



UNIVERSIDAD
NACIONAL
DE COLOMBIA

**Estudio del comportamiento reológico de la
goma de celulosa, goma xantana y goma guar y
sus interacciones en mezclas binarias y ternarias
en disoluciones acuosas a diferentes
condiciones del medio**

Fabian Leonardo Ramos Maldonado

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Minas

Medellín, Colombia

2020

Estudio del comportamiento reológico de la goma de celulosa, goma xantana y goma guar y sus interacciones en mezclas binarias y ternarias en disoluciones acuosas a diferentes condiciones del medio

Fabian Leonardo Ramos Maldonado

Tesis o trabajo de investigación presentado como requisito parcial para optar al título de:

Magister en Ingeniería, Materiales y Procesos

Director:

Ph.D. Néstor Ricardo Rojas Reyes

Línea de Investigación:

Reología de suspensiones

Grupo de Investigación:

Instituto de Minerales CIMEX

Universidad Nacional de Colombia

Facultad de Minas

Medellín, Colombia

2020

Todo fluye.

Heráclito de Éfeso en el siglo V a.C. afirmaba que todo cambia y nada permanece. “En los mismos ríos entramos y no entramos, pues somos y no somos”.

La reología es la parte de la mecánica que nos permite obtener un entendimiento del cambio cuando:

Todo fluye.

Agradecimientos

Esta investigación se constituye como una recopilación de lo aprendido por años durante la trayectoria académica y laboral de la cual me he sentido afortunado. De tal forma que agradezco a Dios y a la vida por permitirme llegar a este punto. Sin embargo, nada de lo realizado hubiese sido posible o no tendría sentido sin la presencia de las personas que deseo mencionar a continuación:

A mi familia, mis padres Ramiro y Flor Alba y mis hermanos por su constante apoyo en cada paso emprendido.

A Maria Isabel Hernández, la mejor ingeniera y compañera con quien haya podido compartir toda esta experiencia, con quien planteamos la presente investigación y desarrollamos la parte experimental. Sencillamente sin su ayuda, este trabajo no hubiese sido posible de concluir. Asimismo, por todo el ánimo, las correcciones y la paciencia que me ha tenido en el desarrollo de este trabajo. Isabel, eres la mejor y me siento muy honrado de haber podido trabajar contigo este proyecto.

A mi director de tesis, PhD Néstor Ricardo Rojas por todos los conocimientos aportados, la disposición para atender a las inquietudes surgidas en la investigación, la paciencia y sus buenas actitudes como persona, lo cual hizo posible que este trabajo se desarrollara de manera satisfactoria. Profe Néstor, muchas gracias.

A la empresa Amtex S.A., en especial al Lic. Volker Nessel quien me permitió desarrollar esta investigación con el apoyo y recursos de la empresa y al Ing. Juan Felipe Mesa quien me suministró partes de la información recopilada en la presente investigación.

A todos ustedes, mi mayor reconocimiento y gratitud

Resumen

La goma de celulosa, la goma guar y la goma xantana son hidrocoloides usados en la industria nacional como estabilizantes y espesantes que por sí solos poseen atractivas propiedades en diversas aplicaciones. Dichos productos cuando se mezclan poseen un efecto conocido como sinergia, en el cual las propiedades reológicas de las gomas no son proporcionales a la composición de la mezcla, sino que se modifican generando productos de mayor viscosidad o comportamientos de gel mayores a lo esperado. Esto es, debido a las interacciones intermoleculares de los materiales cuando son disueltos en agua y por tanto, se modifican las propiedades reológicas ante variables como la cizalla, el tiempo y la temperatura, entre otros. En el sistema de mezcla entre goma de celulosa (GC), goma xantana (GX) y goma guar (GG) a concentraciones en solución acuosa de 1%, se determina que la goma xantana aporta a la mezcla pseudoplasticidad y estabilidad de los parámetros reológicos ante la temperatura, mientras que la goma guar aporta mayor viscosidad y además dependencia de la viscosidad ante el tiempo. La goma de celulosa aporta un comportamiento intermedio de viscoelasticidad que aporta a la estabilidad del sistema, de tal forma que cuando se incorpora la goma de celulosa en dosificaciones determinadas, las propiedades reológicas de cada componente individual se ven aumentadas. Dependiendo de la propiedad reológica que se desea obtener para una aplicación determinada (por ej. alimentos, pinturas, lodos de perforación, entre otros), las proporciones de mezcla del sistema GC-GX-GG pueden ser adaptadas para obtener cierto desempeño buscado, lo que se conoce en la literatura como diseño de suspensiones.

Palabras clave: goma de celulosa, goma guar, goma xantana, sinergia, hidrocoloides, carboximetilcelulosa, polisacáridos.

Abstract

Study of the rheological behavior of cellulose gum, xanthan gum and guar gum and their interactions in binary and ternary mixtures in aqueous solutions at different conditions.

Cellulose gum, guar gum and xanthan gum are hydrocolloids used in national industry as stabilizers and thickeners that individually have interesting properties in many applications. When these hydrocolloids are physically mixed, they generate an effect known as synergy, in which the rheological properties of the gums are not proportional to the composition of the mixture, but are enhanced generating products with higher viscosities or higher gel strength than expected. This phenomenon is due to the intermolecular interactions of materials in dissolution and therefore, rheological properties as shear behavior, time, and temperature, among others are modified. In the mixing system between cellulose gum (GC), xanthan gum (GX) and guar gum (GG) at concentrations to 1% in aqueous solutions is determined that xanthan gum contributes to pseudoplasticity and stability of the rheological parameters with respect to temperature, while guar gum provides higher viscosity and time dependence on viscosity. Cellulose gum contributes an intermediate behavior of viscoelasticity that helps to the stability of the mixture system, such that when cellulose gum is incorporated in certain dosages, the rheological properties of each individual component are enhanced. Depending on the desired rheological property to use in an application (eg food, paint, drilling mud, among others), the proportions of the mixture between GC-GX-GG can be adapted to obtain a performance determinate, This is it known in the academic literature as design of colloidal suspensions.

Keywords: Cellulose gum, Guar gum, Xanthan gum, synergy, hydrocolloids, carboxymethylcellulose, polysaccharides.

Contenido

	Pág.
Resumen	IX
Lista de figuras	XV
Lista de tablas	XVIII
Lista de Símbolos y abreviaturas	XIX
Introducción	1
Objetivos	5
Objetivo general	5
Objetivos específicos	5
1. Marco teórico	7
1.1 Conceptos básicos de reología.....	7
1.2 Comportamiento de flujo.....	10
1.3 Comportamiento en función del tiempo.....	16
1.4 Comportamiento viscoelástico	18
1.5 Comportamiento reológico de los hidrocoloides en función de la temperatura.....	27
1.6 Reometría.....	28
1.7 Polisacáridos e hidrocoloides.....	30
1.7.1 Goma de celulosa	32
1.7.2 Goma xantana.....	33
1.7.3 Goma guar	34
1.7.4 Asociaciones de los hidrocoloides.....	35
1.7.5 Mercado actual de los hidrocoloides	39
2. Materiales y métodos	41
2.1 Lugar de ejecución	41
2.2 Materiales y equipos.....	41
2.3 Métodos de análisis	43

2.3.1	Caracterización de las gomas.....	43
2.3.2	Preparación de las muestras	44
2.3.3	Determinación de la viscosidad	47
2.3.4	Ensayos rotacionales: curva de flujo.....	47
2.3.5	Ensayos rotacionales: curva de tixotropia	48
2.3.6	Ensayos oscilatorios: barrido de amplitud	49
2.3.7	Ensayos oscilatorios: barrido de frecuencia	49
2.3.8	Ensayos oscilatorios: barrido de temperatura	50
2.4	Análisis de datos	50
3.	Resultados y discusiones	53
3.1	Caracterización fisicoquímica de los hidrocoloides.....	53
3.2	Comportamiento de la viscosidad.....	54
3.3	Comportamiento del sistema en función de la tasa de cizalladura.....	57
3.4	Comportamiento tixotrópico.....	63
3.5	Comportamiento viscoelástico.....	65
3.5.1	Comportamiento viscoelástico dado por los ensayos de amplitud.....	66
3.5.2	Comportamiento viscoelástico dado por los ensayos de frecuencia....	71
3.6	Dependencia ante la temperatura.....	75
4.	Conclusiones y recomendaciones	79
4.1	Conclusiones.....	79
4.2	Recomendaciones.....	81
	Anexo A. Especificaciones técnicas de las gomas	83
	Bibliografía	87

Lista de figuras

	Pág.
Figura 1-1: Diferentes tipos de materiales de acuerdo al comportamiento viscoelástico...	8
Figura 1-2: Modelo de placas paralelas	9
Figura 1-3: Clasificación de los materiales de acuerdo al comportamiento de flujo	10
Figura 1-4: a) Curva de flujo y b) curva de viscosidad.	11
Figura 1-5: a) Curva de flujo y b) curva de viscosidad para un fluido newtoniano.....	11
Figura 1-6: a) Curva de flujo y b) curva de viscosidad para un fluido pseudoplástico.	12
Figura 1-7: Comportamiento usual de un fluido pseudoplástico.....	13
Figura 1-8: a) Curva de flujo y b) curva de viscosidad para un fluido dilatante.	15
Figura 1-9: a) Curva de flujo de acuerdo al modelo de Bingham y b) curva de flujo de acuerdo al modelo de Herschel-Bulkley	16
Figura 1-10: Curva de viscosidad-tiempo para un material tixotrópico.....	16
Figura 1-11: a) Curva de flujo y b) curva de viscosidad de un fluido tixotrópico.....	17
Figura 1-12: Curva de viscosidad-tiempo para un material reopéctico.....	17
Figura 1-13: a) Curva de flujo y b) curva de viscosidad de un fluido reopéctico.....	18
Figura 1-14: Diferencia entre los materiales viscoelásticos	18
Figura 1-15: a) Modelo de Maxwell y b) modelo de Kelvin-Voigt	19
Figura 1-16: Modelo de dos placas (móvil y fija) para ensayos oscilatorios.	20
Figura 1-17: Variables en los ensayos oscilatorios.	20
Figura 1-18: Comportamiento de las funciones $\tau(t)$, $\gamma(t)$ y $\dot{\gamma}(t)$ para un material idealmente elástico.....	22
Figura 1-19: Comportamiento de las funciones $\tau(t)$, $\gamma(t)$ y $\dot{\gamma}(t)$ para un material idealmente viscoso.	23
Figura 1-20: Funciones $\tau(t)$ y $\dot{\gamma}(t)$ con la misma frecuencia para un material viscoelástico.	24
Figura 1-21: Diagrama de vectores mostrando la relación entre G^* , G' , G'' y δ	25
Figura 1-22: Diagrama de vectores mostrando la relación entre η^* , η' , η'' y δ	26

Figura 1-23: Esquema general de un reómetro.....	29
Figura 1-24: Clasificación de los polisacáridos e hidrocoloides	31
Figura 1-25: Estructura química de la goma de celulosa.....	32
Figura 1-26: Presentación física de la goma de celulosa. Izquierda: en polvo, Derecha: en solución acuosa.	33
Figura 1-27: Estructura química de la goma xantana	33
Figura 1-28: Estructura química de la goma guar.....	35
Figura 1-29: Esquema de la interacción entre la goma xantana y la goma guar.....	37
Figura 1-30: Viscosidad teórica y observada para mezclas de goma xantana y goma guar a diferentes proporciones.....	38
Figura 1-31: Mercado de polisacáridos para el año 2018.	39
Figura 1-32: Volumen de consumo de polisacáridos para el año 2018.	39
Figura 2-1: Equipos de medición.....	42
Figura 2-2: Composiciones de goma de celulosa (GC), goma xantana (GX) y goma guar (GG) de las mezclas a estudiar.	46
Figura 3-1. Diagrama ternario de la viscosidad en el tiempo respecto a la composición de la mezcla.....	55
Figura 3-2: Comportamiento de la viscosidad en la mezcla binaria GC-GG	56
Figura 3-3: Comportamiento de la viscosidad en la mezcla binaria GX-GG.	56
Figura 3-4: Gráfica de línea ajustada según el modelo de Cross para la goma xantana, goma guar y goma de celulosa.	59
Figura 3-5: Gráfica de línea ajustada según el modelo de ley de potencia para la goma xantana, goma guar y goma de celulosa.....	59
Figura 3-6: Modelo de viscosidad con mejor ajuste respecto a los puntos de mezcla.	60
Figura 3-7. Curva de flujo experimental y mejor modelo de ajuste para la goma xantana (GX), goma guar (GG) y goma de celulosa (GC).	61
Figura 3-8. a) Índice de flujo (n) y b) consistencia (K) en el modelo de ley de potencia para el sistema ternario.....	62
Figura 3-9: Tixotropía del sistema ternario GC-GX-GG.....	63
Figura 3-10: Curvas de tixotropía de mezclas GC-GX-GG con mayores tixotropías.	64
Figura 3-11: Curvas de tixotropía de mezclas de GC-GX con mayores tixotropías.	65
Figura 3-12: Módulo elástico a deformaciones de 10%, 50% y 100% en el sistema ternario.....	66

Figura 3-13: Módulo elástico para mezclas con 20% GX y diferentes composiciones de GC y GG.	67
Figura 3-14: Módulo viscoso a deformaciones de 10%, 50% y 100% en el sistema ternario.	68
Figura 3-15: Módulo viscoso para mezclas con 40% GC y diferentes composiciones de GX y GG.	69
Figura 3-16: Ángulo de fase en el límite viscoelástico (LVE) para el sistema ternario	69
Figura 3-17: Ángulo de fase para mezclas binarias del sistema goma xantana y goma de celulosa.	70
Figura 3-18: Módulo elástico a frecuencias de 10, 1 y 0,1 Hz en el sistema ternario.	71
Figura 3-19: Barrido de amplitud para las mezclas con 40% GC y diferentes composiciones de GX y GG.	72
Figura 3-20: Ángulo de fase a frecuencias de 10, 1 y 0,1 Hz en el sistema ternario.	73
Figura 3-21: Barridos de frecuencia de algunos puntos del sistema binario GX-GC.	74
Figura 3-22: Módulo elástico a diferentes temperaturas para el sistema ternario.	75
Figura 3-23: Energía de activación según el modelo de Arrhenius para el sistema ternario.	76
Figura 3-24: Comportamiento de la viscosidad compleja respecto a la temperatura en mezclas con contenido de 40% GC y diferentes composiciones de GX y GG.	77

Lista de tablas

	Pág.
Tabla 1-1: Información del mercado colombiano de la goma de celulosa, goma xantana y goma guar para el periodo 2017 – 2019.....	40
Tabla 2-1: Composiciones de las mezclas evaluadas (en fracción másica)	45
Tabla 2-2: Combinaciones de aguja y velocidad recomendadas en viscosímetros y reómetros Brookfield.	47
Tabla 3-1: Resultados de análisis fisicoquímicos de las gomas.	53
Tabla 3-2: Parámetros de las mezclas según modelo de Cross y modelo de ley de potencia.	57

Lista de Símbolos y abreviaturas

Símbolos con letras latinas

Símbolo	Término	Unidad
A	Área	m^2
E_a	Energía de activación	kJ/mol
F	Fuerza	N
f	Frecuencia	Hz
G^*	Módulo complejo	Pa
G'	Módulo elástico	Pa
G''	Módulo viscoso	Pa
h	Distancia entre placas	m
K	Consistencia (ley de potencia)	$Pa \cdot s^n$
K_{Cr}	Constante (modelo de Cross)	$Pa \cdot s^m$
m	Índice de flujo (modelo de Cross)	Adimensional
n	Índice de flujo (ley de potencia)	Adimensional
R	Constante universal de los gases	$kJ/mol \cdot K$
s	Desplazamiento (oscilación)	m
S	Desviación media respecto al error	Adimensional
T	Porcentaje de tixotropía	%

Símbolos con letras griegas

Símbolo	Término	Unidad
γ	Deformación	%
$\dot{\gamma}$	Tasa de cizalladura	s^{-1}
δ	Ángulo de fase	$^\circ$
η	Viscosidad dinámica	$Pa \cdot s$
η_0	Viscosidad a baja cizalla	$Pa \cdot s$
η_∞	Viscosidad a alta cizalla	$Pa \cdot s$
η^*	Viscosidad compleja	$Pa \cdot s$
η'	Viscosidad elástica (como sólido)	$Pa \cdot s$
η''	Viscosidad como fluido	$Pa \cdot s$
φ	Ángulo de deflexión	m
ω	Frecuencia angular	Rad/s

Abreviaturas

Abreviatura	Término
CMC	Carboximetilcelulosa de sodio
GC	Goma de celulosa
GG	Goma guar
GX	Goma xantana

Introducción

Los hidrocoloides cuando son disueltos en medios acuosos presentan un comportamiento reológico característico de cada material; esto es porque las moléculas de los hidrocoloides, de acuerdo a su estructura y conformación, generan una interacción diferente en el agua que está condicionada por parámetros como la concentración, temperatura, pH, sales presentes en el solvente, entre otros [1]. La reología se encarga de estudiar la deformación y el flujo de la materia, razón por la cual esta definición abarca desde los materiales sólidos que siguen la ley de elasticidad de Hooke hasta los materiales completamente fluidos que siguen la ley de Newton de viscosidad [2]. Los hidrocoloides cuando son utilizados en aplicaciones alimenticias u otras, aportan un comportamiento reológico intermedio entre el comportamiento de un sólido elástico y un fluido viscoso, razón por la cual aportan comportamientos de viscoelasticidad ya que las estructuras químicas de los hidrocoloides que conforman dispersiones en medio acuoso permiten que exista una resistencia a la deformación, tal como se presenta en un sólido, pero luego que el esfuerzo aplicado supera el límite de resistencia elástica, el material empieza a fluir comportándose en forma de un líquido viscoso. Así mismo, cuando el material fluye, las dispersiones de hidrocoloides siguen comportamientos de fluidos no newtonianos cizallo-adelgazantes (shear thinning) en los cuales, a medida que el material se somete a esfuerzos más altos, su viscosidad disminuye. Cuando se mezclan los hidrocoloides para formar una disolución única en medio acuoso, las estructuras de las gomas interactúan entre sí y generan cambios sobre los comportamientos viscoelásticos (formación de geles o soluciones de alta viscosidad) y cambios ante la cizalla, los cuales en muchos casos no generan un cambio proporcional a la mezcla, sino que se potencia el efecto, conociéndose esto como efecto sinérgico [3]. Las propiedades de sinergia entre las mezclas de hidrocoloides son de gran interés debido a que por medio de éstas se pueden encontrar nuevos productos y compuestos de uso en las industrias que representan altas viscosidades y mejores estabilidades ante los medios en donde se emplean [4], tales como

medios salinos, ácidos o básicos, con concentraciones de sólidos diferentes, a diferentes temperaturas de uso, entre otros.

La goma de celulosa, así como las gomas guar y xantana son polisacáridos hidrofílicos, también llamados hidrocoloides, usados en diversas industrias (alimentos, petróleo, textil, cerámica, papel, entre otras) como estabilizantes y modificadores reológicos que por sí solos poseen atractivas propiedades en las aplicaciones [5]. Sin embargo, se ha evidenciado que dichos hidrocoloides también presentan efectos sinérgicos de mejoramiento de la viscosidad y/o formación de gel cuando son mezclados en diversas aplicaciones [5].

Teniendo en cuenta la importancia que han obtenido las gomas en la industria a nivel mundial, los precios de las gomas guar y xantana son variables. El precio de mercado de las gomas se determina en su gran mayoría por las condiciones que afectan a la siembra, cosecha y procesamiento de las materias primas, así como al tiempo, el costo de la mano de obra y la inestabilidad de las políticas en determinadas regiones de influencia para los productos, lo que a menudo conllevan a las fluctuaciones de la disponibilidad y el costo final del producto. Inclusive el precio del petróleo es un factor a tener en cuenta en la industria de obtención de las gomas [6]. Por otra parte, la goma de celulosa, también conocida como carboximetilcelulosa o CMC, es un producto derivado de la celulosa que posee altos volúmenes de producción mundial, lo cual asegura en la mayor parte del tiempo su disponibilidad y estabilidad de precios [7].

En algunas aplicaciones industriales, la goma de celulosa producida en la industria nacional presenta propiedades que no son suficientes o adecuadas para su uso como aditivo reológico en aplicaciones alimenticias tales como refrescos en polvo, bebidas con contenidos de fruta elaborados a nivel industrial, salsas, lácteos, panificación y algunas aplicaciones no alimenticias como los recubrimientos o pinturas utilizados en la construcción o incluso, fluidos de perforación para la industria petrolera [8]. Esto es debido a que se requiere alcanzar niveles de viscosidad y comportamiento reológico con determinadas dosificaciones que no pueden exceder los niveles permitidos (en algunas aplicaciones alimenticias como salsas y lácteos existen restricciones máximas en la dosificación de hidrocoloides) [9] y a los cuales la goma de celulosa no es el único producto que puede lograr el desempeño esperado. En dicho caso y para mitigar este efecto se

usan otros hidrocoloides como la goma xantana y la goma guar, entre otros para aportar a la aplicación el efecto deseado que se busca con los aditivos reológicos. En muchas ocasiones, especialmente en las aplicaciones mencionadas, no se usa solo una de las opciones de gomas disponibles, sino que se opta por usar mezclas de las gomas en las aplicaciones.

Al realizar un análisis de las investigaciones relacionadas con la temática de sinergias de hidrocoloides (como las gomas naturales, espesantes y conformadores de reología en aplicaciones), se encuentran estudios de sinergias de diversos componentes a determinadas condiciones entre goma guar, goma xantana, goma de algarrobo, alginatos y pectinas [4, 10, 11, 12], pero en el caso concreto de mezclas con goma de celulosa de producción nacional no se encuentran mayores investigaciones.

Por tanto, desde el punto de vista técnico y económico se hace interesante el estudio de las mezclas de hidrocoloides empleando la goma de celulosa de producción nacional, ya que no solo pueden representar ventajas ante propiedades reológicas de los productos y sus aplicaciones, sino que se pueden reducir costos debido al uso de menores cantidades de materia activa por cada componente, en especial con aquellas gomas de alto costo y difíciles de conseguir en el mercado. Así mismo, debido a la gran cantidad de aplicaciones en que se usan las gomas como espesantes y estabilizantes en diferentes medios dependientes de la temperatura se hace importante el estudio del comportamiento reológico a diferentes condiciones del medio acuoso.

Objetivos

Objetivo general

Los hidrocoloides al mezclarse para formar disoluciones acuosas presentan interacciones conocidas como sinergias en las cuales, las propiedades reológicas no son directamente proporcionales a la composición de la mezcla. De esta manera, la presente investigación tiene como objetivo principal determinar las propiedades reológicas de las disoluciones acuosas de goma de celulosa de producción nacional con goma xantana y goma guar, tanto en composiciones individuales, así como las mezclas binarias y ternarias.

Objetivos específicos

Realizar la caracterización fisicoquímica de la goma de celulosa, goma xantana y goma guar.

Analizar el comportamiento reológico de flujo y propiedades viscoelásticas de las disoluciones acuosas de las mezclas de goma de celulosa con goma xantana y goma guar.

Evaluar las variaciones del comportamiento reológico en las disoluciones de hidrocoloides y las mezclas ante el cambio de las condiciones de temperatura del medio.

1. Marco teórico

En este capítulo se introducen los conceptos básicos para el desarrollo del trabajo de investigación. Se abordarán conceptos de la reología de fluidos no newtonianos y las generalidades sobre las gomas empleadas en el proceso de investigación. Así mismo, se abordarán las definiciones de sinergia y efectos sinérgicos de los hidrocoloides cuando son mezclados. En la última parte del capítulo, se realiza una descripción del mercado actual de los hidrocoloides en el contexto nacional con el objetivo de destacar la importancia que tienen estos materiales para la industria en la actualidad.

1.1 Conceptos básicos de reología

La reología es la ciencia que estudia la deformación y el flujo de los materiales sometidos a fuerzas de contacto. En concreto, analiza la relación existente entre las variables esfuerzo, deformación, tasa de cizalladura y tiempo. Dependiendo de cómo se da la relación entre las variables, los materiales presentan comportamientos reológicos diferentes. La caracterización reológica de un material permite determinar cómo fluirá en distintas condiciones durante su fabricación, transporte, almacenamiento o uso; para ello se utilizan las técnicas viscosimétricas. Por otro lado, el comportamiento reológico de un material también puede relacionarse con su microestructura, para lo cual son de gran utilidad las técnicas viscoelásticas [13].

Cuando una fuerza de contacto es aplicada sobre un material, las partículas que conforman el volumen material serán desplazadas unas respecto a otras. Este desplazamiento de partículas es conocido como deformación [2]. El tipo y la extensión de la deformación son características que dependen del material. Los materiales idealmente elásticos (materiales que siguen la ley de Hooke) sufren una deformación reversible cuando la energía necesaria

para la deformación es almacenada y recuperada cuando la fuerza de contacto se deja de aplicar sobre el material. En contraposición, un material idealmente viscoso (materiales que siguen la ley de Newton de viscosidad) experimenta una deformación permanente cuando la fuerza de contacto es aplicada sobre él [14]. El incremento en la deformación permanente se manifiesta en un comportamiento tipo líquido, la cual recibe el nombre de fluidez. La mayoría de los materiales no son ni idealmente elásticos, ni idealmente viscosos, sino que desarrollan un comportamiento dual, conociéndose esto como materiales viscoelásticos. Fluidos como el agua y los alcoholes se acercarán más al comportamiento de un material viscoso (bajo ciertos intervalos mecánicos de esfuerzos), mientras que los materiales metálicos y cerámicos se comportarían más como sólidos elásticos bajo otros escenarios mecánicos. Entre estos dos tipos de comportamiento asintóticos se encuentran diversos materiales como el aceite, el pegamento, el champú, el jabón líquido, las cremas, los geles, el caucho, los alimentos, entre muchos otros, como se observa en la Figura 1-1.

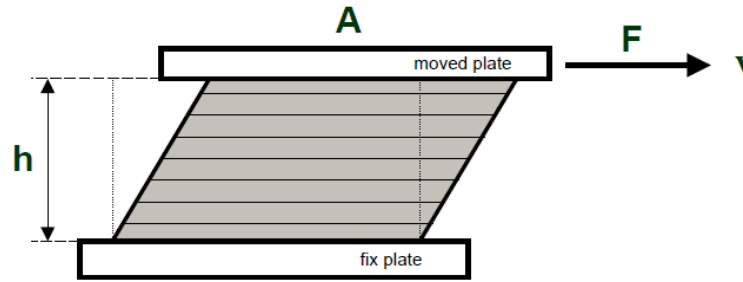
Figura 1-1: Diferentes tipos de materiales de acuerdo al comportamiento viscoelástico



Fuente: [15]

El modelo más simple para ilustrar la propiedad reológica de viscosidad es el modelo de placas paralelas como se muestra en la Figura 1-2. La placa superior que tiene un área superficial A [m²] es movida por una fuerza F [N] que se configura de cizalladura, a una velocidad v [m/s], La placa inferior se encuentra en reposo y entre las placas se encuentra un fluido no deslizante con espesor h [m]. Si se discretiza el espesor de forma paralela a las placas, cada placa de material se desplaza deslizándose una sobre otra entre la placa fija y la placa móvil según un modelo de flujo laminar [16].

Figura 1-2: Modelo de placas paralelas



Fuente: [16]

De acuerdo a lo mostrado en la Figura 1-2, se definen las siguientes variables básicas:

- Esfuerzo de cizalladura (en inglés, *shear stress*): corresponde a la fuerza F que actúa sobre el área A para mover el material fluido entre las dos placas. La velocidad v del movimiento a una fuerza dada está controlada por las fuerzas internas del material.

$$\text{Esfuerzo de cizalla} \quad \tau = \frac{\text{Fuerza}}{\text{Área}} = \frac{F}{A} \quad \left[\frac{N}{m^2} \right] = [Pa] \quad (1.1)$$

- Tasa de cizalladura (en inglés, *shear rate*): al aplicar un esfuerzo de cizalladura a un fluido ubicado entre dos placas y se mantiene un gradiente lineal de velocidad entre las placas, la tasa de cizalladura está definida por:

$$\text{Tasa de cizalladura} \quad \dot{\gamma} = \frac{\text{diferencial de velocidad}}{\text{diferencial de distancia}} = \frac{dv}{dh} \quad (1.2)$$

En su forma discreta, se podría aproximar a un cambio en la velocidad respecto a un cambio de longitud, de tal forma que la ecuación 1.2 se podría reescribir como:

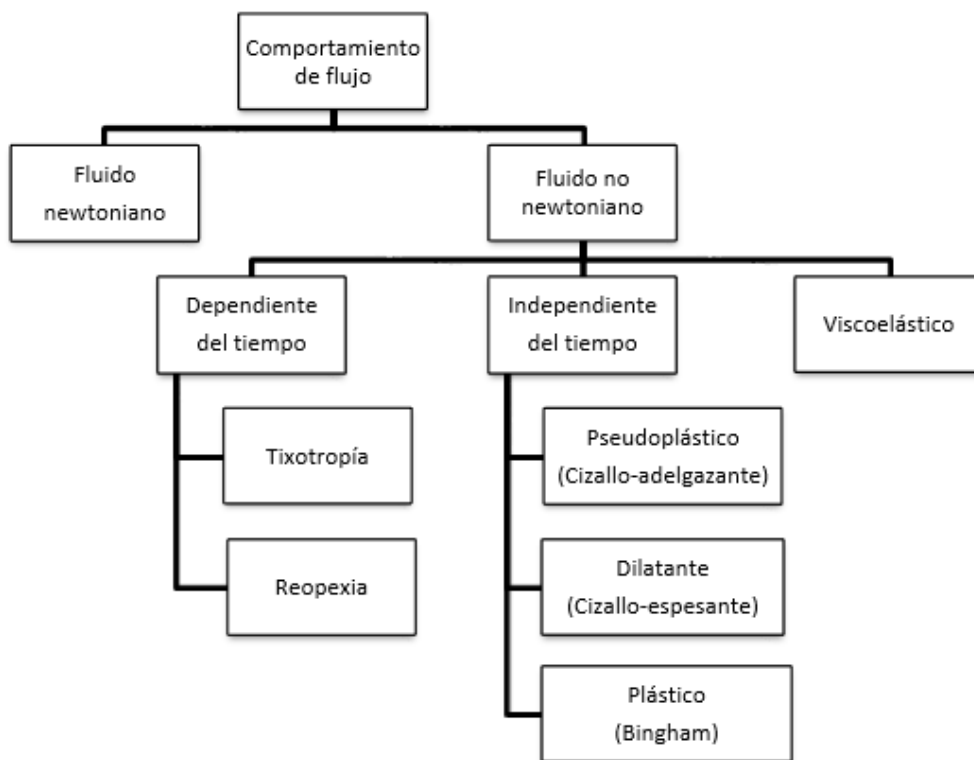
$$\text{Tasa de cizalladura} \quad \dot{\gamma} = \frac{\Delta v}{\Delta h} \quad \left[\frac{m/s}{m} \right] = [s^{-1}] \quad (1.3)$$

La relación entre el esfuerzo de cizalla y la tasa de cizalladura es conocido como la viscosidad, también establecida como la ley de Newton de viscosidad:

$$\text{Viscosidad dinámica } \eta = \frac{\text{esfuerzo de cizalla}}{\text{tasa de cizalladura}} = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \left[\frac{Pa}{s^{-1}} \right] = [Pa * s] \quad (1.4)$$

De acuerdo al comportamiento del material frente a la relación de esfuerzo y tasa de cizalladura, así como al efecto del tiempo en el cual se aplica la deformación o el comportamiento elástico o viscoso, los materiales se presentan uno o varios de los comportamiento reológicos que se muestran en la Figura 1-3.

Figura 1-3: Clasificación de los materiales de acuerdo al comportamiento de flujo



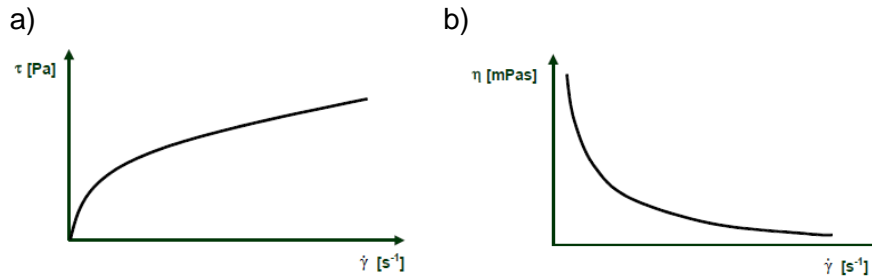
Fuente: [17]

1.2 Comportamiento de flujo

El comportamiento de flujo de un material es caracterizado por la relación entre el esfuerzo de cizalla τ y la tasa de cizalladura $\dot{\gamma}$. Un diagrama $\tau - \dot{\gamma}$ como el que se muestra en la Figura 1-4 se denomina curva de flujo y de acuerdo a la naturaleza del material, presenta

diferentes tendencias en dicho diagrama. Por otra parte, también se puede representar una curva de viscosidad respecto a la tasa de cizalladura, conociéndose esta como curva de viscosidad.

Figura 1-4: a) Curva de flujo y b) curva de viscosidad.

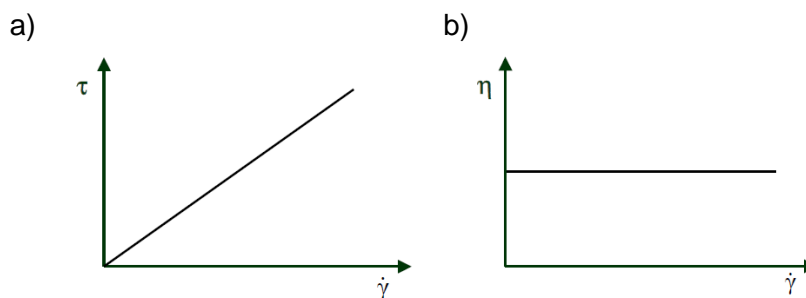


Fuente: [16]

Los fluidos newtonianos son aquellos en los que la relación de esfuerzo de cizalla respecto a la tasa de cizalladura guarda una proporcionalidad. Por tanto, en este caso la viscosidad dinámica es independiente a la tasa de cizalladura, como se muestra en la Figura 1-5.

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} = \text{constante} \quad (1.5)$$

Figura 1-5: a) Curva de flujo y b) curva de viscosidad para un fluido newtoniano.

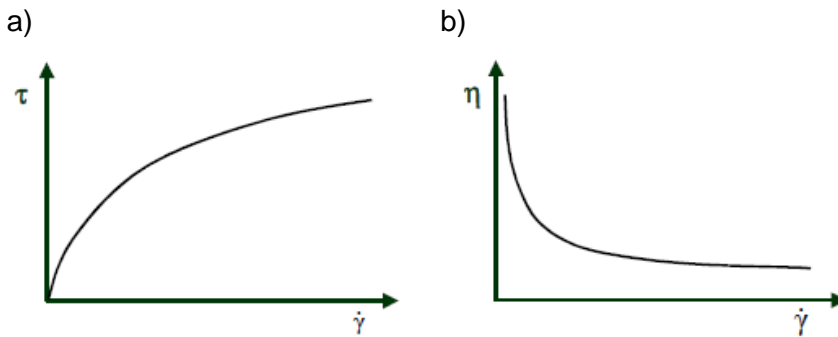


Fuente: [16]

Los fluidos no newtonianos son aquellos que no cumplen con la relación de proporcionalidad entre la tasa y el esfuerzo de cizalladura. Entre ellos se encuentran los fluidos pseudoplásticos, también conocido como fluidos cizallo-adelgazantes, los cuales presentan un decrecimiento de la viscosidad a medida que aumenta la tasa de cizalladura.

Esto se debe a que cuando la fuerza de contacto actúa sobre el material causa que las partículas que la componen se orienten en la dirección del flujo, o un aglomerado sea disuelto.

Figura 1-6: a) Curva de flujo y b) curva de viscosidad para un fluido pseudoplástico.



Fuente: [16]

La expresión matemática para un material pseudoplástico de acuerdo con la ecuación de Ostwald De Waele [18] es igual a:

$$\tau = K\dot{\gamma}^n \quad (1.6)$$

Donde n es menor a 1 para un material pseudoplástico. Transformada en función de la viscosidad resulta que:

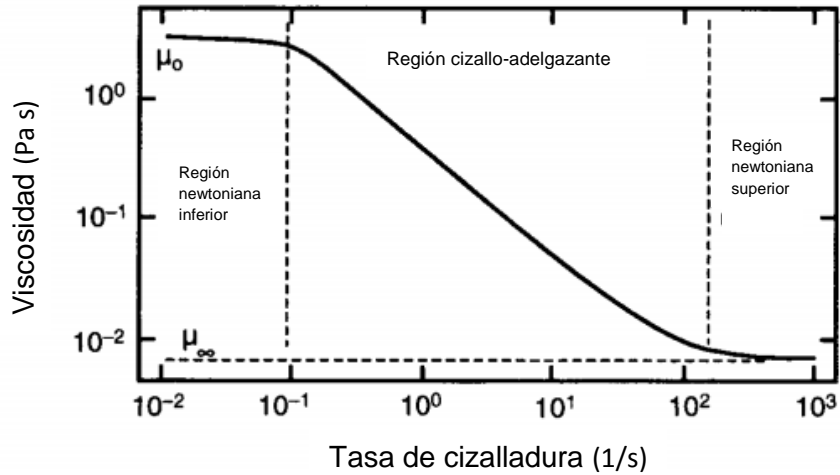
$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} = K\dot{\gamma}^{n-1} \quad (1.7)$$

Donde η a una tasa de cizalladura dada se denomina viscosidad aparente (η_a) [17]

La ecuación 1.7 en la que se exhibe la viscosidad en función de la tasa de cizalladura es conocida como el modelo de ley de potencia donde n suele llamarse el índice de comportamiento de flujo y a K se le denomina consistencia. Sin embargo, para los fluidos pseudoplásticos existen otros modelos que permiten determinar en un mayor grado de precisión el comportamiento de los fluidos no newtonianos de acuerdo al cambio de la tasa de cizalladura. En polímeros y materiales pseudoplásticos de alto peso molecular pueden

existir tres regiones acotadas dentro de un intervalo específico de tasa de cizalladura, como se muestra en la Figura 1-7 y que se explican a continuación [19]:

Figura 1-7: Comportamiento usual de un fluido pseudoplástico.



Fuente: Adaptado de [19]

- Una región donde la viscosidad es constante a tasas de cizalladura cercanas a cero, la que se le suele denominar viscosidad newtoniana a baja tasa de cizalladura y se simboliza por η_0 [18]
- Otra región de viscosidad constante a altas tasas de cizalladura, que se denomina región newtoniana de alta tasa de cizalladura y se indica por η_∞ [18]
- Una región de comportamiento reológico pseudoplástico entre las regiones anteriores [18]

En vista de lo anterior, el modelo de ley de potencia permite generar un modelo de la región pseudoplástica y no permite realizar estimaciones con materiales que presenten alguna de las regiones newtonianas. Por tal motivo, se han desarrollado otros modelos para generar mejores estimaciones del comportamiento reológico cuando el material presenta alguna de las regiones newtonianas o ambas:

- Modelo de la viscosidad de Cross

El modelo de Cross permite establecer un comportamiento en la que se contempla la región newtoniana inferior y superior, así como la región pseudoplástica [17, 18] y consiste en:

$$\frac{\eta - \eta_{\infty}}{\eta_0 - \eta_{\infty}} = \frac{1}{1 + [K_{Cr}\dot{\gamma}]^m} \quad (1.8)$$

Donde:

η es la viscosidad aparente.

K_{Cr} es la constante del modelo de Cross con unidades de tiempo.

m es una constante adimensional.

- Modelo de la viscosidad de Carreau

El modelo de Carreau es una variación del modelo de viscosidad de Cross [18] y se muestra en la siguiente ecuación:

$$\frac{\eta - \eta_{\infty}}{\eta_0 - \eta_{\infty}} = \frac{1}{(1 + [K_{Ca}\dot{\gamma}]^2)^{p/2}} \quad (1.9)$$

Donde:

η es la viscosidad aparente.

K_{Ca} es la constante del modelo de Carreau.

p es una constante adimensional.

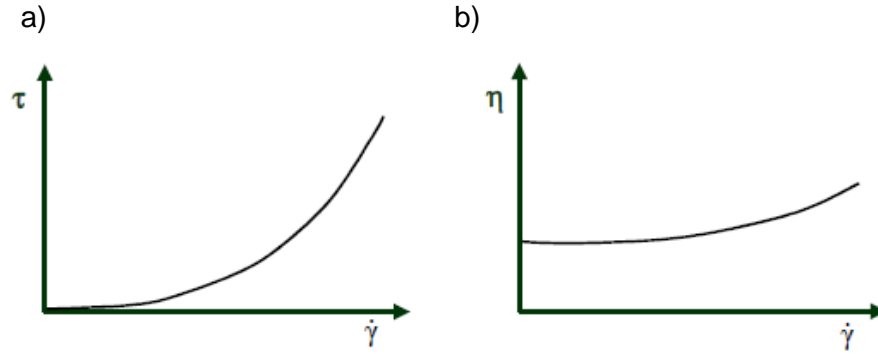
Existen otros modelos de ecuaciones constitutivas para fluidos pseudoplásticos como el modelo de viscosidad de Ellis, el modelo de viscosidad de Sisko, el modelo de viscosidad de Carreau-Yasuda entre otros [17].

Por otra parte, los fluidos dilatantes, también conocidos como cizallo-espesantes aumentan la viscosidad a medida que se incrementa la tasa de cizalladura [20]. La expresión matemática también se da de acuerdo a la ecuación de Ostwald De Waele:

$$\tau = K\dot{\gamma}^n \tag{1.10}$$

Donde n es mayor a 1 para un material dilatante.

Figura 1-8: a) Curva de flujo y b) curva de viscosidad para un fluido dilatante.



Fuente: [16]

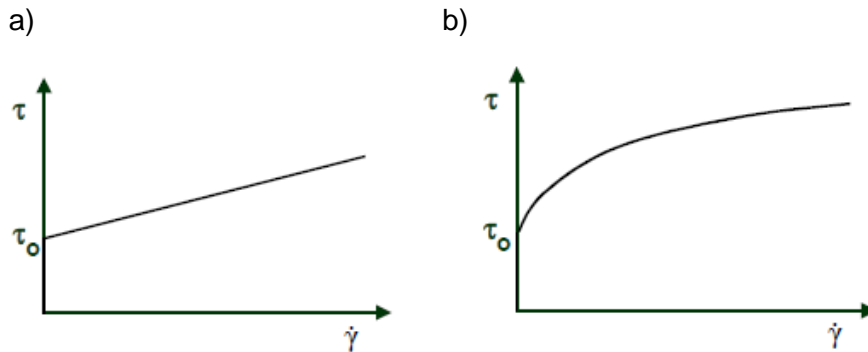
Un fluido plástico, también llamado como fluidos de Bingham, describe un líquido viscoso el cual presenta un esfuerzo de cedencia τ_0 (en inglés, *yield stress*) [16]. Los fluidos plásticos se modelan como fluidos que en el reposo tienen una red intermolecular con fuerzas de cohesión y fricción interna que impiden la fluidez. Cuando la fuerza externa aplicada es menor que las fuerzas internas del material, se comporta como un sólido con deformación reversible. Sin embargo, cuando las fuerzas de contacto exceden las fuerzas de cohesión, el material empezará a presentar una deformación permanente. Las curvas de flujo de un material plástico no empiezan en el origen del sistema de coordenadas, sino que a tasa de cizalladura cero, tienen un esfuerzo de cedencia τ_0 . Las curvas de flujo pueden ser expresadas matemáticamente de acuerdo a diferentes modelos de ecuaciones [18], dependiendo del material:

Modelo de Bingham $\tau = \tau_{0B} + \mu_B \dot{\gamma}$ (1.11)

Modelo de Herschel – Bulkley $\tau = \tau_{0HB} + m\dot{\gamma}^n$ (1.12)

Modelo de Casson $\sqrt{\tau} = \sqrt{\tau_{0C}} + \sqrt{\mu_C \dot{\gamma}}$ (1.13)

Figura 1-9: a) Curva de flujo de acuerdo al modelo de Bingham y b) curva de flujo de acuerdo al modelo de Herschel-Bulkley



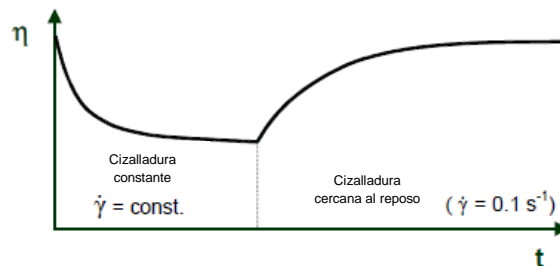
Fuente: [16]

1.3 Comportamiento en función del tiempo

La mayoría de los fluidos no newtonianos presentan un fenómeno de retardo en la recomposición de la estructura interna después que la fuerza externa aplicada deja de actuar. Sin embargo, muchos de ellos se recuperan instantáneamente de la deformación aplicada. Otros por el contrario, presentan un retardo apreciable para recomponer la estructura interna [21]. A estos últimos se les llama fenómenos tiempo-dependientes.

Dentro de los fluidos con comportamientos tiempo-dependientes apreciables, el fluido presenta un cambio en la viscosidad cuando es aplicada una tasa de cizalladura constante. Cuando la tasa de cizalladura se deja de aplicar o tiende al reposo, el material vuelve a recuperar la viscosidad inicial, pero esto no ocurre instantáneamente sino que se da en un tiempo determinado [22].

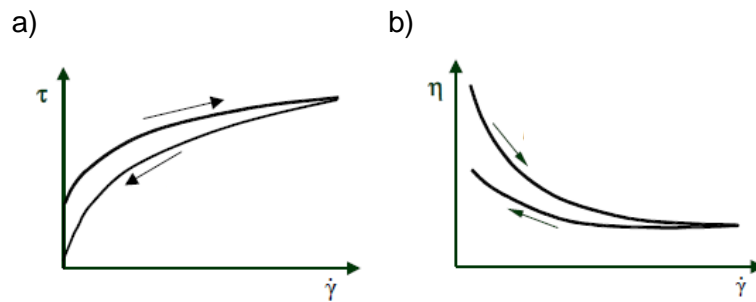
Figura 1-10: Curva de viscosidad-tiempo para un material tixotrópico.



Fuente: Adaptado de [16]

Este comportamiento también se puede observar en una curva de flujo al hacer un proceso de ascenso y descenso en la tasa de cizalladura. Al llevar el material a una tasa de cizalladura alta (sin exceder el comportamiento de flujo laminar), se evidencia una pérdida de estructura que luego, al disminuir progresivamente la tasa de cizalladura, la trayectoria de la curva es diferente a la inicial. El área entre las dos curvas, llamada área de histéresis define el comportamiento dependiente del tiempo. A medida que el área es mayor, el material será más tixotrópico.

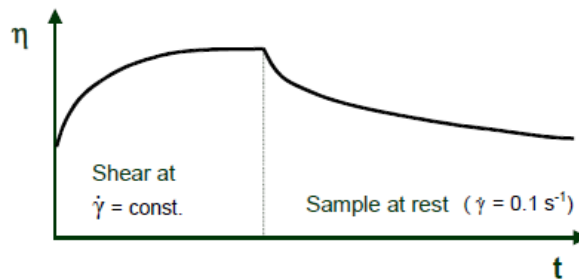
Figura 1-11: a) Curva de flujo y b) curva de viscosidad de un fluido tixotrópico.



Fuente: Adaptado de [16]

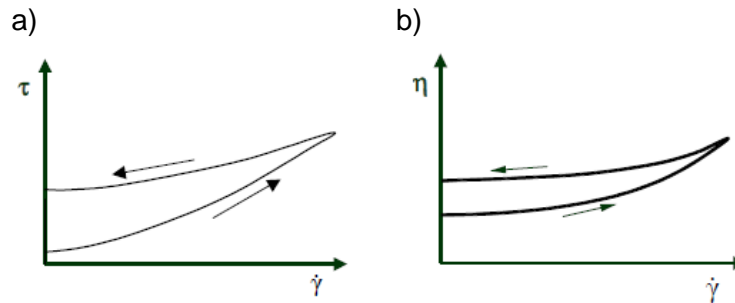
El concepto opuesto a un material tixotrópico se denomina reopexia y consiste en un aumento de la viscosidad cuando el material está sometido a una tasa de cizalladura constante, generando una estructuración del material cuando se le aplica la fuerza de corte [23]. Posteriormente, cuando se le deja de aplicar la cizalla, la estructura del material se desintegra, reflejándose en su disminución de la viscosidad en el tiempo cuando está en el reposo.

Figura 1-12: Curva de viscosidad-tiempo para un material reopéctico.



Fuente: [16]

Figura 1-13: a) Curva de flujo y b) curva de viscosidad de un fluido reopéctico



Fuente: [16]

1.4 Comportamiento viscoelástico

Los materiales viscoelásticos como su nombre lo indica, exhiben propiedades viscosas y elásticas a la vez [22]. Por las diferencias físicas, hay una distinción dentro de los materiales viscoelásticos entre líquidos viscoelásticos y sólidos viscoelásticos, como se muestra en la Figura 1-14. Físicamente, el componente elástico de los materiales viscoelásticos que presentan un comportamiento lineal respecto a la deformación, se describe mediante la ley de Hooke, mientras que el componente viscoso está descrito mediante la ley de Newton [24].

Figura 1-14: Diferencia entre los materiales viscoelásticos

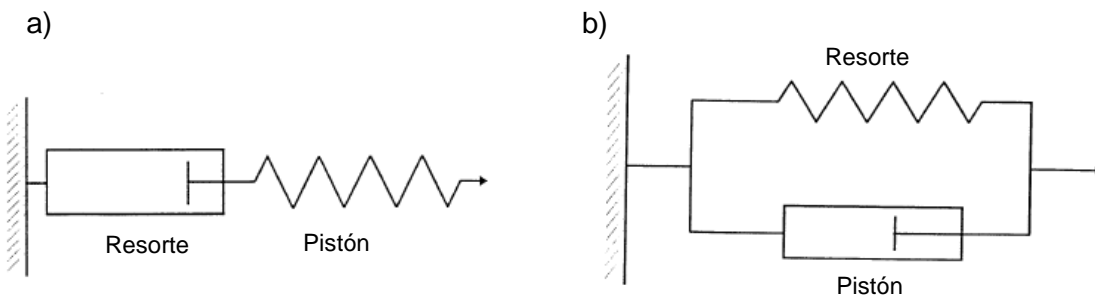


Fuente: [15]

La primera ley mencionada (Ley de Hooke) presenta una analogía mecánica con un modelo de un resorte y representa como un material sólido al aplicársele una fuerza de contacto externa y retirarla, el material vuelve a su configuración inicial sin presentar deformación [25]. Por otra parte, la segunda ley mencionada (Ley de Newton) tiene una analogía mecánica a un pistón o émbolo en donde al aplicarse una fuerza, el pistón se desplaza con una oposición a la fuerza ejercida sobre el mismo debido al efecto de compresión o resistencia al flujo [25].

Un material viscoelástico experimenta una deformación elástica como un resorte, pero a la vez presenta una deformación viscosa cuando se le aplica una fuerza. Cuando la fuerza deja de actuar, la parte elástica ocasiona que el material pueda volver a su configuración inicial, pero el componente viscoso del material genera un retraso para que el material llegue a su estado inicial [16]. Es así como el comportamiento de los materiales viscoelásticos se puede describir mediante la conexión de resortes (para representar la deformación de Hook en donde la fuerza es proporcional a la extensión) y pistones (para representar el flujo newtoniano en donde la fuerza es proporcional a la tasa de la extensión) en arreglos en serie (modelo de Maxwell) o en paralelo (Modelo de Kelvin-Voigt) [25].

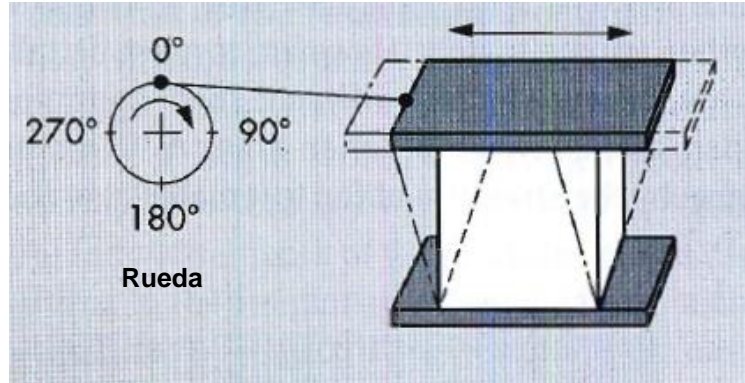
Figura 1-15: a) Modelo de Maxwell y b) modelo de Kelvin-Voigt



Fuente: [16]

Para las determinaciones de propiedades viscoelásticas de los materiales se emplean ensayos oscilatorios (ver diferencias de metodologías en el numeral 1.6). El método de ensayos oscilatorios sigue el mismo principio explicado en el numeral 1.1 donde se presenta una placa fija y una placa móvil. Sin embargo, la diferencia en el caso de un ensayo oscilatorio es que la placa móvil se mueve en dos direcciones describiendo un movimiento armónico, como se muestra en la Figura 1-16 [21].

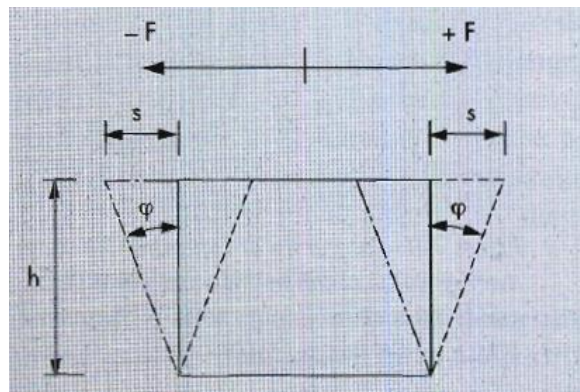
Figura 1-16: Modelo de dos placas (móvil y fija) para ensayos oscilatorios.



Fuente: [21]

La placa inferior permanece inmóvil. Cuando la rueda se mueve, la placa superior de área A se mueve hacia adelante con una fuerza de cizalla $\pm F$, como se muestra en la Figura 1-17. La distancia h entre las placas es la distancia entre la placa superior y la placa inferior. El movimiento de la placa superior causa un efecto de cizalla del material mostrando un desplazamiento $\pm s$ dado por un ángulo de deflexión $\pm\phi$.

Figura 1-17: Variables en los ensayos oscilatorios.



Fuente: [21]

En este tipo de pruebas se asume que la muestra se adhiere a ambas placas y no se desliza o se sale de ellas y que el material es deformado homogéneamente a lo largo de la distancia h . De esta forma, así como ocurre en los ensayos rotacionales, existen dos variables principales para definir el comportamiento reológico de un material: el esfuerzo de cizalla τ y la deformación γ definidas como:

$$\text{Esfuerzo de cizalla} \quad \tau = \frac{\text{Fuerza}}{\text{Área}} = \frac{F}{A} \quad \left[\frac{N}{m^2} \right] = [Pa] \quad (1.14)$$

$$\text{Deformación} \quad \gamma = \frac{\text{desplazamiento}}{\text{distancia entre placas}} = \frac{s}{h} \quad \left[\frac{m}{m} \right] = [adim.] \quad (1.15)$$

Es de notar que la deformación presenta unidades adimensionales ya que es una razón entre dos distancias (desplazamiento de la placa superior dividido entre la separación de las placas), de tal forma que es una razón entre dos valores de la misma unidad. Por este motivo generalmente se expresa en valores porcentuales. La deformación también se puede dar en función del ángulo de deflexión o deformación φ :

$$\text{Deformación} \quad \gamma = \frac{s}{h} = \tan \varphi \quad (1.16)$$

Un ángulo de deformación φ de 45° corresponde con una deformación de 1 o 100%

El símbolo de la tasa de cizalladura usado en la reología rotacional ($\dot{\gamma}$) puede ser derivado de la deformación (γ). La tasa de cizalladura describe el cambio en la deformación durante un periodo de tiempo dt . En consecuencia, $\dot{\gamma}$ es la derivada de la deformación γ respecto al tiempo t . En otras palabras, la tasa de cizalladura puede ser considerada también como la tasa o velocidad de deformación (en inglés, *strain rate*) [16].

Como se había mencionado anteriormente, un sólido elástico sigue la ley de Hooke, mientras que un líquido idealmente viscoso sigue la ley de Newton. Aplicando estos dos conceptos al modelo de las dos placas se encuentran dos relaciones diferentes entre el esfuerzo de cizalla y la deformación, una para cada caso.

En el caso de los sólidos elásticos, al desarrollar una prueba oscilatoria con el modelo de dos placas, la ley de Hooke relacionando el esfuerzo de cizalla τ respecto a la deformación γ se aplicaría como:

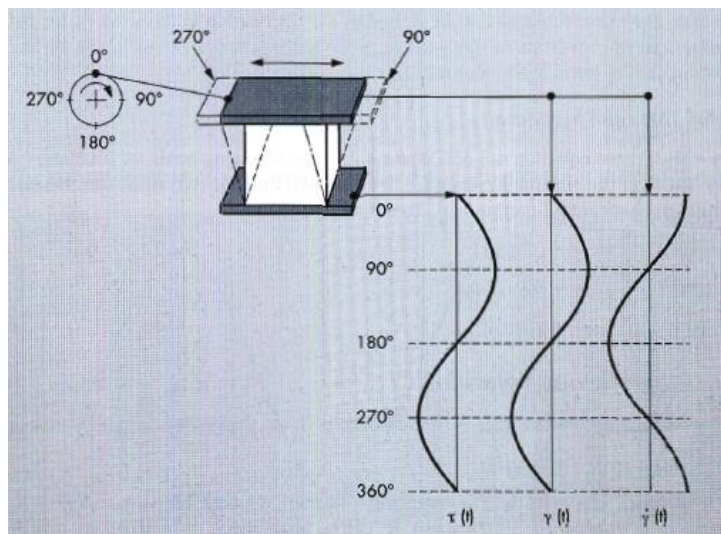
$$\tau(t) = G^* * \gamma(t) \quad (1.17)$$

Siendo G^* el módulo de corte complejo y el esfuerzo y la deformación en este caso son funciones dependientes del tiempo. El valor de G^* puede ser concebido como la rigidez del material. En la Figura 1-18, se observa el modelo de dos placas a la cual se le aplica el movimiento de oscilación. El movimiento de la placa superior está causado por la rotación de la rueda de la izquierda. En la Figura también se observa el comportamiento de las variables esfuerzo de cizalla $\tau(t)$, deformación $\gamma(t)$ y tasa de cizalladura $\dot{\gamma}(t)$ al realizar un ciclo de oscilación. Siendo un sólido completamente elástico, al moverse la placa superior en determinada dirección (en 90° se ha movido hacia la derecha de la posición inicial y en 270° se ha movido a la izquierda), el material se deforma en la misma dirección, por lo que las curvas de τ y γ están siempre en fase, mostrando curvas sinusoidales con ciclos simultáneos. La función de deformación sinusoidal en función del tiempo estaría dada por:

$$\gamma(t) = \gamma_0 \text{sen}(\omega t) \quad (1.18)$$

Donde γ_0 es la máxima deformación o lo que es equivalente a la amplitud de la onda (dada en unidades de porcentaje, %) y ω es la frecuencia angular (en rad/s o en s^{-1})

Figura 1-18: Comportamiento de las funciones $\tau(t)$, $\gamma(t)$ y $\dot{\gamma}(t)$ para un material idealmente elástico.



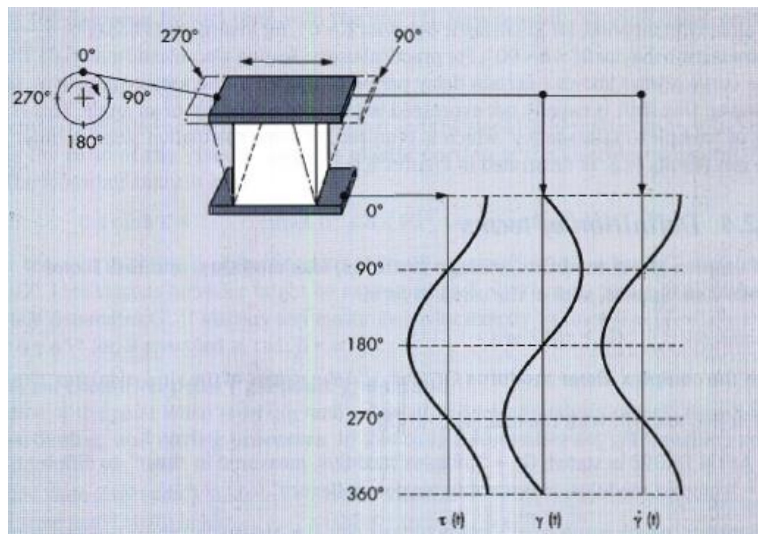
Fuente: [21]

En el caso de un líquido idealmente viscoso, la ley de Newton de viscosidad aplicada al modelo de dos placas sería igual a:

$$\tau(t) = \eta^* * \dot{\gamma}(t) \tag{1.19}$$

Siendo η^* la viscosidad compleja y en este caso, la función del esfuerzo de cizalla $\tau(t)$, la cual es dependiente del tiempo, se encuentra en función de la tasa de cizalladura $\dot{\gamma}(t)$ también dependiente del tiempo. En la Figura 1-19 se observa el comportamiento de las variables esfuerzo de cizalla $\tau(t)$, deformación $\gamma(t)$ y tasa de cizalladura $\dot{\gamma}(t)$ al realizar un ciclo de oscilación para un líquido idealmente viscoso. Se observa que la curva del esfuerzo está en fase (con el mismo comportamiento ondulatorio) que la curva de la tasa de cizalladura, pero en desfase respecto a la curva de la deformación. Esto ocurre porque, al contrario de los sólidos, los líquidos al deformarse y luego retirarse la fuerza aplicada no se restablecen a su forma original.

Figura 1-19: Comportamiento de las funciones $\tau(t)$, $\gamma(t)$ y $\dot{\gamma}(t)$ para un material idealmente viscoso.



Fuente: [21]

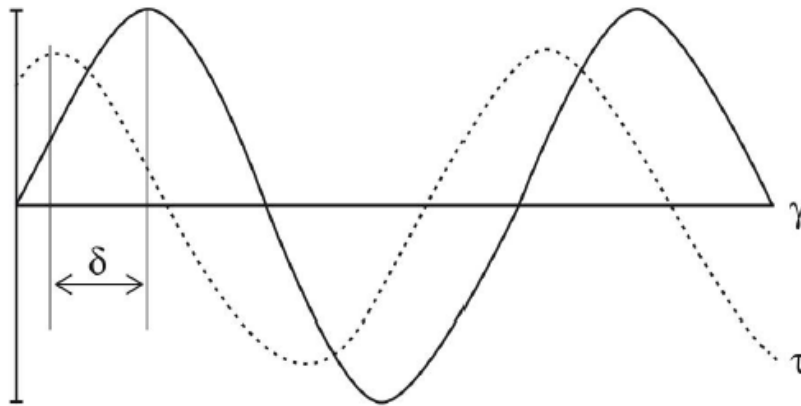
En este caso, la función de la tasa de cizalladura sinusoidal en función del tiempo estaría dada por:

$$\dot{\gamma}(t) = \gamma_0 \omega \cos(\omega t) \tag{1.20}$$

La cual es matemáticamente, la derivada de la ecuación de deformación.

Ahora bien, en un material viscoelástico, el esfuerzo y la deformación se encuentran en un desfase debido al tiempo de respuesta del material al aplicarse el esfuerzo [21]. Este fenómeno se ilustra en la Figura 1-20. El desfase entre las curvas de esfuerzo y deformación que ocurre al aplicarse una prueba oscilatoria se denomina ángulo de pérdida o ángulo de fase, simbolizado con la letra griega delta δ .

Figura 1-20: Funciones $\tau(t)$ y $\gamma(t)$ con la misma frecuencia para un material viscoelástico.



Fuente: [15]

De acuerdo a lo mostrado en la Figura 1-20 al aplicarse la deformación según la ecuación:

$$\gamma(t) = \gamma_0 \text{sen}(\omega t) \quad (1.21)$$

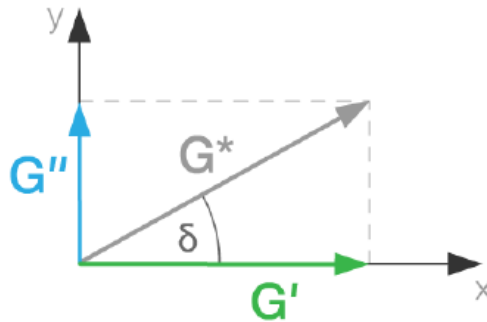
La función de esfuerzo respecto al tiempo tendrá un desfase δ igual a:

$$\tau(t) = \tau_0 \text{sen}(\omega t + \delta) \quad (1.22)$$

Para un material idealmente elástico, el ángulo de fase es igual 0° o 0π rad, haciendo que las curvas de esfuerzo y deformación se encuentren en fase como se observa en la Figura 1-18, mientras que para un líquido idealmente viscoso el ángulo de fase es de 90° o $\pi/2$ rad, en este caso formando un par de curvas en desfase, como se observa en la Figura 1-19. Un material viscoelástico por tanto, tendrá un ángulo de fase comprendido entre 0° y 90° [2, 17, 21]

Bajo las consideraciones anteriores en las que las funciones de esfuerzo y deformación están en fase o desfase, en un material viscoelástico el módulo de corte complejo G^* está compuesto por dos componentes a considerar: una componente dada por la fracción elástica del material y una componente dada por el comportamiento viscoso. Aplicando un diagrama de vectores donde G^* es el vector resultante con un ángulo δ que se encuentra entre 0 y 90° , la componente elástica denominada G' se encuentra sobre el eje de las abscisas ($\delta=0^\circ$) y la componente viscosa denominada G'' se encuentra sobre el eje de las ordenadas ($\delta=90^\circ$), como se muestra en la Figura 1-21.

Figura 1-21: Diagrama de vectores mostrando la relación entre G^* , G' , G'' y δ



Fuente: [15]

Físicamente, el componente G' es la medida de la energía de deformación almacenada en el material durante el proceso de cizalla [25] y que, después que la cizalla es removida, esta energía es la que actúa para reformar nuevamente el material a su condición inicial. Por tal motivo, G' tiene el nombre de módulo de almacenamiento o módulo elástico y representa el comportamiento elástico del material [2].

Por otra parte, el componente G'' es la medida de la energía consumida por el material cuando la cizalla es aplicada, la cual modifica permanentemente la forma del material [15]. Esta energía se disipa entre la estructura interna del material por fricción o por intercambio de calor con el ambiente, haciendo que el material se deforme y presente “fluidez”. G'' recibe el nombre de módulo de pérdida o módulo viscoso [2].

Por medio de la trigonometría, también se puede definir el ángulo de fase y el módulo de corte complejo en función del módulo elástico y viscoso:

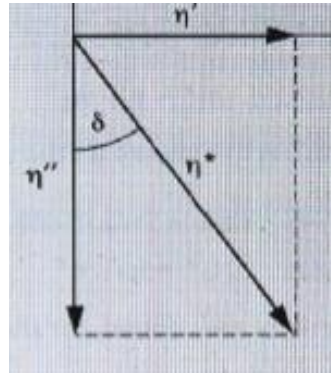
$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \quad (1.23)$$

$$|G^*| = \sqrt{(G')^2 + (G'')^2} \quad (1.24)$$

El tangente del ángulo de fase es conocido también como el factor de pérdida o factor de amortiguamiento (en inglés *damping factor*) [21].

De forma similar, se puede hacer la consideración por componentes de la viscosidad compleja, la cual presenta también dos componentes: un componente viscoso denominado η' , la cual representaría la viscosidad como fluido viscoso y un componente elástico denominado η'' que, aunque no tiene un nombre especial, representaría la rigidez dinámica [25]. En la Figura 1-22 se muestra el diagrama de vectores para la viscosidad compleja.

Figura 1-22: Diagrama de vectores mostrando la relación entre η^* , η' , η'' y δ



Fuente: [21]

Así como en el caso de los módulos, el ángulo de fase y la viscosidad compleja pueden estar en función de los componentes viscosos η' y η'' :

$$\tan \delta = \frac{\eta'}{\eta''} \quad (1.25)$$

$$|\eta^*| = \sqrt{(\eta')^2 + (\eta'')^2} \quad (1.26)$$

Como se puede observar, la porción elástica puede ser especificada por G' o η'' y la porción viscosa por G'' o η' (Nótese que el número de primas es diferente en cada comportamiento). Usualmente los valores de los módulos derivados de G (es decir, G' y G'') son más usados cuando se hacen pruebas reológicas lo cual no sucede con los valores derivados de los componentes viscosos (η' y η''). Esto es, porque los componentes de rigidez del material tienen analogías físicas más entendibles que los componentes fluidos o viscosos [21, 25].

1.5 Comportamiento reológico de los hidrocoloides en función de la temperatura

La dependencia de la viscosidad y en general, de los parámetros reológicos en función de la temperatura puede ser determinada por modelos a partir de la ecuación de Arrhenius [2, 26]:

$$B = Ae^{\left(\frac{Ea}{RT}\right)} \quad (1.27)$$

Donde A es el factor pre-exponencial, Ea es el parámetro de dependencia de la temperatura (J mol^{-1}) también conocido como la energía de activación, R es la constante universal de los gases ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$) y T es la temperatura absoluta (K) [27]. El parámetro B puede ser cualquier parámetro reológico de interés que se desee analizar en función de la temperatura, como la viscosidad dinámica cuando se hacen ensayos rotacionales [28], la viscosidad compleja o los módulos elástico, viscoso o complejo como resultado de ensayos oscilatorios.

En general, los hidrocoloides presentan dispersiones estables a bajas temperaturas en donde $G' > G''$ (carácter de gel). La fluidez se incrementa cuando el material se calienta hasta llegar a un punto donde G' y G'' se igualen (punto de fluidez). La anterior relación puede cambiar a altas temperaturas, pero el valor de tangente de delta ($\tan \delta$) se incrementa en cualquier caso. Los materiales de alta viscosidad usualmente presentan una mayor dependencia de la temperatura comparada con líquidos de baja viscosidad [21].

Dentro de los diferentes hidrocoloides en soluciones acuosas, las características reológicas dependen de la temperatura [29] y esta a su vez, modifica el módulo elástico del material. La dependencia de las dispersiones de hidrocoloides respecto a la temperatura y el módulo elástico pueden ser clasificadas en cuatro categorías [30]:

- Geles en frío, como la agarosa, carrageninas y goma gelan que forma geles bajo enfriamiento de la solución.
- Geles en caliente, como la metilcelulosa (MC), hidroxipropilmetilcelulosa (HPMC), goma curdlan y goma konjac que forman geles cuando se calienta la solución.
- Geles re-entrantes inversos como una mezcla de soluciones de metilcelulosa y gelatina, los cuales forman un gel a altas y bajas temperaturas y quedan en un estado de solución en un rango de temperaturas intermedias.
- Geles re-entrantes como xiloglucanos en los cuales algunos residuos de galactosa son removidos. Esto forma un gel en un intervalo de temperatura específica intermedia y permanece en un estado de sol a altas y bajas temperaturas fuera del rango de gel.

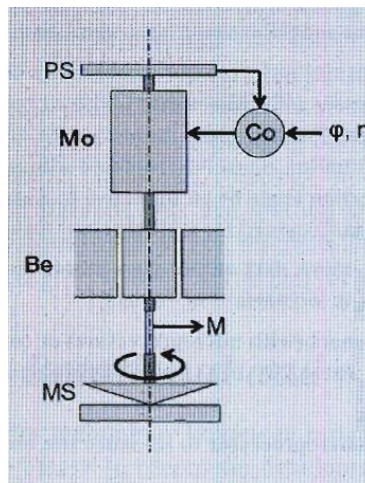
1.6 Reometría

De acuerdo al comportamiento reológico que se quiera obtener, existen diferentes metodologías y sistemas de medición que se emplean para obtener los parámetros reológicos de un material. A la determinación de las metodologías de análisis y su estudio se le conoce como reometría.

Dentro del ámbito reológico, se distinguen dos tipos de ensayos básicos para determinar los parámetros reológicos mencionados en los numerales 1.2 a 1.5: ensayos rotacionales y ensayos oscilatorios. Estos métodos se diferencian por la forma en que es aplicada la fuerza de contacto sobre un material puesto entre una placa móvil y una placa fija. La placa móvil consiste en un elemento conocido como aguja, la cual tiene un área determinada y se encuentra en contacto con el material a estudiar. La aguja presenta un movimiento ya

sea rotacional (en un solo sentido de giro) u oscilatorio (se mueve en ambos sentidos de giro en un movimiento sinusoidal con una amplitud y frecuencia determinada). La aguja se mueve entre una posición a otra en un tiempo determinado, lo cual se controla con un sensor de posición y esto determina la velocidad del movimiento de la placa móvil. Para efectuar el movimiento, se usa un motor que aplica un torque al sistema. De acuerdo a la tecnología, el sensor de posición y el motor se encuentran suspendidos sobre un anillo o sistema de rodamientos que aísla y evita interferencias en la medición por rozamiento mecánico con las piezas estructurales del sistema. Como se muestra en la Figura 1-23, al conjunto de controlador (Co), sensor de posición (PS), motor (Mo), anillo (Be) y sistema de medición o aguja (MS) se le conoce como reómetro, el cual es el equipo que permite hacer las determinaciones reológicas de un material. En este esquema, se fija la velocidad rotacional (n) o el ángulo de deflexión (φ) y se obtiene como resultado el torque (M) que se transforma en esfuerzo (τ) [21].

Figura 1-23: Esquema general de un reómetro.



Fuente: [21]

Para la determinación de las curvas de flujo, curvas de viscosidad y curvas de tixotropía se aplican los ensayos rotacionales en donde se puede aplicar la fuerza en un solo sentido de giro, mientras que para los ensayos viscoelásticos se debe evitar la deformación permanente o rompimiento de la estructura interna del material, por lo cual las variables asociadas a la viscoelasticidad se determinan mediante ensayos oscilatorios [21].

1.7 Polisacáridos e hidrocoloides

Los polisacáridos son polímeros constituidos por unidades monoméricas o bloques de moléculas que se repiten en un número determinado de veces y se unen mediante enlaces glucosídicos [31]. Los polisacáridos son los mayores componentes presentes en la biomasa, por ello reciben también el nombre de biopolímeros [3]. Está estimado que más del 90% de la masa de los carbohidratos¹ presentes en la naturaleza está en la forma de polisacáridos [32]. Los polisacáridos se dividen en dos grandes grupos: almidones e hidrocoloides.

El término hidrocoloide o goma es usado comúnmente para describir un rango de polisacáridos y proteínas nativas o modificadas que se disuelven en agua en forma de coloides y son ampliamente usados en una variedad de sectores industriales para desarrollar funcionalidades como agentes espesantes y de formación de gel, así como espumas, emulsiones y dispersiones, entre otras [3].

Los hidrocoloides cuando son disueltos en medios acuosos presentan un comportamiento reológico característico. Esto es debido a que las moléculas de los hidrocoloides de acuerdo a su estructura y conformación generan una interacción diferente en el agua. Dicha interacción está condicionada por parámetros como la concentración, temperatura, pH, sales presentes en el solvente, entre otros [2].

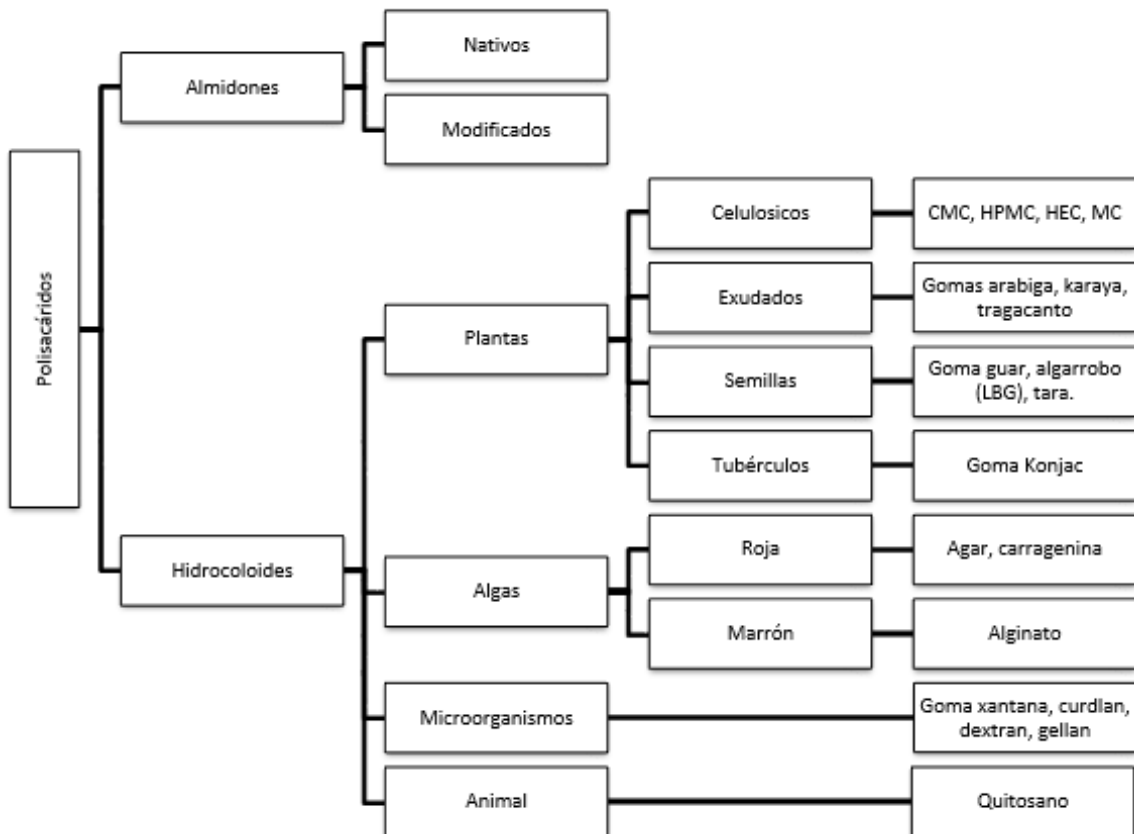
Químicamente los hidrocoloides están conformados por cadenas largas, por lo cual son polímeros con alto peso molecular que tienen la propiedad de formar dispersiones en el agua, produciendo sistemas coloidales de diferentes estructuras. Dichas dispersiones conforman un intermedio entre una solución verdadera y una suspensión, y exhiben las propiedades de un coloide [33]. Cada molécula de polímero disuelto de un hidrocoloide interactúa fuertemente a través de enlaces de hidrógeno con las moléculas de agua circundantes, así como con cualquier molécula vecina de hidrocoloide [2, 33]. Debido a la tendencia de estas grandes macromoléculas hidrofílicas para superponerse y unirse en

¹ Compuestos constituidos por los elementos carbono, hidrógeno y oxígeno

redes entrelazadas, la mayoría de los hidrocoloides tienen la capacidad de funcionar como modificadores de la viscosidad y espesantes en medios acuosos a concentraciones relativamente bajas. La presencia de una gran cantidad de grupos hidroxilos (-OH) en sus estructuras aumentan notablemente la afinidad por la adsorción al agua, lo que hace que sean hidrofílicos. A concentraciones suficientemente altas, los hidrocoloides se enredan entre sí, formando redes tridimensionales que cambian sus propiedades reológicas (estructura de gel) [27].

Los hidrocoloides a su vez, tienen diferentes clasificaciones, según la forma estructural de la cadena (lineales o ramificados), la unidad monomérica que lo conforma (monoglucanos, diheteroglucanos, triheteroglucanos, etc), la carga (neutros, aniónicos) o el origen del mismo (plantas, algas, microorganismos, animales) [2, 3, 32]. De acuerdo a dichas clasificaciones, se puede resumir como se observa en la Figura 1-24.

Figura 1-24: Clasificación de los polisacáridos e hidrocoloides



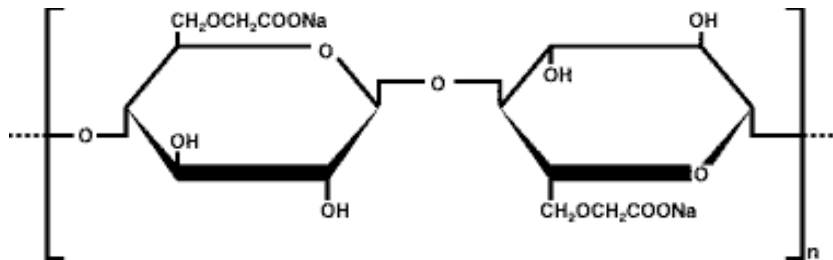
Fuente: Adaptado de [2, 3, 32, 33]

1.7.1 Goma de celulosa

La goma de celulosa, también conocida como carboximetilcelulosa de sodio o su abreviatura CMC, es un polisacárido conformado por estructuras celulósicas y enlazado por medio de un grupo éter con un radical carboxílico de carácter iónico como se observa en la Figura 1-25, el cual se produce por la reacción de la celulosa con hidróxido de sodio (generando la forma básica de la celulosa) y reaccionando posteriormente éste con ácido monocloroacético o monocloroacetato de sodio [34].

La goma de celulosa es un producto derivado de la celulosa (el cual es el mayor biopolímero en la Tierra) ampliamente utilizado por su solubilidad en agua, lo cual da la característica de ser un hidrocoloide con interesantes propiedades como agente espesante y viscosificante, agente de suspensión, estabilizante y formador de película, que puede ser usado en industrias de detergentes, alimentos, textiles, pinturas y tintas, pegamentos, farmacéutica, cosméticos, cerámicas, papel e industria petrolera, entre otros [35]

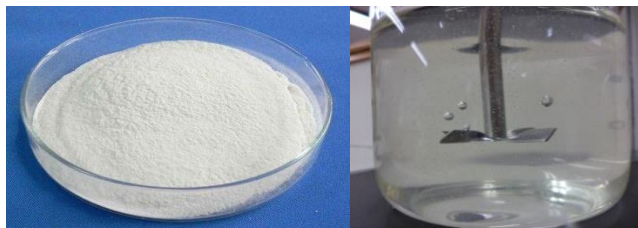
Figura 1-25: Estructura química de la goma de celulosa



Fuente: [36]

Dentro de las aplicaciones en el sector alimenticio, la goma de celulosa se fabrica en un grado de alta pureza, del 99,5% mínimo. Las impurezas que contiene este producto son cloruro de sodio y glicolato de sodio. La goma de celulosa en alimentos se usa en aderezos y salsas, mieles y jarabes, helados y cremas, alimentos dietéticos, bebidas listas para consumir, bebidas en polvo, panadería y pastelería, entre otros. La presentación física de la goma de celulosa es un polvo blanco como se observa en la Figura 1-26, sin olor ni sabor característico.

Figura 1-26: Presentación física de la goma de celulosa. Izquierda: en polvo, Derecha: en solución acuosa.

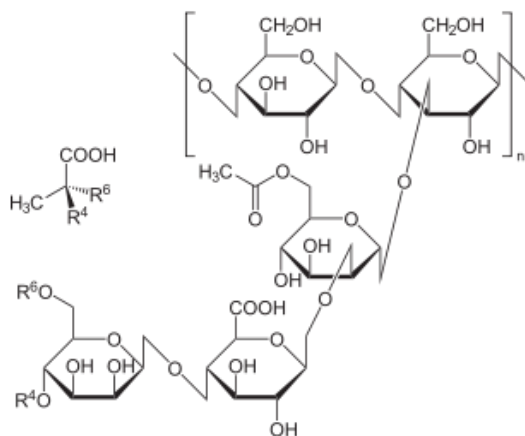


Fuente: [37]

1.7.2 Goma xantana

La goma xantana es un polisacárido hidrofílico aniónico extracelular de alto peso molecular producido por diversas especies de Xanthomonas, siendo la *Xanthomonas Campestris B-1459* la bacteria utilizada comercialmente para su síntesis [38, 39]. La columna vertebral de la cadena del polisacárido se compone de unidades de β -D-glucosa unidas a través de la primera y la cuarta posición. En la tercera posición de la cadena principal se unen de forma alternada cadenas de trisacáridos formados por dos grupos manosa y un ácido glucurónico. Alrededor de la mitad de las unidades de manosa terminales tienen un grupo de ácido pirúvico vinculado a sus posiciones cuarta y sexta. Las unidades de manosa unidas a la cadena principal tienen un grupo acetilo en la sexta posición [3]. En la Figura 1-27 se observa su estructura.

Figura 1-27: Estructura química de la goma xantana



Fuente: [3]

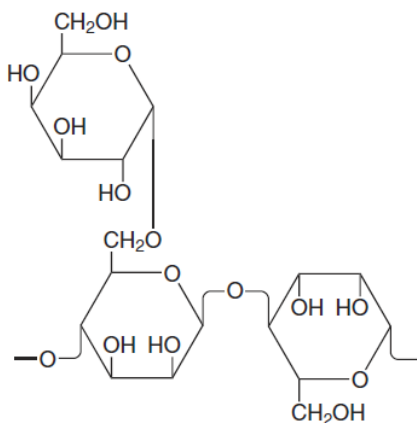
La goma xantana es un biopolímero no gelificante que se organiza en medios acuosos con una conformación ordenada de cadena rígida, es muy soluble tanto en agua caliente como en agua fría y es capaz de formar disoluciones de alta viscosidad, incluso a bajas concentraciones [40]. Debido a su estabilidad con la temperatura y el pH, tiene una gran aceptación en la industria [4]. Las disoluciones acuosas de goma xantana sufren una transición conformacional al aumentar la temperatura, la cual está asociada con un cambio de una estructura rígida y ordenada a una estructura más flexible y desordenada a alta temperatura. Este cambio conformacional fue teorizado/percibido por primera vez mediante la variación sigmoïdal en la viscosidad con la temperatura [40]. Medidas de rotación óptica, calorimetría y dicroísmo circular demostraron posteriormente que los cambios en la viscosidad coinciden con los cambios conformacionales. La temperatura a la que sucede dicha transición conformacional depende de la fuerza iónica de la solución de goma y de los contenidos de ácido pirúvico y acético de la molécula de goma xantana. Bajos niveles de sal ayudan a mantener la conformación rígida y ordenada de la goma y la hacen más resistente a los cambios producidos por la temperatura [40]. Por debajo de la temperatura de transición, la hélice de goma xantana en disolución puede ser considerada como una cadena rígida y con capacidad de formar asociaciones intermoleculares dando lugar a una estructura de tipo gel débil [41].

1.7.3 Goma guar

La goma guar se obtiene del endospermo de la semilla del *Cyamopsis Tetragonolobus*, planta que pertenece a la familia de las leguminosas y crece en zonas áridas o semiáridas de India, Pakistán y una limitada extensión en Texas y Arkansas [42]. La goma guar es un polisacárido constituido por una cadena recta de unidades de manosa ligada a los lados con unidades sencillas de galactosa a razón de 2:1 (manosa:galactosa), como se observa en la Figura 1-28. En la manufactura comercial, la cáscara puede soltarse por remojo en agua y removerse por molienda y tamizado en multietapas o por carbonización de la cáscara con tratamiento térmico. Posteriormente, diferentes molinos de trituración, martillo y rodillos, se emplean para separar el germen del endospermo; este último, con cerca del 80% de galactomanano, se lleva a un tamaño de partícula fino para ser comercializado como goma guar. Una de las propiedades importantes de esta goma es su habilidad para hidratarse rápidamente en agua fría y producir soluciones altamente viscosas. La

viscosidad que imparte la goma guar a la solución depende del tiempo, temperatura, concentración, pH, fuerza iónica y el tipo de agitación [2, 3, 32]

Figura 1-28: Estructura química de la goma guar



Fuente: [32]

1.7.4 Asociaciones de los hidrocoloides

Muchos polisacáridos forman dispersiones moleculares inestables que precipitan o gelifican [29]. Esto ocurre cuando segmentos de las moléculas largas colisionan y forman enlaces de puentes de hidrógeno intermoleculares en la distancia de unas pocas unidades. Las alineaciones cortas iniciales pueden extenderse en forma de cremallera para fortalecer las asociaciones intermoleculares (las moléculas de polisacárido se asocian entre sí siempre que sea posible porque generalmente prefieren los contactos de polisacárido-polisacárido sobre los contactos de polisacárido-agua) [32]. Los segmentos de otras cadenas que colisionan con este núcleo organizado se unen a él, aumentando el tamaño y formando una fase cristalina ordenada. Las moléculas lineales continúan uniéndose, produciendo partículas que pueden alcanzar un tamaño donde las fuerzas gravitacionales afectan la precipitación. Este fenómeno ocurre en las moléculas de almidón, donde la amilosa se agrega a nivel molecular y precipita en un proceso conocido como retrogradación [32].

La formación de regiones asociativas entre cadenas de polisacáridos es análoga a un proceso de cristalización. En general, todos los polisacáridos constituidos por cadenas

lineales y de cargas neutras tienen una tendencia inherente a asociarse y cristalizarse parcialmente. Sin embargo, si las cadenas lineales se derivatizan (por ejemplo, en la formación de los éteres de celulosa como la goma de celulosa) o se derivan de forma natural (por ejemplo, en la goma guar y goma xantana), se impide la asociación de segmentos y se obtienen soluciones estables [32]. También se forman soluciones estables si las cadenas lineales contienen grupos cargados. En este caso, la repulsión de cargas similares evita que los segmentos se acerquen entre sí, de tal forma que las cadenas quedan más extendidas de extremo a extremo. Al hacer que los polisacáridos no se acerquen entre ellos, aumenta el volumen ocupado por las moléculas (volumen hidrodinámico). Por tal motivo, la viscosidad de un polisacárido se produce debido a que las moléculas que ocupan mayor volumen hidrodinámico, a nivel macroscópico reflejarán una mayor resistencia al flujo [33].

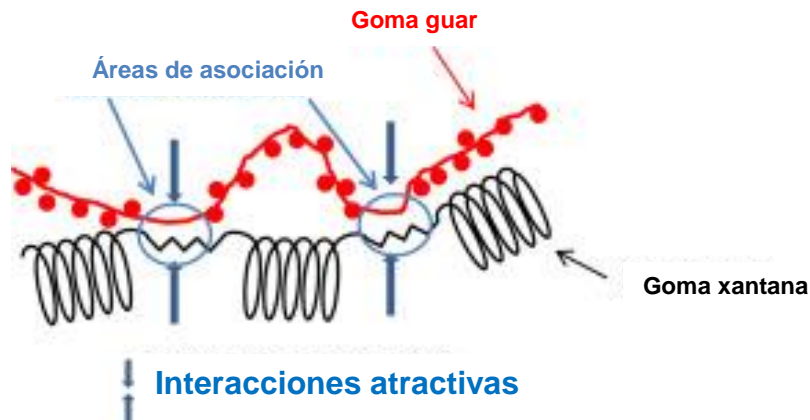
Las viscosidades de las soluciones de hidrocoloides están fuertemente influenciadas por interacciones con otros polímeros. La interacción de una molécula de polisacárido con otro polisacárido diferente o con un no polisacárido como una proteína, produce el mismo efecto de interacciones intermoleculares mencionado en el párrafo anterior. Sin embargo, al ser polisacáridos de estructuras y tamaños diferentes, se asocian formando estructuras con propiedades modificadas a las que cada polisacárido por sí solo puede producir. A este fenómeno se le denomina sinergismo. En algunas relaciones de mezclas de polisacáridos cuando son solubilizados en agua, la solución obtenida puede presentar una sinergia en la que se genera una viscosidad más alta o con fuerza de gel mayor a la que se espera con cada polisacárido individualmente y es debido principalmente a las interacciones intermoleculares [12, 43]

Por ejemplo, una interacción sinérgica ocurre entre la goma xantana y galactomananos² como la goma guar, goma de algarrobo (LBG), goma tara o goma cassia. El grado y patrón de sustitución varía entre los diferentes galactomananos, lo cual tiene una influencia fuerte sobre la interacción con la goma xantana. Dicha interacción puede resultar en una viscosidad mejorada o en una formación de gel [3]. Por lo general, en la interacción de la

² Los galactomananos son hidrocoloides en los cuales la cadena principal, compuesta por manosa, está parcialmente sustituida por unidades laterales de moléculas de galactosa.

goma xantana con galactomananos, las mezclas tienden a presentar viscosidades más altas y formación de gel a medida que el contenido de cadenas laterales de galactosa en el galactomanano es menor. Por tal motivo, cuando se mezcla goma xantana con goma de algarrobo (que posee relaciones de manosa:galactosa de 4:1) forma interacciones más fuertes, lo que resulta en geles más rígidos que cuando se usa goma guar (con relaciones de manosa:galactosa de 2:1). Es generalmente aceptado que las interacciones de la goma xantana se dan mejor con las regiones no sustituidas de las moléculas de galactomananos [44] como se muestra en la Figura 1-29. La interacción de la goma xantana con galactomananos es dependiente de la proporción de la mezcla, pH, fuerza iónica de la solución, peso molecular de los galactomananos y el contenido de acetato de la goma xantana [3].

Figura 1-29: Esquema de la interacción entre la goma xantana y la goma guar



Fuente: Adaptado de [44]

En la Figura 1-30 se muestra la diferencia entre la viscosidad teórica y observada para dos soluciones de goma xantana y goma guar a diferentes concentraciones. Los datos fueron obtenidos en un viscosímetro Brookfield LVT a 60 rpm y 25 °C. La viscosidad teórica es calculada asumiendo que no existen interacciones entre los hidrocoloides, lo cual seguiría el comportamiento de una ley de mezcla [3] como se muestra en la ecuación 1.28 (la viscosidad es proporcional a la composición de la mezcla y el logaritmo de la viscosidad de cada componente) [34, 45].

$$\log \eta = \frac{x_1 \log \eta_1 + x_2 \log \eta_2}{x_1 + x_2} \quad (1.28)$$

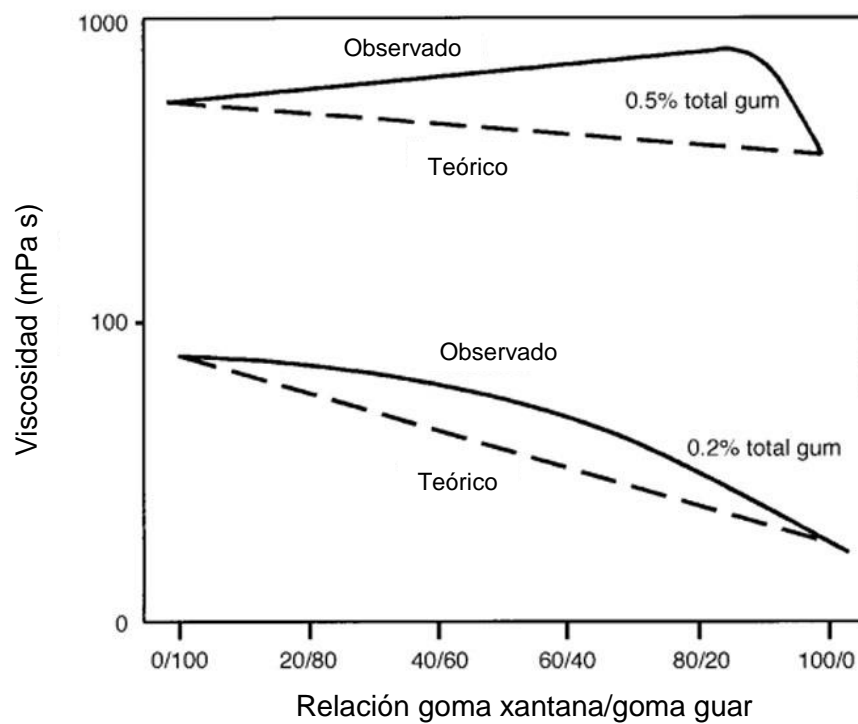
Donde:

η corresponde a la viscosidad de la mezcla.

η_1 y η_2 corresponde a la viscosidad de los componentes 1 y 2 respectivamente.

x_1 y x_2 corresponde a la fracción másica de los componentes 1 y 2 respectivamente.

Figura 1-30: Viscosidad teórica y observada para mezclas de goma xantana y goma guar a diferentes proporciones.

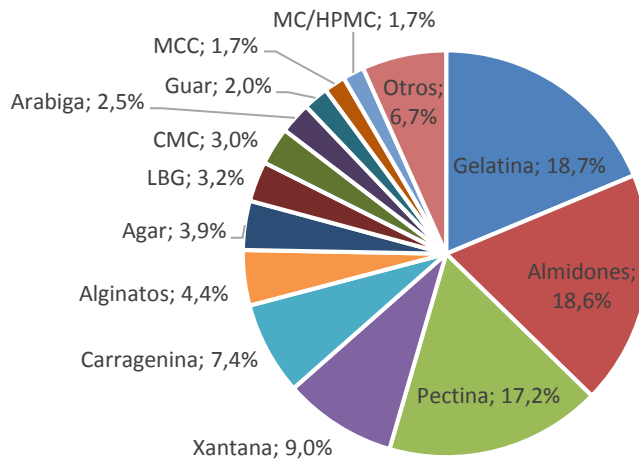


Fuente: Adaptado de [3]

1.7.5 Mercado actual de los hidrocoloides

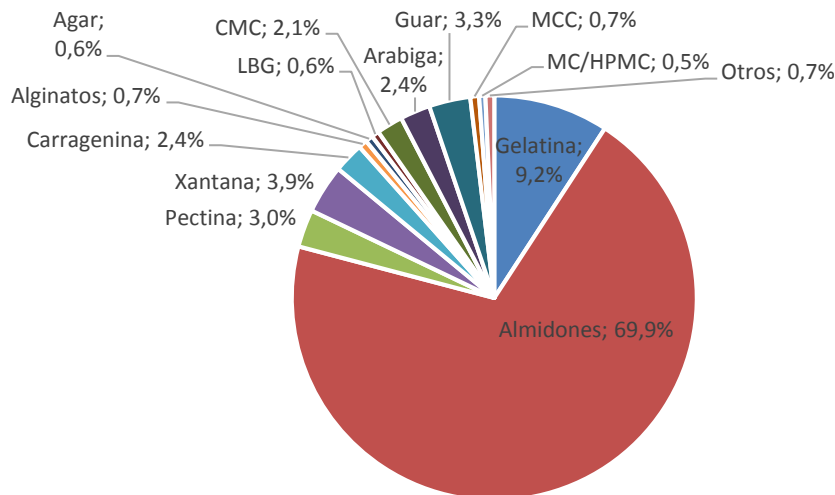
El mercado de los polisacáridos a nivel mundial representó en el año 2018, tan solo para el sector alimenticio mercado de 7,4 mil millones de dólares y un volumen estimado de 2,3 millones de toneladas, como se muestra en la Figura 1-31 y Figura 1-32 [46].

Figura 1-31: Mercado de polisacáridos para el año 2018. Total: US\$ 7.400 millones



Fuente: [46]

Figura 1-32: Volumen de consumo de polisacáridos para el año 2018. Total: 2'300.000 toneladas



Fuente: [46]

En el caso concreto de la industria nacional, la goma de celulosa es fabricada localmente, mientras que la goma xantana y la goma guar son importadas de países como China e India principalmente. En la Tabla 1-1 se muestran los valores de cantidad de goma comercializada en Colombia y el valor en dólares que representó dicho mercado entre los años 2017-2019. En el caso de la goma de celulosa los valores corresponden a la producción nacional, mientras que los valores expresados de la goma xantana y la goma guar proceden de estadísticas de importación disponibles en la plataforma Legiscomex [7, 47].

Tabla 1-1: Información del mercado colombiano de la goma de celulosa, goma xantana y goma guar para el periodo 2017 – 2019.

Producto	2017		2018		2019	
	Peso (kg)	Costo (USD)	Peso (kg)	Costo (USD)	Peso (kg)	Costo (USD)
Goma de celulosa	575.906	\$ 2.542.374	594.100	\$ 2.594.472	690.775	\$ 2.851.628
Goma xantana	1.646.587	\$ 5.696.391	1.706.019	\$ 6.100.483	1.765.607	\$ 7.204.958
Goma guar	196.977	\$ 1.112.679	246.524	\$ 1.276.079	290.868	\$ 1.324.640

Fuente: [7, 47]

Como se puede observar en los datos de la Tabla 1-1, el mercado de las gomas en Colombia ha ido presentando un aumento en los últimos años, tanto en cantidad como en valor. Se destaca que la goma xantana es el producto más consumido, estando de acuerdo con la tendencia a nivel mundial mostrada previamente en la Figura 1-32. Sin embargo, se destaca también el aumento del mercado de la goma de celulosa en los últimos años, teniendo un crecimiento del 20% en la cantidad comercializada en el periodo 2017 – 2019.

2. Materiales y métodos

En la presente sección se explican las metodologías empleadas en el trabajo de investigación, así como la descripción de los materiales y equipos empleados.

2.1 Lugar de ejecución

La investigación se realizó en una primera etapa en el laboratorio de Investigación y Desarrollo de la planta de éteres celulósicos de Amtex S.A ubicada en la ciudad de Medellín y en una segunda etapa se realizaron pruebas en el laboratorio de análisis instrumental de la planta de polímeros funcionales de Amtex S.A. ubicada en el municipio de Itagüí.

2.2 Materiales y equipos

En la investigación se emplearon las siguientes materias primas:

- Goma de celulosa, marca comercial Gelycel® de Amtex S.A., producida en Colombia.
- Goma xantana, producida en China por la empresa Deosen Biochemical Ltd.
- Goma guar, producida en India por la empresa Durga Enterprises.

Adicionalmente, se usaron los siguientes equipos:

- Balanza analítica Sartorius, con precisión de 0,0001 g.
- Estufa de laboratorio, marca Dies, para temperaturas a 105 °C.
- Plancha de calentamiento, marca Velp, para temperaturas hasta 400 °C.

- pH-metro, marca Mettler Toledo.
- Bureta digital, marca Brand, con precisión de 0,015 ml.
- Mufla, para temperaturas entre 700 – 1000 °C.
- Agitador de aspa, Hei-Torque 100 con velocidades hasta 2000 rpm y torque de 100 N*cm.
- Reómetro Brookfield DV-III, con sistema de agujas para medición de viscosidades Brookfield LV (Ver Figura 2-1)
- Reómetro Anton Paar MCR-301, con sistema de medición cono-plato. Cono de 50 mm a 1° (Ver Figura 2-1)

Figura 2-1: Equipos de medición. a) Reómetro Brookfield. b) Reómetro Anton Paar

a)



b)



Fuente: elaboración propia.

Se emplearon los siguientes utensilios: Vasos de precipitados de plástico, vasos de precipitados de vidrio, crisoles de porcelana, matraz kitasato, crisoles filtrantes No. 1 y 3, termómetro de sonda, espátulas, probetas plásticas de 100 y 500 ml. En cuanto a reactivos se usaron: agua destilada, ácido clorhídrico (concentración 0,3 N), hidróxido de sodio (concentración 0,3 N), nitrato de plata (concentración 0,1 N), fenolftaleína, etanol grado industrial (concentración 96% v/v), cromato de potasio (solución al 1%).

2.3 Métodos de análisis

2.3.1 Caracterización de las gomas

Para verificar la conformidad y las condiciones de la goma de celulosa, goma xantana y goma guar, los hidrocoloides se analizan en los siguientes parámetros fisicoquímicos:

a. Contenido de humedad (ASTM D-1439)

Se colocan las muestras en estufa a 105 °C por 3 horas y se determina la diferencia de masa entre la muestra inicial y final.

b. Pureza de la goma de celulosa (ASTM-D1439)

Se determina a través de la determinación del contenido de cloruro de sodio presente en la goma de celulosa, por medio de titulación con solución de nitrato de plata de concentración conocida.

c. Grado de sustitución de la goma de celulosa (ASTM D-1439)

Consiste en llevar la goma de celulosa a su forma ácida con ácido nítrico, retirar el exceso con lavados hidroalcohólicos y secarlo. Luego adicionar una cantidad conocida de hidróxido de sodio a una porción del producto ácido y titular el exceso con ácido clorhídrico (titulación por retroceso).

d. Contenido de cenizas para la goma xantana y goma guar.

Por medio del contenido de cenizas se obtiene el contenido de componentes inorgánicos o impurezas que contienen las gomas. Se colocan las muestras a 700 °C por 2 horas y se determina las diferencias de masa entre la muestra inicial y final.

e. Viscosidad Brookfield LVT en solución al 1% (ASTM D-1439)

Se determina la viscosidad preparando una solución de cada hidrocoloide a una concentración del 1%. La solución se prepara bajo la metodología descrita en el numeral 2.3.2 y la viscosidad se determina según lo descrito en el numeral 2.3.3.

f. pH en solución al 1%.

A la solución preparada al 1% para la determinación de la viscosidad se determina el pH mediante pH-metro.

g. Densidad sin compactar y compactada.

Se determina la densidad aparente y la densidad compactada de los polvos de la goma de celulosa, la goma xantana y la goma guar mediante una probeta volumétrica de 100 ml y con esta, obteniendo la masa que ocupa un volumen determinado.

Los siguientes parámetros se obtienen a partir de la información del proveedor:

h. Contenido de goma para la goma guar

Consiste en la determinación del contenido de polisacárido dentro de la goma. El contenido mínimo es de 80%.

i. Pureza de la goma xantana

Es el contenido mínimo de polisacáridos exigido para cumplir con la exigencia para el mercado de alimentos. El contenido mínimo es de 91%.

2.3.2 Preparación de las muestras

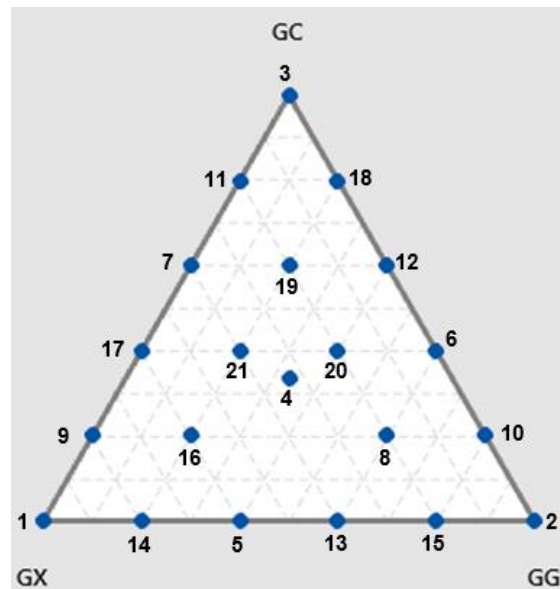
Para la preparación de las muestras previo a la disolución, se pesan determinadas cantidades de cada goma según la proporción de mezcla conformando una mezcla de 50 gramos y se mezclan en un recipiente. Los números de muestra y las proporciones de cada una se muestran en la Tabla 2-1. El análisis experimental consiste en un diseño de mezcla simplex reticular de 3 componentes, de orden 5 y con puntos centrales, obteniéndose 21 puntos como se muestra en la Figura 2-2 donde se ubican 3 puntos de un solo componente, 12 puntos de composición binaria y 6 puntos de composición ternaria.

Tabla 2-1: Composiciones de las mezclas evaluadas (en fracción másica)

No. mezcla	Goma de celulosa	Goma xantana	Goma guar
1	0,00	1,00	0,00
2	0,00	0,00	1,00
3	1,00	0,00	0,00
4	0,33	0,33	0,33
5	0,00	0,60	0,40
6	0,40	0,00	0,60
7	0,60	0,40	0,00
8	0,20	0,20	0,60
9	0,20	0,80	0,00
10	0,20	0,00	0,80
11	0,80	0,20	0,00
12	0,60	0,00	0,40
13	0,00	0,40	0,60
14	0,00	0,80	0,20
15	0,00	0,20	0,80
16	0,20	0,60	0,20
17	0,40	0,60	0,00
18	0,80	0,00	0,20
19	0,60	0,20	0,20
20	0,40	0,20	0,40
21	0,40	0,40	0,20

Fuente: Elaboración propia.

Figura 2-2: Composiciones de goma de celulosa (GC), goma xantana (GX) y goma guar (GG) de las mezclas a estudiar.



Fuente: Elaboración propia

A cada muestra se le determina la humedad por el procedimiento descrito en el literal a del numeral 2.3.1. Mediante la ecuación 2.1, se calcula el peso de la muestra para preparar la solución a la concentración requerida con 500 ml de agua destilada

$$\text{Peso de la muestra} = \frac{V \cdot A}{(100 - A - H)} \quad (2.1)$$

Donde:

A = Porcentaje al que desea prepararse la solución (se coloca 1 para una concentración al 1%)

H = Porcentaje de humedad de la muestra (si la muestra tiene 6%, se coloca 6)

V = Volumen de agua en ml

Se añaden 500 ml de agua a un recipiente y se coloca el agitador a una distancia mínima del fondo. Se inicia la agitación y se añade muy lentamente la muestra de goma. Se agita hasta la completa disolución, verificando que la temperatura no sobrepase los 25°C. Una vez disuelta la muestra, se suspende la agitación y se deja la muestra en reposo por un minuto.

2.3.3 Determinación de la viscosidad

A la solución preparada, siguiendo el procedimiento descrito en el numeral 2.3.2 mientras se deja en reposo por 1 minuto, en el reómetro Brookfield se selecciona la aguja y la velocidad según las recomendaciones de aguja/velocidad mostradas en la Tabla 2-2, se coloca la solución con la aguja inmersa hasta la marca indicada por cada aguja y se enciende el equipo para tomar la lectura después de un minuto. De acuerdo con la norma ASTM D-1439 y los procedimientos para la determinación de la viscosidad en equipos Brookfield, existe una combinación de agujas y velocidades para realizar la determinación de la viscosidad en fluidos no newtonianos.

Tabla 2-2: Combinaciones de aguja y velocidad recomendadas en viscosímetros y reómetros Brookfield.

No. aguja	Velocidad (rpm)	Viscosidad (cP o mPa*s)
1	60	>100
1	30	100 – 200
2	30	200 – 1000
3	30	1000 – 4000
4	30	4000 – 20000

Fuente: [48, 49]

2.3.4 Ensayos rotacionales: curva de flujo

La curva de flujo se realiza en el reómetro Anton Paar MCR-301® en ensayos de tipo rotacional bajo los siguientes parámetros:

- Geometría: cono-plato CP-50 1°.
- Temperatura: constante a 25 °C.
- Tasa de cizalladura: entre 0,1 – 100 s⁻¹.
- Tiempo total: 300 s
- Número de puntos: 31
- Progresión de los puntos: logarítmica, 10 puntos por década.

Como datos, el software del reómetro arroja la tasa de cizalladura, el esfuerzo de cizalla y la viscosidad aparente.

2.3.5 Ensayos rotacionales: curva de tixotropía

Para la curva de tixotropía se tienen en cuenta los siguientes parámetros:

- Tasa de cizalladura: se realiza una rampa de ascenso entre $1 - 100 \text{ s}^{-1}$ durante 300 segundos, se mantiene constante durante 300 segundos y luego se realiza una rampa de descenso entre $100 - 1 \text{ s}^{-1}$ durante 300 segundos.
- Geometría: cono-plato CP-50 1° .
- Temperatura: constante a 25°C .
- Número de puntos: 66 puntos (21 puntos en rampa de subida, 24 puntos en tasa de cizalladura constante y 21 puntos en bajada)
- Progresión de los puntos: logarítmica, 10 puntos por década.

Con el software del reómetro se obtiene el área de la curva de subida y el área de histéresis (diferencia entre el área de la curva obtenida en la rampa de ascenso y el área de bajada dada por la curva en la rampa de descenso) en una gráfica donde se relacionan el esfuerzo de cizalla y la tasa de cizalladura. Con estos datos se realiza el cálculo del porcentaje de tixotropía mediante la aplicación de la ecuación 2.2:

$$T = \frac{A_s - A_b}{A_s} * 100 \quad (2.2)$$

Donde:

T = Porcentaje de tixotropía (en %), también denominada histéresis relativa [50]. Entre más alto sea su valor indica mayor tixotropía.

A_s = Área de la curva en la rampa de subida, en Pa/s

A_b = Área de la curva en la rampa de bajada, en Pa/s

2.3.6 Ensayos oscilatorios: barrido de amplitud

En el caso de las pruebas oscilatorias, para el barrido de amplitud en el reómetro Anton Paar MCR-301® se tienen en cuenta los siguientes parámetros:

- Deformación (γ): 0,05 – 1000%
- Frecuencia (f): constante a 1 Hz.
- Temperatura: 25 °C.
- Geometría: cono-plato CP-50 1°.
- Número de puntos: 44 puntos
- Progresión de los puntos: logarítmica, 10 puntos por década.

Como datos, con el software del reómetro se obtiene el módulo elástico G' , el módulo viscoso G'' , el ángulo de fase δ , la viscosidad compleja η^* y demás parámetros de interés.

2.3.7 Ensayos oscilatorios: barrido de frecuencia

Para el barrido de frecuencia en el reómetro Anton Paar MCR-301® se tienen en cuenta los siguientes parámetros:

- Frecuencia (f): barrido entre 100 a 1 Hz.
- Deformación (γ): constante a 0,5%
- Temperatura: 25 °C.
- Geometría: cono-plato CP-50 1°.
- Número de puntos: 18 puntos
- Progresión de los puntos: logarítmica, 5 puntos por década.

Como datos, con el software del reómetro se obtiene el módulo elástico G' , el módulo viscoso G'' , el ángulo de fase δ , la viscosidad compleja η^* y demás parámetros de interés.

2.3.8 Ensayos oscilatorios: barrido de temperatura

Para el análisis de temperatura en el reómetro Anton Paar MCR-301® se tienen en cuenta los siguientes parámetros:

- Temperatura: 10 a 70 °C (rampa a 3 °C/min)
- Deformación (γ): constante a 0,5%
- Frecuencia (f): constante a 10 Hz.
- Geometría: cono-plato CP-50 1°.
- Número de puntos: 30 puntos
- Progresión de los puntos: lineal.

Como datos, con el software del reómetro se obtiene el módulo elástico G' , el módulo viscoso G'' , el ángulo de fase δ , la viscosidad compleja η^* y demás parámetros de interés.

2.4 Análisis de datos

El análisis de datos para los respectivos diseños de mezcla se realizó mediante el software Minitab® con la herramienta Diseño de experimentos (DOE), en la sección de diseño de mezclas. El modelo de cálculo seleccionado para analizar las variables respuesta (viscosidad, tixotropía, módulo elástico y viscoso, ángulo de fase, viscosidad compleja) en los diferentes diseños de mezclas se analizaron bajo un modelo de orden cúbico completo como el que se muestra en la ecuación 2.3, donde se tienen en cuenta los componentes y las interacciones (es decir, interacciones entre los 3 componentes del sistema). De esta forma, el diseño se puede ajustar a un modelo de primer, segundo o tercer orden, el cual permita modelar los cambios extremos en la respuesta a medida que la proporción de uno o más componentes se acerca a su límite [51]. El tipo de modelo seleccionado se ajusta a un nivel de confianza del 95% y se verifica mediante el coeficiente de correlación R^2 para cada caso.

$$E(y) = \sum_{i=1}^q \beta_i x_i + \sum_{i<j} \sum_{j=2}^q \beta_{ij} x_i x_j + \sum_{i<j} \sum_{i<k} \sum_{k=3}^q \beta_{ijk} x_i x_j x_k \quad (2.3)$$

En la ecuación anterior $E(y)$ es el valor esperado o valor ajustado de la variable respuesta según los datos experimentales, β corresponde a los coeficientes de ajuste del modelo y x_i, x_j, x_k corresponden a las composiciones o fracciones másicas de las gomas [52].

Así mismo, para los análisis de regresión no lineal tales como los modelos de viscosidad en función de la tasa de cizalladura mediante los modelos de viscosidad descritos en el numeral 1.2 y la dependencia de la viscosidad respecto a la temperatura descrito en el numeral 1.5, se utilizó la herramienta estadística de regresión no lineal en donde se introduce la ecuación del modelo y el software determina las constantes de la ecuación respectiva, la gráfica de ajuste de los datos y el error estándar (S) de la regresión del modelo teniendo un nivel de confianza del 95%. El valor de S se mide en las unidades de la variable de respuesta y representa la distancia que separa a los valores de los datos de los valores ajustados. Mientras más bajo sea el valor de S, mejor describirá el modelo la respuesta [53].

3. Resultados y discusiones

En este capítulo de la investigación se muestran los resultados obtenidos mediante el desarrollo de las metodologías descritas en el anterior capítulo y el análisis estadístico realizado para cada variable reológica de interés para el proceso.

3.1 Caracterización fisicoquímica de los hidrocoloides

Los resultados de análisis fisicoquímicos expresados en el numeral 2.3.1 se muestran en Tabla 3-1.

Tabla 3-1: Resultados de análisis fisicoquímicos de las gomas.

Parámetro	Goma de celulosa		
	Goma de celulosa	Goma xantana	Goma guar
Humedad, %	6,6	10,6	10,5
Pureza o contenido de goma, %	99,7	91,5*	84,2*
Grado de sustitución	0,80	No aplica	No aplica
Contenido de cenizas, %	18,44	5,47	0,59
Viscosidad Brookfield LVT, 30 rpm, 25 °C, mPa*s	5060	2924	6280
pH, solución 1%	7,20	6,91	5,80
Densidad sin compactar, g/cm ³	0,559	0,564	0,635
Densidad compactada, g/cm ³	0,737	0,792	0,797

* Datos obtenidos del certificado de análisis del fabricante.

Fuente: Elaboración propia

De acuerdo con los resultados de la Tabla 3-1, la goma de celulosa tiene los parámetros fisicoquímicos de humedad, pureza, grado de sustitución, viscosidad y pH dentro de los rangos de especificación esperados según la ficha técnica del producto mostrada en el Anexo A. De igual forma, los resultados de análisis de la goma xantana y goma guar en cuanto al contenido de humedad, cenizas, pureza o contenido de goma y viscosidad se encuentran dentro de los rangos establecidos para cada producto según los datos de las fichas técnicas de cada fabricante y que se muestran en el Anexo A.

Adicionalmente, la pureza de la goma de celulosa se encuentra dentro de los parámetros aptos para el uso en alimentos según los indicativos de la Administración de Drogas y Alimentos de los Estados Unidos, FDA por sus siglas en inglés (*Food and Drug Administration*), la cual establece una pureza mínima de 99,5% [54]. Así mismo, la goma xantana y la goma guar se encuentran dentro de las especificaciones aptas para el consumo en aplicaciones alimenticias según los parámetros dados por la Organización de las Naciones Unidas para la Alimentación y la Agricultura, FAO por sus siglas en inglés (*Food and Agriculture Organization*), la cual establece que la pureza mínima para la goma xantana es del 91% [55] y de la goma guar es mínimo del 80% [56].

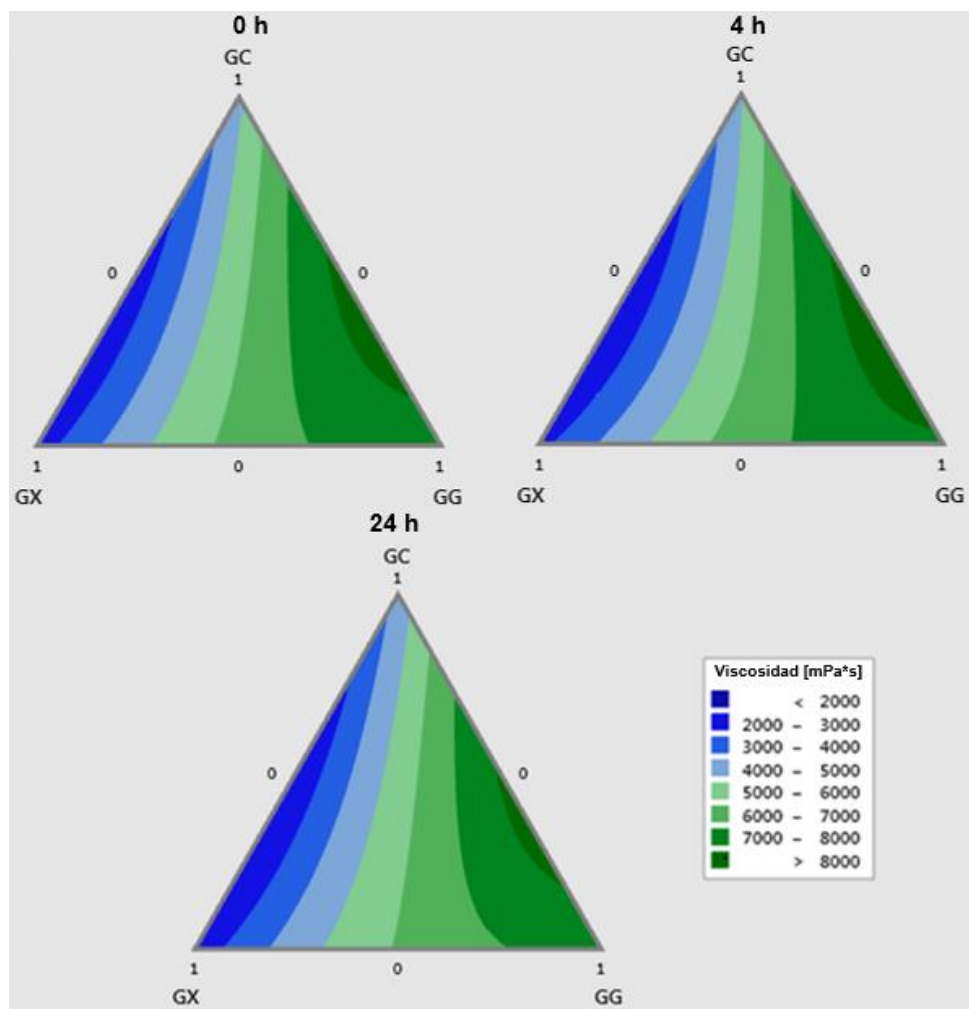
3.2 Comportamiento de la viscosidad

En la Figura 3-1 se muestra el comportamiento de la viscosidad Brookfield LVT usando una velocidad de 30 rpm respecto a la composición de la mezcla en el sistema goma de celulosa (GC) goma xantana (GX) y goma guar (GG) analizando dicho parámetro en 3 lapsos de tiempo: inicial y posterior a 4 y 24 horas en reposo. Como se puede observar según el índice de colores de la gráfica, las viscosidades más altas del sistema (verde oscuro) se encuentran en las interacciones binarias de la goma guar-goma de celulosa en una proporción 80:20, alcanzando viscosidades superiores a 8000 mPa*s y conservando dicha viscosidad en el tiempo. La interacción sinérgica de viscosidad alta entre la goma guar-goma de celulosa se mantiene hasta proporciones de 60:40, como se observa en la Figura 3-2. A partir de dicha composición y en aumento de la goma de celulosa, la viscosidad decrece.

Por otra parte, las viscosidades más bajas del sistema se encuentran en la mezcla de goma de celulosa-goma xantana con valores alrededor de 2000 – 3000 mPa*s. En el sistema goma guar-goma xantana se detecta un efecto sinérgico en la composición de 80:20 respectivamente y al aumentar la cantidad de goma xantana, la viscosidad disminuye rápidamente, como se observa en la Figura 3-3.

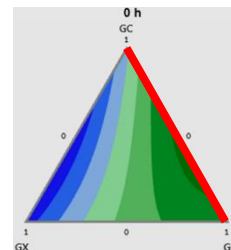
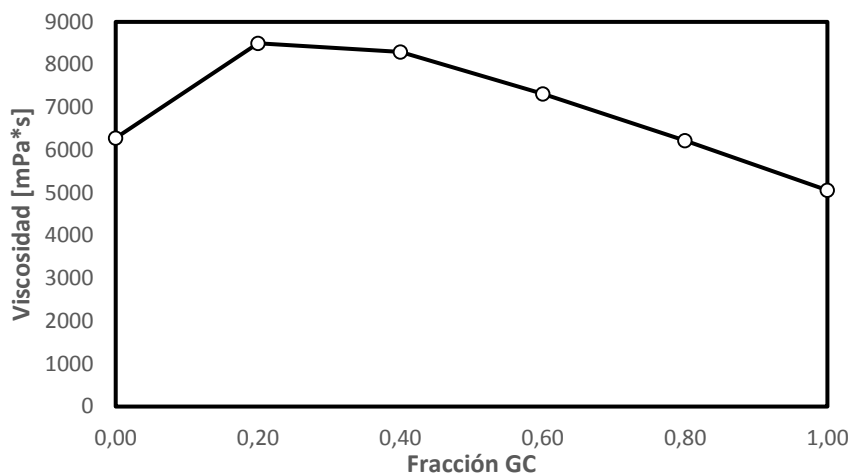
Dentro de la zona de composiciones ternarias, no se observan puntos máximos o mínimos de viscosidad en ninguno de los tiempos evaluados (entre 0 y 24 horas después de la preparación de la solución), lo cual indica que la viscosidad Brookfield demuestra una aparente estabilidad en el tiempo.

Figura 3-1. Diagrama ternario de la viscosidad en el tiempo respecto a la composición de la mezcla



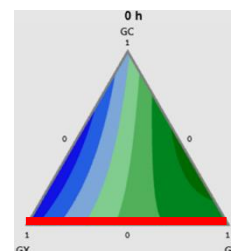
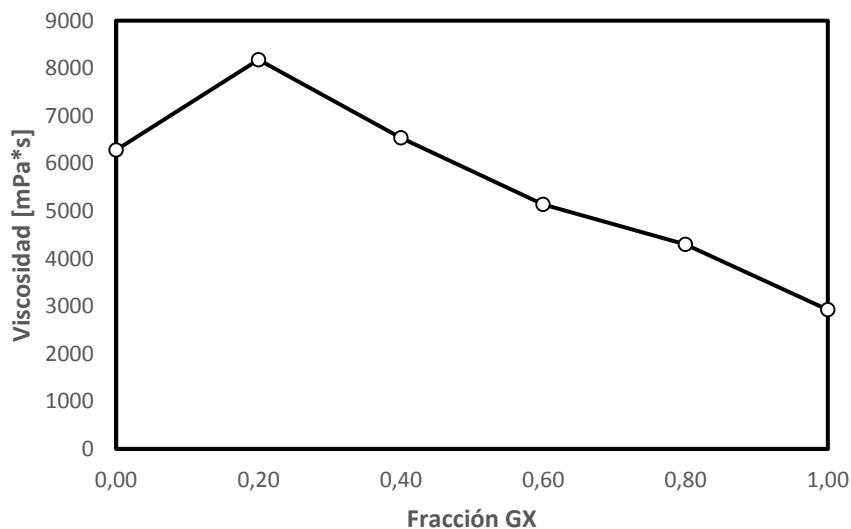
Fuente: Elaboración propia.

Figura 3-2: Comportamiento de la viscosidad en la mezcla binaria GC-GG



Fuente: Elaboración propia.

Figura 3-3: Comportamiento de la viscosidad en la mezcla binaria GX-GG.



De acuerdo al análisis del modelo, la ecuación que ajusta la viscosidad Brookfield a 30 rpm y 0 horas en función de las composiciones de las gomas se muestra en la ecuación 3.1:

$$\eta_{ap} [mPa \cdot s] = 5096x_{GC} + 3277x_{GX} + 6382x_{GG} - 7419x_{GC}x_{GX} + 9600x_{GC}x_{GG} + 5707x_{GX}x_{GG} + 6582x_{GC}x_{GX}x_{GG} \quad (3.1)$$

El modelo presenta un coeficiente de ajuste (R^2) del 97,07%

3.3 Comportamiento del sistema en función de la tasa de cizalladura

Para determinar el comportamiento del sistema de mezcla de goma de celulosa, goma xantana y goma guar ante la tasa de cizalladura, se determinan las curvas de flujo y la tendencia de la viscosidad respecto a la tasa de cizalladura para cada punto de mezcla. Mediante la aplicación del modelo de ley de potencia mostrado en la ecuación 1.7, el modelo de Cross mostrado en la ecuación 1.8 y el modelo de Carreau mostrado en la ecuación 1.9 para cada punto, se determina el modelo que mejor ajuste presenta respecto al comportamiento obtenido experimentalmente mediante la determinación de la determinación del error estándar S en cada caso. En la Tabla 3-2 se muestran los resultados de los coeficientes del modelo de Cross y ley de potencia, así como los errores estándar los modelos aplicados en cada punto de mezcla.

Tabla 3-2: Parámetros de las mezclas según modelo de Cross y modelo de ley de potencia.

No. mezcla	Cross					Ley de potencia		
	η_0 [Pa*s]	η_∞ [Pa*s]	K_{Cr} [Pa*s ^m]	m [Adim]	Error estándar (S) [Pa*s]	K [Pa*s ⁿ]	n [Adim]	Error estándar (S) [Pa*s]
1	1,93E+07	-39,00	3,12E+05	0,000	21,1263	14,04	0,181	0,2947
2	49,53	0,045	1,96	0,807	0,0982	15,25	0,556	1,8972
3	19,43	0,063	1,20	0,689	0,0589	7,86	0,652	0,8829
4	108,91	0,005	5,73	0,792	0,1828	15,99	0,426	1,3437
5	1,64E+15	-1,7381	2,79E+13	0,154	23,4274	20,92	0,224	0,4082
6	77,88	0,192	2,43	0,803	0,1590	21,25	0,533	2,4244
7	13,24	-0,026	1,91	0,603	0,0362	4,17	0,630	0,3611
8	2,34E+28	-0,232	9,40E+26	0,755	6,3385	32,37	0,373	2,7273
9	-1,78	18,05	0,784	-0,037	14,7377	9,26	0,257	0,2952
10	86,79	0,543	2,47	0,881	0,3169	23,83	0,515	2,9783
11	14,97	0,024	1,37	0,654	0,0452	5,68	0,648	0,5828
12	53,90	0,168	2,12	0,772	0,1299	16,00	0,561	1,7908
13	2,14E+120	-6,067	4,24E+118	0,218	20,9720	26,11	0,325	1,8033
14	1,34E+15	-16,59	2,31E+13	0,159	23,9653	20,72	0,210	0,5925
15	5,28E+16	-8,435	9,56E+14	0,194	20,8327	28,48	0,381	1,9545
16	5,94E+14	-8,988	2,04E+13	0,107	11,3974	11,29	0,351	1,0578
17	30,46	-0,057	7,27	0,545	0,0424	3,53	0,539	0,1506
18	34,10	0,119	1,71	0,735	0,0794	11,43	0,598	1,2685
19	37,93	0,478	2,05	0,885	0,1668	11,78	0,545	1,4771
20	92,36	0,550	3,16	0,943	0,2566	21,93	0,465	2,8086
21	38,93	0,326	3,13	0,847	0,1775	9,28	0,499	0,9826

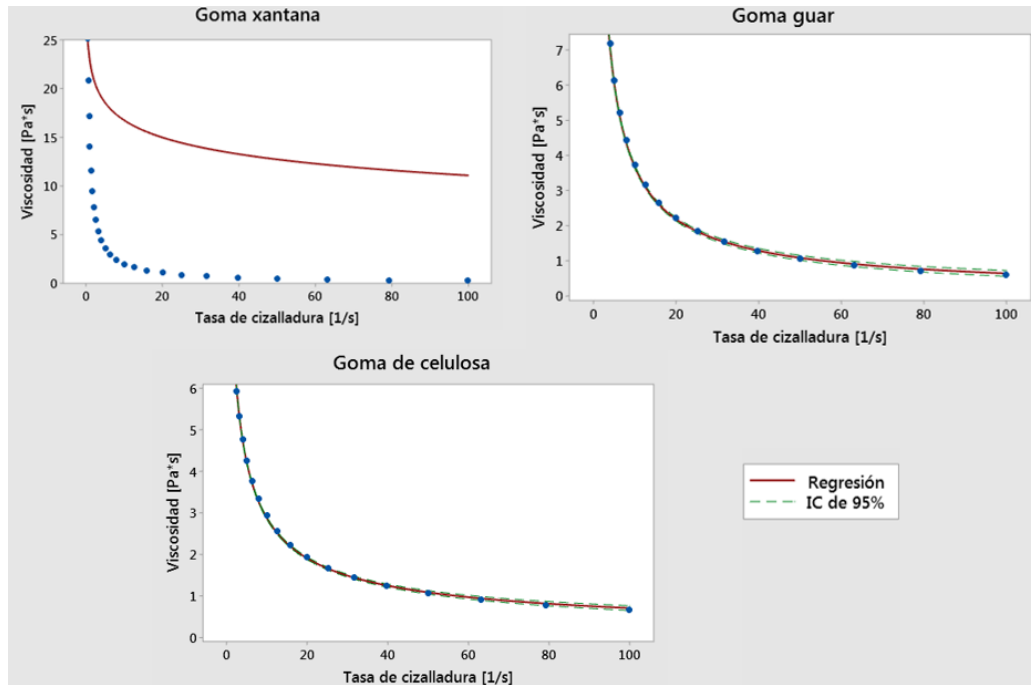
Fuente: Elaboración propia.

Sin embargo, es preciso realizar las siguientes acotaciones que se presentaron al momento de realizar los cálculos de los modelos:

- En el modelo de Cross se presentan algunos valores de viscosidad a bajas cizalladuras (η_0) muy altos y viscosidades a altas cizalladuras (η_∞) que tienden a valores muy pequeños o negativos. Físicamente la viscosidad no puede presentar un valor negativo, razón por la cual, en algunos de los puntos el modelo de ajuste no correspondería con la realidad experimental a determinar. En cuanto a los valores extremos altos cuando la tasa de cizalladura se acerca a cero, indica que el modelo pierde su capacidad para predecir el comportamiento que se obtiene experimentalmente.
- En el caso del modelo de Carreau, se observa que al aplicar el algoritmo de cálculo en el software en algunos puntos de mezcla (puntos 1, 5, 14) por más que se extienda el número de iteraciones para obtener un resultado, el modelo no presenta convergencia, razón por la cual se encuentra que el modelo de Carreau no es apropiado para definir el comportamiento ante el flujo, especialmente para productos con alta composición de goma xantana.
- El modelo de ley de potencia al solo estimarse sobre dos parámetros en donde uno indica la tasa de crecimiento y el otro indica la curvatura del modelo, permite generar el modelo para todos los puntos de mezcla analizados. Sin embargo, como se observa en las desviaciones (S) de la Tabla 3-2, cerca de la mitad de los puntos presentan desviaciones mayores a 1, lo cual indica que los desajustes del modelo pueden llegar a ser mayores a 1 Pa*s, teniendo en cuenta que el nivel de confianza de todos los modelos están ajustados al 95%.

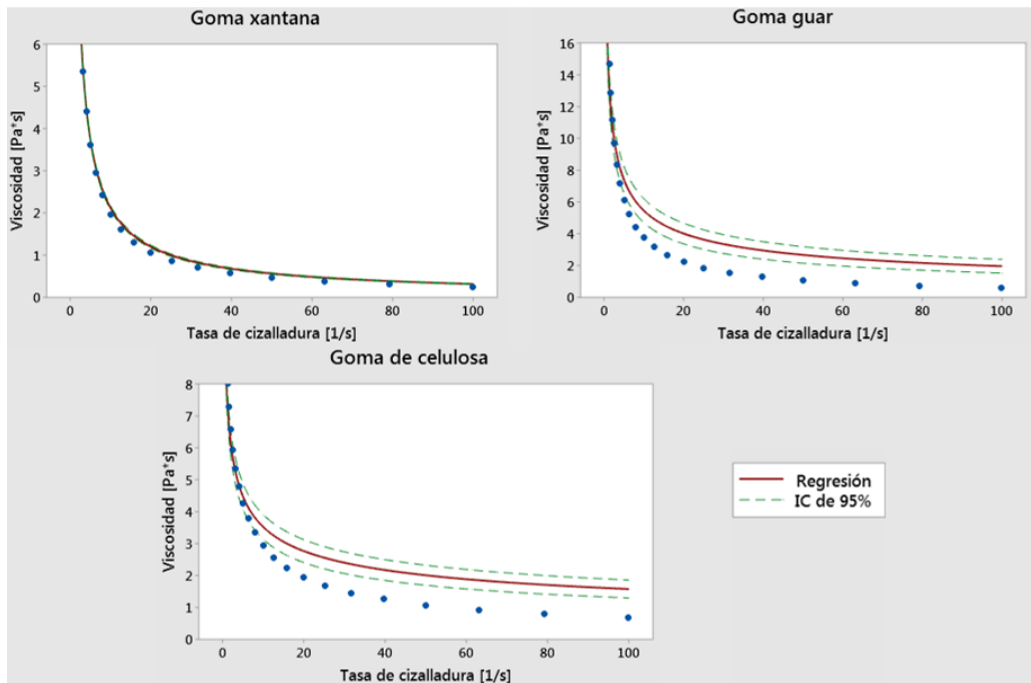
De los resultados de las desviaciones mostradas en la Tabla 3-2 se encuentra que tanto la goma de celulosa como la goma guar presentan comportamientos de la viscosidad ante la tasa de cizalladura que se ajustan al modelo de Cross, como se muestra también en la Figura 3-4 en donde se observan las curvas de viscosidad respecto a la tasa de cizalladura para cada componente. En las Figuras 3-4 y 3-5, la línea continua roja indica el ajuste del modelo, mientras que los puntos azules indican los valores experimentales.

Figura 3-4: Gráfica de línea ajustada según el modelo de Cross para la goma xantana, goma guar y goma de celulosa.



Fuente: Elaboración propia.

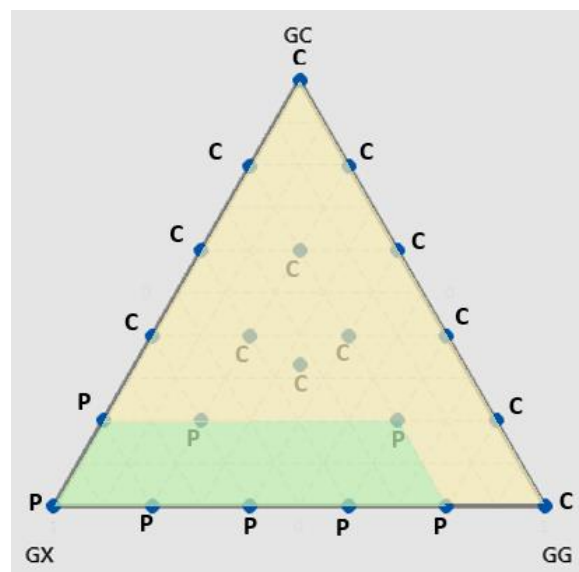
Figura 3-5: Gráfica de línea ajustada según el modelo de ley de potencia para la goma xantana, goma guar y goma de celulosa.



Fuente: Elaboración propia.

En la Figura 3-5 se muestra la comparación de los datos experimentales y el modelo de ajuste obtenido mediante la ley de potencia para cada goma en donde se evidencia que para el caso de la goma xantana, el modelo que mejor se ajusta es el de ley de potencia. Según lo anterior, se encuentra que el modelo de ley de potencia se adapta mejor a composiciones en donde hay presencia mayoritaria de goma xantana, caso contrario de lo que se evidencia en la Figura 3-4 en donde la línea de ajuste del modelo difiere de los valores experimentales. En la Figura 3-6 se muestra para cada punto de mezcla el correspondiente modelo que mejor describe el comportamiento de la viscosidad ante la tasa de cizalladura, siendo C los puntos donde el modelo de Cross es más cercano a la descripción del comportamiento, mientras que con la letra P se designa a los puntos donde el modelo de ley de potencia presenta mejor ajuste.

Figura 3-6: Modelo de viscosidad con mejor ajuste respecto a los puntos de mezcla.

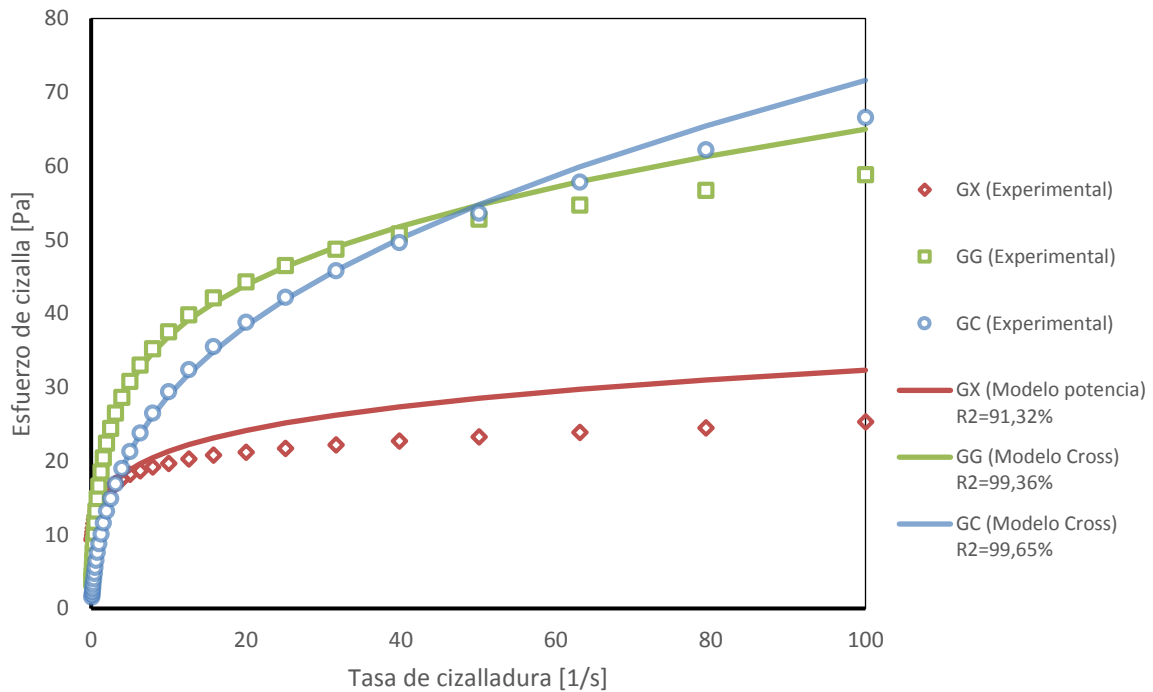


*C: modelo de Cross; P: modelo de ley de potencia

Fuente: Elaboración propia.

En la Figura 3-7 se muestra la curva de flujo de la goma xantana, goma guar y goma de celulosa realizando una comparación entre los valores experimentales obtenidos y la curva teórica del modelo de mejor ajuste obtenido para cada caso.

Figura 3-7. Curva de flujo experimental y mejor modelo de ajuste para la goma xantana (GX), goma guar (GG) y goma de celulosa (GC).



Fuente: Elaboración propia.

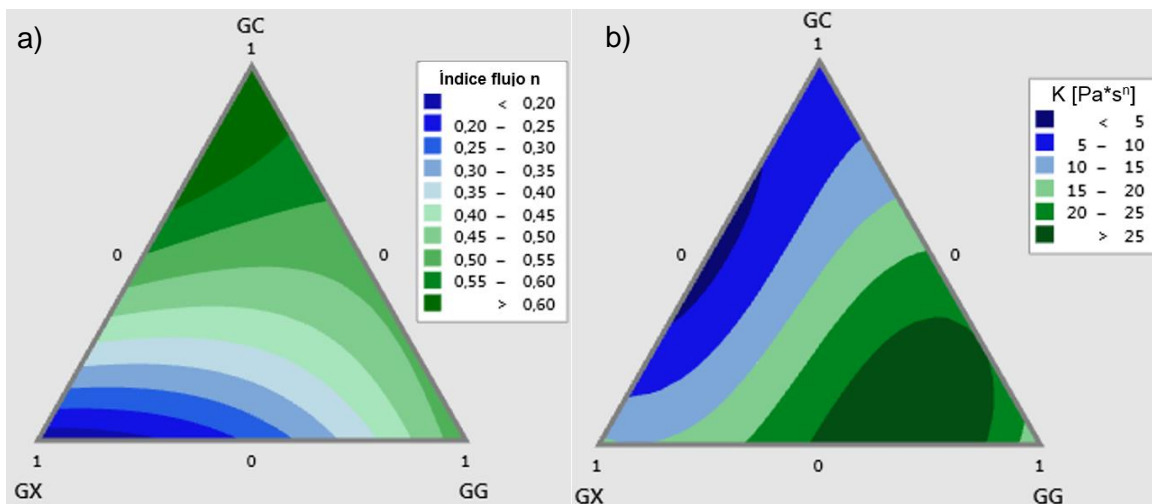
La razón por la cual el modelo de ley de potencia se adapta mejor a composiciones en donde la goma xantana y la goma guar está presentes y la goma de celulosa está ausente o en bajas proporciones es debido a la alta pseudoplasticidad del sistema. Esto se evidencia cuando se observan los resultados del índice de comportamiento de flujo n tanto en el modelo de Cross, así como en el modelo de ley de potencia, los cuales se muestran en la Tabla 3-2. Cuando el índice n en el modelo de ley de potencia tiende a un valor menor a 0.40, se observa que el fluido presenta un rápido decrecimiento de la viscosidad ante cambios pequeños de la tasa de cizalladura, lo cual indica una alta pseudoplasticidad y por tanto, no se detecta una zona newtoniana a bajas tasas de cizalladura. Numéricamente se observa que el valor de viscosidad a tasas de cizalladura cercanas a cero (η_0) en el modelo de Cross tiende a un valor alto y la viscosidad a altas tasas de cizalladura (η_∞) tiende a un valor pequeño o negativo.

Al analizar el sistema de mezcla mediante el modelo de ley de potencia, el cual es el modelo con el que se puede analizar el sistema completo, se encuentra un modelo de

ajuste del índice de comportamiento de flujo en el sistema ternario GX-GG-GC con coeficiente de correlación R^2 de 95,05%, el cual demuestra que hacia las composiciones altas de la goma xantana, el índice de flujo n presenta los valores más bajos indicando una alta pseudoplasticidad, mientras que en la zona donde la composición de la goma de celulosa prevalece, indica un comportamiento con tendencia a una pseudoplasticidad menor, como se observa en la Figura 3-8.a.

Siguiendo con los resultados mostrados por el modelo de ley de potencia y como se observa en la Figura 3-8.b. las composiciones que presentan mayores contenidos de goma guar (GG) demuestran los mayores valores de consistencia K en el sistema, lo cual presenta correspondencia con los resultados de viscosidad Brookfield hallados en el numeral anterior. El modelo de ajuste de la consistencia presenta un coeficiente de correlación R^2 de 93,83%

Figura 3-8. a) Índice de flujo (n) y b) consistencia (K) en el modelo de ley de potencia para el sistema ternario.



Fuente: Elaboración propia.

De acuerdo al análisis del modelo, la ecuación que ajusta la consistencia K del modelo de ley de potencia y el índice de comportamiento de flujo n en función de las composiciones de las gomas se muestra en la ecuación 3.2 y 3.3 respectivamente:

$$K [\text{Pa} \cdot \text{s}^n] = 8,49x_{GC} + 16,14x_{GX} + 15,34x_{GG} - 36,1x_{GC}x_{GX} + 33,2x_{GC}x_{GG} + 40,3x_{GX}x_{GG} + 14,9x_{GC}x_{GX}x_{GG} \quad (3.2)$$

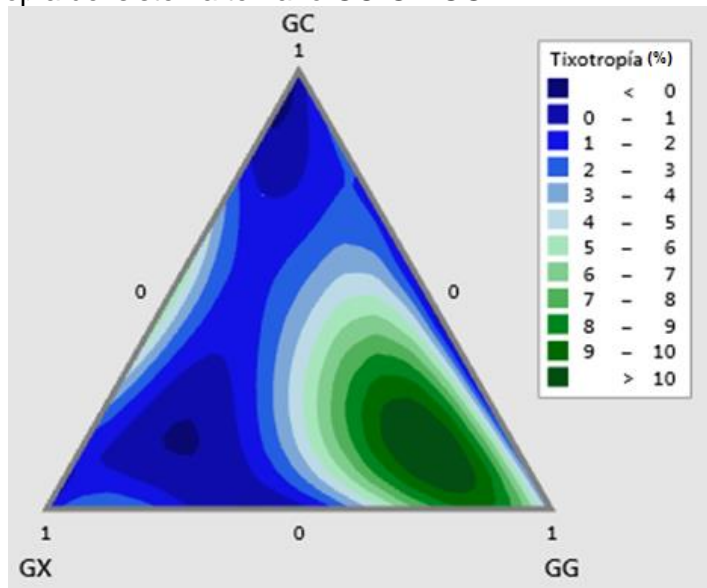
$$n [\text{adim}] = 0,669x_{GC} + 0,164x_{GX} + 0,538x_{GG} + 0,542x_{GC}x_{GX} - 0,313x_{GC}x_{GG} - 0,374x_{GX}x_{GG} \quad (3.3)$$

Los valores de las ecuaciones anteriores confirman que las interacciones binarias de las gomas estudiadas son las que generan un cambio mayor en la consistencia del sistema, especialmente cuando se tiende hacia la mayor proporción de la goma guar, ya que el coeficiente que acompaña las interacciones binarias donde hay presencia de goma guar son los más altos.

3.4 Comportamiento tixotrópico

Para la determinación del comportamiento tixotrópico en el sistema de goma de celulosa (GC), goma xantana (GX) y goma guar (GG) se sigue el procedimiento descrito en la sección 2.3.5, determinándose el porcentaje de tixotropía mediante la histéresis obtenida entre la curva de subida y bajada de cada punto del sistema. Con los datos de tixotropía, se realiza el modelo de ajuste en el diagrama ternario de composición y se obtienen los resultados mostrados en la Figura 3-9.

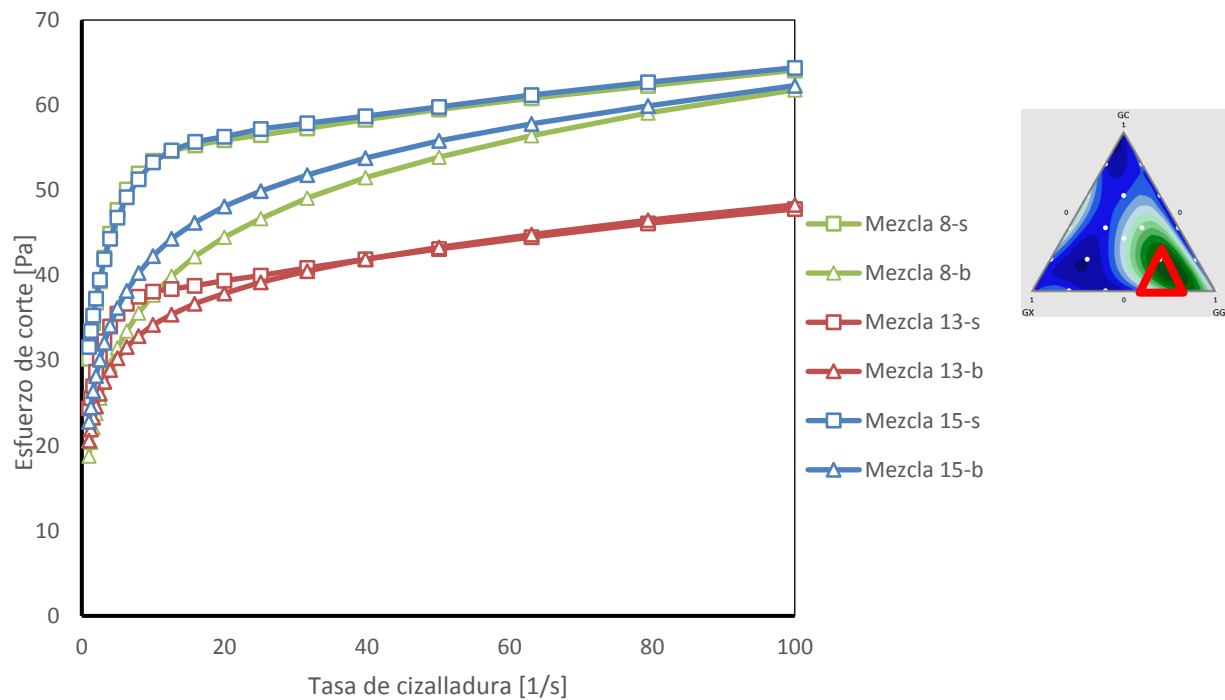
Figura 3-9: Tixotropía del sistema ternario GC-GX-GG



Fuente: Elaboración propia.

De acuerdo a los resultados mostrados en la Figura 3-9, se evidencia que la goma guar es el componente que aporta el mayor comportamiento tixotrópico al sistema, ya que a medida que el sistema ternario presenta mayor contenido de goma guar, la sinergia en términos de la tixotropía (o mayor porcentaje) se acentúa. En la Figura 3-10 se muestran como ejemplo 3 curvas de flujo de subida (s) y bajada (b) con las mezclas que presentan los mayores valores de tixotropía. La mezcla 15 que presenta una composición de 60% goma guar, 20% goma de celulosa y 20% goma xantana presenta una tixotropía de 12%.

Figura 3-10: Curvas de tixotropía de mezclas GC-GX-GG con mayores tixotropías.



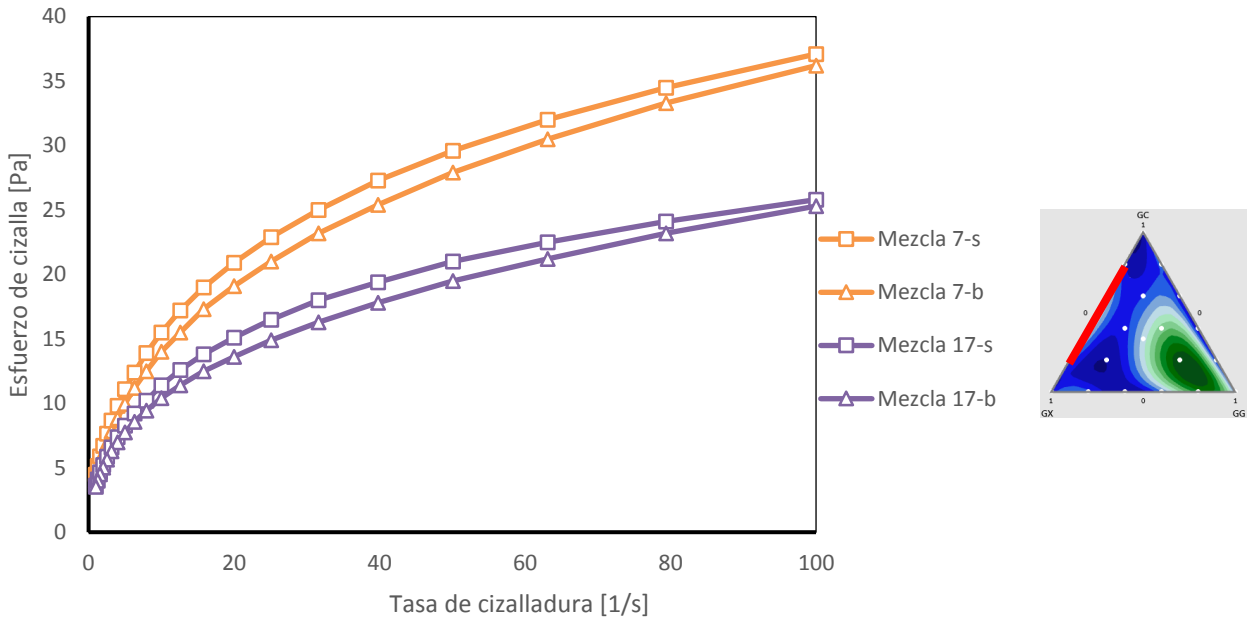
Fuente: Elaboración propia.

Por otra parte, también existe un comportamiento tixotrópico a destacar en las mezclas binarias de goma de celulosa y goma xantana, los cuales presentan tixotropías entre el 5 a 6%. En la Figura 3-11 se muestran las curvas de los productos con mayores valores de tixotropía.

Al realizar el análisis del modelo y establecer el modelo de ajuste, la ecuación que relaciona la tixotropía T en función de las composiciones de las gomas se muestra en la ecuación 3.4. Este modelo presenta un coeficiente de correlación R^2 del 93,13%.

$$T [\%] = 0,61x_{GC} + 0,58x_{GX} + 4,36x_{GG} + 16,8x_{GC}x_{GX} - 7,9x_{GC}x_{GG} + 2,3x_{GX}x_{GG} - 140x_{GC}^2x_{GX}x_{GG} - 403x_{GC}x_{GX}^2x_{GG} + 690x_{GC}x_{GX}x_{GG}^2 \quad (3.4)$$

Figura 3-11: Curvas de tixotropía de mezclas de GC-GX con mayores tixotropías.



Fuente: Elaboración propia

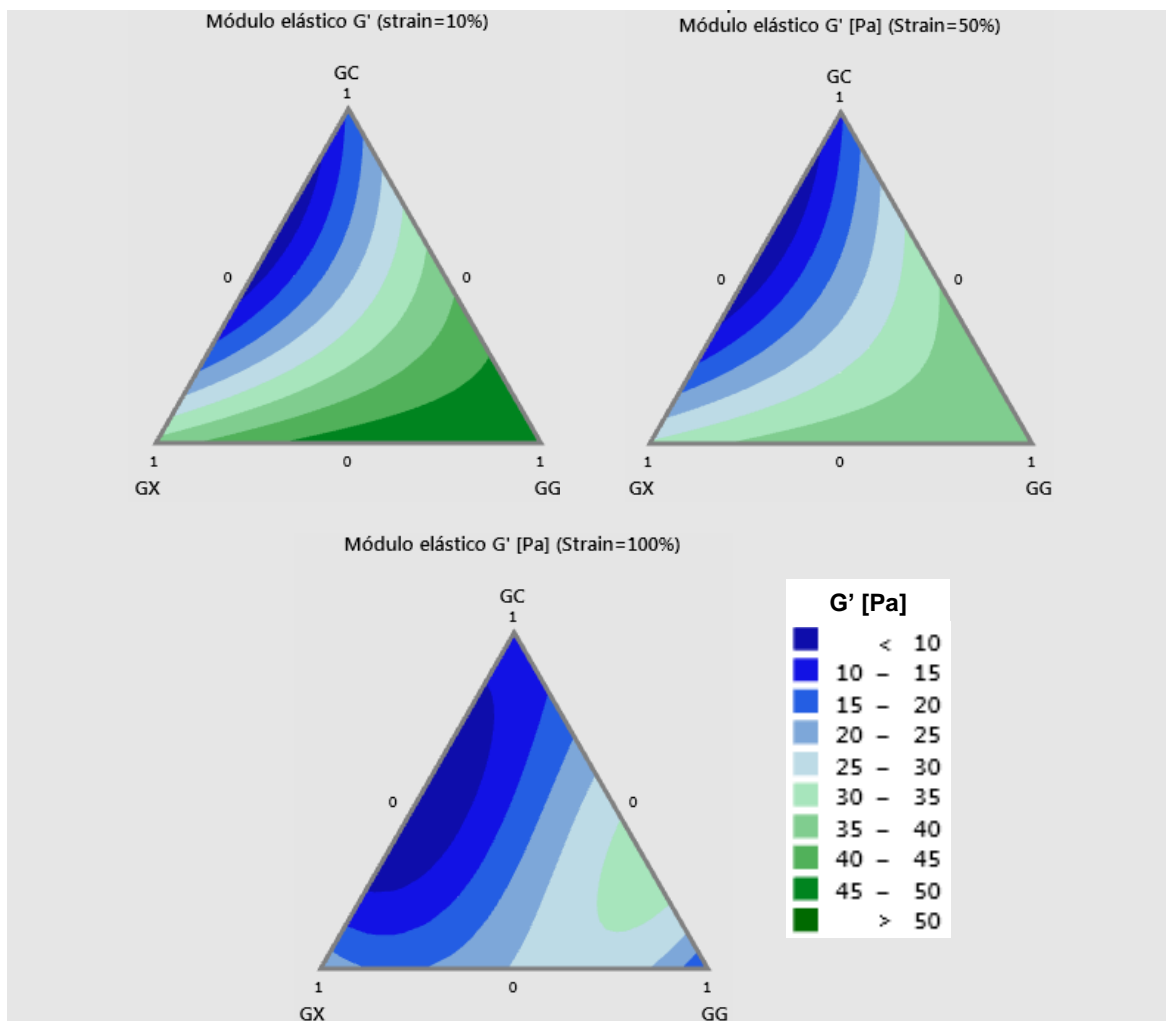
3.5 Comportamiento viscoelástico

En el comportamiento viscoelástico determinado por medio de la reología oscilatoria se pueden identificar dos fenómenos importantes: el tipo de estructura que posee el sistema ternario de goma de celulosa (GC), goma xantana (GX) y goma guar (GG) a muy bajas deformaciones, lo cual permite establecer el comportamiento de la estructura interna que conforma el sistema de gomas en disolución acuosa. Por otra parte, por medio de las mediciones oscilatorias se identifica la estabilidad en el tiempo de la conformación de la estructura interna. En el primer caso, la estructura interna, que se identificaría como un comportamiento sólido elástico o fluido viscoso, se visualiza a través de los ensayos oscilatorios de amplitud. En el segundo caso en donde se observa si las mezclas son estables o inestables en su estructura viscoelástica respecto al tiempo, se determinan a través de los ensayos de frecuencia.

3.5.1 Comportamiento viscoelástico dado por los ensayos de amplitud

En los ensayos de amplitud se identifica el comportamiento del módulo elástico (G') y el módulo viscoso (G'') del sistema ternario, así como la relación entre dichos parámetros expresado como el ángulo de fase (δ). En la Figura 3-12 se muestra el comportamiento del módulo elástico a deformaciones de 10% (ubicado dentro de la zona lineal viscoelástica), 50% (zona de transición de sólido elástico a fluido viscoso) y 100% (deformación a la cual la mayoría de las mezclas se hallan en la zona de fluidez), mientras que en la Figura 3-14 se observa el comportamiento del módulo viscoso a las mismas deformaciones.

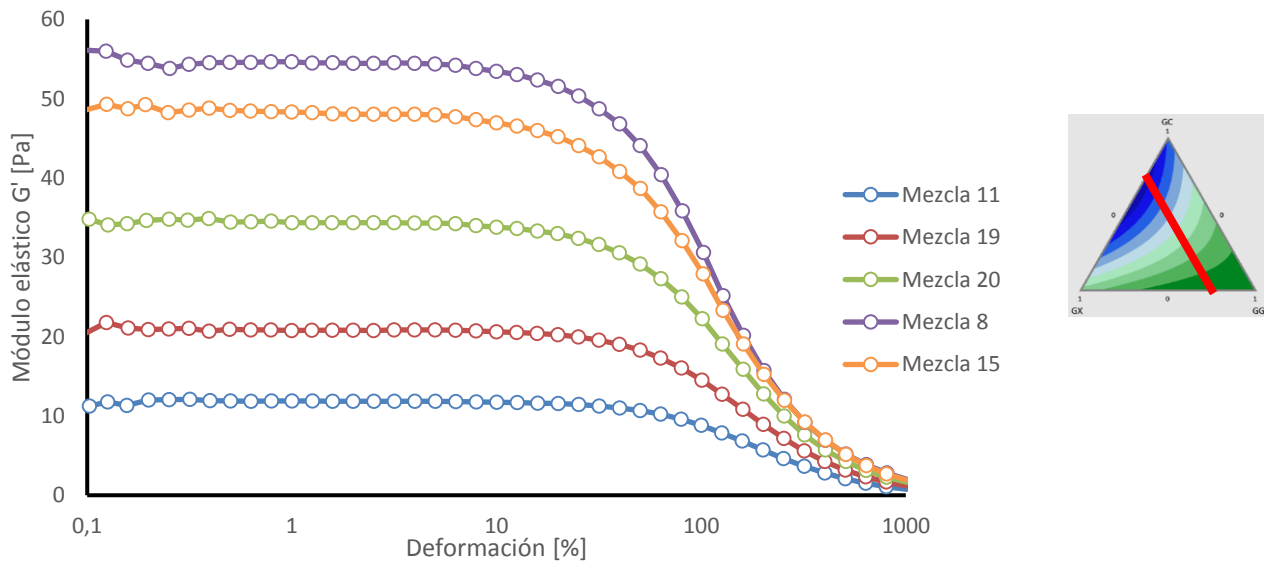
Figura 3-12: Módulo elástico a deformaciones de 10%, 50% y 100% en el sistema ternario.



Fuente: Elaboración propia

En la Figura 3-12 se determina que a bajas deformaciones, la goma guar y las mezclas con composiciones altas de dicha goma presentan los mayores valores de módulo elástico. La goma xantana presenta un módulo elástico intermedio, mientras que la goma de celulosa presenta los valores más bajos de módulo elástico. A medida que aumenta la deformación, los valores de módulo elástico disminuyen, encontrándose que la goma guar, la cual a bajas deformaciones presentaba el mayor módulo elástico, a altas deformaciones presentan un decrecimiento considerable en el módulo. En altas deformaciones, el módulo más alto se obtiene en la mezcla binaria de goma guar en mayor composición con goma de celulosa. En la Figura 3-13 se muestran las curvas de amplitud de mezclas que contienen 20% de goma xantana y la composición restante corresponde a diferentes niveles de GC y GG. En estas curvas se observa el rango de módulos elásticos que presenta el sistema de mezcla. La mezcla 11 no tiene goma guar, mientras que la mezcla 15 no tiene goma de celulosa. En una mezcla de 60% goma guar, 20% goma de celulosa y 20% goma xantana (mezcla 8) se obtiene la curva con mayor módulo elástico.

Figura 3-13: Módulo elástico para mezclas con 20% GX y diferentes composiciones de GC y GG.

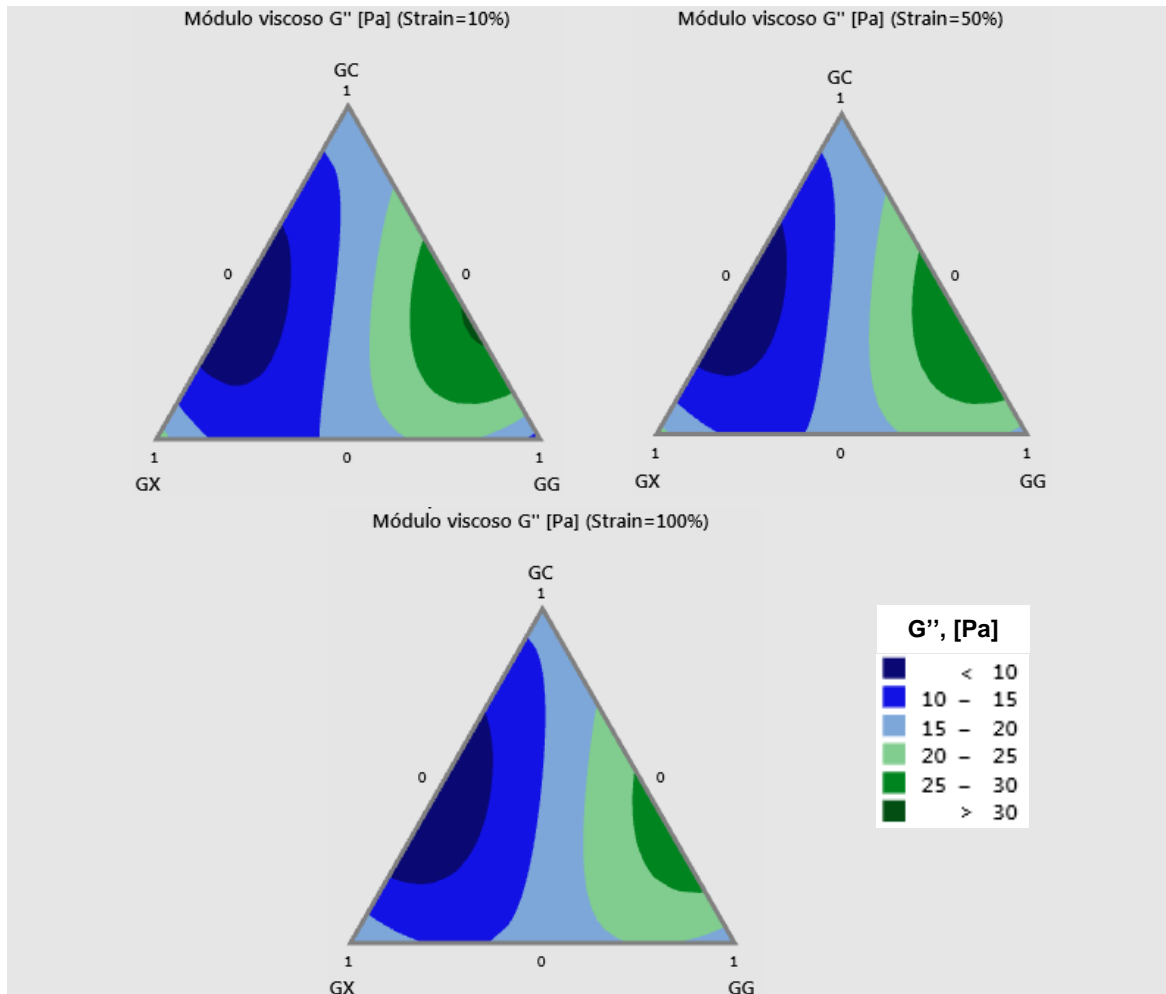


Fuente: Elaboración propia.

En la Figura 3-14 se observa que los comportamientos como fluidos viscosos más altos se encuentran en mezclas de goma guar y goma de celulosa, mientras que los menores valores de módulos viscosos se dan en las mezclas de goma xantana y goma de celulosa.

El comportamiento viscoso del sistema se mantiene estable ante los cambios de la deformación entre los valores menores a 100%. Cuando la deformación se hace más alta, todas las mezclas pasan a un comportamiento de fluidez, razón por la cual el módulo viscoso disminuye.

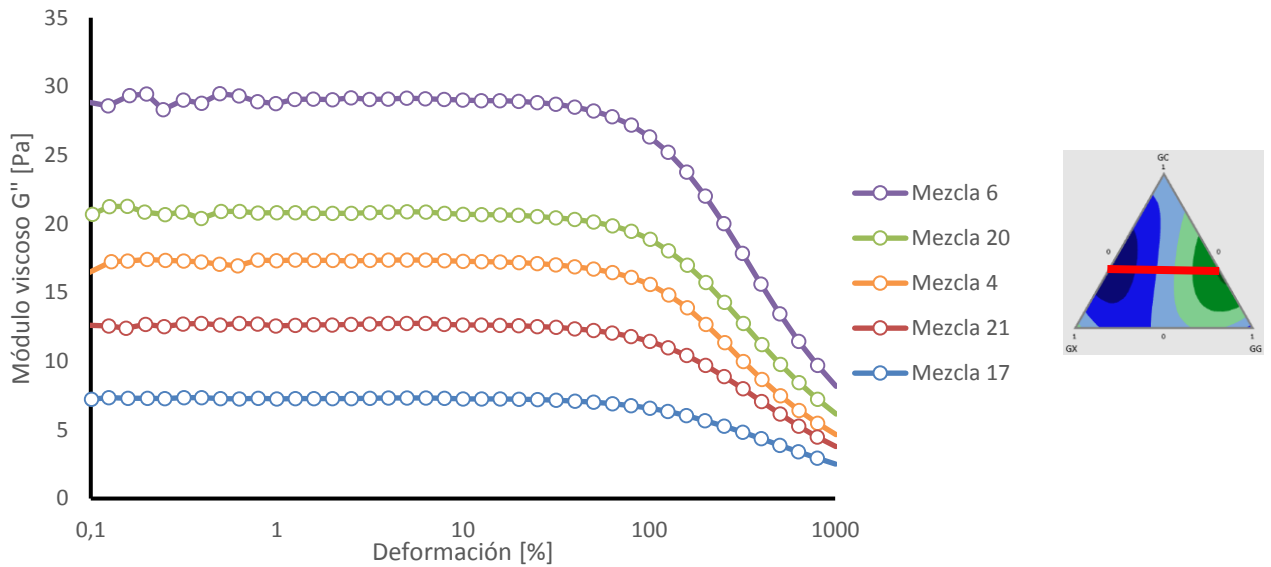
Figura 3-14: Módulo viscoso a deformaciones de 10%, 50% y 100% en el sistema ternario.



Fuente: Elaboración propia

En la Figura 3-15 se muestran diferentes curvas de amplitud en donde se presenta el rango del módulo viscoso que se presenta en el sistema de mezcla ternario. A una composición constante de goma de celulosa del 40%, la mezcla 17 con la composición restante de goma xantana (60%) presenta el módulo viscoso más bajo, mientras que la mezcla 6 con el 60% de goma guar y sin presencia de goma xantana presenta el módulo viscoso más alto.

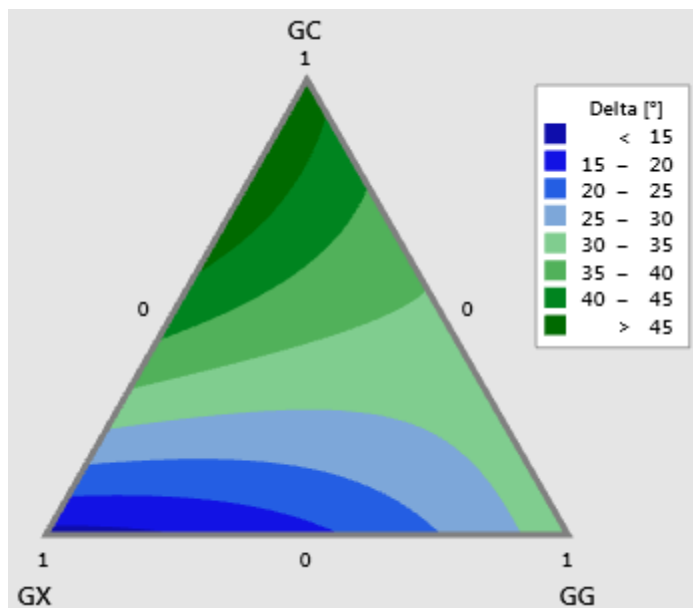
Figura 3-15: Módulo viscoso para mezclas con 40% GC y diferentes composiciones de GX y GG.



Fuente: Elaboración propia.

En la Figura 3-16 se muestra la relación entre los módulos elástico y viscoso mediante el ángulo de fase que se obtiene en la zona donde tanto el módulo elástico y viscoso permanecen constantes ante la deformación (zona lineal viscoelástica).

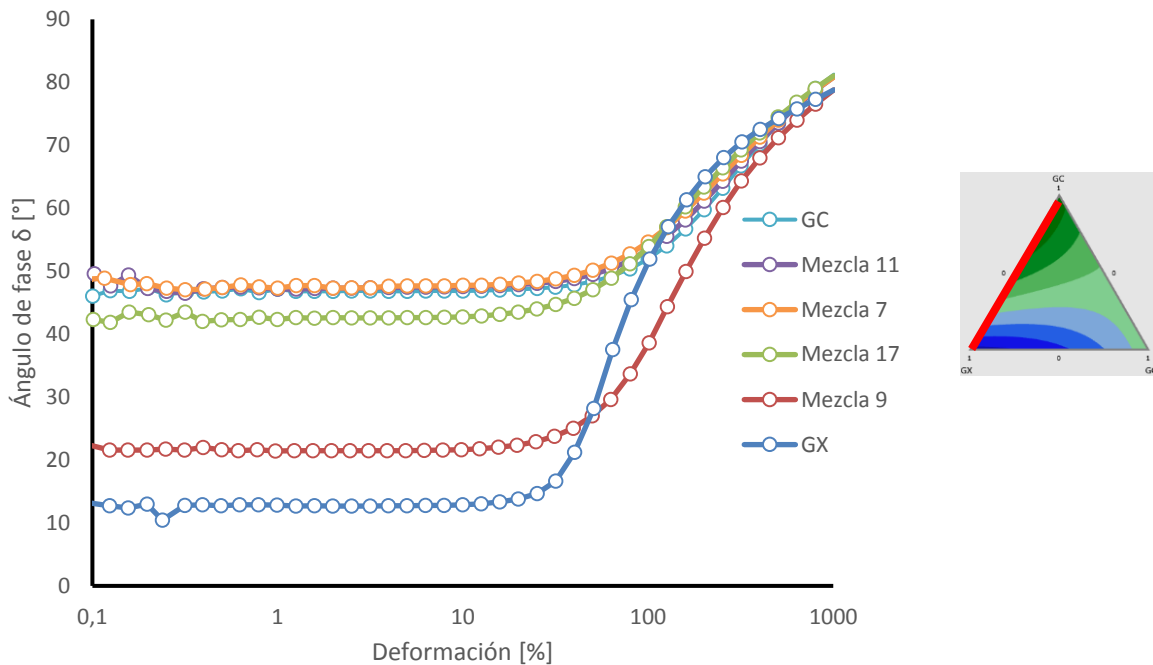
Figura 3-16: Ángulo de fase en el límite viscoelástico (LVE) para el sistema ternario



Fuente: Elaboración propia

Las zonas donde se presentan los ángulos de fase más bajos corresponden a las zonas donde la predominancia del comportamiento es más rígido (zonas azules en la Figura 3-16), el cual está dado mayoritariamente por la presencia de goma xantana, mientras que la región con ángulos de fase alrededor de 45° (zonas en verde oscuro en la Figura 3-16) corresponden a los sistemas de mezcla donde el comportamiento tiende a ser más fluido, en donde la goma de celulosa es más predominante en la mezcla. En la Figura 3-17 se muestran las curvas de ángulo de fase respecto a la deformación para el rango comprendido entre la mezcla binaria de goma xantana y goma de celulosa, los cuales denotan los valores extremos del comportamiento viscoelástico.

Figura 3-17: Ángulo de fase para mezclas binarias del sistema goma xantana y goma de celulosa.



Fuente: Elaboración propia.

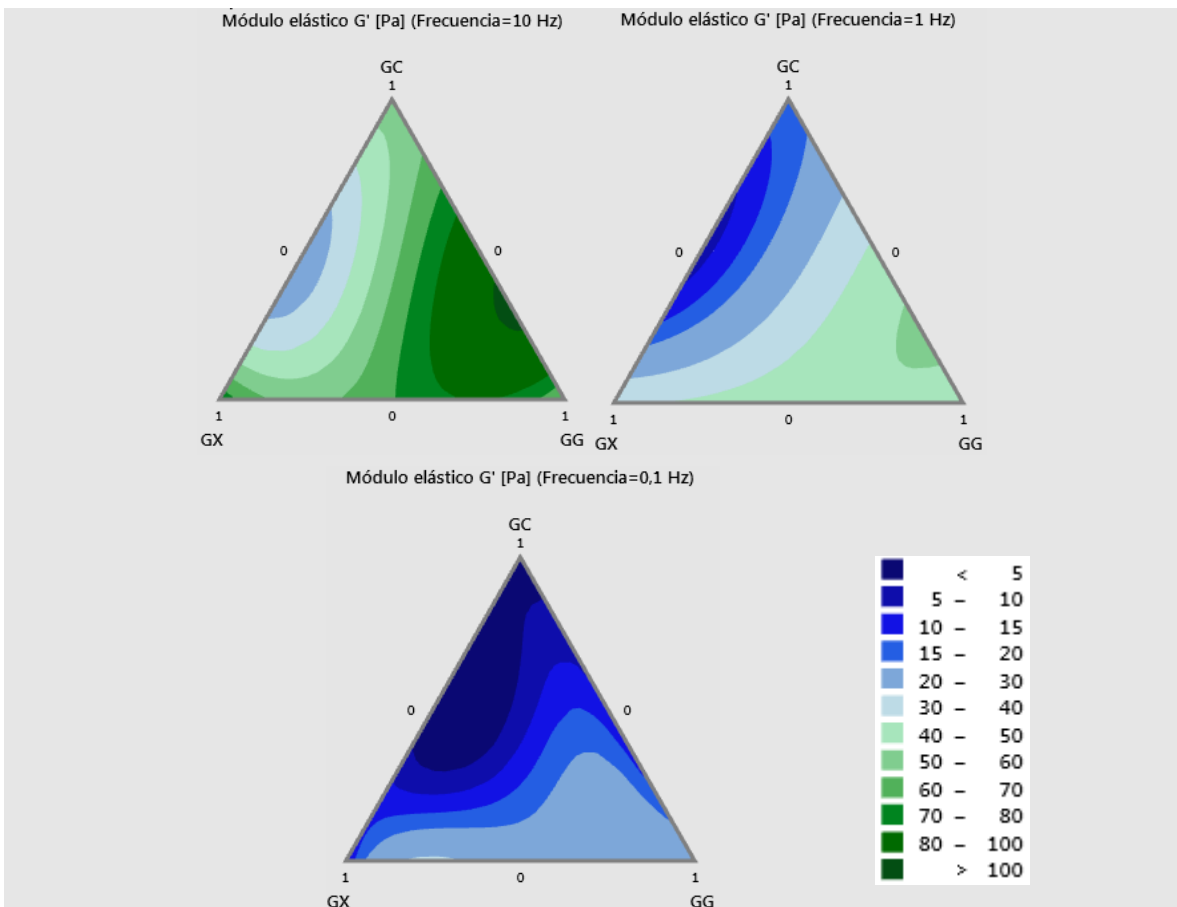
El modelo de ajuste del ángulo de fase respecto a la composición del sistema ternario se muestra en la ecuación 3.5 con un coeficiente de correlación R^2 de 95,80%.

$$\delta [^\circ] = 47,9x_{GC} + 13,2x_{GX} + 33,3x_{GG} + 49,3x_{GC}x_{GX} - 24,8x_{GC}x_{GG} - 19,0x_{GX}x_{GG} \quad (3.5)$$

3.5.2 Comportamiento viscoelástico dado por los ensayos de frecuencia

En cuanto al comportamiento del sistema ternario de goma de celulosa, goma xantana y goma guar en los ensayos viscoelásticos de frecuencia, se observa que se presentan cambios notables en los parámetros reológicos de los módulos elástico (G') y viscoso (G'') respecto a los cambios en la frecuencia. Se debe tener en cuenta que los ensayos de frecuencia permiten establecer la estabilidad en ciertos periodos de tiempo en donde el sistema puede permanecer estable en su conformación estructural. Frecuencias altas indicarán estabilidad a periodos cortos de tiempo, mientras que frecuencias bajas corresponderán a periodos más prolongados en el tiempo. En la Figura 3-18 se muestra el diagrama ternario para un barrido de frecuencia para 3 valores diferentes: 10, 1 y 0,1 Hz.

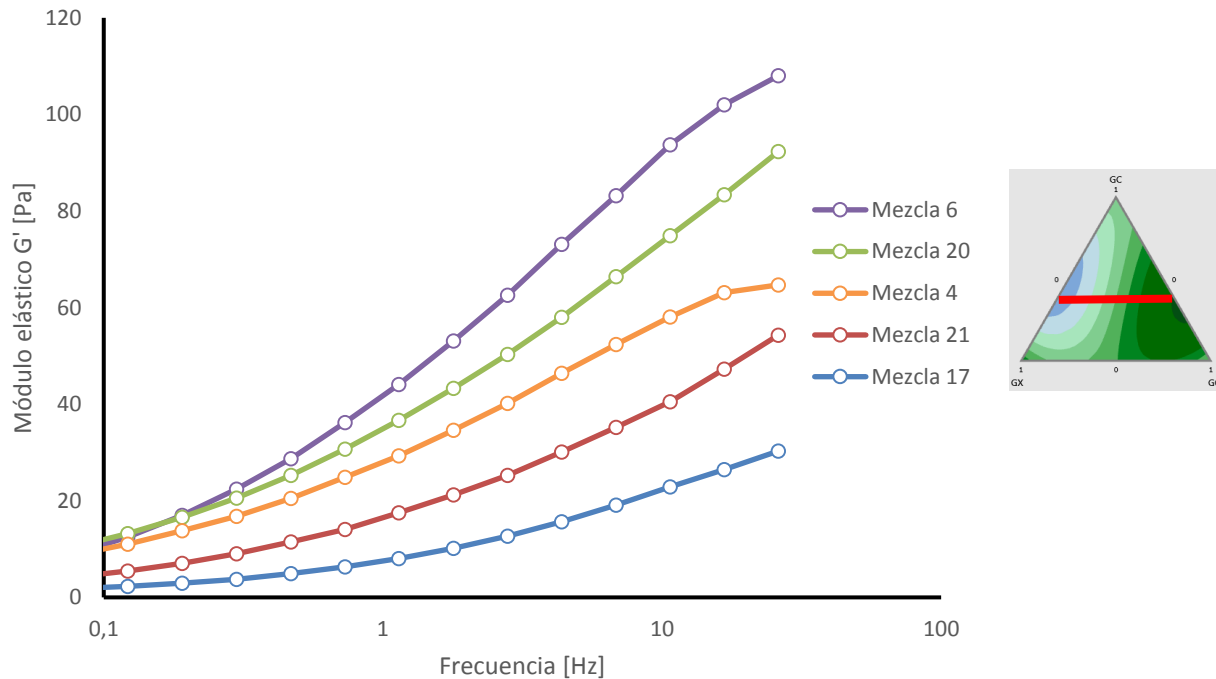
Figura 3-18: Módulo elástico a frecuencias de 10 Hz, 1 Hz y 0,1 Hz en el sistema ternario.



Fuente: Elaboración propia.

Como se puede observar en la Figura 3-18, el módulo elástico en el sistema ternario se modifica en diferentes magnitudes de acuerdo a la composición de las mezclas. En general, el módulo elástico disminuye a medida que la frecuencia también disminuye. Esto indica que en intervalos largos de tiempo, el sistema expuesto a una deformación constante tiende a fluir. Sin embargo, los intervalos de mezclas que mostraban mayores valores de módulo elástico en los ensayos de amplitud, son los que presentan mayores cambios en el módulo elástico a medida que la frecuencia disminuye. En contraposición, las mezclas binarias de goma xantana y goma de celulosa que presentaron valores de módulo elástico menores a frecuencia altas, resisten a las variaciones a medida que la frecuencia disminuye. En la Figura 3-19 se muestra el barrido de amplitud para las mezclas con composición constante de goma de celulosa del 40% y la composición restante compuesta por diferentes proporciones de goma xantana y goma guar.

Figura 3-19: Barrido de amplitud para las mezclas con 40% GC y diferentes composiciones de GX y GG.

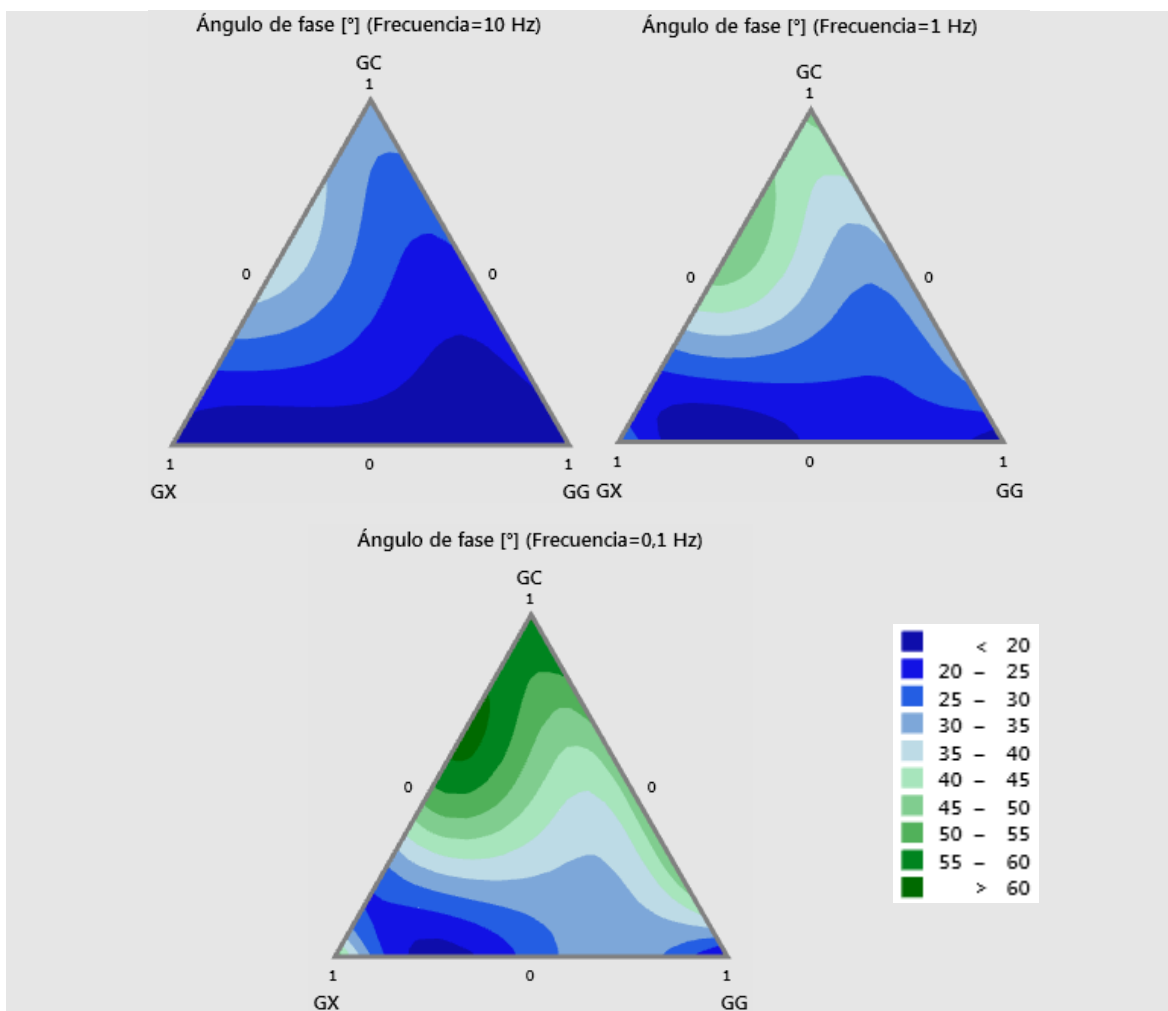


Fuente: Elaboración propia.

En las mezclas con mayor contenido de goma guar (mezcla 6 y 20) se observa que el módulo elástico es alto, pero presenta un decrecimiento acelerado a medida que disminuye

la frecuencia ($frecuencia=1/Periodo$), lo cual indica que la rigidez del material es inestable en periodos largos de tiempo. Por otra parte, las mezclas con mayor contenido de goma xantana presentan bajos módulos elásticos, pero su afectación debido a la disminución en la frecuencia es baja, razón por la cual estos sistemas presentan mejor estabilidad en el tiempo. Esto también se observa al colocar el ángulo de fase (o la relación entre el módulo elástico y viscoso) en el diagrama ternario, tal como se muestra en la Figura 3-20 en donde se observan mezclas que presentan mayor o menor afectación en el tiempo frente al comportamiento viscoelástico. En general se observa que las mezclas con mayor módulo elástico, son más susceptibles de una afectación en periodos largos de tiempo en el que se aplica la cizalla, mientras que mezclas con módulos bajos presentan mayor resistencia en el tiempo.

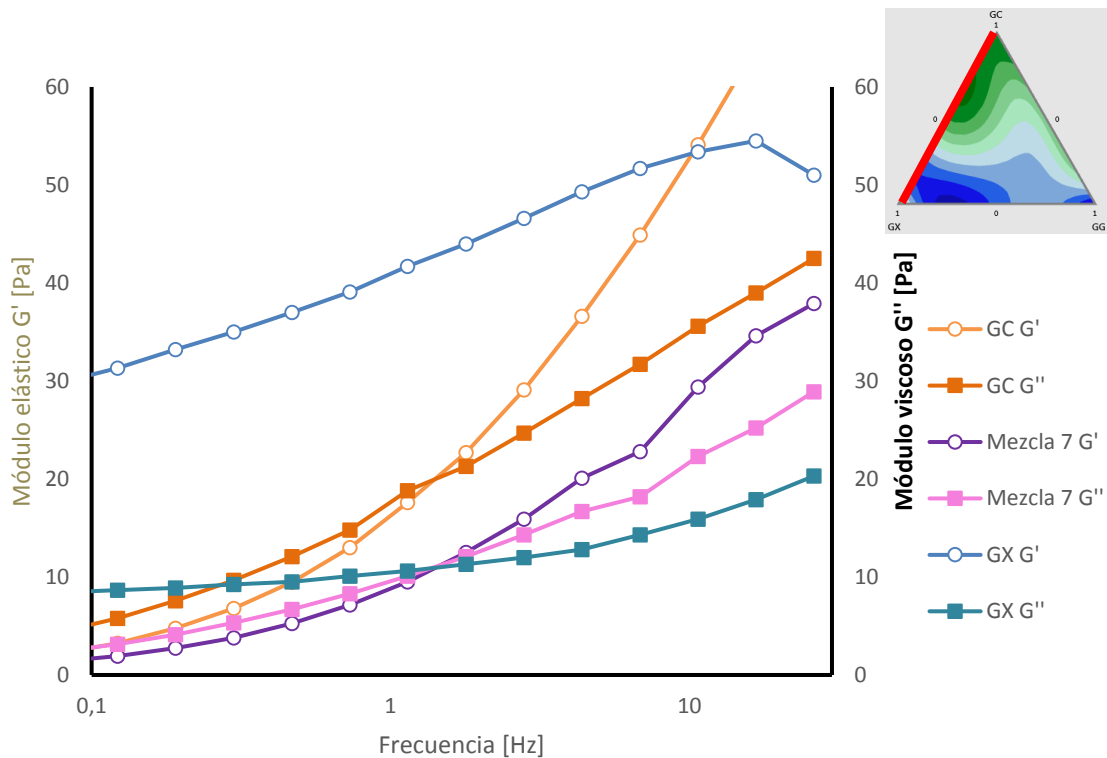
Figura 3-20: Ángulo de fase a frecuencias de 10 Hz, 1 Hz y 0,1 Hz en el sistema ternario.



Fuente: Elaboración propia.

El mayor cambio en el comportamiento de la frecuencia, al igual que en lo evidenciado en los ensayos de amplitud, se da en las mezclas binarias entre goma xantana y goma de celulosa, como se muestra en la Figura 3-21, en donde se observa que, en el caso de la goma xantana la curva de módulo elástico nunca sobrepasa a la curva de módulo elástico, por lo que esta goma ante la aplicación de una deformación, se comporta como una estructura más sólida en un intervalo de tiempo prolongado. En el caso opuesto, la goma de celulosa presenta una curva de módulo elástico muy pronunciada y sobrepasa en un punto de baja frecuencia a la curva del módulo viscoso, lo cual representa que en algún lapso de tiempo en donde se aplica una deformación constante, el comportamiento viscoso será predominante frente al comportamiento elástico.

Figura 3-21: Barridos de frecuencia de algunos puntos del sistema binario GX-GC.

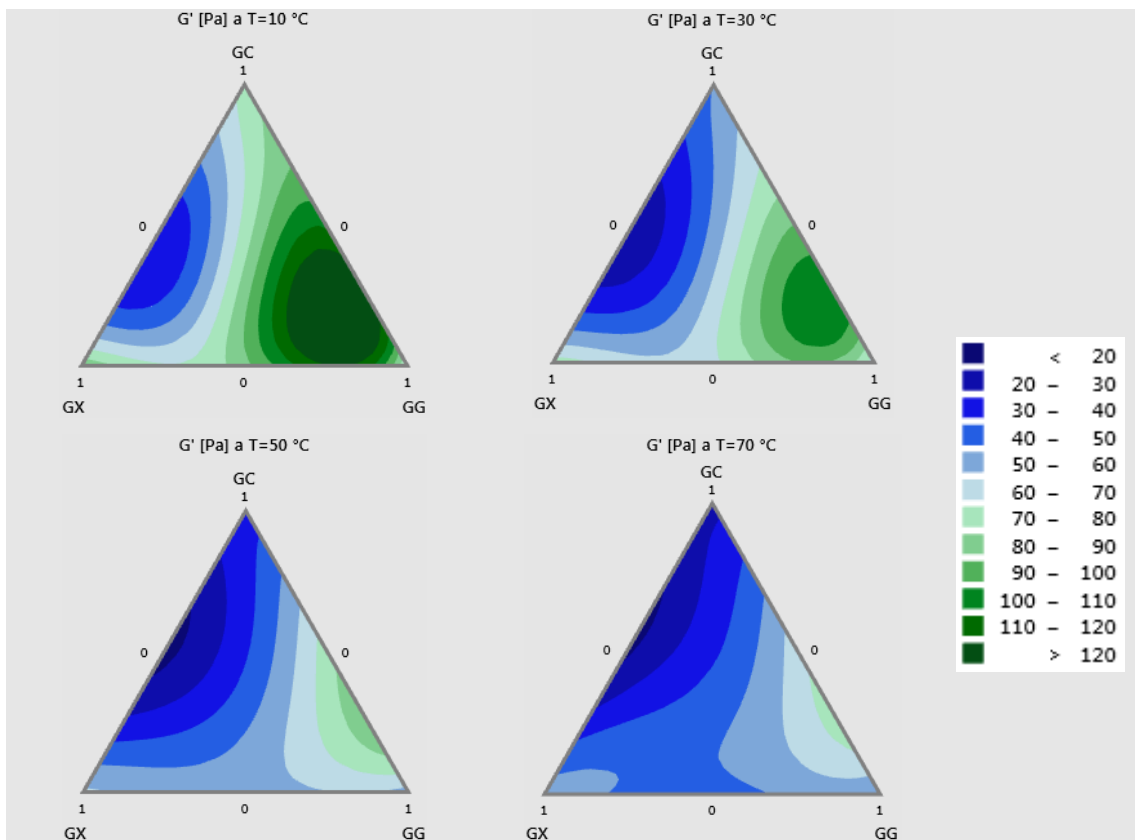


Fuente: Elaboración propia.

3.6 Dependencia ante la temperatura

El comportamiento del sistema ternario de goma de celulosa (GC), goma xantana (GX) y goma guar (GG) respecto a la temperatura se puede describir mediante la relación entre los módulos elástico y viscoso, como se muestra en la Figura 3-22. En dicha figura, se muestra la evolución del módulo elástico en función de la temperatura. Se observa que las zonas con menor módulo elástico comprenden regiones de la mezcla binaria de GC-GX, mientras que las zonas de mayor módulo elástico corresponden a las mezclas de GC-GG. Otro elemento interesante que se observa en la Figura 3-22, es que las mezclas que presentan mayores valores de módulo elástico son más afectadas por el aumento de la temperatura. Por ejemplo, la mezcla 80:20 de GG:GC (mezcla 10) tiene un módulo elástico de 119 Pa a 10 °C, pero a 70 °C el módulo es de 71 Pa, mientras que una mezcla 80:20 de GX:GC (mezcla 9) a 10 °C presenta un módulo elástico de 41 Pa y de 39 Pa a 70 °C.

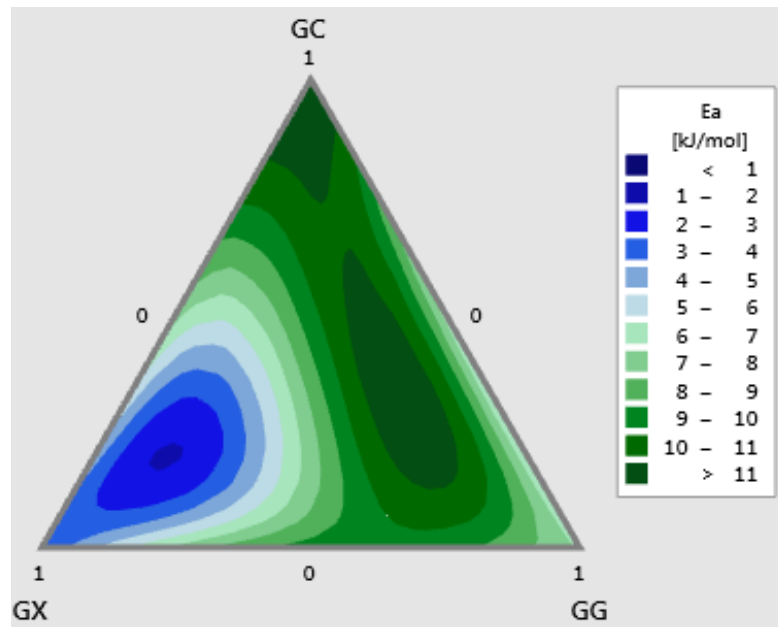
Figura 3-22: Módulo elástico a diferentes temperaturas para el sistema ternario.



Fuente: Elaboración propia

Aunque el módulo elástico describe el comportamiento de la rigidez del material, un análisis de viscosidad compleja permite también describir apropiadamente una relación entre el componente elástico y viscoso. La viscosidad compleja es un término que describe la respuesta ante esfuerzos de corte oscilatorio y asocia el componente elástico y viscoso de la estructura en términos de una viscosidad dinámica. Al analizar el sistema mediante la viscosidad compleja y aplicar la ecuación de Arrhenius (Ecuación 1.27), se obtienen las energías de activación de cada punto de mezcla. Al colocar las energías de activación de cada punto de mezcla en el ajuste de diseño de mezcla, se obtiene el sistema que se muestra en la Figura 3-23.

Figura 3-23: Energía de activación según el modelo de Arrhenius para el sistema ternario.



Fuente: Elaboración propia.

En la Figura 3-23 se observan zonas con bajas energías de activación (en azul oscuro) y zonas con alta energía de activación (en verde oscuro). Bajas energías de activación se relacionan con menor sensibilidad de la propiedad reológica analizada (en este caso la viscosidad compleja) respecto a la temperatura [26]. Por otra parte, altas energías de activación indican cambios más rápidos en la viscosidad [57]. El modelo de ajuste de la energía de activación en función de las composiciones del sistema se muestra en la ecuación 3.6 con un coeficiente de correlación R^2 de 92,98%.

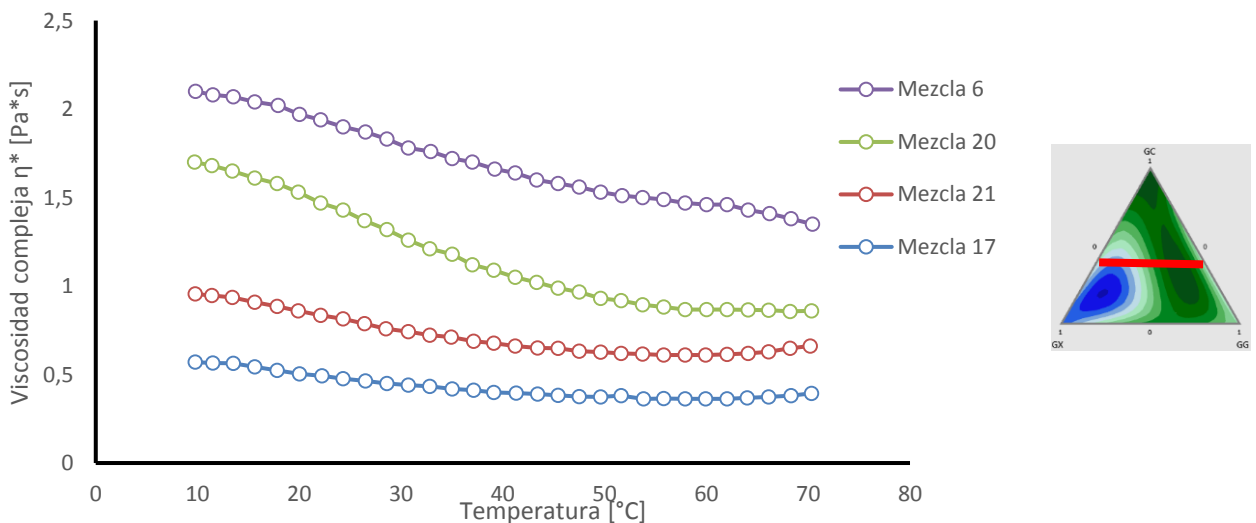
$$E_a [kJ/mol] = 12,90x_{GC} + 2,97x_{GX} + 6,87x_{GG} - 1,65x_{GC}x_{GX} - 14,15x_{GC}x_{GG} + 18,31x_{GX}x_{GG} + 169x_{GC}^2x_{GX}x_{GG} - 513x_{GC}x_{GX}^2x_{GG} + 377x_{GC}x_{GX}x_{GG}^2 \quad (3.6)$$

Al observar los resultados conjuntos de las Figuras 3-22 y 3-23, se evidencia que a menor módulo elástico, la mezcla presenta mejor estabilidad ante la temperatura. El comportamiento más sólido requiere mayor energía para que las moléculas se muevan, pero cuando se movilizan, pierde su estructura y pasan a tener un comportamiento más viscoso con pequeños cambios en la temperatura.

La goma xantana presenta bajos valores de energía de activación en comparación con las gomas guar y goma de celulosa, lo cual está de acuerdo por lo mencionado por Van Wazer, citado por Razavi [26], quien informa que a un mayor comportamiento pseudoplástico (por lo visto en la Figura 3-8), se presenta una menor dependencia de la temperatura.

Las mezclas de GC-GG son altamente sensibles a la temperatura como se observa en la Figura 3-24, en donde la mezcla 6 tiene un 40% GC y el 60% corresponde a GG. Al incorporar GX se pueden hacer soluciones más resistentes a la temperatura. La mezcla 17 en la Figura 3-24 tiene una composición de 40% GC y 60 GX, de tal forma que las mezclas de GC-GX son estables ante el cambio de temperatura pero tienen baja elasticidad.

Figura 3-24: Comportamiento de la viscosidad compleja respecto a la temperatura en mezclas con contenido de 40% GC y diferentes composiciones de GX y GG.



Fuente: Elaboración propia

4. Conclusiones y recomendaciones

4.1 Conclusiones

Con base en la caracterización fisicoquímica realizada para las gomas de celulosa, goma xantana y goma guar, se identifica que las gomas corresponden a productos de alta pureza (aptas para grado alimenticio) y se encuentran dentro de las especificaciones dadas en las fichas técnicas de cada producto, en especial con respecto a la viscosidad esperada para cada producto.

En cuanto al análisis de los parámetros reológicos que se identifican para el sistema ternario de goma de celulosa, goma xantana y goma guar en soluciones acuosas al 1% de concentración, se determina que:

- Se encuentran comportamientos sinérgicos de viscosidad en sistemas entre la goma xantana y goma guar, así como en las mezclas entre goma de celulosa y goma guar. Esto quiere decir que en concentraciones intermedias (entre el 60-80% de la goma guar y la composición restante correspondiente a la otra goma) de las mezclas binarias mencionadas, la viscosidad de las mezclas es mayor a la viscosidad de los componentes individuales.
- Se observa una relación directa entre los resultados de la viscosidad obtenidos por viscosímetro Brookfield y la consistencia obtenida por la aplicación del modelo de ley de potencia aplicando un método de reometría rotacional, en donde en las zonas con viscosidades alrededor de 2-3 Pa*s demuestran bajos valores de consistencia (K menores a 10 Pa*sⁿ), mientras que zonas de altas viscosidades (superiores a 6 Pa*s) corresponden a altos valores de consistencia (K superiores a 25 Pa*sⁿ).

- Para el sistema ternario estudiado, se presentan comportamientos de fluidos pseudoplásticos con índices de flujo mayores a 0.60, así como sistemas que presentan alta pseudoplasticidad con índices de flujo menores a 0.20. Por medio del análisis de los puntos del modelo, se determina que en sistemas con índices de flujo mayores a 0.40, el modelo reológico de Cross presenta mejor ajuste que el modelo de ley de potencia. Para sistemas con índices de flujo menores a 0.40, el modelo de ley de potencia presenta mejor nivel de ajuste de las curvas experimentales de flujo.
- Sistemas de mezclas binarias entre goma de celulosa y goma xantana, así como mezclas ternarias con composiciones de goma guar hasta del 40%, presentan consistencias bajas de hasta $15 \text{ Pa}\cdot\text{s}^n$ (K en el modelo de ley de potencia) y alta pseudoplasticidad (n menores a 0.40) en la reología rotacional, tienen correspondencia con resultados de módulos elásticos (G') bajos con valores inferiores a 30 Pa cuando se determina por medio de la reología oscilatoria.
- Al observar el ángulo de fase y la estabilidad por la curva de barrido de frecuencia, los valores bajos de módulo elástico indican también que corresponde a las zonas con mayor comportamiento elástico (valores de ángulo de fase alrededor de 10-20°, los cuales indican una predominancia altamente elástica) y son aquellas zonas en donde el comportamiento reológico se ve menos afectado en el tiempo, teniendo en cuenta que los sistemas de mezcla presentan bajos valores de tixotropía en ensayos rotacionales y estabilidad en el módulo elástico a diferentes valores de frecuencia en pruebas oscilatorias. El sistema de mezcla que presenta estos comportamientos corresponde a las mezclas binarias de goma xantana y goma guar en donde el contenido máximo de goma xantana alcanza el 50%, así como a sistemas de mezclas ternarias donde el contenido máximo de goma xantana es máximo del 50% y el contenido de la goma de celulosa es menor al 20% (como por ejemplo, los puntos de mezcla 1, 5, 9, 14 y 16).
- Los sistemas de mezcla con altos valores de consistencia y menor pseudoplasticidad (índice de flujo n más cercano a 1) presentan módulos elásticos y viscosos altos y ángulos de fase que indican que dichas zonas corresponden a

sistemas de comportamiento predominantemente viscoso (delta mayores a 45°). Estos también corresponden a los sistemas de mezcla más afectados por los ensayos de frecuencia y son las zonas más tixotrópicas, lo que indicaría una afectación notable por el tiempo. Esta zona es la que se da cuando la mezcla tiene altos contenidos de goma guar y/o goma de celulosa, de tal forma que ambos hidrocoloides modifican el sistema hacia mezclas con alta consistencia y baja pseudoplasticidad.

Debido a que la zona hacia donde se favorece la composición de goma xantana es más estable en los parámetros reológicos dependientes de la cizalladura y el tiempo, cuando el sistema de mezcla de la goma de celulosa, goma xantana y goma guar es expuesto ante una variable como la temperatura, la goma xantana y las mezclas con una composición alta de esta goma presentan un comportamiento estable ante el aumento de la temperatura. Esto se ve reflejado en valores bajos de la energía de activación. De tal forma que se evidencia que a menor valor de módulo elástico, el sistema de mezcla presenta mejor estabilidad ante la temperatura para las mezclas estudiadas en la presente investigación. El comportamiento más sólido requiere mayor energía para que las moléculas se muevan, pero cuando se movilizan, pierden su estructura y pasan a presentar un aumento en la viscosidad con pequeños cambios en la temperatura.

4.2 Recomendaciones

La presente investigación establece una metodología bajo la cual se pueden estudiar y caracterizar otros sistemas de mezclas de hidrocoloides que pueden ser de interés para diferentes sectores industriales. Acudiendo a metodologías basadas en el diseño de experimentos y las técnicas reológicas, el procedimiento expuesto permite obtener una idea en el diseño de suspensiones y en cómo funciona cada hidrocoloide en un sistema de mezcla, el cual en muchas ocasiones es complejo de entender debido a las interacciones sinérgicas entre ellos.

Para estudios futuros, se recomienda analizar el efecto de otras variables que se pueden modificar en el sistema ternario de la goma de celulosa, goma xantana y goma guar tales como el medio de disolución (en donde se puede observar el efecto de los hidrocoloides

ante medios salinos o a diferentes pH), la concentración de las gomas en la solución, u otros factores que pueden modificar el comportamiento en aplicaciones industriales de los hidrocoloides.

El presente estudio solo contempló el uso de un tipo específico de goma de celulosa. En la industria nacional existen diferentes tipos y especificaciones de goma de celulosa los cuales pueden presentar cambios en el comportamiento reológico del sistema de mezcla.

Anexo A. Especificaciones técnicas de las gomas

A.1 Hoja de especificación de la goma de celulosa

A.2 Hoja de especificación de la goma xantana

A.3 Hoja de especificación de la goma guar

A.1 Hoja de especificación de la goma de celulosa

ESPECIFICACION		
GELYCEL	SACO X 25 KG	ESPECIFICACION No.
PARAMETROS		REQUISITO MINIMO MAXIMO
GLICOLATO DE SODIO (W/W), %.		0,400
HIERRO,(ppm).		
SODIO(W/W), %.		12,400
AFLATOXINAS TOTALES (B1, B2, G1, G2), PPB.		
AFLATOXINA M1, PPB.		
ZEARALENONA, PPB.		
VISCOSIDAD LVF AL 1% (CPS), AG 4, 30 RPM, 25°C.		5.000,000 7.000,000
PH (1%, 25°C).		6,500 8,500
HUMEDAD (AL EMPACAR), %.		8,000
PUREZA BS(W/W).		99,500
CLORURO DE SODIO, %.		0,500
DS.		0,800 0,900
MERCURIO, PPM.		1,000
PLOMO, PPM.		2,000
METALES PESADOS (como Pb) , PPM.		20,000
CADMIO, PPM.		
COBRE, PPM.		
ARSÉNICO, PPM.		2,000
RETENCIÓN M-30 (W/W), %.		0,500
RETENCIÓN M-40 (W/W), %.		3,000

A.2 Hoja de especificación de la goma xantana

ESPECIFICACION		
GOMA XANTANA	FOOD GRADE SACO X 25 KG	ESPECIFICACION No.
PARAMETROS		REQUISITO
		MINIMO MAXIMO
RAZÓN DE CIZALLA.		6,500
NITROGENO %.		1,500
APARIENCIA: POLVO BLANCO O LIGERAMENTE AMARILLO.		
ACIDO PIRÚVICO %.		1,500
V1:V2.		1,020 1,450
VISCOSIDAD 1% KCL , CPS.		1.200,000 1.700,000
pH (1% p/p) EN AGUA.		6,000 8,000
HUMEDAD, %.		15,000
PUREZA BS(W/W).		91,000 108,000
CENIZAS/ASH(W/W).		16,000
METALES PESADOS EXPRESADOS COMO PLOMO(PPM).		20,000
PLOMO, PPM.		2,000
ARSÉNICO, PPM.		3,000
PARTÍCULAS METÁLICAS.		
MATERIAL EXTRAÑO: AUSENTE.		
PASA MALLA 200 (W/W), %.		92,000
PASA MALLA 80 (W/W), %.		100,000
E. COLI.		
HONGOS Y LEVADURAS (UFC/g).		100,000
RECUENTO TOTAL DE GERMENES (UFC/GR)-.		2.000,000
SALMONELLA/25 g.		
STAPHYLOCOCCUS AUREUS:.		
COLIFORMES TOTALES (NMP/G)..		0,300

A.3 Hoja de especificación de la goma guar

ESPECIFICACION		
GOMA GUAR	SACO X 25 KG	ESPECIFICACION No.
PARAMETROS		REQUISITO MINIMO MAXIMO
PROTEINA, %.		5,000
CONTENIDO DE GOMA %.		80,000
RESIDUO DE ACIDO INSOLUBLE %.		3,000
ALMIDÓN.		
ASPECTO: POLVO FINO.		
VISCOSIDAD RVT 1% (CPS), 25°C, 2 HORAS.		5.000,000
VISCOSIDAD RVT 1% (CPS), 25°C, 24 HORAS.		5.500,000
pH, 1% p/p A 25°C.		5,500 6,500
HUMEDAD, %.		12,000
CENIZAS/ASH(W/W).		1,000
PASA MALLA 200 (W/W), %.		95,000
E. COLI.		
HONGOS Y LEVADURAS (UFC/g).		300,000
RECUESTO TOTAL DE GERMENES (UFC/GR)-.		5.000,000
SALMONELLA/25 g.		

Bibliografía

- [1] D. Saha y S. Bhattacharya, «Hydrocolloids as thickening and gelling agents in food: a critical review,» *Journal of Food Science Technology*, vol. 47, nº 6, pp. 587-597, 2010.
- [2] R. Lapasin y S. Prici, *Rheology of Industrial Polysaccharides: Theory and Applications*, Glasgow: Blackie Academic and Professional, 1995.
- [3] G. Philips y P. Williams, *Handbook of Hydrocolloids*, Cambridge: Woodhead Publishing, 2009.
- [4] T. Tipvarakarnkoon y B. Senge, «Rheological behaviour of gum solutions and their interactions after mixing,» *Annual Transactions of the Nordic Rheology Society*, vol. 16, pp. 1-8, 2008.
- [5] E. Yaseen, T. Herald, F. Aramouni y S. Alavi, «Rheological properties of selected gum solutions,» *Food Research International*, vol. 38, pp. 111-119, 2005.
- [6] H. Yadav, «Guar Industry Outlook,» 2015. [En línea]. Available: https://www.ccsniam.gov.in/images/pdfs/GUAR_Booklet_03122013.pdf. [Último acceso: 14 Abril 2020].
- [7] Amtex S.A., «Informes de Ventas,» Medellín, 2020.
- [8] Amtex S.A., «Informes de aplicación,» Investigación y Desarrollo, Medellín, 2019.
- [9] K. Ospina, *Estudio de la interacción de hidrocoloides empleados en alimentos y su efecto en las propiedades reológicas y de textura sensorial e instrumental*, Bogotá: Universidad Nacional de Colombia, 2016.
- [10] M. Ospina, J. Sepúlveda, D. Restrepo, K. Cabrera y H. Suarez, «Influencia de goma xantán y goma guar sobre las propiedades reológicas de leche saborizada con cocoa,» *Bioteología en el sector agropecuario y agroindustrial*, vol. 10, nº 1, pp. 51-59, 2012.

-
- [11] D. Gómez y J. Navaza, «Rheology of aqueous solutions of food additives: Effect of concentration, temperature and blending,» *Journal of Food Engineering*, nº 387-392, p. 56, 2003.
- [12] I. Hayati, C. Ching y M. Helmi, «Flow properties of o/w emulsions as affected by xanthan gum, guar gum and carboxymethyl cellulose interactions studied by a mixture regression modelling,» *Food Hydrocolloids*, vol. 53, pp. 199-208, 2016.
- [13] A. Maestro Garriga, *Reología de espesantes celulósicos para pinturas al agua: modelización y mecanismo de espesamiento asociativo*, Barcelona: Universitat de Barcelona, 2002, p. 76.
- [14] C. Macosko, *Rheology: principles, measurements and applications*, Wiley-VCH, 1994.
- [15] Polco S.A., «Fundamentos de reología,» Medellín, 2018.
- [16] RheoTec, *Introduction to Rheology*, RheoTec Messtechnik GmbH, 2010, p. 49.
- [17] H. Ciro Velasquez, «Concepts of fluid rheology,» Medellín, 2017.
- [18] M. Bustamante, *Reología de suspensiones: viscosidad de suspensiones minerales bajo una aproximación termomecánica*, Medellín: Universidad Nacional de Colombia, 1999.
- [19] A. Friis y J. Risum, *Food Process Engineering*, BioCentrum-DTU, 2002.
- [20] H. Ciro, *Reología de fluidos y su aplicación en el área de los alimentos*, Medellín: Universidad Nacional de Colombia, 2006.
- [21] T. Mezger, *The Rheology Handbook*, vol. 2da edición, Hannover: Vincentz Network, 2006.
- [22] G. Schramm, *A practical approach to rheology and rheometry*, Karlsruhe: Haake, 1994.
- [23] Chhabra y R.P., «Non-newtonian fluids: an introduction,» de *School-cum-symposium on rheology of complex fluids*, Madras, 2010.
- [24] H. Ciro, «Introduction to viscoelasticity: solids,» Universidad Nacional de Colombia, Medellín, 2017.

- [25] H. Barnes, J. Hutton y F. Walters, *An introduction to rheology*, Amsterdam: Elsevier, 1989.
- [26] S. Razavi y M. Irani, «Rheology of Food Gum,» de *Bioactive Molecules in Food*, 2019.
- [27] S. Razavi, *Emerging natural Hydrocolloids*, Mashhad: Wyley, 2019.
- [28] I. Moraes, L. Fasolin, R. Cuhna y F. Menegalli, «Dynamic and steady-shear rheological properties of xanthan and guar gums dispersed in yellow passion fruit pulps,» *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, vol. 28, nº 3, pp. 483-494, 2011.
- [29] M. Marcotte, A. Taherian y H. Ramaswamy, «Rheological properties of selected hydrocolloids as a function of concentration and temperature,» *Food Research International*, vol. 34, pp. 695-703, 2001.
- [30] T. Wüstenberg, *Cellulose and cellulose derivatives in the food industry*, Weinheim: Wyley, 2015.
- [31] A. Peña, Á. Arroyo, A. Gómez, R. Tapia y C. Gómez, *Bioquímica*, México D.F.: Limusa, 2004.
- [32] BeMiller y James, *Carbohydrate Chemistry for Food Scientists*, Cambridge: Woodhead Publishing, 2019.
- [33] J. Milani y M. Gisoo, «Hydrocolloids in Food Industry,» de *Food Industrial Processes - Methods and Equipment*, Irán, 2012, pp. 17-38.
- [34] P. Gómez, *Éteres celulósicos*, Medellín: Química Amtex S.A., 2008.
- [35] T. Salmi, P. Damlin, J.-P. Mikkola y M. Kangas, «Modelling and experimental verification of cellulose substitution kinetics,» *Chemical Engineering Science*, vol. 66, nº 2, pp. 171-182, 2011.
- [36] N. Benke, E. Takács, L. Wojnárovits y J. Borsa, «Pre-irradiation grafting of cellulose and slightly carboxymethylated cellulose (CMC) fibres,» *Radiation Physics and Chemistry*, vol. 76, nº 8-9, pp. 1355-1359, 2007.
- [37] F. Ramos, J. Tarrá y L. Villa, «Análisis de los efectos que afectan la tasa porcentual de disolución de la carboximetilcelulosa en solución acuosa a través de un DOE Split Plot,» Universidad Nacional de Colombia, Medellín, 2015.

- [38] B. Katzbauer, «Properties and applications of xanthan gum,» *Polymer degradation and stability*, vol. 59, nº 1, pp. 81-84, 1998.
- [39] K. Song, Y. Kim y G. Chang, «Rheology of concentrated xanthan gum solutions: steady shear flow behavior,» *Fibers and Polymers*, vol. 7, nº 2, pp. 129-138, 2006.
- [40] A. Jeanes, J. Pittsley y F. Senti, «Polysaccharide B-1459: A new hydrocolloid polyelectrolyte produced from glucose by bacterial fermentation,» *Journal of Applied Polymer Science*, vol. 5, nº 17, 1961.
- [41] CP Kelco, Xanthan gum book, CP Kelco, 2008.
- [42] P. Nikaedo, F. Amaral y A. L. Penna, «Caracterização tecnológica de sobremesas lácteas achocolatadas cremosas elaboradas com concentrado protéico de soro e misturas de gomas carragena e guar,» *Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas*, vol. 40, nº 3, pp. 397-404, 2004.
- [43] F. Ramos y I. Hernández, «Synergic effects on the viscosity of Sodium Carboxymethylcellulose in mixtures with Xanthan, Guar and Tara gum,» *Proceedings of the Iberian Meeting on Rheology (IBEREO 2019)*, pp. 113-117, 2020.
- [44] M. Grisel, Y. Aguni, F. Renou y C. Malhiac, «Impact of fine structure of galactomannans on their interactions with xanthan: Two co-existing mechanisms to explain the synergy,» *Food Hydrocolloids*, vol. 51, pp. 449-458, 2015.
- [45] Ashland Co., Carboxymethylcellulose, Ashland, 2009.
- [46] Gelatine Manufactures of Europe, «General Information about Hydrocolloids,» GME, [En línea]. Available: <https://www.gelatine.org/gelatine/hydrocolloids.html>. [Último acceso: 9 Abril 2020].
- [47] Amtex S.A., «Estadísticas de importación gomas,» 2020.
- [48] Brookfield Engineering Laboratories Inc., More solutions to sticky problems, Middleboro, MA: Brookfield, 2014.
- [49] ASTM International, D1439-15: Standard Test Methods for sodium carboxymethylcellulose, West Conshohocken: ASTM, 2015.
- [50] P. Talens, «Caracterización del comportamiento reológico de un alimento fluido tixotrópico,» 2010. [En línea]. Available:

<https://riunet.upv.es/bitstream/handle/10251/103382/Talens%20-%20Caracterizaci%C3%B3n%20del%20comportamiento%20reol%C3%B3gico%20de%20un%20alimento%20fluido%20tixotr%C3%B3pico.pdf?sequence=1>.

- [51] Minitab, «Modelos, los términos que ajustan y el tipo de mezclas que modelan,» 2020. [En línea]. Available: <https://support.minitab.com/es-mx/minitab/19/help-and-how-to/statistical-modeling/dae/supporting-topics/mixture-designs/models-terms-and-blending/>.
- [52] D. C. Montgomery, Diseño y análisis de experimentos, México D.F.: Limusa Wyley, 2004.
- [53] Minitab, «Interpretar los resultados clave para Regresión no lineal,» 2020. [En línea]. Available: <https://support.minitab.com/es-mx/minitab/19/help-and-how-to/statistical-modeling/regression/how-to/nonlinear-regression/interpret-the-results/key-results/?SID=112550>.
- [54] U.S. Food and Drugs Administration, «Code of Federal Regulations Title 21: 21CFR182.1745,» 2019. [En línea]. Available: <https://www.accessdata.fda.gov/scripts/cdrh/cfdocs/cfcfr/CFRSearch.cfm?fr=182.1745>.
- [55] FAO, «xanthan gum,» 1999. [En línea]. Available: http://www.fao.org/fileadmin/user_upload/jecfa_additives/docs/Monograph1/Additive-487.pdf.
- [56] FAO, «Guar gum, chemical and technical assessment,» 2008. [En línea]. Available: http://www.fao.org/fileadmin/templates/agns/pdf/jecfa/cta/69/Guar_gum.pdf.
- [57] Q. Miao, H. Jiang, L. Gao, Y. Cheng, J. Xu, X. Fu y X. Gao, «Rheological properties of five plant gums,» *American Journal of Analytical Chemistry*, vol. 9, pp. 210-223, 2018.