidón de maíz gelatinizado al 5 %. ● $G'(\omega)$. ○ $G''(\omega)$. ▲ $\delta(\omega)$

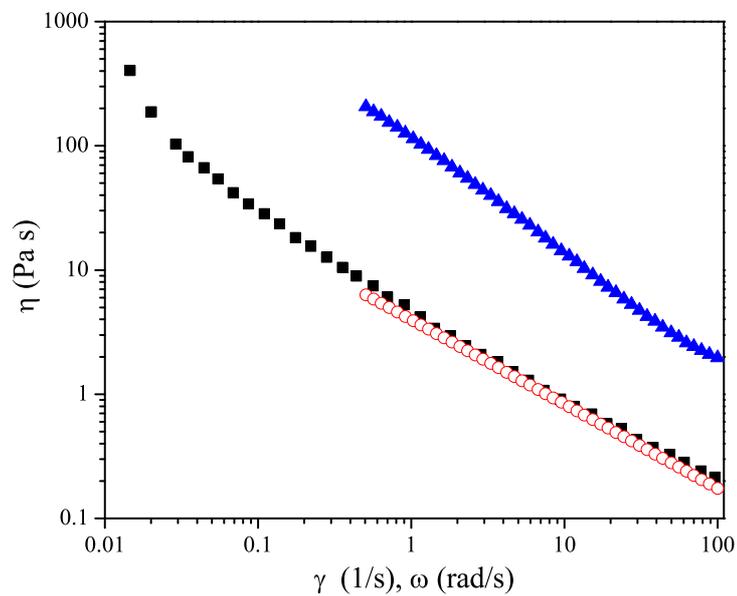


Figura 4.5: Curva de flujo para la dispersión de almidón de maíz gelatinizado al 5 %. ▲ Viscosidad compleja calculada con Cox-Merz tradicional. ■ Viscosidad experimental. ○ Viscosidad calculada con Cox-Merz modificada.

4.5.1. Dispersión de almidón gelatinizado

La dispersión acuosa de almidón gelatinizado posee comportamientos reológicos muy interesantes debidos a los elementos que integran su estructura (aspecto analizado en el Capítulo 3 de esta tesis). Retomando un poco se tiene que durante la preparación de estas dispersiones, donde la temperatura no alcanza los 110 °C y la agitación es moderada, los gránulos de almidón se hinchan y la amilosa contenida en ellos se lixivian. Además pequeñas cantidades de amilopectina se desprenden y nadan en la fase continua (McClements, 2005). Después de la cocción los gránulos de almidón hinchados e hidratados continúan presentes y son llamados “ghosts” o fantasmas (Ratnayake y Jackson, 2007), pues vistos al microscopio óptico se ven como elipsoides o esferas blancas translucidas, dependiendo del origen botánico del almidón. Los ghosts son estructuras elásticas inmersas en una matriz viscosa rica en amilosa. La conjunción de estos elementos permite que la dispersión de almidón sea considerada un gel.

La Figura 4.4 muestra los barridos en frecuencia a una amplitud de deformación $\gamma_0 = 1\%$. Para la dispersión de almidón gelatinizado el módulo elástico es más grande que el módulo viscoso indicando que este material tiende a comportarse como sólido a estas condiciones de oscilación. Esto es corroborado por el ángulo de fase que presenta un valor máximo de 6° en el extremo de mayor frecuencia, curva de triángulos apuntando hacia arriba en esta misma gráfica. La Figura 4.5 presenta las curvas de viscosidad. En este caso la dispersión se puede clasificar como un material reoadelgazante para el rango de deformación estudiado ($0.01 - 100 \text{ s}^{-1}$). Al someter a la dispersión a deformaciones de esta magnitud las estructuras que aglomeran varios ghosts se rompen, estos de manera individual se alinean y fluyen con la dirección de la fuerza aplicada. La curva formada por los triángulos es la viscosidad calculada con

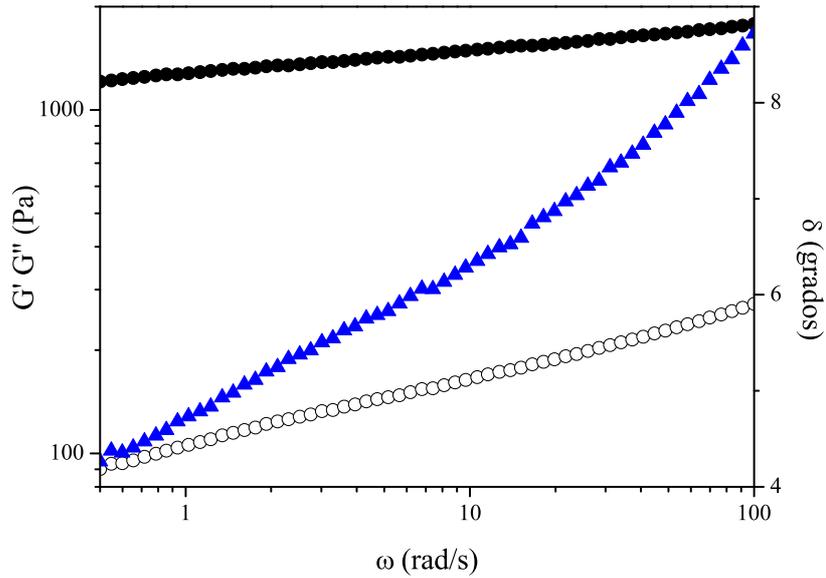


Figura 4.6: Espectro viscoelástico para la mayonesa comercial. ● $G'(\omega)$. ○ $G''(\omega)$. ▲ $\delta(\omega)$

la expresión tradicional de la regla de Cox-Merz, dada por la Ecuación (4.1). En este caso la viscosidad aparente es sobre estimada. La Ecuación (4.33) correspondiente a la regla de Cox-Merz modificada para un material de Kelvin-Voigt presenta una aproximación adecuada en un rango de tasa de deformación $1-100 \text{ s}^{-1}$. Este resultado es confirmado por lo observado en la Figura 4.4 donde se presenta un material que se comporta como sólido viscoelástico. Por lo que en este caso una aproximación con el modelo de Kelvin-Voigt resulta más adecuada que una de Maxwell.

4.5.2. Mayonesa Comercial

La mayonesa es una emulsión aceite en agua, comúnmente empleada como salsa o aderezo en muy variados platillos. Se obtiene mezclando aceite vegetal con yemas de huevo de gallina. Para su fabricación industrial se emplean muchos más ingredientes como el vinagre, azúcar, sal, leche, productos de leche, concentrados de frutas o verduras, mostaza y una amplia variedad de aditivos alimenticios (DeHombre y Ca-

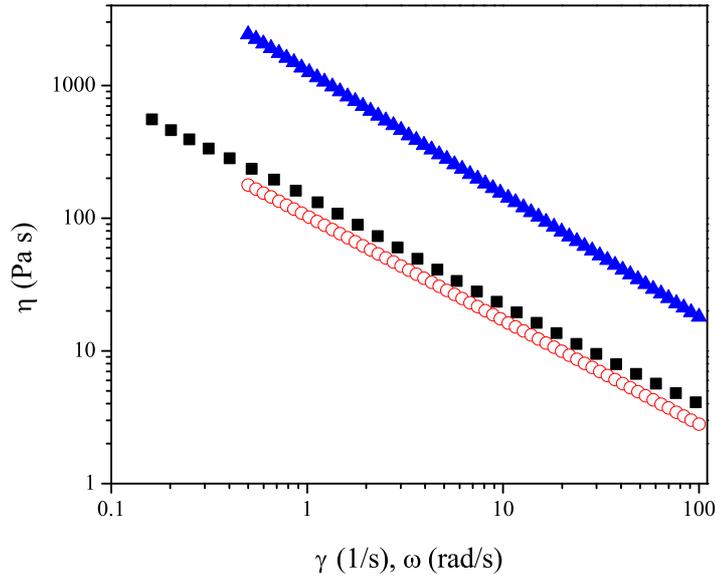


Figura 4.7: Curva de flujo para la mayonesa comercial. \blacktriangle Viscosidad compleja calculada con Cox-Merz tradicional. \blacksquare Viscosidad experimental. \circ Viscosidad calculada con Cox-Merz modificado.

mizares, 1997; Yilmazer et al., 1991). El porcentaje de aceite en estas formulaciones es del 70 % mientras que la yema de huevo es del 2 % (Štern et al., 2001). La reología de la mayonesa ha sido investigada por varios autores debido a su gran importancia en la formulación, condiciones de proceso y control de calidad (Campanella y Peleg, 1987; Chiralt et al., 1994; Gallegos et al., 1992; Garcia-Navarro et al., 1988; Ma y Barbosa-Cánovas, 1995; Muñoz y Sherman, 1990; Pons et al., 1994). Estos trabajos han encontrado que la mayonesa es un fluido no-newtoniano, seudoplástico, con características viscoelásticas, el cual puede exhibir umbral de esfuerzo y tixotropía (Figoni y Shoemaker, 1983; Franco et al., 1997; Paredes et al., 1989; Peressini et al., 1998; Yoo y Rao, 1995).

En la Figura 4.6 se observa la respuesta a las pruebas oscilatorias para la mayonesa comercial, en éstas el módulo elástico es 10 veces mayor al módulo viscoso. Lo cual indica que las gotas de aceite de la emulsión se estructuran como una red

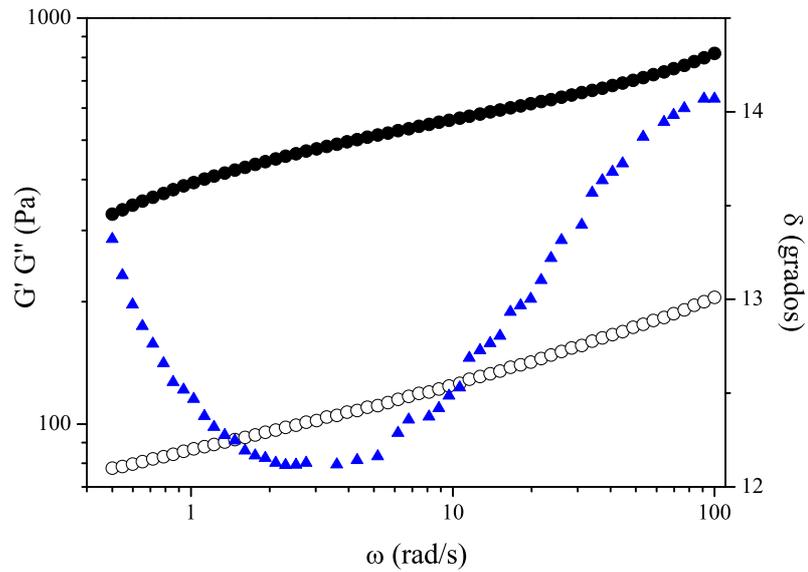


Figura 4.8: Espectro viscoelástico para el yogur estilo griego. ● $G'(\omega)$. ○ $G''(\omega)$. ▲ $\delta(\omega)$

relativamente estable. La curva de la fase aumenta de 4° a 9° aproximadamente, esto significa que la microestructura se rompe con el aumento en la frecuencia de oscilación aunque no pierde su carácter mayormente sólido. La Figura 4.7 presenta la viscosidad al estado estacionario. El comportamiento que presenta la mayonesa a estas velocidades de deformación es reoadelgazante; en otras palabras el arrastre en la microestructura de la mayonesa disminuye al aumentar la tasa de deformación. La curva construida mediante la Ecuación (4.1) rebasa la curva de datos experimentales; mientras que la gráfica obtenida con la Ecuación (4.33) tiene una predicción adecuada. Los resultados de las estimaciones están en concordancia con el ángulo de fase y los módulos viscoelásticos.

4.5.3. Yogur estilo griego

El yogur estilo griego viene de la tradición en toda la zona del mediterráneo, incluyendo el norte de África y Asia, de colar o filtrar el yogur. Esta práctica consiste en

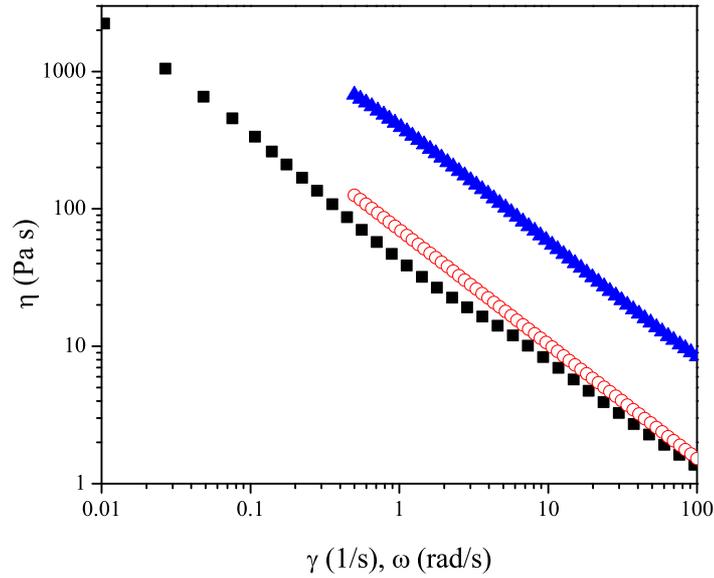


Figura 4.9: Curva de flujo para el yogur estilo griego. \blacktriangle Viscosidad compleja calculada con Cox-Merz tradicional. \blacksquare Viscosidad experimental. \circ Viscosidad calculada con Cox-Merz modificado.

poner el yogur sobre un paño o papel filtro. Dejar que el suero escurra obteniéndose un yogur más cremoso, espeso, con un sabor ligeramente más ácido y con un porcentaje mayor de proteínas debido a la concentración pues el suero drenado está básicamente compuesto por agua; aunque puede arrastrar un poco de proteínas, minerales y lactosa (Boyton y Novakovic, 2014). La producción a gran escala del yogur colado se realiza por centrifugación para desalojar más rápidamente el suero o añadiendo espesantes y otros aditivos (como concentrado de leche, concentrado de proteína, almidón, pectina o algún tipo de goma) para obtener un producto de igual apariencia y cuerpo que un yogur colado o centrifugado (Kasapis y Boskou, 2001; Tamime y Robinson, 1983). Estos productos comerciales comúnmente contienen un 4.8 % de proteína de leche de vaca y 3.5 % de azúcar. En la literatura se ha caracterizado reológicamente al yogur estilo griego como un gel débil (Richardson y Kasapis, 1998).

La respuesta viscoelástica del yogur se puede ver en la Figura 4.8. El modulo

viscoso en este material tiene una magnitud cinco veces más pequeña, aproximadamente, que las lecturas presentadas para el módulo elástico. El ángulo de fase toma valores de 12 a 14° indicando un comportamiento predominantemente sólido. Aunque la variación del ángulo de fase presente fluctuaciones en el rango de frecuencias estudiado. Según lo observado en la Figura 4.9 la viscosidad del yogur disminuye con el aumento en la tasa de deformación, esto ocurre cuando elementos en la microestructura del material se rompen o reacomodan y comienzan a moverse según el flujo. Al comparar las viscosidades calculadas con respecto de la experimental se tiene que el mejor ajuste es el realizado con la versión modificada de la regla Cox-Merz, debido al comportamiento como sólido.

4.5.4. Solución acuosa de goma de semilla de tamarindo

Los datos experimentales de las pruebas oscilatorias y las curvas de flujo fueron tomados de Khounvilay y Sittikijyothin (2012). Los autores indican que la goma de semilla de tamarindo es rica en polisacáridos del 62 %-72 % (Kumar y Bhattacharya, 2008). Esta goma tiene un alto peso molecular (720-880 kDa) (Freitas et al., 2005). Al mezclarse con agua forma una solución viscosa como otras gomas de origen vegetal. En el trabajo de Khounvilay y Sittikijyothin (2012) se reporta que la viscosidad estacionaria de la solución acuosa de goma de semilla de tamarindo al 2.75 % en peso es adecuadamente predicha por la regla Cox-Merz tradicional.

En la Figura 4.10 se puede ver que las gráficas de los módulos viscoelásticos se encuentran muy próximos; hay un entrecruce cerca de los 25 (rad/s) a partir de ese punto el módulo viscoso va por arriba del elástico. El ángulo fase aumenta desde los 10 a los 60° indicando un material con un comportamiento reológico parecido al de un líquido. La Figura 4.11 confirma el resultado que se esperaba un buen ajuste de la Ecuación (4.1) y uno pobre de la Ecuación (4.33). Esta situación deja claro que la

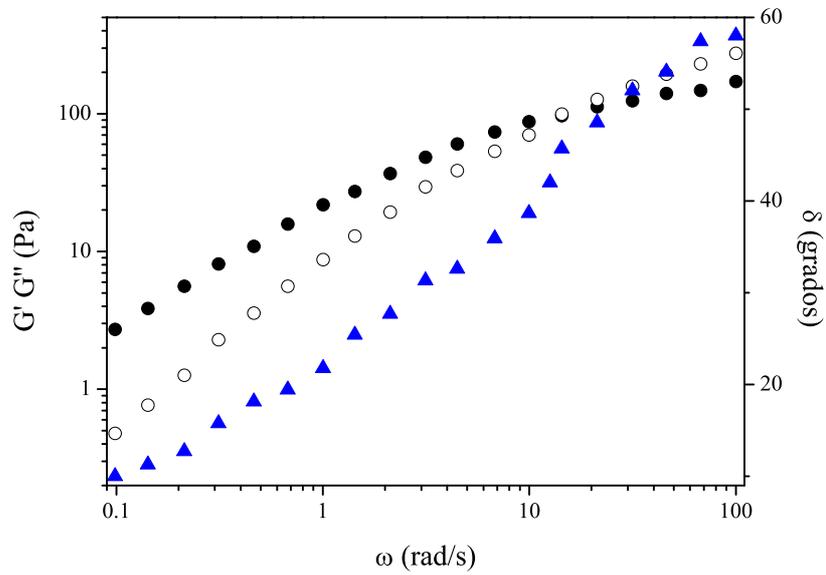


Figura 4.10: Espectro viscoelástico para la solución acuosa de goma de semilla de tamarindo. ● $G'(\omega)$. ○ $G''(\omega)$. ▲ $\delta(\omega)$

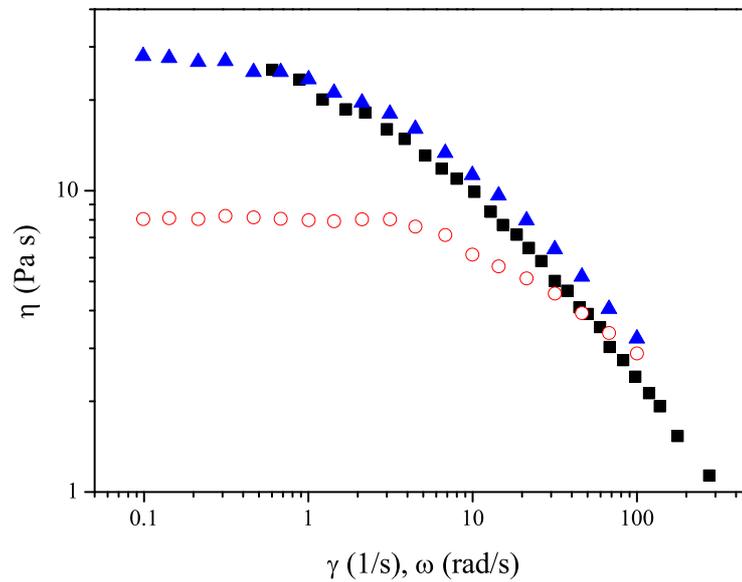


Figura 4.11: Curva de flujo para la solución acuosa de goma de semilla de tamarindo. ▲ Viscosidad compleja calculada con Cox-Merz tradicional. ■ Viscosidad experimental. ○ Viscosidad calculada con Cox-Merz modificado.

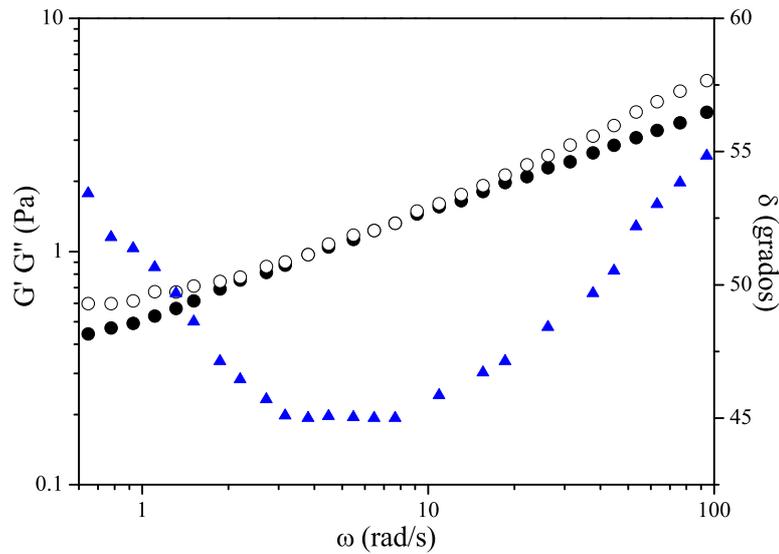


Figura 4.12: Espectro viscoelástico para la emulsión doble W1/O/W2. ● $G'(\omega)$. ○ $G''(\omega)$. ▲ $\delta(\omega)$

respuesta del modelo de Kelvin-Voigt es más apropiada para materiales tipo sólido.

4.5.5. Emulsión doble W1/O/W2

Murillo-Martínez et al. (2011) elaboraron emulsiones dobles estabilizadas con un complejo de proteína y pectina baja en metoxil en una relación (5% y 0.7% en peso respectivamente) con el propósito de elaborar películas comestibles. Las emulsiones dobles: agua en aceite en agua, abreviadas como W1/O/W2, consisten en pequeñas gotas de agua (W1) contenidas en gotas de aceite (O) dispersas en una fase acuosa (W2). Una de las ventajas de estas emulsiones es que pueden encapsular componentes alimenticios funcionales en alguna de sus fases. Este encapsulamiento permite desarrollar un sistema de liberación en el cual los componentes funcionales se exponen o salen en sitios específicos como la boca, estomago o intestino (Weiss et al., 2006). A partir de las emulsiones dobles pueden elaborarse películas comestibles. Dichas películas comestibles son usadas como barrera para proteger alimentos de daños mecánicos o agentes microbianos. También permiten conservar las características de olor y sa-

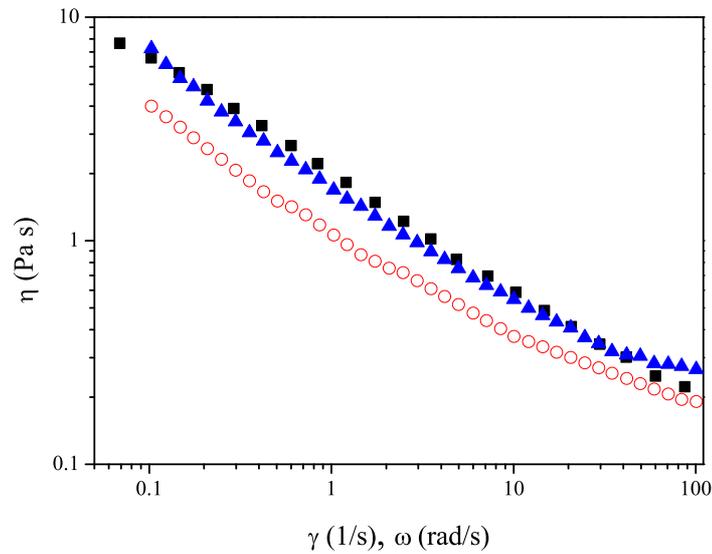


Figura 4.13: Curva de flujo para la emulsión doble W1/O/W2. \blacktriangle Viscosidad compleja calculada con Cox-Merz tradicional. \blacksquare Viscosidad experimental. \circ Viscosidad calculada con Cox-Merz modificado.

bor del alimento (Hambleton et al., 2009; Krochta, 1992; Mei y Zhao, 2003). Las características de la película comestible dependen directamente de las propiedades del material del que fue elaborado. De ahí la importancia de caracterizar la emulsión doble. Las pruebas reológicas reportan que a tasas altas de deformación la emulsión doble estabilizada con proteína y pectina baja en metoxil es reoadelgazante. Con ello se puede considerar un fluido no-newtoniano. Se comporta como líquido y obedece la regla de Cox-Merz (Murillo-Martínez et al., 2011).

La respuesta en las pruebas oscilatorias de la doble emulsión, Figura 4.12, no presenta variaciones significativas entre los módulos viscoelásticos. La curva del ángulo fase describe una parábola. No obstante, el ángulo fase fluctúa de 45° a 55° dejando en claro que se trata de un líquido viscoelástico. Las gráficas de la Figura 4.13 no contradicen lo dicho. La regla tradicional de Cox-Merz da valores aceptables de la viscosidad estacionaria mientras que la regla modificada se queda un poco corta. Demostrando nuevamente que el modelo de Maxwell es apropiado en la descripción

de líquidos.

En los párrafos de arriba se revisaron cinco casos. Los tres primeros tienen una característica en común se comportan como sólidos viscoelásticos, por lo que la regla modificada de Cox-Merz ajusta adecuadamente la viscosidad estacionaria y el modelo de Kelvin-Voigt describe adecuadamente su respuesta. En cambio los dos ejemplos del final presentan comportamientos de líquidos y por ende su viscosidad estacionaria es correctamente calculada por la regla tradicional de Cox-Merz y su respuesta descrita por el modelo de Maxwell. Esto confirma lo dicho al inicio de esta sección donde se propuso que los modelos fenomenológicos podrían ayudar a discriminar entre líquidos y sólidos viscoelásticos.

4.6. Conclusiones

En este capítulo se derivaron expresiones que estiman la viscosidad estacionaria a partir de pruebas oscilatorias; para ello se emplearon modelos con analogía fenomenológica y el modelo tipo ley de potencia.

La aplicación del balance de primer armónico lleva a una expresión de la regla de Cox-Merz con un método sistemático y analítico.

También se encontró que la regla de Cox-Merz es consistente con el modelo de Maxwell pero no con el modelo de Kelvin-Voigt. No obstante, para el caso de Kelvin-Voigt se encontró que puede relacionarse la viscosidad estacionaria con el módulo viscoso por medio de la frecuencia a esta relación se le llamó regla de Cox-Merz modificada. Las aproximaciones de esta expresión a altas frecuencias son aceptables, a diferencia de la relación deducida por Coleman y Markovitz (1964) para fluidos de segundo orden limitada a bajas frecuencias.

Cinco materiales se tomaron como ejemplo para observar la aplicabilidad de la regla modificada. La relación derivada con el modelo de Kelvin-Voigt presentó ajustes

aceptables con los materiales con comportamiento de sólido viscoelástico. Mientras que la expresión tradicional congruente con Maxwell predice adecuadamente la viscosidad de líquidos viscoelásticos.

Los resultados obtenidos en este estudio representan una primera aproximación para formalizar y sistematizar métodos que relacionen pruebas oscilatorias con viscosidades estacionarias.

Capítulo 5

Conclusiones generales y trabajo futuro

En este trabajo se propusieron expresiones matemáticas mediante modelos fenomenológicos de analogía mecánica para estimar parámetros de la respuesta viscoelástica de diferentes biomateriales alimenticios. Los modelos fenomenológicos aquí empleados fueron el modelo de Kelvin-Voigt y el modelo de Maxwell. Se realizaron pruebas de esfuerzo constante, oscilatorias y curvas de flujo. Los casos de estudio que se revisaron fueron:

- La viscoelasticidad en la interfase (aceite-agua) y la vecindad de ésta donde la fase acuosa corresponde a una dispersión de mucilago de semilla de chíá.
- Estudio de la respuesta viscoelástica de dispersiones de almidón gelatinizado sometido a esfuerzos pequeños: Efecto de los ghosts.
- Derivación de una expresión para la viscosidad estacionaria mediante la regla de Cox-Merz y los modelos de Kelvin-Voigt y Maxwell.

Los parámetros estimados fueron: la respuesta viscosa, η_{kv} ; respuesta elástica, E_{kv} ; constante de tiempo, T ; la viscosidad estacionaria como función de la frecuencia. La determinación de estas cantidades se llevó a cabo a través de ajustes de datos experimentales de deformación, γ , y del módulo viscoso, $G''(\omega)$, todos con aproximaciones aceptables lo cual redundo en descripciones acertadas de la microestructura

de los materiales. En estos ejemplos se mostró que los modelos fenomenológicos son una herramienta sencilla que mediante metodologías sistemáticas y analíticas permite desarrollar expresiones adecuadas para la estimación de parámetros viscoelásticos de respuestas reológicas no-lineales de materiales alimenticios. También se muestra que la información encontrada caracteriza acertadamente los materiales alimenticios lo cual conduce a aplicaciones más apropiadas de dichos materiales. En particular se puede destacar:

La técnica de oscilaciones libres amortiguadas se aplicó a materiales lo suficientemente viscoelásticos como para presentar vibraciones durante una prueba de esfuerzo constante. La técnica permite calcular la respuesta elástica y viscosa del material de una forma rápida y sencilla.

Las oscilaciones inercio-elásticas en deformación son apropiadamente descritas por el modelo de Kelvin-Voigt inercial.

La configuración de la geometría bicono permitió realizar mediciones a diferentes profundidades en la muestra obteniéndose la respuesta viscoelástica local, o sea es posible determinar estratificación en la muestra. El presente trabajo es el primero en realizar este tipo de caracterización.

La respuesta viscoelástica no-lineal para algunos materiales puede presentarse a bajos esfuerzos o deformaciones como en el caso del almidón.

Los modelos fenomenológicos y el modelo de potencia permitieron desarrollar expresiones para la viscosidad estacionaria a partir de datos oscilatorios. Se encontró que el modelo de Maxwell y la regla de Cox-Merz tradicional son consistentes. En el caso del modelo de Kelvin-Voigt no hay consistencia con Cox-Merz pero se encontró una relación entre la viscosidad estacionaria y el módulo de pérdida.

Para futuras investigaciones se recomienda emplear el método de balance de primeros armónicos ya que permite incluir las no-linealidades y calcularlas numéricamente. Además es especialmente conveniente en pruebas oscilatorias.

Además se propone desarrollar un modelo de movimiento para la geometría de bicono basado en la ecuación de Stokes y la ecuación de conservación con énfasis en el análisis en la altura de la geometría en el fluido. Un estudio de este tipo arrojaría descripciones sobre el flujo viscoelástico local de un disco bicónico rotatorio.

Apéndice A

Solución analítica del modelo de Kelvin-Voigt inercial

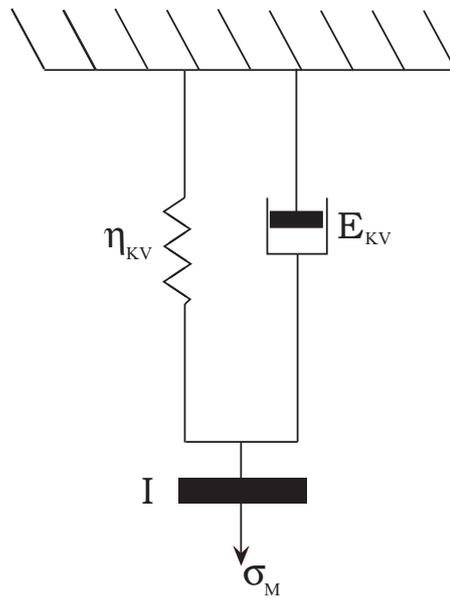


Figura A.1: Esquema del modelo Kelvin-Voigt inercial

La Figura A.1 muestra un esquema del modelo de Kelvin-Voigt. Realizando un balance de fuerzas en el sistema pistón-resorte se tiene las siguientes relaciones:

$$\sigma = \sigma_E + \sigma_\eta \quad (\text{A.1})$$

$$\gamma = \gamma_E = \gamma_\eta \quad (\text{A.2})$$

$$\sigma_E = E_{KV}\gamma \quad (\text{A.3})$$

$$\sigma_\eta = \eta_{KV}\dot{\gamma} \quad (\text{A.4})$$

Si se sustituyen las expresiones de los esfuerzos de cada elemento σ_E y σ_η en la ecuación del esfuerzo total, σ , se obtiene:

$$\sigma = E_{KV}\gamma + \eta_{KV}\dot{\gamma} \quad (\text{A.5})$$

que es la expresión conocida para el modelo de Kelvin-Voigt.

Por otra parte, se tiene la ecuación de movimiento del equipo (Baravian y Quemada, 1998):

$$I \frac{\partial \Omega}{\partial t} = \Gamma_A - \Gamma_M \quad (\text{A.6})$$

donde I es la inercia de la parte móvil del aparato, Ω es la velocidad angular, Γ_A y Γ_M son el torque aplicado y el torque de resistencia de la muestra, respectivamente, los cuales pueden relacionarse con los esfuerzos mediante un factor de proporcionalidad,

$$\Gamma = \frac{\sigma}{F_\sigma} \quad (\text{A.7})$$

de la misma forma la velocidad angular se puede relacionar con la deformación

$$\Omega = \frac{\dot{\gamma}}{F_\gamma} \quad (\text{A.8})$$

al sustituir las expresiones (A.7) y (A.8) en la ecuación (A.6) se obtiene

$$a\ddot{\gamma} = \sigma_A - \sigma_M \quad (\text{A.9})$$

donde $a = IF_\sigma/F_\gamma$ (Baravian y Quemada, 1998; Yao et al., 2008). Si se combina las ecuaciones (A.5) y (A.9), donde $\sigma = \sigma_M$, se tiene la expresión :

$$\ddot{\sigma}_M + \frac{\eta_{KV}}{a}\dot{\sigma}_M + \frac{E_{KV}}{a}\sigma_M = \frac{E_{KV}}{a}\sigma_A H(t) + \frac{\eta_{KV}}{a}\sigma_A h(t) \quad (\text{A.10})$$

donde $H(t)$ es la función escalón unitario y $h(t)$ es la función impulso unitario, la ecuación (A.10) tiene una solución analítica y según el discriminante:

$$\omega = \sqrt{\frac{E_{KV}}{a} - \frac{\eta_{KV}^2}{4a^2}} \quad (\text{A.11})$$

puede tener tres soluciones, de las cuales la única que nos interesa es:

$$\sigma_M(t) = -\exp(-\beta t)[C_1 \cos(\omega t) + C_2 \sin(\omega t)] \quad (\text{A.12})$$

pues es la que describe un comportamiento oscilatorio amortiguado. Para el modelo de Kelvin-Voigt los parámetros son $\beta = \frac{\eta_{KV}}{2a}$ y $\omega = \sqrt{\frac{E_{KV}}{a} - \frac{\eta_{KV}^2}{4a^2}}$. Al resolver para las condiciones iniciales $\sigma(0) = \sigma_A$ y $\dot{\sigma} = 0$ se llega a;

$$C_1 = -\sigma_A \quad (\text{A.13})$$

$$C_2 = \sigma_A \frac{\beta}{\omega} \quad (\text{A.14})$$

sustituyen las expresiones para C_1 y C_2

$$\sigma_M(t) = -\sigma_A \exp(-\beta t) \left[\cos(\omega t) - \frac{\beta}{\omega} \sin(\omega t) \right] \quad (\text{A.15})$$

al resolver para la particular por coeficientes indeterminados la solución completa se expresa como:

$$\sigma_M(t) = \sigma_A \left\{ 1 - \exp(-\beta t) \left[\cos(\omega t) - \frac{\beta}{\omega} \sin(\omega t) \right] \right\}. \quad (\text{A.16})$$

En el caso de la deformación la solución se obtiene sustituyendo la Ecuación (A.16) en la expresión (A.9) e integrando dos veces la ecuación resultante. Con las condiciones iniciales $\gamma(0) = 0$. Lo cual lleva a la siguiente expresión para la deformación:

$$\gamma(t) = \frac{\sigma_A}{E_{KV}} \left\{ 1 - \exp(-\beta t) \left[\cos(\omega t) + \frac{\beta}{\omega} \sin(\omega t) \right] \right\}. \quad (\text{A.17})$$

Apéndice B

Deducción de la relación entre las viscosidades compleja y estacionaria a partir de los modelos de Kelvin-Voigt y Maxwell

B.1. Modelo Kelvin-Voigt

B.1.1. Caso Lineal

Tomando en cuenta las relaciones básicas del modelo Kelvin-Voigt

$$\sigma = \sigma_E + \sigma_\eta \quad (\text{B.1})$$

$$\gamma = \gamma_E = \gamma_\eta \quad (\text{B.2})$$

$$\sigma_E = E_{KV}\gamma \quad (\text{B.3})$$

$$\sigma_\eta = \eta_{KV}\dot{\gamma} \quad (\text{B.4})$$

$$\sigma = E_{KV}\gamma + \eta_{KV}\dot{\gamma} \quad (\text{B.5})$$

Suponemos que el sistema de arriba se somete a una deformación oscilatoria de la forma:

$$\gamma(t) = \gamma_0 \sin(\omega t)$$

$$\dot{\gamma}(t) = \gamma_0 \omega \cos(\omega t)$$

sustituyendo las deformaciones oscilatorias en (B.5)

$$\sigma = E_{KV}\gamma_0 \sin(\omega t) + \eta_{KV}\gamma_0 \omega \cos(\omega t) \quad (\text{B.6})$$

se divide entre γ_0

$$\frac{\sigma}{\gamma_0} = E_{KV} \sin(\omega t) + \eta_{KV} \omega \cos(\omega t) \quad (\text{B.7})$$

recordando la expresion para el esfuerzo resultante en una prueba experimental oscilatoria

$$\frac{\sigma}{\gamma_0} = G' \sin(\omega t) + G'' \cos(\omega t)$$

se puede realizar las siguientes asociaciones $G' = E_{KV}$ y $G'' = \eta_{KV} \omega$, esto es el módulo elástico y viscoso de la prueba experimental se relacionan con la respuesta elástica y viscosa del modelo. De esta forma la magnitud de la viscosidad compleja se puede calcular como sigue

$$\begin{aligned} |\eta^*| &= \left[\left(\frac{G''}{\omega} \right)^2 + \left(\frac{G'}{\omega} \right)^2 \right]^{1/2} \\ &= \left[(\eta_{KV})^2 + \left(\frac{E_{KV}}{\omega} \right)^2 \right]^{1/2} \end{aligned} \quad (\text{B.8})$$

como se observa para el modelo de Kelvin-Voigt lineal no se tiene una relación entre directa entre la respuesta viscosa del modelo y la viscosidad compleja. Pero si se tiene una relación entre el modulo viscoso y la respuesta viscosa, expresión similar a la viscosidad dinámica.

$$\eta_{KV} = \frac{G''}{\omega} \quad \eta' = \frac{G'}{\omega}$$

B.1.2. Caso No Lineal

En este caso las expresiones para Kelvin-Voigt quedan como sigue

$$\sigma_E = \phi_E(\gamma, \dot{\gamma}) \gamma \quad (\text{B.9})$$

$$\sigma_\eta = \phi_\eta(\dot{\gamma}) \dot{\gamma} \quad (\text{B.10})$$

$$\sigma = \phi_E(\gamma, \dot{\gamma}) \gamma + \phi_\eta(\dot{\gamma}) \dot{\gamma} \quad (\text{B.11})$$

La respuesta oscilatoria al esfuerzo es

$$\frac{\sigma}{\gamma_0} = \phi_E(\gamma, \dot{\gamma}) \sin(\omega t) + \phi_\eta(\dot{\gamma}) \omega \cos(\omega t) \quad (\text{B.12})$$

donde $\phi_E(\gamma, \dot{\gamma})$ y $\phi_\eta(\dot{\gamma})$ pueden aproximarse por un balance de primeros armónicos como sigue

$$\phi_E(\gamma, \dot{\gamma}) \sin(\omega t) \approx b_E(\omega) \sin(\omega t) + c_E(\omega) \cos(\omega t) \quad (\text{B.13})$$

$$\phi_\eta(\dot{\gamma}) \cos(\omega t) \approx b_\eta(\omega) \sin(\omega t) + c_\eta(\omega) \cos(\omega t) \quad (\text{B.14})$$

los coeficientes se calculan como

$$b_E = \frac{1}{\pi} \int_0^{2\pi} \phi_E(\gamma, \dot{\gamma}) \sin^2(z) dz \neq 0 \quad (\text{B.15})$$

$$c_E = \frac{1}{\pi} \int_0^{2\pi} \phi_E(\gamma, \dot{\gamma}) \sin(z) \cos(z) dz = 0 \quad (\text{B.16})$$

$$b_\eta = \frac{1}{\pi} \int_0^{2\pi} \phi_\eta(\dot{\gamma}) \sin(z) \cos(z) dz = 0 \quad (\text{B.17})$$

$$c_\eta = \frac{1}{\pi} \int_0^{2\pi} \phi_\eta(\dot{\gamma}) \cos^2(z) dz \neq 0 \quad (\text{B.18})$$

esto debido a que

$$\int_0^{2\pi} \sin(mx) \sin(nx) dx = \begin{cases} 0 & \text{si } n \neq m \\ \neq 0 & \text{si } n = m \end{cases}$$

$$\int_0^{2\pi} \cos(mx) \cos(nx) dx = \begin{cases} 0 & \text{si } n \neq m \\ \neq 0 & \text{si } n = m \end{cases}$$

$$\int_0^{2\pi} \sin(mx) \cos(nx) dx = 0.$$

Después de aclarado lo anterior la ecuación para el esfuerzo queda como sigue

$$\frac{\sigma}{\gamma_0} \approx b_E(\omega) \sin(\omega t) + \omega c_\eta(\omega) \cos(\omega t) \quad (\text{B.19})$$

Relacionando los coeficientes de la Ecuación (B.19) con los módulos viscoso y elástico experimentales

$$G'(\omega) = \frac{b_E(\omega)}{\gamma_0} = \frac{1}{\pi} \int_0^{2\pi} \phi_E(\gamma_0 \sin(z), \gamma_0 \omega \cos(z)) \sin^2(z) dz \quad (\text{B.20})$$

$$G''(\omega) = \frac{\omega c_\eta(\omega)}{\gamma_0} = \frac{1}{\pi} \int_0^{2\pi} \phi_\eta(\gamma_0 \omega \cos(z)) \cos^2(z) dz \quad (\text{B.21})$$

Si las funciones ϕ se consideran lineales e iguales a

$$\begin{aligned} \phi_E(\gamma, \dot{\gamma}) &= E_{KV} \\ \phi_\eta(\dot{\gamma}) &= \omega \eta_{KV} \end{aligned}$$

Se resuelven las integrales

$$\begin{aligned} \int_0^{2\pi} \sin^2(z) dz &= \pi \\ \int_0^{2\pi} \cos^2(z) dz &= \pi \end{aligned}$$

Los coeficientes son iguales a

$$\begin{aligned} b_E(\omega) &= \frac{E_{KV}}{\pi} \int_0^{2\pi} \sin^2(z) dz \\ c_\eta(\omega) &= \frac{\eta_{KV}}{\pi} \int_0^{2\pi} \cos^2(z) dz \end{aligned}$$

y las expresiones para los módulos quedan como las encontradas para la parte lineal

$$G'(\omega) = E_{KV} \quad G''(\omega) = \omega \eta_{KV}.$$

Para estimar la viscosidad se eligió el modelo de ley de potencia $\phi_\eta(\dot{\gamma}) = K_n |\dot{\gamma}|^{n-1}$.

Entonces el módulo viscoso puede calcularse como

$$\begin{aligned} G'' &= \omega c_\eta(\omega) \\ &= \frac{\omega}{\pi} \int_0^{2\pi} K_n |\gamma_0 \omega \cos(z)|^{n-1} \cos^2(z) dz \\ &= \frac{\omega}{\pi} K_n (\gamma_0 \omega)^{n-1} \int_0^{2\pi} |\cos(z)|^{n-1} \cos^2(z) dz \end{aligned} \quad (\text{B.22})$$

ahora se define $C(n)$ como

$$C(n) = \frac{1}{\pi} \int_0^{2\pi} |\cos(z)|^{n-1} \cos^2(z) dz \quad (\text{B.23})$$

la norma máxima dice

$$|\gamma(t)| = \gamma_0 \omega |\cos(\omega t)|_{\text{máx}} = \gamma_0 \omega \quad (\text{B.24})$$

aplicando (B.23) y (B.24) a (B.22) se tiene

$$\frac{G''(\omega)}{\omega} = C(n) K_n |\dot{\gamma}(t)|^{n-1} \quad (\text{B.25})$$

recordando la definición de viscosidad estacionaria

$$\eta_{ss}(\dot{\gamma}) = K_n |\dot{\gamma}|^{n-1} \quad (\text{B.26})$$

la Ecuación (B.25) puede ser escrita como

$$\eta_{ss}(\dot{\gamma}) = \frac{G''(\omega)}{\omega C(n)} \quad (\text{B.27})$$

de esta forma queda establecida la relación entre la viscosidad estacionaria y una viscosidad dinámica no lineal.

B.2. Modelo de Maxwell

B.2.1. Caso Lineal

Las ecuaciones que describen el modelo de Maxwell son:

$$\begin{aligned} \sigma &= \sigma_E = \sigma_\eta \\ \sigma &= E_M \gamma_E \\ \sigma &= \eta_M \dot{\gamma}_\eta \\ \gamma &= \gamma_E + \gamma_\eta \\ \sigma + T \dot{\sigma} &= \eta_M \dot{\gamma} \end{aligned} \quad (\text{B.28})$$

donde $T = \frac{\eta_M}{E_M}$ y es una constante de tiempo. Siguiendo el mismo procedimiento que para el modelo de Kelvin-Voigt se aplica una deformación periódica

$$\begin{aligned}\gamma(t) &= \gamma_0 \sin(\omega t) \\ \dot{\gamma}(t) &= \gamma_0 \omega \cos(\omega t)\end{aligned}$$

por otra parte el esfuerzo y su primera derivada quedan

$$\begin{aligned}\frac{\sigma}{\gamma_0} &= G' \sin(\omega t) + G'' \cos(\omega t) \\ \frac{\dot{\sigma}}{\gamma_0} &= \omega G' \cos(\omega t) - \omega G'' \sin(\omega t)\end{aligned}$$

sustituyendo las expresiones para la deformación y el esfuerzo en la Ecuación (B.28)

$$G' \sin(\omega t) + G'' \cos(\omega t) + T[\omega G' \cos(\omega t) - \omega G'' \sin(\omega t)] = \eta_M[\omega \cos(\omega t)] \quad (\text{B.29})$$

agrupando términos

$\sin(\omega t)$:

$$G' - T\omega G'' = 0$$

$\cos(\omega t)$:

$$G'' + T\omega G' = \eta_M \omega$$

resolviendo el sistema resultante,

$$G'(\omega) = \frac{\omega^2 T}{1 + (T\omega)^2} \eta_M \quad (\text{B.30})$$

$$G''(\omega) = \frac{\omega}{1 + (T\omega)^2} \eta_M \quad (\text{B.31})$$

con esta información ahora se puede calcular la viscosidad compleja

$$\begin{aligned}|\eta^*| &= \left[\left(\frac{G''}{\omega} \right)^2 + \left(\frac{G'}{\omega} \right)^2 \right]^{1/2} \\ &= \left[\left(\frac{\omega^2 T \eta_M}{\omega(1 + (T\omega)^2)} \right)^2 + \left(\frac{\omega \eta_M}{\omega(1 + (T\omega)^2)} \right)^2 \right]^{1/2}\end{aligned}$$

realizando las operaciones la relación se reduce a

$$\eta^* = \frac{\eta_M}{(1 + (T\omega)^2)^{1/2}} \quad (\text{B.32})$$

la regla de Cox-Merz se encuentra cuando $T\omega \ll 1$ y la relación se puede expresar como

$$\eta_M \approx \eta^*(\omega)$$

B.2.2. No Lineal

Las ecuaciones que describen el modelo de Maxwell en su versión no lineal son

$$\begin{aligned} \sigma &= \phi_E(\gamma_E, \dot{\gamma}_E)\gamma_E \\ \sigma &= \phi_\eta(\dot{\gamma}_\eta)\dot{\gamma}_\eta \\ \gamma &= \gamma_E + \gamma_\eta \end{aligned}$$

en este trabajo se propuso la siguiente extensión no lineal de la relación básica de Maxwell para el esfuerzo y la deformación

$$\sigma + T\dot{\sigma} = \phi_\eta(\dot{\gamma}_\eta)\dot{\gamma}_\eta \quad (\text{B.33})$$

la ecuación de arriba representa un pistón no lineal conectado en serie con un resorte lineal. La no linealidad, $\phi_\eta(\dot{\gamma}_\eta)$, también puede ser aproximada por el método de balance de primeros armónicos

$$\phi_\eta(\dot{\gamma}) \cos(\omega t) \approx b_\eta(\omega) \sin(\omega t) + c_\eta(\omega) \cos(\omega t)$$

el tratamiento es el mismo que en la sección anterior con lo que se llega

$$\phi_\eta(\dot{\gamma}) \cos(\omega t) \approx K_n |\gamma_0 \omega|^{n-1} C(n) \cos(\omega t)$$

La expresión de arriba se sustituye en (B.33) y se tiene

$$\sigma + T\dot{\sigma} = K_n |\gamma_0 \omega|^n C(n) \cos(\omega t) \quad (\text{B.34})$$

la ecuación diferencial (B.34) se puede resolver por coeficientes indeterminados proponiendo una solución de la forma

$$\begin{aligned}\sigma(t) &= B_1 \sin(\omega t) + B_2 \cos(\omega t) \\ \dot{\sigma}(t) &= \omega B_1 \cos(\omega t) - \omega B_2 \sin(\omega t)\end{aligned}\tag{B.35}$$

sustituyendo (B.35) en (B.34)

$$B_1 \sin(\omega t) + B_2 \cos(\omega t) + T[\omega B_1 \cos(\omega t) - \omega B_2 \sin(\omega t)] = K_n(\gamma_0 \omega)^n C(n) \cos(\omega t)\tag{B.36}$$

agrupando términos semejantes:

$\sin(\omega t)$:

$$-T\omega B_2 + B_1 = 0$$

$\cos(\omega t)$:

$$TB_1\omega + B_2 = K_n(\gamma_0 \omega)^n C(n)$$

resolviendo el sistema

$$B_1 = \frac{T\omega}{1 + (T\omega)^2} K_n(\gamma_0 \omega)^n C(n)\tag{B.37}$$

$$B_2 = \frac{1}{1 + (T\omega)^2} K_n(\gamma_0 \omega)^n C(n)\tag{B.38}$$

la relación entre los coeficientes encontrados y los módulos queda como

$$G'(\omega) = \frac{T\omega}{1 + (T\omega)^2} K_n \gamma_0^{n-1} \omega^n C(n)\tag{B.39}$$

$$G''(\omega) = \frac{1}{1 + (T\omega)^2} K_n \gamma_0^{n-1} \omega^n C(n)\tag{B.40}$$

introduciendo la norma máxima, $|\gamma(t)| = \gamma_0 \omega |\cos(\omega t)|_{\text{máx}} = \gamma_0 \omega$ y recordando $\eta_{ss}(\dot{\gamma}) = K_n |\dot{\gamma}|^{n-1}$ las expresiones para los módulos se simplifican

$$G'(\omega) = \frac{T\omega^2}{1 + (T\omega)^2} C(n) \eta_{ss}(\dot{\gamma})\tag{B.41}$$

$$G''(\omega) = \frac{\omega}{1 + (T\omega)^2} C(n) \eta_{ss}(\dot{\gamma})\tag{B.42}$$

Calculando la viscosidad compleja

$$\begin{aligned}\eta^*(\omega) &= \left[\left(\frac{G''}{\omega} \right)^2 + \left(\frac{G'}{\omega} \right)^2 \right]^{1/2} \\ &= \left[\left(\frac{\omega C(n) \eta_{ss}(\dot{\gamma})}{\omega(1+(T\omega)^2)} \right)^2 + \left(\frac{T\omega^2 C(n) \eta_{ss}(\dot{\gamma})}{\omega(1+(T\omega)^2)} \right)^2 \right]^{1/2}\end{aligned}$$

Realizando operaciones se tiene

$$\eta^*(\omega) = \frac{\eta_{ss}(\dot{\gamma}) C(n)}{(1+(T\omega)^2)^{1/2}} \quad (\text{B.43})$$

Para el caso $T\omega \ll 1$ la expresion (B.43) se reduce a $\eta^* = \eta_{ss}(\dot{\gamma}) C(n)$. Si suponemos que $C(n) \approx 1$ se recupera la regla tradicional Cox-Merz

$$\eta_{ss}(\dot{\gamma}) \approx \eta^*(\omega)$$

Bibliografía

- Ahmed, J.; Al-Salman, F. y Almusallam, A. S. (2013). «Effect of blanching on thermal color degradation kinetics and rheological behavior of rocket (*Eruca sativa*) puree». *Journal Food Engineering*, **119(3)**, pp. 660–667.
- Álvarez Chávez, L. M.; Valdivia-López, M. A.; Aburto-Juárez, M. L. y Tecante, A. (2008). «Chemical characterization of the lipid fraction of mexican chia seed (*Salvia hispanica L.*)». *International Journal of Food Properties*, **11(3)**, pp. 687–697.
- Augusto, P. E.; Ibarz, A. y Cristianini, M. (2013). «Effect of high pressure homogenization (HPH) on the rheological properties of tomato juice: viscoelastic properties and the Cox-Merz rule». *Journal Food Engineering*, **114(1)**, pp. 57–63.
- Ayerza, R. (1995). «Oil content and fatty acid composition of Chia (*Salvia hispanica L.*) from five northwestern locations in Argentina». *Journal of the America Oil Chemists’ Society*, **72(9)**, pp. 1079–1081.
- Badui-Dergal, S. (2006). *Química de los alimentos*. PEARSON EDUCACIÓN, México, 4^a edición. ISBN 970-26-0670-5.
- Baravian, C. y Quemada, D. (1998). «Using instrumental inertia in controlled stress rheometry». *Rheologica Acta*, **37(3)**, pp. 223–233.
- Beléndez, A.; Hernández, A.; Beléndez, T.; Álvarez, M. L. y Gallego, S. (2007). «Application of the harmonic balance method to a nonlinear oscillator typified

- by a mass attached to a stretched wire». *Journal of Sound and Vibration*, **302(4)**, pp. 1018–1029.
- Bistany, K. L. y Kokini, J. L. (1983a). «Comparison of steady shear rheological properties and small amplitude dynamic viscoelastic properties of fluid food materials». *Journal of Texture Studies*, **14(2)**, pp. 113–124.
- Bistany, K. L. y Kokini, J. L. (1983b). «Dynamic viscoelastic properties of foods in texture control». *Journal of Rheology*, **27(6)**, pp. 605–620.
- Bochicchio, R.; Philips, T. D.; Lovelli, S.; Labella, R.; Galgano, F.; Marisco, A. Di y Amato, M. (2015). «Innovative crop productions for healthy food: The case of Chia *Salvia hispanica L.*» En: Antonella Vastola (Ed.), *The Sustainability of Agro-Food and Natural Resource Systems in the Mediterranean Basin*, capítulo 2, pp. 29–45. Springer, Berlin, 1ª edición.
- Bowler, P.; Williams, R. M. y Angold, R. E. (1980). «A hypothesis for the morphological changes which occur on heating lenticular wheat starch in water». *Starch/Staerke*, **32(6)**, pp. 186–189.
- Boyton, R. D. y Novakovic, A. M. (2014). «Industry evaluation of the status and prospects for the burgeoning New York greek-style yogurt industry». *Informe técnico*, Charles H. Dyson School of Applied Economics and Management. College of Agriculture and Life Sciences. Cornell University.
- Bremer, L. G. B.; Bijsterbosch, B. H.; Waltra, P y Vliet, T.van (1993). «Formation, properties and fractal structure of particle gels». *Advances in Colloid and Interface Science*, **46**, pp. 117–128.

- Campanella, O. H. y Peleg, M. (1987). «Analysis of the transient flow of mayonnaise in a coaxial viscosimeter». *Journal of Rheology*, **31(6)**, pp. 439–452.
- Capitani, Marianela Ivana (2013). *Caracterización y funcionalidad de subproductos de chía (Salvia hispanica L.) aplicación en tecnología de alimentos*. Tesis doctoral, Universidad Nacional de la Plata. Facultad de Ciencias Exactas. Departamento de Química, Buenos Aires, Argentina.
- Champenois, Y. C.; Rao, M. A. y Walker, L. P. (1998). «Influence of gluten on the viscoelastic properties of starch pastes and gels». *Journal Science Food Agriculture*, **78(1)**, pp. 119–126.
- Chiralt, A.; Salazar, J. A. y Ferragut, V. (1994). «Rheological study of O/W emulsions containing dried whole egg and locust bean gum». *Journal of Texture Studies*, **25(1)**, pp. 33–43.
- Coleman, B. D. y Markovitz, H. (1964). «Normal Stress Effects in Second-order Fluids». *Journal of Applied Physics*, **35(1)**, pp. 1–9.
- Cox, W. P. y Merz, E. H. (1958). «Correlation of dynamic and steady flow viscosities.» *Journal Polymer Science*, **28(118)**, pp. 619–622.
- Davidson, R. L. (1980). *Handbook of Water-Soluble Gums and Resins*. McGraw-Hill Book Co.
- Davis, V. A.; Ericson, L. M.; Parra-Vasquez, A. N. G.; Fan, H.; Wang, Y.; Prieto, V. y Pasquali, M. (2004). «Phase behavior and rheology of SWNTs in superacids». *Macromolecules*, **37(1)**, pp. 154–160.
- Debet, M. R. y Gidley, M. J. (2007). «Why do gelatinized starch granules not dissolve

- completely? Roles for amylose, protein, and lipid in granule “ghost” integrity». *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **55(12)**, pp. 4752–4760.
- DeHombre, R. y Camizares, E. (1997). «Experiments with the application of acetylated starches in mayonnaise». *Alimentaria*, **35**, pp. 69–71.
- Dickinson, E. (2003). «Hydrocolloids at interfaces and the influence on the properties of dispersed systems». *Food Hydrocolloids*, **17(1)**, pp. 25–39.
- Dickinson, E. (2008). «Interfacial structure and stability of food emulsions as affected by protein-polysaccharide interactions». *Soft Matter*, **4(5)**, pp. 932–942.
- Dickinson, E. (2009). «Hydrocolloids as emulsifiers and emulsion stabilizers». *Food Hydrocolloids*, **23(3)**, pp. 1473–1482.
- Dogan, M.; Kayacier, A.; Toker, Ö. S.; Yilmaz, M. T. y Karaman, S. (2013). «Steady, dynamic, creep, and recovery analysis of ice cream mixes added with different concentrations of xanthan gum». *Food Bioprocess Technology*, **6(6)**, pp. 1420–1433.
- Doraiswamy, D.; Mujumdar, A. N.; Tsao, I.; Beris, A. N.; Danforth, S. C. y Metzner, A. B. (1991). «The Cox-Merz rule extended: A rheological model for concentrated suspensions and other materials with a yield stress». *Journal of Rheology*, **35(4)**, pp. 647–685.
- Erni, P. y Parker, A. (2012). «Nonlinear Viscoelasticity and Shear Localization at Complex Fluid Interfaces». *Langmuir*, **28(20)**, pp. 7757–7767.
- Ewoldt, R. H. y McKinley, G. H. (2007). «Creep ringing in rheometry or How to deal with oft-discarded data in step stress tests». *Rheology Bulletin*, **76(1)**, pp. 4–6, 22–24.

- Fannon, J. E. y Bemiller, J. N. (1992). «Structure of Corn Starch Paste and Granule Remnants Revealed by Low-Temperature Scanning Electron Microscopy after Cryopreparation». *Cereal Chemistry*, **69(4)**, pp. 456–460.
- Ferry, J. D. (1976). *Viscoelastic Properties of Polymers*. John Wiley & Sons, New York.
- Figoni, P. I. y Shoemaker, Ch. F. (1983). «Characterization of time dependent flow properties of mayonnaise under steady state». *Journal Texture Studies*, **14(4)**, pp. 431–442.
- Findley, W. N.; Lai, J. S. y Onaran, K. (1976). *Creep and Relaxation of Nonlinear Viscoelastic Materials with An Introduction Linear Viscoelasticity*. Dover Publication, New York, 1^a edición.
- Fischer, P. y Windhab, E. J. (2011). «Rheology of food materials». *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, **16(4)**, pp. 36–40.
- Franco, J. M.; Berjano, M. y Gallegos, C. (1997). «Linear viscoelasticity of salad dressing emulsion». *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **3(45)**, pp. 713–719.
- Freitas, R. A.; Santos, S. Martin G. L.; Valenga, F.; Buckeridge, M. S. y Reicher, F. (2005). «Physico-chemical properties of seed xyloglucans from different sources». *Carbohydrate Polymers*, **60(4)**, pp. 507–514.
- Gallant, D. J.; Bouchet, B. y Baldwin, P. M. (1997). «Microscopy of starch: evidence of a new level of granule organization». *Carbohydrate Polymers*, **32(3-4)**, pp. 177–191.

- Gallegos, C.; Berjano, M.; Guerrero, A.; Muñoz, J. y Flares, V. (1992). «Transient flow of mayonnaise described by a nonlinear viscoelasticity model». *Journal of Texture Studies*, **23(2)**, pp. 153–168.
- Galliard, T. y Bowler, P. (1987). «Morphology and composition of starch». En: T. Galliard (Ed.), *Starch: Properties and Potential, Critical Reports on Applied Chemistry*, volumen 13, capítulo 2, pp. 54–78. John Wiley and Sons, New York.
- García-Navarro, F. P.; Berjano-Nuñez, M. y Gallegos-Mantes, C. (1988). «Rheology of mayonnaises». *Grasas-y-Aceites*, **39(4-5)**, pp. 281–285.
- Ghiasi, K.; Hosney, R. C. y Varriano-Marston, E. (1982). «Gelatinization of wheat starch. III Comparison by differential scanning calorimetry and light microscopy». *Cereal Chemistry*, **59(4)**, pp. 258–264.
- Glicksman, M. (1969). *Gum Technology in the Food Industry*. Academic Press, New York, 1ª edición.
- Hambleton, A.; Bonnote, F. Debeaufort A. y Voilley, A. (2009). «Influence of alginate emulsion-based films structure on its barrier properties and on the protection of microencapsulated aroma compounds». *Food Hydrocolloids*, **23(8)**, pp. 2116–2124.
- Hernández-Jaimes, C.; Bello-Pérez, L. A.; Vernon-Carter, E. J. y Álvarez-Ramírez, J. (2013). «Plantain starch granules morphology, crystallinity, structure transition, and size evolution upon acid hydrolysis». *Carbohydrate Polymers*, **95(1)**, pp. 207–213.
- Hoover, R. y Ratnayake, W. S. (2002). «Starch characteristics of black bean, chick pea, lentil, navy bean and pinto bean cultivars grown in Canada». *Food Chemistry*, **78(4)**, pp. 489–498.

- Hoseney, R. C.; Atwell, W. A. y Lineback, D. R. (1977). «Scanning electron microscopy of starch isolated from baked products». *Cereal Foods World*, **22**, pp. 56–63.
- Hyun, K.; Kim, S. H.; Ahn, K. H. y Lee, S. J. (2002). «Large amplitude oscillatory shear as a way to classify the complex fluids». *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, **107(1-3)**, pp. 51–65.
- Hyun, K.; Wilhelm, M.; Klein, C. O.; Cho, K. S.; Nam, J. G.; Ahn, K. H.; Lee, S. J.; Ewoldt, R. H. y McKinley, G. H. (2011). «A review of nonlinear oscillatory shear tests: Analysis and application of large amplitude oscillatory shear (LAOS)». *Progress in Polymer Science*, **36(12)**, pp. 1697–1753.
- Jaishankar, A.; Sharma, V. y McKinley, G. H. (2011). «Interfacial viscoelasticity, yielding and creep ringing of globular protein-surfactant mixtures». *Soft Matter*, **7(17)**, pp. 7623–7634.
- Jordan, P. M.; Puri, A. y Boros, G. (2004). «On a new exact solution to Stokes' first problem for Maxwell fluids». *International Journal Non Linear Mechanics*, **39(8)**, pp. 1371–1377.
- Karaman, S.; Yilmaz, M. T. y Kayacier, A. (2013). «Mathematical approach for two component modeling of salep-starch mixtures using central composite rotatable design: part II. Dynamic oscillatory shear properties and applicability of Cox-Merz rule». *Food Hydrocolloids*, **31(2)**, pp. 277–288.
- Kasapis, S. y Boskou, D. (2001). «Rheological and Sensory Properties of Popular Greek Foodstuffs: A review». *International Journal of Food Properties*, **4(2)**, pp. 327–340.

- Khounvilay, K. y Sittikijyothin, W. (2012). «Rheological behaviour of tamarind seed gum in aqueous solutions». *Food Hydrocolloids*, **26(2)**, pp. 334–338.
- Krochta, J. M. (1992). «Control of mass transfer in foods with edible-coatings and films». En: R. P. Singh y M. A. Wirakartakusumah (Eds.), *Advances in food engineering*, pp. 517–538. CRC Press, Boca Raton, FL.
- Kumar, C. S. y Bhattacharya, S. (2008). «Tamarind seed: properties, processing and utilization». *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, **48(1)**, pp. 1–20.
- Langan, R. E. (1986). *Modified Starches: Properties and Uses*. capítulo Food industry, pp. 199–212. CRC Press, Boca Raton, FL..
- Lebon, G. y Cloot, A. (1984). «Benard-Marangoni instability in a Maxwell-Cattaneo fluid». *Physics Letters A*, **105(7)**, pp. 361–364.
- Lin, K. Y.; Daniel, J. R. y Whistler, R. L. (1994). «Structure of chia seed polysaccharide exudate». *Carbohydrate Polymers*, **23(1)**, pp. 13–18.
- Lourdin, D.; Valle, G. D. y Colonna, P. (1995). «Influence of amylose content on starch films and foams». *Carbohydrate Polymers*, **27(4)**, pp. 261–270.
- Luyten, H. y van Vliet, T. (1995). «Fracture properties of starch gels and their rate dependency». *Journal of Texture Studies*, **26(3)**, pp. 281–298..
- Ma, L. y Barbosa-Cánovas, G. V. (1995). «Rheological characterization of mayonnaise. Part 2: flow and viscoelastic properties at different oil and xanthan gum concentration». *Journal of Food Engineering*, **25(3)**, pp. 409–425.
- Macosko, W. C. (1994). *Rheology: Principles, Measurements, and Applications*. Wiley-V CH., Berlin.

- Manero, O.; Bautista, F.; Soltero, J. F. A. y Puig, J. E. (2002). «Dynamics of worm-like micelles: the Cox-Merz rule». *Journal Newtonian Fluid Mechanics*, **106(1)**, pp. 1–15.
- Marucci, G. (1996). «Dynamics of entanglements: a nonlinear model consistent with the Cox-Merz rule». *Journal of Newtonian Fluid Mechanics*, **62(2)**, pp. 279–289.
- McClements, D. J. (2005). *Food emulsions: principles, practice and techniques*. Contemporary Food Science. CRC Press, Boca Raton, FL, 2ª edición. ISBN 0-8493-2023-2.
- Mead, D. W. (2011). «Analytic derivation of the Cox-Merz rule using the MLD “toy” model for polydisperse linear polymers». *Rheologica Acta*, **50(9-10)**, pp. 837–866.
- Mei, Y. y Zhao, Y. (2003). «Barrier and mechanical properties of milk protein-based edible films containing nutraceuticals». *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **51(7)**, pp. 1914–1918.
- Muñoz, J. y Sherman, P. (1990). «Dynamic viscoelastic properties of some commercial salad dressings». *Journal of Texture Studies*, **21(4)**, pp. 411–426.
- Muñoz, L. A.; Cobos, A. y Diaz, O. (2012). «Chia seeds: Microestructure, mucilage extraction and hydration». *Journal of Food Engineering*, **108(1)**, pp. 216–224.
- Muñoz-Hernández, Loreto (2012). *Mucilage from chia seeds (Salvia hispanica): Microestructure, physico-chemical characterization and applications in food industry*. Tesis doctoral, Pontificia Universidad Católica de Chile. Escuela de Ingeniería, Santiago de Chile, Chile.
- Murillo-Martínez, M. M.; Pedroza-Islas, R.; Lobato-Calleros, C.; Martínez-Ferez, A. y Vernon-Carter, E. J. (2011). «Designing W1/O/W2 double emulsions stabili-

- zed by proteinopolysaccharide complexes for producing edible films: Rheological, mechanical and water vapour properties». *Food Hydrocolloids*, **25(4)**, pp. 577–585.
- Padala, S. R.; Williams, P. A. y Phillips, G. O. (2009). «Adsorption of gum Arabic, egg white protein, and their mixtures at the oil-water interface in limonene oil-in-water emulsions». *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **57(11)**, pp. 4964–4973.
- Pal, R. (1996). «Rheology of emulsions containing polymeric liquids». En: P. Becher (Ed.), *Encyclopedia of emulsion technology*, volumen 4, pp. 93–264. Marcel Dekker, New York, 1ª edición.
- Paredes, M. D. C.; Rao, M. A. y Bourne, M. C. (1989). «Rheological characterization of salad dressing 2: Effect of storage». *Journal of Texture Studies*, **20(2)**, pp. 235–250.
- Peressini, D.; Sensidoni, A. y de Cindio, B. (1998). «Rheological characterization of traditional and light mayonnaises». *Journal of Food Engineering*, **35(4)**, pp. 409–417.
- Pons, M.; Galotto, M. J. y Subirats, S. (1994). «Comparison of the steady rheological characterization of normal and light mayonnaises». *Food Hydrocolloids*, **8(3-4)**, pp. 389–400.
- Purkayastha, S.; Peleg, M. y Normand, M. D. (1984). «Presentation of the creep curves of solid biological materials by a simplified mathematical version of the generalized Kelvin-Voigt model». *Rheologica Acta*, **23(5)**, pp. 556–563.
- Rao, M. A. (2014). *Rheology of Fluid, Semisolid, and Solid Foods: Principles and Applications*. Food Engineering Series. Springer, New York, 3ª edición. ISBN 978-1-4614-9229-0.

- Rao, M. A. y Steffe, J. F. (1992). *Viscoelastic Properties of Foods*. Elsevier, New York.
- Ratnayake, W. S. y Jackson, D. S. (2007). «A new insight into the gelatinization process of native starches». *Carbohydrate Polymers*, **67(4)**, pp. 511–529.
- Razavi, S. M. A.; Cui, S. W.; Guo, Q. y Ding, H. (2014). «Some physicochemical properties of sage (*Salvia macrosiphon*) seed gum». *Food Hydrocolloids*, **35**, pp. 453–462.
- Reverberi, A. P.; Bagnerini, P.; Maga, L. y Bruzzone, A. G. (2008). «On the non-linear Maxwell-Cattaneo equation with non-constant diffusivity: shock and discontinuity waves». *International Journal of Heat and Mass Transfer*, **51(21)**, pp. 5327–5332.
- Richardson, R.K. y Kasapis, S. (1998). «Rheological Methods in the Characterisation of Food Biopolymers». En: D. L. Wetzel y G. Charalambous (Eds.), *Instrumental Methods in Food and Beverage Analysis*, capítulo 1, pp. 1–48. Elsevier, Amsterdam.
- Riscardo, M. A.; Moros, J. E.; Franco, J. M. y Gallegos, C. (2005). «Rheological characterisation of salad-dressing-type emulsions stabilised by egg yolk/sucrose di-terate blends». *European Food Res Technology*, **220(3-4)**, pp. 380–388.
- Rockland, L. B.; Jones, F. T. y Hahn, D. M. (1977). «Light and scanning electron microscope studies on dry beans: Extracellular gelatinization of lima bean starch in water and a mixed salt solution». *Journal Food Science*, **42(5)**, pp. 1204–1207.
- Rodríguez-Patino, J. M. R. y Pilosof, A. M. R. (2011). «Protein-polysaccharide interactions at fluid interfaces». *Food Hydrocolloids*, **25(8)**, pp. 1925–1937.
- Sanchez, C.; Renard, D.; Robert, P.; Schmitt, C. y Lefebvre, J. (2002). «Structure

- and rheological properties of acacia gum dispersions». *Food Hydrocolloids*, **16(3)**, pp. 257–267.
- Sherman, P. (1970). *Industrial Rheology*. Academic Press, New York.
- Sim, H. G.; Ahn, K. H. y Lee, S. J. (2003). «Large amplitude oscillatory shear behavior of complex fluids investigated by a network model: a guideline for classification». *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, **112(2-3)**, pp. 237–250.
- Soltero, J. F. A.; Robles-Vásquez, O.; Puig, J. E. y Manero, O. (1995). «Note: thixotropic behavior of surfactant-based lamellar liquid crystals under shear flows». *Journal of Rheology*, **39(1)**, pp. 235–240.
- Steffe, J. F. (1996). *Rheological Methods in Food Process Engineering*. Freeman Press, East Lansing, MI. USA, 2ª edición.
- Štern, P.; Valentová, H. y Pokorný, J. (2001). «Rheological properties and sensory texture of mayonnaise». *European Journal of Lipid Science and Technology*, **103(1)**, pp. 23–28.
- Tamime, A. H. y Robinson, R. K. (1983). «Background to Manufacturing Practice». En: *Yoghurt Science and Technology*, Pergamon Press: Oxford.
- Vernon-Carter, E. J.; Torreblanca-Roldan, A. y Lever-Garcia, C. A. (1983). «Propiedades reológicas de emulsiones alimenticias». *Revista Mexicana de Tecnología de Alimentos*, **18(1)**, pp. 3–10.
- Weiss, J.; Takhistov, P. y McClements, D. J. (2006). «Functional materials in food nanotechnology». *Journal of Food Science*, **71(9)**, pp. R107–R116.
- Whistler, R. L. y Daniel, J. R. (1985). «Carbohydrates». En: O. R. Fennema (Ed.), *Food Chemistry*, capítulo 2, pp. 69–138. Marcel Dekker, New York.

- Williams, P. A.; Phillips, G. O. y Randall, R. C. (1990). «Structure-function relationships of gum Arabic». En: G. O. Phillips; D.J. Wedlock y P. A. Williams (Eds.), *Gums and stabilisers for the food industry*, volumen 5, pp. 25–36. Oxford: IRL Press, Oxford. U. K., 1ª edición.
- Winter, H. H. (2009). «Three views of viscoelasticity for Cox-Merz materials». *Rheologica Acta*, **48(3)**, pp. 241–243.
- Yaşar, K.; Kahyaoglu, T. y Şahan, N. (2009). «Dynamic rheological characterization of salep glucomannan/galactomannan-based milk beverages». *Food Hydrocolloids*, **23(5)**, pp. 1305–1311.
- Yao, N. Y.; Larsen, R. J. y Weitz, D. A. (2008). «Probing nonlinear rheology with inertio-elastic oscillations». *Journal Rheology*, **52(4)**, pp. 1013–1025.
- Yilmazer, G.; Carrillo, A. R. y Kokini, J. L. (1991). «Effect of propylene glycol alginate and xantam gum». *Journal Food Science*, **56(2)**, pp. 513–517.
- Yoo, B. y Rao, M. A. (1995). «Yield stress of food dispersions with the vane method at controlled shear rate and shear stress». *Journal of Texture Studies*, **26(1)**, pp. 1–10.
- Zimeri, J. E. y Kokini, J. L. (2003). «Rheological properties of inulin-waxy maize starch systems». *Carbohydrate Polymers*, **52(1)**, pp. 67–85.