

Físicas
27111
T.D

UNIVERSITAT
DE VALÈNCIA



FACULTAT
DE FÍSICA

DEPARTAMENT DE TERMODINÀMICA

Caracterización reológica de hidrogeles de MCC-NaCMC + almidón. Tixotropía y sinergismo



Memoria presentada por
María Jesús Hernández Lucas
para optar al grado de Doctora en Física

UMI Number: U607729

All rights reserved

INFORMATION TO ALL USERS

The quality of this reproduction is dependent upon the quality of the copy submitted.

In the unlikely event that the author did not send a complete manuscript and there are missing pages, these will be noted. Also, if material had to be removed, a note will indicate the deletion.



UMI U607729

Published by ProQuest LLC 2014. Copyright in the Dissertation held by the Author.
Microform Edition © ProQuest LLC.

All rights reserved. This work is protected against
unauthorized copying under Title 17, United States Code.



ProQuest LLC
789 East Eisenhower Parkway
P.O. Box 1346
Ann Arbor, MI 48106-1346

UNIVERSITAT DE VALÈNCIA
BIBLIOTECA CIÈNCIES

↳ Físicos

Nº Registre 8850

DATA 3·V·96

SIGNATURA

271.T.D

Nº LIBIS:

25 ms.

119726120

Fotografía de la cubierta: "Valla". Técnica mixta, 65 × 54 cm (1985).
Pintado por María Jesús Hernández Lucas

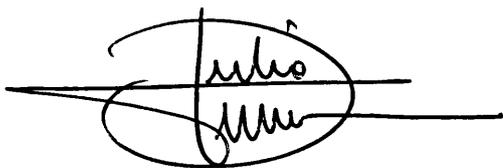
Impresión del texto y la cubierta: - Imprenta Llorens. C/ Colón nº 9.
Burjassot (Valencia).
- Turbocopias. Servicio de Reprografía
del Campus de Burjassot.

**Dr. JULIO PELLICER GARCÍA, Catedrático de Física Aplicada y
Dr. MANUEL DOLZ PLANAS, Profesor Titular de Física Aplicada de la
Universitat de València**

CERTIFICAN:

Que la presente memoria, "*Caracterización reológica de hidrogeles de MCC-NaCMC + almidón. Tixotropía y sinergismo*", ha sido realizada bajo nuestra dirección en el Departament de Termodinàmica de las Facultats de Física i Farmàcia de la Universitat de València por la Licenciada María Jesús Hernández Lucas y constituye su Tesis Doctoral para optar al grado de Doctora en Física.

Y para que así conste, en cumplimiento de la legislación vigente, firmamos el presente certificado en Valencia, a 15 de enero de 1996.



Fdo: Julio Pellicer García



Fdo: Manuel Dolz Planas



Miembros del tribunal:

Presidente: *Dr. Juan de la Rubia Pacheco*
Catedrático de Universidad
Dept. Termodinàmica. Fac. Física. Univ. València

Vocales: *Dra. Elvira Costell Ibañez (*)*
Investigadora científica
Inst. Agroquímica y Tecnol. Alimentos. CSIC. Valencia.

Dr. José Muñoz García ()*
Profesor Titular de Universidad
Dept. Ingeniería Química. Fac. Química. Univ. Sevilla

Dra. M^a Angels Adrià Casas ()*
Profesora Asociada a Tiempo Completo
Dept. Mecánica de Fluidos. ETSII. Univ. Politèc. Catalunya

Secretario: *Dr. José Vicente Herráez Domínguez (*)*
Profesor Titular de Universidad
Dept. Termodinàmica. Fac. Física. Univ. València

Suplentes: *Dra. Marina Herráez Domínguez*
Profesora Titular de Universidad
Dept. Farmacia y Tecnología Farmacéutica. Univ. València

Dr. Marc Barracó Serra ()*
Catedrático de Universidad
Dept. Mecánica de Fluidos. ETSII. Univ. Politèc. Catalunya

(*) Miembros del Grupo Español de Reología (R.S.E.F. y R.S.E.Q.)

Fecha de lectura: 29 de febrero de 1996.

*A las tres personas
que me recuperaron para la Ciencia.*

Y a mi Angel de la Guarda ...

CANT DE L'ENYOR

*Ni que només fos
per veure't la claror dels ulls mirant el mar.
Ni que només fos
per sentir el frec d'una presència.
Ni que només fos
poder-nos dir un altre adéu serenament.*

*Ni que només fos
pel suau lliscar d'un temps perdut al teu costat.
Ni que només fos
recórrer junts el bell jardí del teu passat.
Ni que només fos
perquè sentíssis com t'enyoro.
Ni que només fos
per riure junts la mort.*

*Ni que només fos
poder-nos dir un altre adéu serenament.
Ni que només fos
perquè sentíssis com t'enyoro.
Ni que només fos
per riure junts la mort.*

LLUIS LLACH

El hombre siempre ha sentido curiosidad por el mundo que lo rodea. Como demuestran los primeros documentos gráficos, el hombre siempre ha buscado el modo de imponer orden en la enmarañada diversidad de los sucesos observados. Esta búsqueda del orden ha adquirido multitud de formas. Una de ellas es la Religión, otra el Arte, una tercera es la Ciencia.

Paul A. Tipler

FÍSICA (1986)

Agradecimientos

Mi profesora de Física de 2º de B.U.P. no me creyó cuando le dije que yo iba a ser doctora en Física. Hace tres años yo tampoco me lo creía... Quizá dentro de poco ambas debamos reconocer que nos equivocamos. Sin embargo, ese "error" no es mérito mío. Muchas personas y circunstancias me han ido empujando todo este tiempo, y quiero darles las gracias.

A aquellos que me animaron a intentarlo de nuevo y se esforzaron por respetar y perdonar mi "complicada" personalidad.

A mis compañeros del Departamento de Termodinámica, que confiaron en mí, me apoyaron en situaciones comprometidas, y me lanzaron a esta carrera contra-reloj.

Por supuesto, a los que han compartido conmigo todas las horas que he pasado en la Facultad de Farmacia: en el laboratorio, en los despachos, en los pasillos, en el bar ... (incluyendo a los guardias de seguridad y a los que desde distintas partes del mundo hicieron más llevaderos los solitarios días festivos).

Y a mi familia, a mis amigos y a mis alumnos, por protagonizar esos preciosos paréntesis (junto con los que escriben los libros, hacen las películas, bailan, cantan, pintan, ... y nos hacen disfrutar de la vida).

Con respecto al trabajo que se recoge en esta memoria, creo que es el mejor ejemplo que conozco de lo que significa trabajar en equipo. Quiero dar las gracias por ello a "mi" grupo de investigación, en especial a "mis jefes" por todo su trabajo, por su paciencia conmigo, y por intentar transmitirme optimismo y confianza.

Además, agradezco todas las aportaciones que los demás habeis ido realizando, ayudándome con la bibliografía, los ordenadores, las dudas conceptuales, y los pequeños y grandes detalles en la edición y redacción de esta memoria.

Por último, quiero decir, que en estos años he aprendido mucho, y me he divertido mucho, tanto en el laboratorio como en las clases. En mis deseos de seguir disfrutando con mi trabajo en la Universidad, he encontrado la fuerza de voluntad y la capacidad de sacrificio perdidas.

A pesar de los momentos duros, cuando miro hacia atrás, recordando detalles, sonrío, y me siento contenta por ello. ¡Muchas gracias a todos los que con vuestro cariño y buen humor habeis hecho posible que tenga bonitos recuerdos!

Ah..., y a TI, gracias por esa buena suerte que sigue acompañándome...

Valencia, enero 1996

Índice

	Página
PRÓLOGO	5
1 CONCEPTOS BÁSICOS	11
Parte I: Reología	
1.1 Concepto de Reología	12
1.1.1 Definición y perspectiva histórica	12
1.1.2 Ramas de la Reología	13
1.2 Comportamiento elástico, viscoso y viscoelástico	15
1.3 Fluidos newtonianos	17
1.4 Fluidos no newtonianos en estado estacionario	22
1.4.1 Fluidos sin umbral de fluencia	23
1.4.1.1 Fluidos pseudoplásticos	24
1.4.1.2 Fluidos dilatantes	25
1.4.1.3 Modelos reológicos	25
1.4.2 Fluidos con umbral de fluencia	26



2 CARACTERIZACIÓN REOLÓGICA DE HIDROGELES DE MCC-NaCMC+ALMIDÓN

1.5	Tixotropía	28
1.5.1	Concepto de tixotropía	28
1.5.2	Explicación del fenómeno	30
1.5.3	Antitixotropía	32
1.6	Medida de la viscosidad	32

Parte II: Geles

1.7	Aspectos generales	36
1.7.1	Introducción	36
1.7.2	Formación y propiedades de los geles	37
1.7.3	Hidrogeles	38
1.8	Polisacáridos	39
1.8.1	Generalidades	39
1.8.2	Almidón	41
1.8.2.1	Introducción	41
1.8.2.2	Composición	42
1.8.2.3	Gelificación	43
1.8.2.4	Tipos de almidón	45
1.8.3	Celulosa	46
1.8.3.1	General	46
1.8.3.2	MCC-NaCMC	47
1.9	Geles compuestos. Sinergismo	48
2	DESARROLLO EXPERIMENTAL	51
2.1	Viscosímetro rotatorio de cilindros coaxiales	52
2.1.1	Expresiones generales	53
2.1.1.1	Fluidos newtonianos	54
2.1.1.2	Fluidos no newtonianos	56
2.1.2	Viscosímetro Brookfield Digital DVII	61
2.1.2.1	Descripción	61
2.1.2.2	Características	63
2.1.2.3	Utilización	66
2.2	Hidrogeles estudiados	67
2.2.1	Sustancias empleadas	67
2.2.2	Preparación de los geles	69
2.3	Medidas experimentales de la viscosidad	71

3 PSEUDOPLASTICIDAD	89
3.1 Modelos empíricos $\eta=f(\dot{\gamma})$ de uso más generalizado	89
3.2 Análisis de los reogramas de ascenso de los geles estudiados. .	94
3.2.1 Hidrogeles simples	95
3.2.1.1 MCC-NaCMC	95
3.2.1.2 Almidones de arroz, maíz y trigo	96
3.2.2 Hidrogeles compuestos	102
3.3 Expresiones de los modelos obtenidos	106
4 TIXOTROPÍA	109
4.1 Métodos de estudio	109
4.1.1 Aspectos generales	109
4.1.1.1 Aproximaciones empíricas	110
4.1.1.2 Modelos teóricos	110
4.1.2 Modelos empíricos	111
4.1.3 Teoría estructural	114
4.1.4 Ciclo de histéresis. Áreas tixotrópicas	120
4.2 Modelos tixotrópicos de los geles estudiados	122
4.2.1 Hidrogeles simples	122
4.2.1.1 MCC-NaCMC	122
4.2.1.2 Almidones de arroz, maíz y trigo	126
4.2.2 Hidrogeles compuestos	131
4.2.3 Expresiones finales obtenidas	136
4.3 Estudio de los ciclos de histéresis	137
4.3.1 Cálculo y análisis de las áreas tixotrópicas	137
4.3.2 Área tixotrópica relativa	140
5 SINERGISMO VISCOSO	147
5.1 Métodos de determinación	148
5.2 Definición de parámetros para el análisis del sinergismo	151
5.2.1 Fluidos newtonianos	152
5.2.2 Fluidos no newtonianos	153
5.2.2.1 Independientes del tiempo de cizalla	153
5.2.2.2 Dependientes del tiempo de cizalla	154
5.3 Sinergismo de los geles estudiados	156
5.3.1 Viscosidades medias temporales	157

4 CARACTERIZACIÓN REOLÓGICA DE HIDROGELES DE MCC-NaCMC+ALMIDÓN

5.3.2	Índice de sinergismo viscoso	160
5.3.2.1	Influencia de la concentración	164
5.3.2.2	Influencia de la velocidad de cizalla	166
5.3.3	Índice de sinergismo viscoso medio	169
5.3.4	Índice de sinergismo de consistencia. Sinergismo máximo	170
CONCLUSIONES		173
BIBLIOGRAFÍA		177
SÍMBOLOS		193
RESUM		197
SUMMARY		199
APÉNDICE		
I	Parámetros de los modelos de η	205
I.1	Valores de K y n	206
I.2	Valores de K' y p	210
II	Áreas tixotrópicas	211
III	Viscosidades medias temporales	214
III.1	Valores de η^*	215
III.2	Parámetros K* y n*	217

Prólogo

El término Reología fue sugerido en 1929 por Eugene Cook Bingham para definir la rama de la Física que tiene por objeto el conocimiento de la deformación o flujo de la materia. Sin embargo, desde un punto de vista histórico, el origen de la Reología se fija en la segunda mitad del siglo XVII, época en la que Robert Hooke e Isaac Newton dieron a conocer sus ideas acerca del sólido elástico y del fluido viscoso ideales, respectivamente. La Reología moderna, además de los comportamientos elástico y viscoso, estudia también sistemas complejos que presentan simultáneamente propiedades elásticas y viscosas, es decir, sustancias viscoelásticas. Así, son objeto de estudio de la Reología materiales tales como plásticos, fibras sintéticas, pastas, lubricantes, cremas, suspensiones, emulsiones, etc, los cuales constituyen la materia prima de las industrias farmacéutica, cosmética, agroalimentaria, cerámica, de pinturas, de barnices y otras. Por todo ello, en la actualidad se acepta que la Reología es una ciencia interdisciplinar cuyo desarrollo realizan no solamente físicos, sino también ingenieros de diversas especialidades, matemáticos, químicos, biólogos, farmacéuticos, etc.; lo cual



da lugar a los diferentes métodos, así como un amplio abanico de posibilidades prácticas de aplicación.

En concreto, la Reología de alimentos está despertando un progresivo interés tanto a nivel académico como industrial, ya que sus aplicaciones son numerosas en el control de calidad, textura, ingeniería de procesos, desarrollo de productos y optimización de formulaciones. En particular, la utilización de hidrocoloides de naturaleza glucídica como aditivos con función espesante y viscosizante, ha experimentado un importante crecimiento en las últimas décadas dentro de la industria alimentaria. La tendencia, cada vez más acusada, a conseguir alimentos de bajo contenido en grasa sin que pierdan las propiedades organolépticas que los caracterizan, es una de las razones que han llevado a introducir en su formulación determinados componentes como los polisacáridos. Por su carácter hidrofílico, su presencia en el alimento, en proporción relativamente baja, incrementa la viscosidad del mismo, a la vez que permite incorporar una cantidad importante de agua. Así se consigue sustituir por agua parte de la grasa de los alimentos, proporcionándoles una consistencia y textura cremosa similar.

Por otra parte, los aditivos de esta naturaleza constituyen, probablemente, el grupo más amplio de los utilizados como viscosizantes y gelificantes en la preparación de medicamentos. Su presencia en un gran número de suspensiones farmacéuticas se debe a que estos preparados (termodinámicamente inestables) requieren la adición de estabilizadores que retarden la sedimentación y que, además, permitan que el sedimento que finalmente se forma sea de fácil redispersión. También se usan en emulsiones de fase externa acuosa ya que al proporcionar mayor viscosidad a esta fase, contribuyen a la estabilización del sistema. Además, se utilizan como agentes formadores de matrices en formas sólidas, con el fin de conseguir la liberación controlada del medicamento. Asimismo, pueden constituir excelentes vehículos para la aplicación de medicamentos sobre la piel y diversas mucosas, cuando se utilizan en concentración adecuada.

La actividad docente de la Sección Departamental de Física aplicada a Farmacia, del Departament de Termodinàmica de la Universitat de València,

está orientada actualmente hacia las Licenciaturas de Farmacia y de Ciencia y Tecnología de los Alimentos (donde se imparte la asignatura optativa de Reología). Teniendo en cuenta la interrelación docencia-investigación, esta Sección Departamental ha sido consciente de la necesidad de crear una línea de investigación íntimamente ligada a algunos aspectos de los contenidos de estas disciplinas. Así pues, parte del trabajo que se realiza en la Unidad de Investigación de Física aplicada a Farmacia consiste en el estudio del comportamiento reológico de sistemas (suspensiones y geles) de interés tanto farmacéutico como agroalimentario.

En esta línea, se han realizado estudios acerca de las propiedades reológicas de hidrogeles de Carbopol® y su relación con la liberación de fármacos cuando estos geles se utilizan como matriz liberadora. También se ha analizado el comportamiento de hidrogeles de celulosa microcristalina-carboximetil celulosa sódica (MCC-NaCMC, Avicel®), estudiando su pseudoplasticidad y tixotropía, así como la modificación de sus propiedades tras la adición de sustancias de carácter iónico.

En la actualidad, un aspecto de la investigación que se está considerando es el que se refiere a las interacciones que se producen al formular conjuntamente distintas sustancias gelificantes, ya que pueden dar lugar a sistemas altamente viscosos en los hidrogeles compuestos (como es el caso del garrofín y la xantana), tema de gran interés en la tecnología agroalimentaria.

Concretamente, el trabajo que se expone en esta Tesis Doctoral parte del conocimiento previo de los geles de MCC-NaCMC y pretende analizar la variación de sus propiedades al formularlos con almidón, ya que ambos aditivos intervienen conjuntamente en numerosos preparados de tipo alimentario. Ambas sustancias pueden formar geles que son de naturaleza no newtoniana, pseudoplásticos y tixotrópicos (como indican trabajos anteriores). El objetivo de este estudio es analizar ambas propiedades tanto en los hidrogeles simples como en los compuestos, así como cuantificar y comparar las interacciones sinérgicas entre la MCC-NaCMC y los diferentes tipos de almidón.

Para ello, se formulan los geles de MCC-NaCMC a una concentración fija de 2.5% (concentración a la que el gel está perfectamente estructurado y que corresponde a uno de los porcentajes más utilizados en la formulación de diferentes preparados) y se mezclan con almidones de distintos cereales (arroz, maíz y trigo) variando la concentración desde 1 a 4.5% (dadas las limitaciones del equipo experimental respecto al rango de viscosidades que pueden ser medidas)

Esta memoria ha sido estructurada en cinco capítulos, de forma que tras una revisión de los aspectos teóricos (capítulo 1), se describe la parte experimental (capítulo 2) y se analizan y discuten los resultados obtenidos (capítulos 3, 4 y 5).

Aunque en la mayoría de los capítulos existe una introducción teórica más específica, en el *Capítulo 1* se facilita la información fundamental relacionada con este estudio. Dicho capítulo está dividido en dos partes, la primera dedicada a la Reología y la segunda a la descripción y propiedades de los geles.

En el *Capítulo 2* se describe el material empleado en los experimentos, haciendo especial hincapié en los fundamentos y modo de utilización del viscosímetro rotatorio, así como en el protocolo seguido tanto en la formación de los geles como en el proceso de obtención de las medidas experimentales. Además, se recopilan las tablas de medidas de viscosidad de los geles simples y compuestos, para las distintas concentraciones y velocidades de cizalla utilizadas.

Por otra parte, el *Capítulo 3* trata de los modelos que relacionan la viscosidad con la velocidad de cizalla para fluidos no newtonianos. Tras una revisión de los más comunes, se aplica el modelo de Ostwald-de Waele a los reogramas de ascenso de nuestros geles, relacionando la consistencia y el índice de la potencia con la concentración de almidón presente en cada muestra.

En el *Capítulo 4* se estudia el fenómeno de la tixotropía, describiendo previamente los métodos de estudio utilizados por diferentes autores. En particular se han considerado dos formas de análisis: por un

lado se ha incluido una dependencia temporal en los parámetros del modelo de los reogramas de descenso, y por otro se han estudiado las áreas tixotrópicas encerradas por los ciclos de histéresis (para lo cual se ha introducido el concepto de área tixotrópica relativa).

En el *Capítulo 5*, tras revisar algunos de los métodos de estudio del sinergismo viscoso se define una serie de parámetros, denominados índices de sinergismo. A partir de estos índices se ha podido cuantificar la interacción sinérgica que se produce entre la celulosa y los almidones empleados, teniendo en cuenta tanto la velocidad de cizalla como la concentración de almidón.

Tras la bibliografía, para facilitar la lectura del texto, se incluye una lista de los símbolos más utilizados. Al final de la memoria pueden verse unos breves resúmenes en valenciano y en inglés, así como una lista de las publicaciones a las que, hasta la fecha, ha dado lugar este trabajo.

Se adjunta además un *Apéndice*, constituido por varios apartados, en donde se pueden consultar algunas tablas correspondientes a cálculos intermedios.

1

Conceptos básicos

En este primer capítulo realizaremos un revisión de los conceptos básicos necesarios para proceder a una cómoda lectura de los restantes capítulos de esta memoria.

Dado que el objetivo de este trabajo consiste en realizar un estudio *reológico* de unos determinados tipos de *geles* parece obvio que este capítulo debe constar de dos partes claramente diferenciadas:

- La primera hará referencia a la Reología como ciencia y a aquellos aspectos generales que están relacionados con las propiedades que analizaremos posteriormente en los geles considerados.

- A la descripción de los geles, su estructura y propiedades, dedicaremos la segunda parte del capítulo, haciendo hincapié en los polisacáridos, y dentro de ellos a la celulosa y el almidón.

PARTE I: REOLOGÍA

1.1 Concepto de Reología

1.1.1. Definición y perspectiva histórica

La palabra Reología, que etimológicamente significa estudio del flujo (del griego reos: *fluir* y logos: *tratado, ciencia*) fue propuesta por Eugene Cook Bingham, profesor de química del Lafayette College (Easton, PA, USA) para definir aquella rama de la Física cuyo objetivo es el conocimiento fundamental y práctico de la deformación o flujo de la materia. Tanto la palabra Reología como su definición fueron aceptadas en la reunión fundacional de la Sociedad de Reología (USA) que tuvo lugar el año 1929 [Reiner, 1964], [Markovitz, 1968]. Desde un punto de vista formal, se considera que estos hechos constituyen el acta de nacimiento de la Reología moderna. En los más de sesenta años transcurridos desde entonces, su campo de aplicación ha llegado a ser tan diverso que hoy día se acepta que la Reología es una ciencia interdisciplinar cuyo objeto es el estudio de la deformación y/o características de flujo de la materia debidas a la acción de fuerzas mecánicas externas [Everett, 1992].

Desde un punto de vista histórico, el origen de la Reología se remonta a la segunda mitad del siglo XVII, época en la que Robert Hooke (1678) establece los fundamentos de la teoría del sólido elástico ideal, e Isaac Newton (1687) expone la idea básica de fluido viscoso ideal, introduciendo el concepto que actualmente denominamos viscosidad. Sin embargo, tanto en un caso como en el otro, no fue sino a lo largo del siglo XIX, cuando ambas teorías se desarrollaron y consolidaron gracias a las contribuciones de científicos tan prestigiosos como Thomas Young (1807), Louis Marie Henri Navier (1821, 1827), Augustin Louis de Cauchy (1823), Simeon Denis Poisson (1831), George Green (1839), Jean Louis Poiseuille (1840-1846), George Gabriel Stokes (1845), Gabriel Lamé (1852) y otros [Markovitz, 1968]. Paradójicamente, estas dos conductas elementales extremas, que como hemos visto constituyen el referente histórico más remoto de la Reología, son invariablemente excluidas en la actualidad de su campo de

aplicación. Por lo tanto, ni la Mecánica de Fluidos (newtonianos) ni la Teoría de la Elasticidad (clásica) deben considerarse ramas de la Reología, sino de la Mecánica.

En la segunda mitad del siglo XIX, diversos investigadores describen fenómenos que no pueden ser explicados haciendo uso de las leyes de Hooke y de Newton. Así, Wilhelm Weber (1835) trabajando con fibras de seda y Friedrich Kohlrausch (1863) utilizando vidrios, ponen de manifiesto que, en experiencias de deformación la respuesta de ciertos materiales considerados como sólidos está claramente asociada a un comportamiento fluido. Por otra parte, James Clerk Maxwell, en un famoso artículo publicado en 1867, propone un modelo matemático para un fluido al que le son atribuibles propiedades elásticas [Markovitz, 1968]. Los materiales de esta naturaleza se conocen con el nombre de viscoelásticos y la Reología está especialmente vinculada a ellos. Es decir, la Reología estudia el comportamiento de materiales viscoelásticos, los cuales, durante un ensayo de deformación, exhiben al mismo tiempo propiedades viscosas y elásticas.

Volviendo de nuevo a la perspectiva histórica, hemos de señalar que durante las primeras décadas del siglo XX sólo aparecen estudios ocasionales de interés reológico. Hay que esperar hasta el periodo que abarca la segunda Guerra Mundial para que la Reología emerja con fuerza. Ello se debe a que muchos de los materiales usados durante aquellos años eran viscoelásticos, lo cual generaba una investigación intensiva de sus propiedades reológicas. Con la aparición de las industrias de plásticos y fibras sintéticas, el interés por la Reología crece aún más. Y más todavía cuando surgen materiales reológicamente complejos, como pastas, lubricantes, cremas, suspensiones, emulsiones, etc, los cuales constituyen la materia prima de las industrias farmacéutica, cosmética, agroalimentaria, cerámica, de pinturas, de barnices y otras. Evidentemente, los materiales e industrias mencionados ilustran la substancial relevancia de la Reología en la vida cotidiana durante la segunda mitad del siglo XX.

1.1.2 Ramas de la Reología

La Reología es una ciencia interdisciplinar, desarrollada, desde la industria o la investigación, por matemáticos, físicos, físico-químicos,

ingenieros de varias especialidades, biólogos, etc. Esto da lugar a diferentes métodos y enfoques al resolver los problemas reológicos. Así pues, es difícil realizar una clasificación dentro de la Reología; sin embargo, se podrían distinguir cuatro ramas principalmente [Ferguson y Kemblowski, 1991] [Barnes et al., 1993], que responderían a las principales direcciones en la investigación actual en Reología.

Reología fenomenológica, o macroreología:

Describe los fenómenos macroscópicos que ocurren durante la deformación de los materiales de forma que se ignora la naturaleza molecular de la materia y se aprovecha el concepto de continuo. Debido a este enfoque, las ecuaciones que describen los fenómenos observados contienen coeficientes (parámetros reológicos) que han de ser determinados experimentalmente.

Dentro de esta rama de la Reología se ha desarrollado la teoría matemática del continuo, ya que son necesarias teorías que puedan explicar los complicados fenómenos que ocurren en la deformación de los cuerpos reales, así como formular las ecuaciones reológicas de estado, o ecuaciones constitutivas, de carácter tensorial (ver, p. ej., [Macosko, 1994]). El enfoque de estos problemas es completamente axiomático, con el riesgo de considerar “cuerpos hipotéticos” que permiten obtener soluciones matemáticas, sin preocuparse de la aplicación práctica de los resultados.

Paralelamente, los representantes de las ciencias aplicadas proponen un enfoque mucho más práctico, sacrificando el rigor y generalidad de las ecuaciones constitutivas para obtener herramientas sencillas y útiles que puedan ser aplicadas a problemas reales.

Reología estructural o microreología:

Se ocupa de la relación entre la estructura microscópica real del material y sus propiedades reológicas. En este sentido se ha realizado un esfuerzo especialmente intenso, con más o menos éxito, para predecir las propiedades de compuestos macromoleculares a partir de modelos matemáticos de estructura y dinámica de largas cadenas de polímeros.

Reometría:

Se ocupa de la determinación cuantitativa de las propiedades reológicas del sistema investigado de forma experimental. En Reometría se investigan los materiales en flujos simples, con la esperanza de que el comportamiento observado en situaciones industriales pueda ser correlacionado con alguna función reométrica fácilmente medible. Por esto, resulta de gran importancia en control de procesos y control de calidad, así como a la hora de comprobar la utilidad de cualquier modelo constitutivo propuesto.

Reología aplicada:

Trata problemas de deformación y flujo de sustancias reológicas complejas con geometrías de interés práctico (por ejemplo en ingeniería química), que han de ser estudiados utilizando métodos numéricos. La complejidad en el flujo surge normalmente de la coexistencia de componentes de cizalla y extensionales (ver, p. ej., [Barnes et al., 1993], [Macosko, 1994]) e incluso de inercia.

1.2 Comportamiento elástico, viscoso y viscoelástico

Desde el punto de vista reológico, la conducta más elemental corresponde, por una parte, al llamado comportamiento elástico y, por otra, al conocido comportamiento viscoso.

El *comportamiento elástico* es característico de los sólidos, los cuales se deforman bajo la acción de “pequeñas” fuerzas externas, de manera que estas deformaciones se invierten espontáneamente cuando se eliminan las fuerzas. En el caso más sencillo, las propiedades reológicas de tales materiales pueden describirse mediante la ley de Hooke, la cual establece que la fuerza aplicada es directamente proporcional a la deformación, siendo independiente de la velocidad a la que tiene lugar esta última. Sin embargo, también hay materiales elásticos que no obedecen a la ley de Hooke y por tanto exhiben una dependencia no lineal entre fuerza y deformación.

El *comportamiento viscoso* es característico de los fluidos. Cuando se les aplica una fuerza externa se deforman (fluyen) y la deformación continúa mientras la fuerza siga presente, cesando (sin invertirse) cuando la fuerza se suprime. En el caso más simple, las propiedades reológicas de los fluidos pueden describirse mediante la ley de Newton, la cual expresa que la fuerza aplicada es directamente proporcional a la velocidad de deformación, siendo independiente de la propia deformación. Sin embargo, también hay fluidos viscosos que no obedecen a la ley de Newton y que por lo tanto, exhiben una dependencia no lineal entre la fuerza y la velocidad de deformación. Este tipo de fluidos se conocen con el nombre de fluidos no newtonianos.

Entre los comportamientos elástico y viscoso existen una infinidad de comportamientos intermedios. El ejemplo más simple es el de los materiales caracterizados por una fuerza umbral. Siempre que la fuerza aplicada se encuentre por debajo de cierto límite, el material se deforma como un sólido elástico. Si la fuerza aplicada excede el valor umbral, el material se comporta como un fluido viscoso.

El caso más importante para la Reología moderna es el relativo a materiales complejos que exhiben propiedades elásticas y viscosas simultáneamente: son las llamadas *sustancias viscoelásticas* (es decir, sólidos elásticos que durante la deformación exhiben ciertos aspectos viscosos) o fluidos elasticoviscosos (es decir, fluidos viscosos que presentan ciertos comportamientos elásticos). Señalemos, no obstante, que no existe una distinción clara entre estas dos clases de materiales y que la terminología usada tampoco es consistente.

El tipo de respuesta de un material depende de la escala de tiempo involucrada en el experimento. Esto quiere decir que en dos ensayos diferentes de deformación, el mismo material puede exhibir en un caso comportamiento viscoso y en otro elástico. Así, el alquitrán se comporta como un sólido elástico si es golpeado, pero fluye si se le abandona a su suerte sobre una pendiente. Análogamente, una bola de silicona rebota cuando choca contra una superficie dura, pero fluye si se deforma lentamente. En general, cuanto más rápida sea la deformación más cercana

estará la respuesta de una de tipo elástico, y cuanto más lenta sea la primera, más cercana estará la segunda de una de tipo viscoso. Por supuesto, los términos “rápida” y “lenta” sólo tienen sentido si el tiempo de respuesta se compara con algún tiempo característico del material. De acuerdo con Marcus Reiner [Reiner, 1964], la naturaleza de la respuesta de un material depende del cociente entre el tiempo de relajación y el tiempo de experimentación. Este cociente se llama número de Débora (De)[§] :

$$De = \frac{\text{tiempo de relajación}}{\text{tiempo de experimentación}}$$

El tiempo de relajación para el agua en estado líquido es típicamente de 10^{-22} s, mientras que para ciertos aceites lubricantes es del orden de 10^{-6} s. Para polímeros fundidos a las temperaturas habituales del procesamiento de plásticos vale unos pocos segundos. Pero para materiales sólidos alcanza valores extraordinariamente grandes. Por todo ello, se considera que para un sólido elástico ideal el tiempo de relajación es infinito y cero para un fluido viscoso newtoniano. Por lo tanto, cuando De sea muy grande, el material se comportará como un sólido y poseerá propiedades elásticas; cuando De sea muy pequeño, fluirá como un líquido. Es decir, carece de sentido hablar de un sólido o de un líquido en sí mismos, ya que el número de Débora se define como un cociente de tiempos. Una montaña no fluye en la escala de tiempos humana (en la que es sólida) pero sí fluye en la escala de tiempos de Dios (en la que es un fluido newtoniano) [García Velarde, 1995].

1.3 Fluidos newtonianos

La caracterización local del estado dinámico y el flujo de un fluido viene dada por el tensor de esfuerzos, y la del estado cinemático por el tensor de velocidades de deformación (ver, p.ej., [Macosko, 1994]). Sin embargo, el problema se simplifica enormemente si nos limitamos a casos particulares de flujos simples en los cuales exista una única componente de

[§] El nombre de este número hace referencia a la profetisa Débora, la cual (Jueces 5, 5) afirma: “Los montes se derritieron ante la presencia del Señor”. Este cántico sugirió a Reiner que para un tiempo infinito (tiempo de Dios), incluso las montañas pueden fluir.

la velocidad no nula, en una sola dirección. Estos flujos se llaman flujos laminares de cizalla [Ferguson y Kemblowski, 1991].

Consideremos un fluido como agua o aire contenido entre dos grandes placas, planas y paralelas (Figura 1.1). El sistema está inicialmente en reposo, pero al aplicar una fuerza tangencial, F , en un instante dado, la placa superior se pone en movimiento en la dirección del eje x , con una velocidad constante, v . Es necesario realizar la fuerza F para mover la placa superior porque el fluido próximo a ella ejerce una fuerza de arrastre que se opone al movimiento.

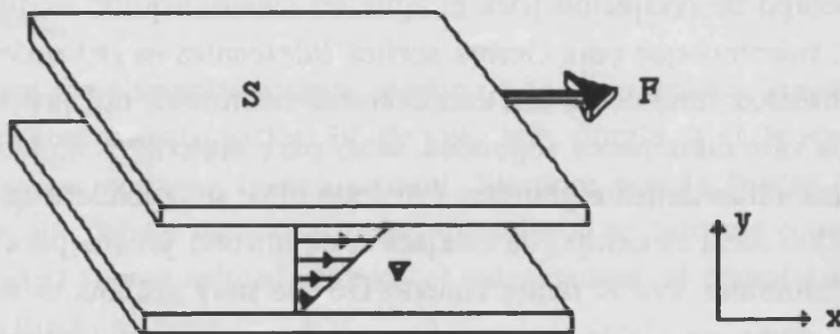


Figura 1.1. Flujo laminar de un fluido contenido entre dos placas paralelas.

Al cociente entre la fuerza F y el área S de la placa se le denomina generalmente esfuerzo de cizalla, τ .

$$\frac{F}{S} = \tau \quad (1.1)$$

El efecto de este esfuerzo de cizalla es la deformación continua del fluido, la cual se traduce en el movimiento de unas partes del mismo respecto de otras (flujo). Transcurrido el tiempo suficiente, se establece un perfil de velocidades como el que se indica en la figura 1.1 correspondiente al régimen estacionario.

Obsérvese que mientras un esfuerzo de cizalla provoca en un sólido una cierta deformación relativa, γ , en un fluido dicha deformación aumenta continuamente con el tiempo. La magnitud relevante no es ahora γ , sino su derivada temporal, que resulta ser el gradiente de velocidades o velocidad de cizalla, $\dot{\gamma}$.

$$\frac{dv}{dy} = \dot{\gamma} \quad (1.2)$$

La experiencia pone de manifiesto que, para fluidos como los que estamos considerando, el esfuerzo de cizalla es proporcional a la velocidad de cizalla, es decir,

$$\tau = \mu \dot{\gamma} \quad (1.3)$$

donde μ es una constante característica de la naturaleza y condiciones físicas del fluido, llamada *viscosidad*. Ésta es la ley de Newton de la viscosidad y los fluidos que la cumplen se denominan *fluidos newtonianos*. Las expresiones (1.2) y (1.3) nos dicen que el esfuerzo de cizalla es nulo cuando lo es el gradiente de velocidades y que el esfuerzo de cizalla sería infinito si la velocidad cambiara abruptamente de un punto a otro. Como un esfuerzo de cizalla infinito es físicamente imposible, la velocidad debe variar de forma continua sin presentar cambios bruscos. Por esto, un fluido en contacto con una superficie debe tener siempre la misma velocidad que ésta, o dos fluidos inmiscibles en contacto deben tener la misma velocidad en la superficie común. Este hecho se conoce con el nombre de no deslizamiento.

En el Sistema Internacional, la unidad de viscosidad es el *Pascal por segundo* (Pa s). La unidad c.g.s. se llama poise (p) y es más pequeña que el Pa s en un factor 10. Así, por ejemplo, la viscosidad del agua a 20.2°C es 1 mPa s (miliPascal por segundo), o bien, 1 cp (centipoise). La tabla 1.1 es una guía aproximada del orden de magnitud de la viscosidad de algunos fluidos familiares, la mayoría de los cuales exhiben comportamiento newtoniano en circunstancias normales.

En la tabla 1.2 se presentan los valores experimentales de las viscosidades del agua y del aire a 1 atm de presión. Como se observa, la viscosidad del aire aumenta con la temperatura, mientras que la del agua disminuye. Estos dos tipos de comportamiento son característicos de los gases y los líquidos, respectivamente.

Tabla 1.1. Orden de magnitud de la viscosidad de algunos fluidos familiares, a la temperatura y presión ambientales [Barnes et al., 1993].

Fluido	μ (Pa s)
Vidrio	10^{40}
Vidrio fundido (500°C)	10^{12}
Asfalto	10^8
Polímeros fundidos	10^3
Jarabe espeso	10^2
Miel	10^1
Glicerina	10^0
Aceite de oliva	10^{-1}
Aceite ligero	10^{-2}
Agua	10^{-3}
Aire	10^{-5}

En efecto, el aumento de viscosidad de los gases con la temperatura está bien descrito por la fórmula empírica de Sutherland

$$\mu = \frac{A T^{3/2}}{T+B} \quad (1.4)$$

donde A y B son dos constantes características del gas y T la temperatura termodinámica. Para el aire $A = 1.414 \times 10^{-6}$ Pa s K^{-1/2} y $B = 101.5$ K. Por el contrario, la disminución de la viscosidad de los líquidos al aumentar la temperatura viene dada por la fórmula de Arrhenius

$$\mu = A e^{B/T} \quad (1.5)$$

siendo A y B constantes características del líquido. Para el agua $A = 1.084 \times 10^{-6}$ Pa s y $B = 2015$ K. En otras ocasiones la dependencia de μ con la temperatura se expresa en la forma

$$\mu = \frac{\mu_0}{1 + at + bt^2} \quad (1.6)$$

donde a y b son también constantes características del líquido y t es la temperatura en grados Celsius. Evidentemente, μ_0 es la viscosidad a 0°C. Para el agua, $\mu_0 = 1.7887$ mPa s, $a = 3.537 \times 10^{-2}$ °C⁻¹ y $b = 1.888 \times 10^{-4}$ °C⁻².

Tabla 1.2. Viscosidades del agua y el aire a 1 atm de presión [Raznjevic,1976].

Agua		Aire	
t (°C)	μ (mPa s)	t (°C)	μ (mPa s)
0	1.7887	- 150	0.00870
10	1.3061	- 100	0.01180
20	1.0046	- 50	0.01460
30	0.8019	0	0.01719
40	0.6533	50	0.01926
50	0.5497	100	0.02124
60	0.4701	150	0.02319
70	0.4062	200	0.02512
80	0.3556	250	0.02704
90	0.3146	300	0.02886
100	0.2821	350	0.03068

En general, la viscosidad de los líquidos crece exponencialmente con la presión, de manera que

$$\mu = \mu_0 e^{A(p - p_0)} \quad (1.7)$$

donde μ_0 es ahora el valor de μ para $p = p_0$ y A una constante característica del líquido. Sin embargo, los cambios son muy pequeños para presiones que difieran muy poco de la presión atmosférica. Por lo tanto, para la mayoría de nuestros propósitos prácticos, los efectos de la presión pueden ignorarse totalmente. En el caso de los gases, la presión no afecta prácticamente a su viscosidad.

Los fluidos newtonianos poseen igual viscosidad en reposo que tras agitación, de modo que al representar la viscosidad frente al tiempo de agitación (para cualquier velocidad de cizalla) resulta una recta paralela al eje de abscisas.

1.4 Fluidos no newtonianos en estado estacionario

De acuerdo con la ley de Newton de la viscosidad (1.3), la representación gráfica de τ frente a $\dot{\gamma}$, llamada *reograma* o *curva de flujo*, da lugar a una línea recta que pasa por el origen de coordenadas y cuya pendiente coincide con el valor de la viscosidad (Figura 1.2).

Existen, sin embargo, algunos fluidos en los que la relación entre esfuerzo y velocidad de cizalla no es constante, sino que depende de la velocidad de cizalla y, en muchas ocasiones, del tiempo. Son, pues, fluidos que no cumplen la ley de Newton de la viscosidad. Por esta razón se conocen con el nombre de *fluidos no newtonianos* o *de viscosidad real*. Muchos líquidos complejos, como las disoluciones de polímeros, suspensiones, emulsiones, pastas, lodos, pulpas, etc, pertenecen a esta clase de fluidos.

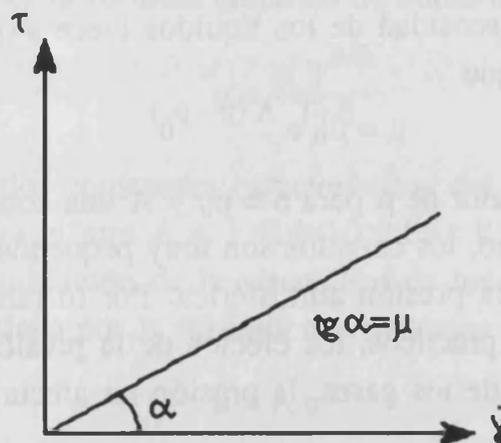


Figura 1.2. Reograma de un fluido newtoniano

Sin embargo, para este tipo de fluidos es posible realizar medidas de esfuerzos y velocidades de cizalla en estado estacionario, y puede definirse la relación entre estas magnitudes como una característica reológica análoga a la viscosidad newtoniana. Se trata de la llamada *viscosidad aparente* o *viscosidad de cizalla*, η , que es la que correspondería a un sistema newtoniano cuya recta característica cortase a la curva que representa al

fluido no newtoniano en el punto P en el cual queremos definir la viscosidad aparente (Figura 1.3).

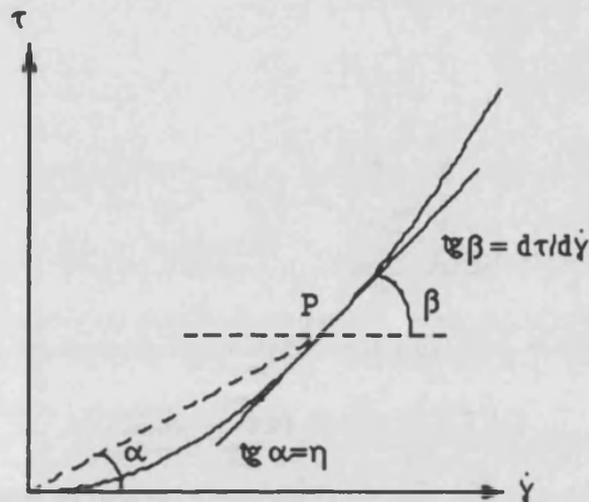


Figura 1.3. Definiciones de viscosidad aparente y viscosidad diferencial.

Es menos frecuente caracterizar este tipo de fluidos mediante la *viscosidad diferencial*, $d\tau/d\dot{\gamma}$, que viene dada, en la misma figura 1.3, por la pendiente de la tangente trazada a la curva en el punto P.

La clasificación más elemental de los fluidos no newtonianos es aquella que hace referencia a la ausencia/existencia de un esfuerzo de cizalla umbral, o umbral de fluencia [Ferguson y Kemblowski, 1991].

1.4.1 Fluidos sin umbral de fluencia

Se caracterizan por no necesitar un valor umbral del esfuerzo de cizalla para que comiencen a fluir. El comportamiento de este tipo de fluidos está descrito por curvas como las que se han representado en la figura 1.4. Obsérvese que mientras en los fluidos newtonianos (carentes también de umbral de fluencia) el reograma correspondiente pone de manifiesto la existencia de una proporcionalidad directa entre el esfuerzo de cizalla y la velocidad de cizalla, en este tipo de fluidos no sucede lo mismo.

Dado que los dos comportamientos ilustrados en la figura 1.4 son antagónicos, distinguiremos dos tipos de fluidos sin umbral de fluencia: *pseudoplásticos* y *dilatantes*.

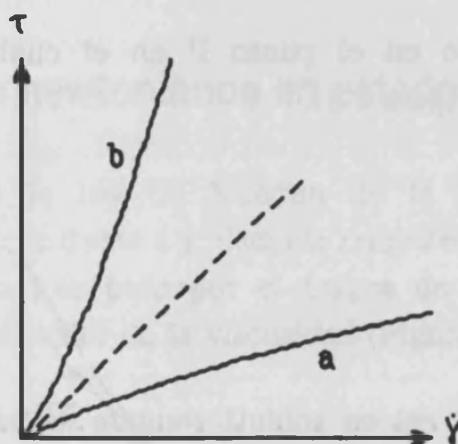


Figura 1.4. Reogramas de un fluido pseudoplástico (a) y de uno dilatante (b). La línea discontinua representa el comportamiento newtoniano de referencia.

1.4.1.1 Fluidos pseudoplásticos

La curva (a) de la figura 1.4 caracteriza el comportamiento de aquellos fluidos para los cuales, sin que exista una proporcionalidad constante, al aumentar la fuerza la velocidad de cizalla también aumenta, pero más rápidamente. Es decir, la viscosidad aparente disminuye al aumentar la velocidad de cizalla. Tales fluidos reciben el nombre de fluidos *pseudoplásticos* por razones históricas[§] [Ferguson y Kemblowski, 1991].

Este comportamiento es el más habitual entre los fluidos no newtonianos, presentándose en disoluciones de polímeros, suspensiones de partículas asimétricas, etc., y puede explicarse considerando las interacciones moleculares. En reposo las moléculas poliméricas dispersadas se hallan entrelazadas unas con otras y las partículas en suspensión ocupan posiciones distribuidas al azar a causa del movimiento de agitación térmica de las mismas. Cuando tiene lugar una agitación progresiva en el seno del sistema, las cadenas poliméricas se desenredan y las partículas se alinean a lo largo de líneas de corriente. Todo ello da lugar, en definitiva, a un decrecimiento de la fricción interna y, por tanto, de la viscosidad aparente del sistema [Ferguson y Kemblowski, 1991].

[§] Actualmente, en inglés, se recomienda el uso de los términos “shear thinning” y “shear thickening”, frente a los de “pseudoplasticity” y “dilatancy”, porque reproducen más claramente el comportamiento de los fluidos ante la aplicación de una cizalla. Dada la dificultad de traducción de estas palabras al español, aquí mantendremos las denominaciones de fluidos “pseudoplásticos” y “dilatantes”; aunque una posibilidad sería hablar de fluidos “reofluidificantes” y “reoespesantes” [Choplin, 1995].

1.4.1.2 Fluidos dilatantes

Por otra parte, en la curva (b) de la figura 1.4 puede verse que, al contrario de lo que sucedía en los fluidos pseudoplásticos, un aumento de la fuerza da lugar a un aumento proporcionalmente menor de la velocidad de cizalla. Es decir, la viscosidad aparente aumenta al aumentar la velocidad de cizalla. Los fluidos en los que ocurre esto son conocidos tradicionalmente con el nombre de *fluidos dilatantes* [Barnes, 1989].

Este comportamiento se da en suspensiones altamente concentradas de partículas en un líquido (por ejemplo, arena en agua). Si una de tales suspensiones se halla en reposo, el espacio existente entre las partículas, ocupado por la fase líquida, es mínimo. A bajas velocidades de cizalla la fricción entre las partículas es relativamente baja porque el líquido actúa como lubricante. Cuando se aumenta la velocidad de cizalla, el movimiento de unas partículas respecto a las otras incrementa el espacio entre las mismas y la fase líquida deja de ocuparlo totalmente. Esto causa un progresivo incremento de la fricción entre las partículas como consecuencia de una lubricación insuficiente. Por consiguiente, el comportamiento de un fluido dilatante puede explicarse como una consecuencia de su “dilatación” al incrementar la velocidad de cizalla [Ferguson y Kemblowski, 1991].

1.4.1.3 Modelos reológicos

Se han propuesto diferentes ecuaciones empíricas o modelos matemáticos para expresar la relación existente entre τ y $\dot{\gamma}$ en los fluidos sin umbral de fluencia. El más simple de todos ellos es el modelo de la ley de la potencia de Ostwald-de Waele

$$\tau = K \dot{\gamma}^n \quad (1.8)$$

donde K y n son los parámetros reológicos del modelo. El parámetro K recibe el nombre de consistencia, mientras que n se llama índice de la potencia, y ambos son positivos.

Como para $n = 1$ la expresión (1.8) describe el comportamiento de un fluido newtoniano de viscosidad $\mu = K$, resulta que la diferencia entre n y la



unidad es una medida del grado de desviación del comportamiento newtoniano. Por otra parte, de la expresión (1.8) se deduce que

$$\frac{d\tau}{d\dot{\gamma}} = n \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad (1.9)$$

Por lo tanto, si $n < 1$ la viscosidad diferencial es siempre menor que la que correspondería a un fluido newtoniano para valores de $\dot{\gamma}$ y τ dados. Esto significa que la expresión (1.8) da lugar, en este caso, a un reograma representativo de un fluido pseudoplástico. Por el contrario, si $n > 1$ el reograma correspondiente es el característico de un fluido dilatante [Bird et al., 1982].

Existen otros modelos que describen las propiedades de los fluidos no newtonianos. En el Capítulo 4 se realiza un desarrollo matemático más pormenorizado de los modelos reológicos, en el que, partiendo del propuesto por Cross [Cross, 1965] se deducen algunos de los modelos de uso más generalizado en la tecnología de sistemas dispersos.

1.4.2 Fluidos con umbral de fluencia

Se caracterizan por necesitar un valor del esfuerzo de cizalla, τ_0 , para que empiecen a fluir y suelen denominarse *viscoplásticos*. En el reograma de la figura 1.5 se han representado las curvas características de este tipo de fluidos. Como se observa, para valores de τ mayores que τ_0 pueden darse dos tipos de respuestas: (a) comportamiento análogo al de un fluido newtoniano (fluido *viscoplástico lineal* o fluido *plástico Bingham*); (b) y (c), comportamiento no lineal (fluido *viscoplástico no lineal* o fluido *plástico no-Bingham*).

Los sistemas de estas características están constituidos por dos o más fases, una o más de las cuales se hallan dispersas en forma de partículas en la fase líquida. A altas concentraciones de la dispersión, la interacción entre las partículas dispersadas puede conducir a la formación de una estructura tridimensional de rigidez suficiente para soportar cualquier esfuerzo de cizalla inferior a τ_0 sin deformarse: en estas condiciones el sistema se comporta como un sólido elástico. Una vez sobrepasado el valor límite tiene

lugar la destrucción de la estructura mencionada y la sustancia comienza a fluir. Ejemplos característicos de sistemas plásticos son las gomas naturales, algunas pastas, etc. [Ferguson y Kemblowski, 1991].

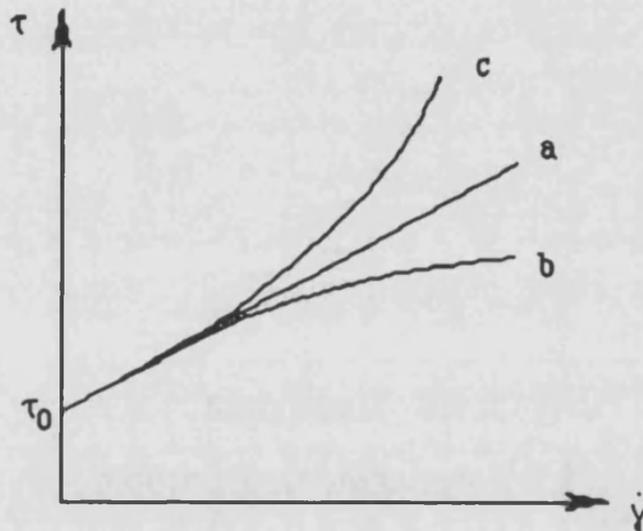


Figura 1.5. Reogramas de diferentes fluidos viscoplásticos: a) fluido plástico Bingham; b) y c) fluidos plásticos no-Bingham.

Uno de los modelos empíricos más comúnmente utilizados, aplicable a los sistemas viscoplásticos, es el de Herschel-Bulkley [Herschel y Bulkley, 1926]

$$\tau = \tau_0 + K \dot{\gamma}^n \quad (1.10)$$

siendo τ_0 , K y n los parámetros del modelo. Por razones históricas, la expresión (1.10) para $n=1$ se conoce con el nombre de modelo de Bingham [Bingham, 1916]

$$\tau = \tau_0 + K \dot{\gamma} \quad (1.11)$$

Obviamente, K representa en este caso la viscosidad del sistema cuando está fluyendo y se conoce con el nombre de *viscosidad plástica*. El reograma correspondiente a la ecuación (1.11) es el de la curva (a) de la figura 1.5. Los reogramas representativos del modelo de Herschel-Bulkley para $n < 1$ y $n > 1$ son, respectivamente, los de las curvas (b) y (c).

En 1959, Casson formuló un nuevo modelo para describir el flujo de los fluidos viscoplásticos no lineales [Casson, 1959]:

$$\tau^{1/2} = \tau_0^{1/2} + (K \dot{\gamma})^{1/2} \quad (1.12)$$

Este modelo da lugar a una transición más gradual entre el comportamiento lineal inicial y el posterior no lineal del fluido viscoplástico. Hace menos de una década, Papanastasiou propuso una modificación del modelo de Bingham en la forma [Papanastasiou, 1987]:

$$\tau = K \dot{\gamma} + \tau_0 (1 - e^{-\lambda \dot{\gamma}}) \quad (1.13)$$

siendo λ un parámetro con dimensiones de tiempo. Naturalmente, para valores de $\dot{\gamma}$ relativamente grandes la ecuación (1.13) se reduce a la (1.11).

1.5 Tixotropía

1.5.1 Concepto de tixotropía

El término *tixotropía* (del griego: *cambio por toque*) fue introducido por T. Péterfi (1927) para describir una transición isoterma gel-sol (sólido-líquido) debida a agitación mecánica, con la posterior recuperación del estado inicial al dejar el sistema en reposo [Glasstone, 1968]. Por lo tanto, dicho término es anterior al de Reología, que como ya se ha dicho, fue introducido por Reiner en 1929 (apartado 1.1.1). En la actualidad se llama tixotropía a un descenso continuo de la viscosidad aparente con el tiempo de cizalla y la subsiguiente recuperación de la viscosidad cuando cesa el flujo [Bauer y Collins, 1967]. Se supone que la sustancia tixotrópica se encuentra en reposo un tiempo suficientemente largo antes de que se desarrolle el experimento, y que éste ocurre isotérmicamente [Mewis, 1979].

A partir de la definición anterior está claro que la tixotropía está asociada con efectos de dependencia temporal, cuya relación con la velocidad de cizalla podría ser complicada .

En un flujo de cizalla laminar, bajo condiciones de velocidad de cizalla constante, un fluido tixotrópico se comporta de la siguiente forma [Ferguson y Kemblowski, 1991]:

- El esfuerzo de cizalla disminuye con el tiempo si el fluido estaba previamente en reposo o había sido cizallado bajo condiciones de velocidad de cizalla más bajas.

- El esfuerzo de cizalla aumenta con el tiempo si el fluido había sido cizallado previamente bajo condiciones de velocidad de cizalla mayores.

- Independientemente de las condiciones previas de cizalla, si la velocidad de cizalla aplicada se mantiene constante durante un periodo de tiempo suficientemente largo, el esfuerzo de cizalla se aproxima a un valor de equilibrio que depende sólo de la velocidad de cizalla.

- La respuesta del esfuerzo de cizalla a un cambio brusco de la velocidad de cizalla es inmediata (no existe el retraso característico de la respuesta elástica).

Una prueba cualitativa tradicional de la existencia de tixotropía es la llamada *prueba del ciclo* [Hahn et al., 1959], [Huang, 1972]. Supongamos que un fluido tixotrópico, tras un periodo de reposo suficientemente largo, se somete a una velocidad de cizalla que aumenta continuamente desde cero a algún valor máximo, y después de alcanzar este punto empieza a disminuir continuamente hasta cero. Debido a la rotura de la estructura del fluido que ocurre durante el experimento se obtienen una curva de flujo o reograma con un ciclo de histéresis [Huang, 1972], [Ferguson y Kemblowski, 1991], [Fresno et al., 1993] análoga a la que se observa en la figura 1.6.

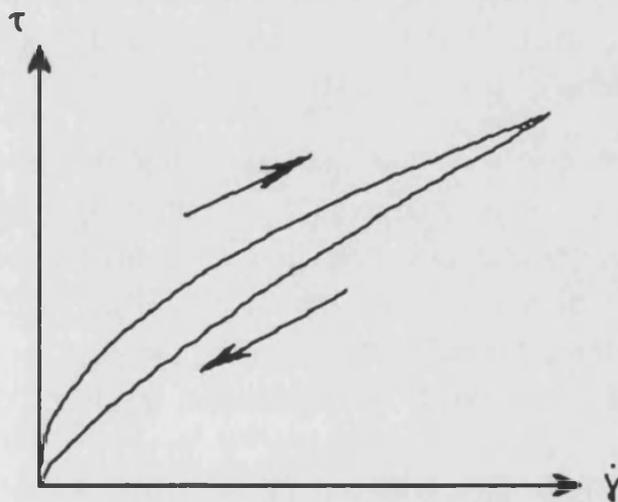


Figura 1.6. Ciclo de histéresis para un fluido tixotrópico.

En el Capítulo 4 se realiza una amplia descripción de los métodos de cuantificación de la tixotropía de sistemas reológicos, presentando también alguno de los modelos tixotrópicos más generales.

1.5.2 Explicación del fenómeno

Obviamente, la tixotropía presupone siempre algún proceso molecular o microscópico para cambiar la consistencia. La mayoría de las sustancias tixotrópicas son de naturaleza coloidal, con tendencia a formar geles [Mewis, 1979], [Ferguson y Kemblowski, 1991].

La tixotropía se puede explicar como una consecuencia de la agregación de las partículas suspendidas [Ferguson y Kemblowski, 1991]. En tales sistemas, la interacción entre partículas es el resultado de las fuerzas de atracción de van der Waals por un lado, y de la repulsión electrostática y efectos estéricos por otra [Lucero et al., 1991]. La estabilidad del sistema depende de la existencia de una barrera de energía potencial que impide a las partículas aproximarse demasiado unas a otras. De esta forma, los comparativamente débiles enlaces físicos entre partículas dan lugar a la agregación.

Si la suspensión está en reposo, la agregación de partículas puede dar lugar a la formación de una red espacial y la suspensión desarrolla una estructura interna. Por supuesto, la red debe ser lo suficientemente fuerte para resistir la destrucción debida a los efectos desintegradores de los movimientos térmicos.

Si la suspensión se somete a una cizalla, los débiles enlaces físicos se destruyen y la red se rompe en agregados separados que pueden deshacerse y convertirse en fragmentos más pequeños llamados unidades de flujo. Por otro lado, los movimientos térmicos producen colisiones entre unidades de flujo y un consiguiente aumento de agregados. Después de un cierto tiempo a una velocidad de cizalla dada, se establece un equilibrio dinámico entre la destrucción y formación de agregados, y para velocidades de cizalla mayores el equilibrio se desplaza hacia una mayor dispersión.

La energía disipada en el proceso de flujo descrito, se puede descomponer en dos partes:

- Aquella atribuible al flujo viscoso del líquido alrededor de unidades de flujo.

- La energía adicional disipada debido a la destrucción de los enlaces entre unidades de flujo, tanto dentro de los agregados como entre ellos.

La principal razón para la disminución de la viscosidad del sistema con el aumento de la velocidad de cizalla es la disminución de parte de la disipación de energía, que se atribuye a la ruptura de enlaces entre partículas (el número de enlaces es menor para altas velocidades de cizalla).

Por otra parte, el equilibrio dinámico entre el proceso de ruptura y la recuperación de la estructura depende de la acción simultánea de movimientos térmicos y de cizalla [Ferguson y Kemblowski, 1991]. Se supone que la velocidad de formación de nuevos enlaces es proporcional al número de partículas por unidad de volumen, ya que la probabilidad de colisión aumenta con la concentración de partículas. Si aceptamos que la velocidad de ruptura de enlaces entre partículas en un agregado medio es proporcional al número de enlaces existente, entonces la velocidad resultante a la cual se forman los enlaces se puede representar por la ecuación cinética:

$$\frac{dv}{dt} = K_1 N - K_2 v \quad (1.14)$$

donde v es el número de enlaces en un agregado medio, N es el número de partículas por unidad de volumen, y K_1 , K_2 son los coeficientes de proporcionalidad (dependientes de la velocidad de cizalla) para la formación y ruptura de los enlaces, respectivamente.

A partir de la ecuación (1.14) vemos que a una velocidad de cizalla constante ($K_1 = \text{cte}$, $K_2 = \text{cte}$) el número de enlaces variará con el tiempo y se aproximará al valor de equilibrio $v_e(\dot{\gamma})$ cuando $dv/dt = 0$. Por lo tanto, la viscosidad también cambiará con el tiempo y se aproximará a un valor de equilibrio $\eta_e(\dot{\gamma})$. Así pues, podríamos explicar la dependencia con el tiempo de la viscosidad de un fluido tixotrópico en términos de un ajuste retardado de la estructura del material a las condiciones reales de cizalla de modo que para dar lugar a una tixotropía apreciable, la recuperación de la estructura debe ser suficientemente lenta.

1.5.3 Antitixotropía

Los fluidos antitixotrópicos presentan, tras un periodo de tiempo suficientemente largo, un aumento reversible del esfuerzo de cizalla con el tiempo, a una velocidad de cizalla constante, en condiciones isoterma [Ferguson y Kemblowski, 1991]. Por lo tanto, la *antitixotropía*, o *tixotropía negativa*, es lo contrario de la tixotropía en el sentido de que la cizalla induce la agregación de partículas o moléculas. La antitixotropía requiere que, tras liberar a los agregados del esfuerzo o de la velocidad de deformación, el cambio en la configuración, orientación o el campo de interacción sea suficiente para restaurar la menos estructurada condición de reposo. La escala de tiempo parece ser generalmente mucho más pequeña que en los sistemas tixotrópicos, por lo tanto la diferencia con la dilatación está peor definida [Mewis, 1979].

El fenómeno de antitixotropía es más difícil de entender y ocurre con menos frecuencia. Existen problemas debido a la falta de acuerdo en las definiciones y a una experimentación inadecuada. A menudo se concluye que existe antitixotropía por la existencia de un ciclo de histéresis inverso, sin verificación de la reversibilidad. Con algunas excepciones, la antitixotropía se encuentra en dispersiones y disoluciones de polímeros cerca del límite de solubilidad [Mewis, 1979].

Esta tixotropía negativa también se denomina a menudo, *reopexia*. Sin embargo, algunos autores insisten en distinguir ambos términos [Mewis, 1979], de manera que, de acuerdo con el Glosario Británico Estándar de Términos Reológicos, el significado original de reopexia es “aceleración de la solidificación de un material tixotrópico por movimiento suave y regular” [Ferguson y Kemblowski, 1991], aunque esta matización no llega a estar muy clara y es discutible.

1.6 Medida de la viscosidad

La caracterización de las propiedades reológicas depende del tipo específico de fluido. Así, para un fluido newtoniano, a una presión y temperatura dadas, únicamente es necesario conocer un parámetro, la

viscosidad, y por tanto, una sola medida es suficiente. Sin embargo, en el caso de un fluido no newtoniano se debe obtener una curva de flujo, es decir, la dependencia funcional entre el esfuerzo de cizalla y la velocidad de cizalla (y posiblemente conocer la primera y segunda diferencia de esfuerzos normales (ver, p. ej., [Barnes et al., 1993], [Macosko, 1994])). El estudio se complica si el fluido es tixotrópico, ya que es necesario realizar medidas a lo largo de un cierto periodo de tiempo. Y para caracterizar reológicamente un fluido viscoelástico se deben determinar, a partir de cizallas oscilatorias, el módulo de almacenamiento, G' , el módulo de pérdida, G'' , la capacitancia, J , etc. (ver, p. ej. [Barnes et al., 1993], [Macosko, 1994]). En este sentido, se debe distinguir entre viscosímetros y reómetros, ya que mientras que los primeros aparatos nos permiten medir únicamente la viscosidad, en los segundos pueden medirse otra serie de funciones materiales como las mencionadas anteriormente.

Por lo tanto, considerando fluidos no-newtonianos puramente viscosos, se debe medir la curva de flujo, en un intervalo lo más amplio posible de $\dot{\gamma}$. Para que exista una solución exacta de las ecuaciones del movimiento y de continuidad que describen el flujo en el instrumento de medida, que nos permita obtener los valores de η , τ y $\dot{\gamma}$, se consideran casos simples de flujo donde la velocidad tiene una única componente distinta de cero, es decir, flujos viscosimétricos. Éstos se dividen en dos clases:

1.- *Flujos de Poiseuille*, donde las paredes son estacionarias y el flujo es causado por la aplicación de una presión externa al fluido (figura 1.7(a)).

Este es el caso de los viscosímetros capilares [van Wazer et al., 1963], [Ferguson y Kemblowski, 1991], que fueron desarrollados alrededor de 1860 a partir del trabajo de Hagen, Poiseuille, Wiedemann y Hagenbach. En este método, el líquido es forzado a atravesar un tubo muy estrecho y la viscosidad del líquido se determina a partir de la velocidad de flujo volumétrico medido, la presión aplicada y las dimensiones del tubo.

2.- *Flujos de Couette*, donde no existe diferencia de presión, sino que una de las paredes del sistema se mueve de manera que produce el flujo. De hecho, el fluido es arrastrado con la pared debido a la acción de fuerzas viscosas (flujo de arrastre), que son función de la velocidad.

Existen varios tipos de flujos de Couette, que dan lugar a diferentes reómetros rotacionales [Ferguson y Kemblowski, 1991], [Macosko, 1994]:

- Flujo entre dos cilindros coaxiales (figura 1.7(b))
- Flujo entre un cono y un plato (figura 1.7(c))
- Flujo entre dos platos (o discos) paralelos (figura 1.7(d))

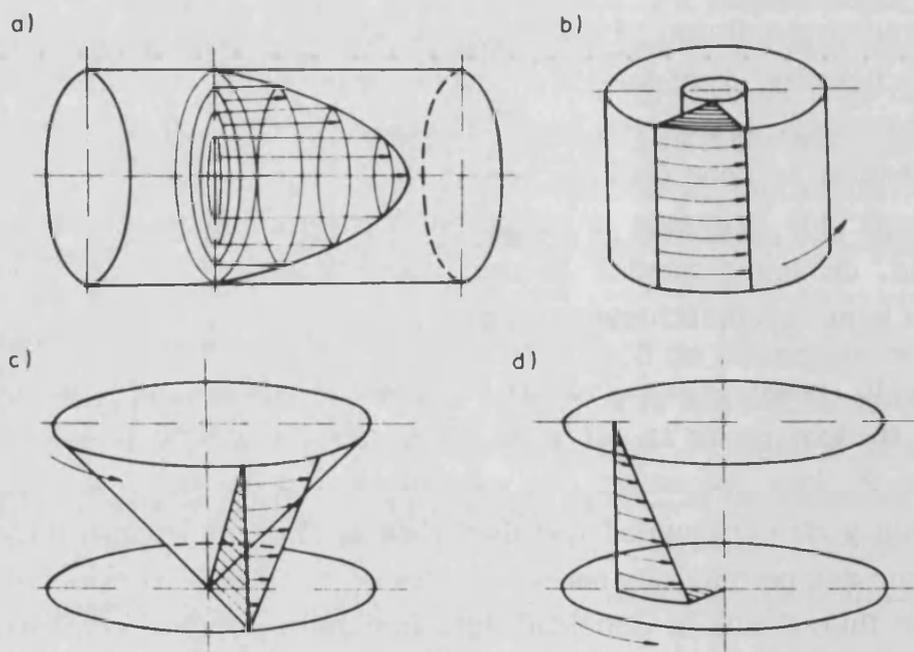


Figura 1.7. Flujos viscosimétricos de mayor importancia en Reometría. a) flujo de Poiseuille en un tubo cilíndrico, b) flujo de Couette entre dos cilindros coaxiales, c) flujo de Couette entre un cono y un plato, d) flujo de Couette entre dos platos paralelos [Ferguson y Kemblowski, 1991].

El principio de medida se basa en la determinación simultánea de la velocidad de rotación del elemento rotatorio y el momento resultante de esta rotación. Cambiando la velocidad de cizalla del elemento giratorio es posible obtener los datos experimentales, que tras los cálculos apropiados, permitirán obtener la curva de flujo.

La principal ventaja de los viscosímetros rotacionales es que permite realizar medidas continuas a una velocidad de cizalla dada; o se puede mantener un esfuerzo de cizalla durante largos periodos de tiempo, con lo cual se puede determinar la dependencia con el mismo.

El primer viscosímetro de este tipo fue desarrollado por Couette en 1890. Se trataba de un viscosímetro de cilindros coaxiales. Consistía en un vaso rotatorio con un cilindro interior sostenido por un alambre de torsión que descansaba en un cojinete en el fondo del recipiente [van Wazer et al., 1963].

En el Capítulo 2 se comentarán más extensamente este tipo de viscosímetros y las expresiones que permiten realizar los cálculos a los que hemos hecho referencia, ya que el aparato utilizado en nuestras medidas de viscosidad es un viscosímetro rotacional de cilindros coaxiales.

PARTE II: GELES

1.7 Aspectos generales

1.7.1 Introducción

Los sistemas coloidales han recibido frecuentemente el nombre de soles para distinguirlos de las disoluciones verdaderas. El sólido que se forma a partir de estos soles se describía primitivamente como un gel, pero posteriormente este término se restringió a aquellos casos en los cuales el sistema total se encuentra en un estado semi-sólido sin líquido sobrenadante inicial, aunque pueda llegar a expeler algo de líquido [Glasstone, 1968].

Desde que C. von Nägeli (1858) intentó por primera vez explicar las propiedades de los geles, se han propuesto diversas teorías acerca de su estructura. Una de ellas indica que en el curso de la gelificación las partículas del sol se unen para formar un número de cadenas o fibrillas, que se entrelazan, aumentando así la viscosidad del sistema hasta que finalmente adquiere una estructura semi-sólida, de forma que el líquido queda retenido por efectos capilares [Voigt y Bornscheim, 1982]. Una modificación de la teoría fibrilar supone que el gel consiste en una red tridimensional formada por entrecruzamiento de cadenas moleculares [Tanaka et al., 1973], [Shaw, 1992]. La gelificación es entonces análoga a la ramificación rápida de cadenas. Esto explicaría la elasticidad de los geles y la transición gradual de las propiedades físicas al pasar de sol a gel [Glasstone, 1968].

Por lo tanto, los geles son esencialmente dispersiones en las cuales las interacciones atractivas entre los elementos de la fase dispersa son tan fuertes que el sistema completo desarrolla una red rígida y, bajo pequeños esfuerzos, se comporta elásticamente[§]. En algunos casos el gel puede fluir plásticamente a partir de un esfuerzo umbral; entonces a menudo presenta tixotropía, de manera que el gel se vuelve a formar cuando se suprime el

[§] En realidad, los geles son sistemas con comportamiento viscoelástico [Mitchell, 1976]. De hecho, reológicamente, se considera que una sustancia tiene estructura de gel cuando el módulo elástico de almacenamiento (G') se mantiene constante, independientemente de la frecuencia de oscilación aplicada, y es mayor que el correspondiente módulo viscoso de pérdida (G'') [Muñoz, 1995].

esfuerzo. La fase dispersa puede consistir en partículas sólidas (ej. laminillas de arcilla), macromoléculas (ej. gelatina) o moléculas surfactantes (ej. jabones)[Everett, 1992].

1.7.2 Formación y propiedades de los geles

Distintos tipos de interacción dan lugar a la formación de geles. Voigt y Bornschein [Voigt y Bornschein, 1982] distinguen entre geles cuyas fuerzas de enlace son fuerzas de valencia principal, de forma que el gel puede ser considerado como una sola molécula gigante (como es el caso del caucho y otros elastómeros) y geles de valencia accesoria, donde las fuerzas de enlace del esqueleto pueden ser electrostáticas, interacciones de van der Waals o enlaces químicos.

En el caso de dispersiones con carga estable en una cierta concentración, a menudo la adición de electrólitos da lugar a una gelificación más que a la formación de agregados, formando así un único agregado continuo que llena todo el sistema. Por otra, en general, las partículas esféricas tienden a asociarse en forma de "collares", mientras que las partículas en forma de varillas construyen un especie de "andamios", y las laminillas de arcilla forman estructuras de "castillos de naipes", controladas por fuerzas electrostáticas [Everett, 1992].

En los geles con esqueleto coloidal lineal las sustancias quelantes macromoleculares tienen estructura de cadenas lineales, lo cual hace posible la formación de zonas asociadas más definidas (por orientación del conglomerado de cadenas) que dan lugar a la formación de zonas coherentes. Los estados de ordenación de grado elevado producen agregados cristalinos, a modo de recintos, que pueden observarse microscópicamente con luz polarizada, y que están interrumpidos por zonas amorfas de dimensiones submicroscópicas. Éstas están formadas por los extremos de las cadenas que sobresalen de los circuitos cristalinos a modo de flecos y que actúan como miembros de unión entre las zonas ordenadas próximas (micelas de flecos) [Voigt y Bornschein, 1982].

En geles acuosos macromoleculares, la estructura de la red está dominada principalmente por enlaces de puente de hidrógeno, aunque en lo

que se refiere a las moléculas las fuerzas iónicas polielectrolíticas también contribuyen. Los polímeros que forman geles son normalmente copolímeros, que contienen polisacáridos y/o cadenas de proteínas. En soluciones diluidas, y especialmente a altas temperaturas, el polímero existe como una cadena enrollada holgadamente.

Para concentraciones más altas y temperaturas más bajas, porciones de las cadenas poliméricas, asociadas con algún bloque de polímeros, se agregan para formar dobles y triples hélices, dando lugar a la formación de la estructura de red. Si los segmentos poliméricos son polielectrólitos, existen enlaces adicionales por cationes divalentes.

Debido a que la formación del gel implica un balance entre las fuerzas atractivas que tienden a formar la red rígida y el movimiento térmico de las cadenas poliméricas, el proceso de gelificación es marcadamente dependiente de factores como el pH, la concentración electrolítica, y la temperatura.

Otra clase importante de geles son los geles rígidos formados por entrecruzamiento de los segmentos del polímero unidos por un enlace químico de tipo covalente. Si todos los segmentos son igualmente reactivos, la formación de entrecruzamientos es un proceso aleatorio. Estos geles normalmente se mantienen elásticos ante grandes esfuerzos.

Muchos geles pueden ser secados, proporcionando unos sólidos porosos con una estructura de red, llamados xerogeles [Everett, 1992].

1.7.3 Hidrogeles

Según la naturaleza de la fase líquida, se puede distinguir entre geles de hidrocarburos (como la vaselina), los lipogeles (utilizados para las pomadas grasas), geles con emulgentes y los hidrogeles [Voigt y Bornschein, 1982].

Los hidrogeles son polímeros que tienen la habilidad de hincharse en agua en presencia de agua o disolventes acuosos. La estructura polimérica es capaz de retener los disolventes formando una fase gel hinchada con sistemas entrecruzados, que no se disuelve [Kim et al., 1992]. El contenido

de agua es de un 80-90% o más, y la toma de líquido se produce por esponjamiento de las sustancias orgánicas macromoleculares o combinaciones inorgánicas que forman el gel. Este fenómeno se produce con un incremento de volumen y liberación de calor, y la presión de esponjamiento puede ser de hasta 100 MPa.

La cantidad de agua incorporada para el esponjamiento determina las propiedades reológicas de la preparación obtenida. Los hidrogeles son estructuralmente viscosos y tienen casi siempre un comportamiento marcadamente tixotrópico [Voigt y Bornschein, 1982].

Durante el almacenamiento, los geles de alta concentración sufren una transudación de líquido con mantenimiento de la forma externa primitiva, (sinéresis) y cuya causa es la contracción del esqueleto del gel por desarrollo de la estructura cristalina.

1.8 Polisacáridos

1.8.1 Generalidades

Los polisacáridos están formados a base de monosacáridos, unidos entre sí por enlaces O-glicosídicos. Los polisacáridos (glicanos) pueden estar formados por unidades de un sólo monosacárido (homoglicanos) o de varios diferentes (heteroglicanos). Estos monosacáridos pueden estar además, unidos de forma lineal (celulosa, amilosa) o ramificada (amilopectina, glucógeno, guarano), en los cuales la cantidad de posiciones de ramificación y la longitud de las cadenas laterales pueden ser muy diversas [Belitz y Grosch, 1988].

El gel es el estado más típico para los polisacáridos, tanto en los sistemas biológicos, como artificiales (con aplicaciones comerciales en alimentación, cosmética e industrias textiles y papeleras) [Rees, 1969]. Como consecuencia de las interacciones entre segmentos de secuencia regular de cadenas diferentes y la imposibilidad de esta interacción en los segmentos no regulares, se construyen redes tridimensionales que inmovilizan en su interior grandes cantidades de disolvente y se forman los geles. Por tanto, para la formación de un gel, se precisa, además de un peso molecular suficientemente alto, la existencia de secuencias irregulares que sean

incapaces de construir estructuras ordenadas. Estas interrupciones de la secuencia ordenada pueden estar constituidas por interposiciones de restos de monosacáridos con diferente geometría de enlace (carragenanos, alginatos, pectinas), por una distribución apropiada de grupos carboxilo libre y esterificados (glicuronanos), o por existencia de pequeñas cadenas laterales. Como formas de interacción entre las secuencias regulares de diversas cadenas existen las siguientes: doble hélice, haz de dobles hélices y, para las conformaciones en forma de cinta lineal plegada, la llamada en caja de huevos u otros empaquetamientos además de las posibles formas mixtas entre helicoidales y cintas plegadas [Belitz y Grosch, 1988].

La estabilidad del gel formado dependerá de la fuerza y la longitud de las zonas de unión que mantienen la estructura estabilizada. Las moléculas ramificadas o los heteroglicanos no se acoplan bien entre sí, de modo que no forman zonas de unión del suficiente tamaño y fuerza como para formar geles, sólo dan lugar a soluciones viscosas estables. Igualmente ocurre con las moléculas que poseen grupos cargados, ya que aparecen fuerzas de repulsión de Coulomb que impiden que los segmentos de cadenas se aproximen y se unan [Fennema, 1993].

Todos los polisacáridos solubles producen soluciones viscosas, a causa de su gran tamaño molecular. La viscosidad depende del tamaño molecular, la conformación y la carga. Por razones estéricas, todas las moléculas lineales, independientemente de que posean carga o no, requieren más espacio para poder girar que las moléculas ramificadas del mismo peso molecular. Por tanto, como norma general, las soluciones de los polisacáridos lineales serán más viscosas que las de los ramificados. Cualquier factor que implique que una molécula lineal en solución adopte una forma más extendida provocará un incremento de la viscosidad, y, por el contrario, cualquier acción que cause una forma menos extendida, más compacta o helicoidal, disminuirá la viscosidad de la solución. Como consecuencia, las moléculas de polisacáridos tienden a formar estructuras helicoidales, es decir, a formar puentes de hidrógeno entre ellas en lugar de con el agua. Todo ello puede conducir a la formación de geles, o a su fortalecimiento [Fennema, 1993].

Los polisacáridos se encuentran distribuidos amplia y abundantemente en la naturaleza y poseen gran importancia por cumplir las siguientes funciones [Belitz y Grosch, 1988]:

- **Materiales estructurales:** celulosa, hemicelulosa y pectina en plantas; quitina y mucopolisacáridos en animales.
- **Sustancias de reserva:** almidón, dextrinas y fructanos en plantas; glucógeno en animales.
- **Agentes capaces de retener agua:** agar, pectinas y alginatos en vegetales; mucopolisacáridos en animales.

1.8.2 Almidón

1.8.2.1 Introducción

El almidón se produce en grandes cantidades en las hojas verdes como forma de almacenamiento temporal de los productos de la fotosíntesis. Como reserva alimenticia permanente de la planta, existe en las semillas y frutos, en los rayos medulares y en la corteza de los troncos y raíces de las plantas perennes. Representa del 50 al 65 % del peso seco de los cereales [Tyler et al., 1988]

El almidón se presenta en masas irregulares, angulosas, en forma de polvo blanco, insoluble en agua [Evans, 1991]. De todos los polisacáridos, el almidón es el único producido universalmente en pequeños agregados individuales, llamados gránulos. Al ser sintetizados en las células de cada planta, adquieren un tamaño y forma prescrito por el sistema biosintético de las plantas y por las condiciones físicas impuestas por el entorno del tejido.

Todos los gránulos muestran una hendidura, llamada hilo, que constituye el centro de nucleación alrededor del cual se desarrolla el gránulo. Frente a la luz polarizada con lentes de Nicol, los gránulos son birrefringentes, pudiendo observarse una cruz oscura con centro en el hilo, que indica su estructura esferocristalina [Evans, 1991]. La mayor parte de las moléculas de almidón se disponen en dirección radial desde el hilo hacia la periferia, por lo que la mayor parte de los gránulos de almidón muestran láminas más o menos nítidas, es decir, anillos de crecimiento alrededor del hilo central [Fennema, 1993].

La capacidad del almidón de formar una pasta viscosa al calentarlo en agua es su propiedad práctica más importante. Las propiedades hidrocoloidales del almidón lo hacen apropiado para un gran número de aplicaciones, de forma que el almidón y sus derivados se usan ampliamente en la fabricación de alimentos, papel, productos textiles, adhesivos, productos farmacéuticos y materiales de construcción [Swinkels, 1985].

1.8.2.2 Composición

Los almidones no son productos uniformes y definidos, sino mezclas de dos glucanos: amilosa y amilopectina. La mayor parte de ellos contiene alrededor de un 25% de amilosa [Tyler et al., 1988] [Fennema, 1993].

La *amilosa*, que representa la parte hidrosoluble, es una molécula de cadena lineal compuesta de 250 a 300 unidades de D-glucosa unidas por enlace α -1,4-glucosídicos de forma que la molécula tiende a adoptar una forma helicoidal [Tyler et al., 1988], [Voigt y Bornschein, 1982], con un peso molecular entre 10^5 y 5×10^5 Dalton.

Con ayuda del análisis estructural por rayos X, se han descubierto tres tipos de estructura en almidones nativos: A y B (cristalinas), C (mixta). El tipo A, que se encuentra principalmente en los almidones de cereales, está constituido por hélices dobles empaquetadas de forma hexagonal antiparalela, con un canal central ocupado por otra doble hélice, de forma que el agua llena los espacios comprendidos entre las hélices [Belitz y Grosch, 1988].

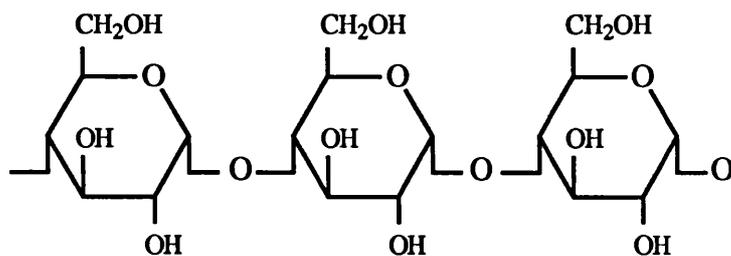


Figura 1.8. Estructura de la amilosa

La *amilopectina*, con un peso molecular entre 5×10^6 y 10×10^6 Dalton, presenta una estructura de cadena ramificada en la que las unidades de D-glucosa (1000 o más) están unidas linealmente, por enlaces α -1,4; pero en los puntos de ramificación los enlaces son α -1,6 y más raramente α -1,3.

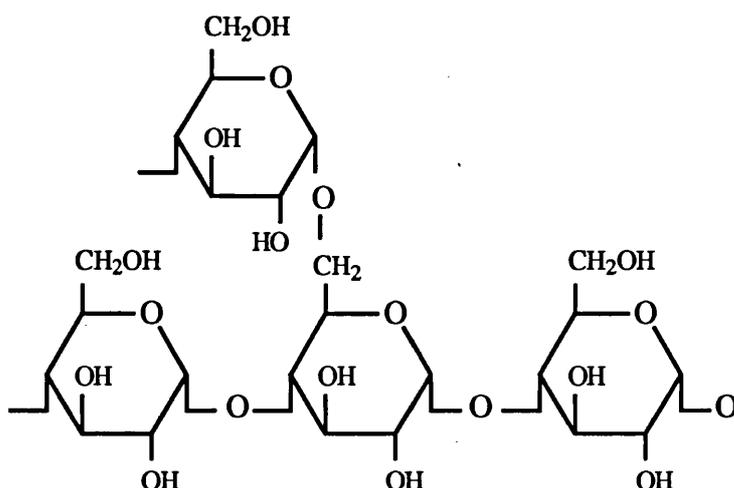


Figura 1.9. Estructura de la amilopectina.

Las cadenas laterales contienen casi siempre de 13 a 15 unidades fundamentales. A distancias de una longitud de cadena de unas 25 unidades de glucosa, aproximadamente, se sitúa un punto de ramificación [Voigt y Bornschein, 1982].

Los modelos estructurales propuestos suponen que también la amilopectina forma dobles hélices, ordenadas de forma paralela. La mayor contribución a la estructura cristalina de los gránulos de almidón provienen de la amilopectina [Belitz y Grosch, 1988].

1.8.2.3 Gelificación

Los gránulos de almidón son relativamente insolubles en agua, debido al empaquetamiento tan cercano de las moléculas cerca de su superficie. El mezclado y calentamiento del almidón con agua da lugar a la absorción de alrededor de un 25 a 30% de agua en peso. Cuando la temperatura se acerca a los 60-70 °C los gránulos de almidón se hinchan adquiriendo una gran

cantidad de agua, de 3 a 10 veces su propio peso, aunque permanezcan separados entre sí. Conforme la temperatura continúa incrementándose, la toma de agua aumenta, hasta 20 veces el peso del almidón, hasta que al final el gránulo estalla y vacía su contenido en el líquido circundante y la mezcla adquiere una alta viscosidad[§]. La pasta de almidón pasa, entonces, de ser una solución a ser un gel y los gránulos individuales del almidón ya no pueden diferenciarse. La viscosidad del gel depende de diversos factores. El enfriamiento del gel incrementa su viscosidad. La formación del gel se realiza al quedar agua atrapada entre las cadenas de almidón ampliamente dispersas. [Brownsell et al., 1993]. Los gránulos sufren un gran hinchamiento y aumenta muchísimo la viscosidad [Fennema, 1993].

En estos geles se debe tener en cuenta el tipo de almidón utilizado, ya que la proporción de amilosa/amilopectina varía entre almidones y es importante, ya que la amilosa incrementa la gelificación, formando una cadena más regular en el gel. Sustancias como el azúcar, los ácidos o las grasas (importantes en la producción de alimentos) modifican el proceso de gelificación [Brownsell et al., 1993]. Los compuestos que fijan agua fuertemente retrasan la gelatinización del almidón al ligar el agua disponible en competencia con él [Fennema, 1993].

En reposo, los geles de almidón se contraen, debido a un enroscamiento parcial de las moléculas, proceso que se conoce como “retrogradación”. Cuando esto se presenta, se pierde agua del gel (“sinéresis”). Aunque los almidones de amilosa forman geles más rápidamente, éstos tienden a ser inestables, mientras que los geles altos en amilopectina son más estables [Brownsell et al., 1993].

Según Morris [Morris, 1986] los geles de almidón se pueden tratar como compuestos, en los cuales los gránulos gelatinizados, constituidos por el polímero ramificado de amilopectina, llena una matriz interpenetrada del gel formado por la matriz de amilosa .

[§] Algunos autores hablan de “gelatinización”, otros de “gelificación” y otros distinguen entre ambos términos. Asimismo, entre la bibliografía consultada no hemos encontrado acuerdo acerca de la temperatura a la que se produce éste/estos fenómenos, de forma que puede oscilar entre 50 y 105 °C.

1.8.2.4 Tipos de almidón

Existen diferentes tipos de almidones según su distinta procedencia botánica. Aquí comentaremos únicamente alguna de las características de los tres almidones de cereales más comúnmente utilizados en aplicaciones comerciales, y que son los que hemos elegido para nuestro estudio.

- *Almidón de arroz* (“*Oryza sativa* L.”):

Presenta granos compuestos, con contorno angular, entre 2 y unos 150 componentes. Los granos simples son poliédricos con ángulos agudos. Los tamaños oscilan entre 2 y 10 μm . El hilo es puntiforme y central, sin estriaciones [Evans, 1991]. Se utiliza en lavandería, en polvos para cosmética y como espesante en postres y helados [Swinkels, 1985].

- *Almidón de maíz* (“*Zea mays* L.”):

Se distinguen los granos del endospermo córneo externo y los granos del endospermo feculento interno [Tyler et al., 1988]. Los primeros tienen forma de muela, y tamaños entre 10 μm los pequeños, 15-25 μm los medianos y 30 μm los grandes; presentan un hilo central, triangular o con 2 a 5 hendiduras en estrella y sin estriaciones. Los segundos son poliédricos o subesféricos y sus tamaños oscilan entre 2 y 35 μm (en el almidón comercial todos los granos son simples) [Evans, 1991]. La mayoría de la producción se transforma en jarabe de maíz y dextrosa [Swinkels, 1985].

- *Almidón de trigo* (“*Triticum aestivum* L.”):

Los granos mayores son lenticulares [Tyler et al., 1988], de 30 a 45 μm , y los menores globulares, entre 2 y 9 μm . Existen pocos granos compuestos de 2 a 4 elementos, los cuales, si están separados, son poliédricos. Tienen el hilo puntiforme central, y rara vez presentan hendidura. Las estriaciones son concéntricas, pero más bien débiles [Evans, 1991]. Se usa en la industria panificadora y en la producción de adhesivos [Swinkels, 1985].

1.8.3 Celulosa

1.8.3.1 General

La celulosa es el componente principal de las paredes celulares vegetales, donde se encuentra asociada a hemicelulosa, pectinas y lignina. Se encuentra pura en ciertas algas y casi pura en las fibras del algodón [Bruneton, 1991].

La celulosa es un carbohidrato de elevado peso molecular (3×10^5 - 5×10^5 Dalton por término medio) cuya fórmula empírica es $(C_6H_{10}O_5)_n$. Sus unidades básicas son glucopiranosas, encadenadas en ordenación lineal por uniones β -glucosídicas [Voigt, y Bornschein, 1982] con enlaces $1 \rightarrow 4$.

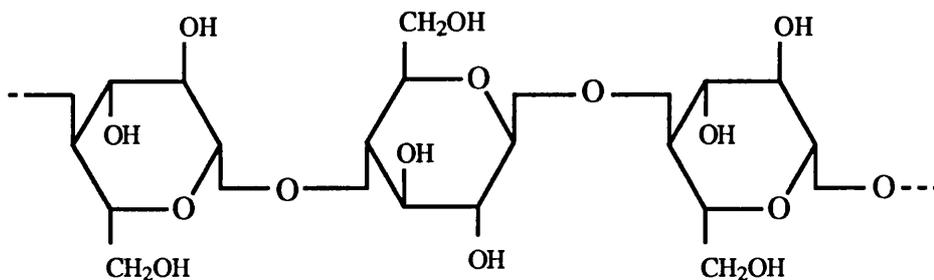


Figura 1.10. Estructura de la celulosa.

Este polisacárido cristaliza en el sistema monoclinico, en el que las cadenas ordenadas en la dirección de la fibra forman el eje "b" de la célula elemental de celulosa. Las cadenas están probablemente algo plegadas, de modo que pueden establecer puentes de hidrógeno entre $O_{(4)}$ y $O_{(6)}$, así como entre $O_{(3)}$ y $O_{(5)}$. En la dirección del eje "a" existen puentes de hidrógeno intermoleculares, y, en la del eje "c", interacciones hidrofóbicas.

La proporción de segmentos cristalinos constituye en la celulosa nativa alrededor de un 60%. Se encuentran intercalados entre porciones amorfas, en las cuales aparentemente existen también enlaces lábiles a la acción de ácidos y bases.

A causa de su alto peso molecular y de la firmemente ordenada estructura es totalmente insoluble en agua [Belitz y Grosch, 1988], sin embargo, la molécula totalmente inerte de celulosa puede ser transformada en una serie de derivados que presentan buenas características de solubilidad e hidratación. Debido a la abundancia de la celulosa y a su bajo coste, se fabrican una gran variedad de productos derivados que poseen una amplia gama de aplicaciones [Rees, 1969].

1.8.3.2 MCC-NaCMC

Diversos derivados de la celulosa se emplean como aditivos alimentarios, especialmente la carboximetilcelulosa, la hidropilcelulosa, la metilcelulosa y la hidroxipropilmetilcelulosa, a las cuales se puede añadir la celulosa microcristalina. Exceptuando esta última, todas las demás proceden de una modificación química de la glucosa por esterificación con el fin de lograr una macromolécula celulósica hidrosoluble que le confiera propiedades espesantes. Las propiedades son muy variables de un derivado a otro y dependen, entre otros, del grado de sustitución [Doublier y Thibault, 1988]. También los éteres de celulosa, semisintéticos, ocupan un puesto importante en cosmética, y recientemente van adquiriendo cada vez más importancia para la aplicación cutánea de medicamentos [Voigt y Bornschein, 1982].

La celulosa microcristalina se obtiene por hidrólisis ácida de fibras vegetales [Doublier y Thibault, 1988]. Se trata de celulosa parcialmente despolimerizada, insoluble también como la molécula original y que posee ya estructura fibrosa [Belitz y Grosch, 1988].

El producto comercial Avicel® está formado principalmente por celulosa microcristalina, a la que se le añade sodio-carboximetil celulosa para favorecer la dispersión y para que sirva como coloide protector.

La sal sódica de la carboximetilcelulosa, o sodio-carboximetil celulosa (NaCMC), es el derivado de celulosa más ampliamente utilizado. Se obtiene tratando la celulosa con una mezcla de hidróxido sódico y ácido cloroacético. La celulosa aniónica reacciona nucleofílicamente, desplazando el átomo de cloro para producir un enlace éter [Fennema, 1993].

La carboximetilcelulosa (CMC) es un agente aglutinante y espesante inerte. Sus propiedades (como la solubilidad) dependen del grado de sustitución y del de polimerización. Además, tanto la solubilidad como la viscosidad son dependientes del pH [Voigt y Bornschein, 1982].

La CMC se disuelve en agua para formar una solución pseudoplástica y tixotrópica [Rees, 1969] [Barracó et al., 1995], cuya viscosidad disminuye con el incremento de la temperatura. Forma sales solubles con cationes monovalentes, pero su solubilidad decrece en presencia de cationes divalentes, dando como resultado dispersiones turbias. Los cationes trivalentes pueden inducir tanto la gelificación como la precipitación [Fennema, 1993].

Las soluciones acuosas de NaCMC tienen reacción prácticamente neutra y apenas poseen actividad superficial. Las preparaciones con 7-10 % de sustancia son de consistencia plástica y extensibles. El proceso de gelificación depende muy poco de la temperatura y se produce por agitación constante y esponjamiento en reposo. La sodio-carboximetilcelulosa es soluble tanto en agua fría como caliente, además, las soluciones acuosas son termoestables y pueden resistir durante largo tiempo temperaturas de 100°C sin coagular [Voigt y Bornschein, 1982].

1.9 Geles compuestos. Sinergismo

Los sistemas alimenticios son mezclas complejas de varios biopolímeros, de manera que los geles compuestos proporcionan un buen modelo tanto para productos naturales como manufacturados [Morris, 1986].

En sistemas binarios de geles es útil distinguir entre polímeros que forman parte de la red molecular (“activos”) y aquellos que están contenidos entre la estructura de la red (“inactivos”).

En geles que contienen un polímero activo y otro inactivo, la formación de complejos entre ellos se considera improbable. El polímero

inactivo puede modificar las propiedades del polímero activo sin necesidad de interacciones directas entre los dos tipos de polímeros.

En los geles formados por mezclas de dos polímeros activos (A y B), la red molecular dependerá de los valores relativos de polímeros A-B, A-A y B-B. Existen tres posibilidades extremas de estructuras de la red tridimensional [Morris, 1986]. Una primera sería tener dos estructuras independientes que interactúan únicamente a través de entrecruzamientos comunes (redes interpenetradas). Otra posibilidad consistiría en redes acopladas, para las cuales es necesaria la existencia de una interacción intermolecular favorable entre los dos diferentes polímeros y la tercera sería aquella en que las redes están formadas por fases separadas.

La consideración de mezclas de tres o más biopolímeros implicaría el desarrollo de un amplio rango de estructuras y texturas, pero el análisis de este tipo de sistemas es demasiado complejo.

Un sistema compuesto de dos sustancias (gelificantes o no), puede presentar un comportamiento reológico muy diferente al de cada uno de los sistemas simples por separado [Mitchell, 1976], llegando a producir incluso gelificación del sistema compuesto, cuando ninguno de los dos sistemas simples que lo forman son capaces de gelificar separadamente [Ridout, 1986], [Doublier y Thibault, 1988].

En general, se define el sinergismo viscoso como la acción resultante entre los componentes de un sistema cuya viscosidad total es mayor que la suma de las viscosidades de cada componente por separado [Furia, 1981]. Un conocimiento profundo de las estructuras químicas de los componentes y de sus posibles interacciones permite realizar una interpretación coherente de este fenómeno en algunos casos.

Entre los diferentes tipos de sustancias macromoleculares, cuya combinación presenta fenómenos de sinergismo muy marcados se pueden destacar los carragenanos, galactomananos, alginatos, pectinas, goma xantana, celulosa, almidones, etc [Alloncle et al., 1989], [Williams et al., 1991], [Turquois et al., 1992], [Copetti et al., 1994].

50 CARACTERIZACIÓN REOLÓGICA DE HIDROGELES DE MCC-NaCMC+ALMIDÓN

En el Capítulo 5 se realiza un amplio estudio de las distintas formas de caracterización del efecto sinérgico viscoso, bajo el punto de vista tanto cualitativo como cuantitativo, aspecto este último, en el que se discute el tratamiento que consideramos adecuado para fluidos de carácter no newtoniano, con o sin tixotropía.

2

Desarrollo experimental

En el presente capítulo procederemos a la descripción de la parte experimental de nuestro trabajo, tanto en lo referente al material y métodos empleados, como a la presentación de las medidas realizadas.

Para ello, en primer lugar se expondrán las expresiones que proporciona la Reometría para los viscosímetros rotatorios, para después comentar concretamente las características y el método de utilización del aparato empleado.

Por otra parte, se explica el procedimiento seguido en la preparación de los hidrogeles, enumerando, además, las características del material auxiliar utilizado.

Por último se describe el protocolo seguido en la realización de las medidas experimentales y se proporcionan las tablas de los datos obtenidos para la viscosidad.

2.1 Viscosímetro rotatorio de cilindros coaxiales

Los viscosímetros rotacionales utilizan el movimiento giratorio para conseguir un flujo de cizalla simple. Este tipo de instrumentos puede ser de dos clases, según la forma de inducir el flujo: de velocidad de cizalla controlada (CSR) y de esfuerzo de cizalla controlado (CSS)[§]. En los primeros el elemento rotatorio gira a una determinada velocidad y se mide el momento resultante, mientras que en los segundos se aplica un par deformador y se mide la subsecuente velocidad de rotación. Ambos métodos fueron introducidos antes de la primera Guerra Mundial, el primero por Couette en 1888 y el segundo por Searle en 1912 [Barnes et al., 1993].

A su vez, en ambos casos se pueden distinguir dos tipos de sistemas diferentes [Barnes et al., 1993]. El sistema Couette, donde la deformación se aplica en un elemento y la medida se realiza sobre otro, y el sistema Searle donde la velocidad y el momento se aplican y se miden sobre el mismo eje [Brito, 1995].

Parece obvio pensar que un viscosímetro es un aparato que mide la viscosidad; sin embargo, la viscosidad es una propiedad que no se determina directamente sino que se calcula, se estima a partir de la medida de otras magnitudes. Precisamente, uno de los problemas de la Reometría es el de conocer esta propiedad intrínseca de la materia resolviendo las ecuaciones de movimiento en un flujo conocido y con unas condiciones de contorno establecidas, que permitan aplicar la ley de Newton (1.3) una vez conocidos los valores del momento, la velocidad y la geometría del sistema [Brito, 1995].

El aparato utilizado en nuestro trabajo, un Brookfield Digital DVII, es un viscosímetro rotacional de velocidad de cizalla controlada, dotado de husillos cilíndricos. Este viscosímetro está basado en el sistema Searle, donde el cilindro que gira es el interior. Sin embargo, como el resultado es

[§] CSR: “controlled shear rate”, CSS: “controlled shear stress”

idéntico a todos los efectos, y resulta más ilustrativo, se describirán las expresiones generales que permiten calcular la viscosidad y la velocidad de cizalla en el sistema Couette, en el que el cilindro que gira es el exterior, y la resistencia del fluido transmite un momento de giro proporcional a la viscosidad en el cilindro interno [Lucero et al., 1991].

2.1.1 Expresiones generales

Consideremos dos superficies cilíndricas coaxiales de longitud infinita, siendo r_i el radio del cilindro interior y r_e el del cilindro exterior. Supongamos que el cilindro interior es estacionario y el exterior gira a una determinada velocidad angular constante, Ω_e (Figura 2.1).

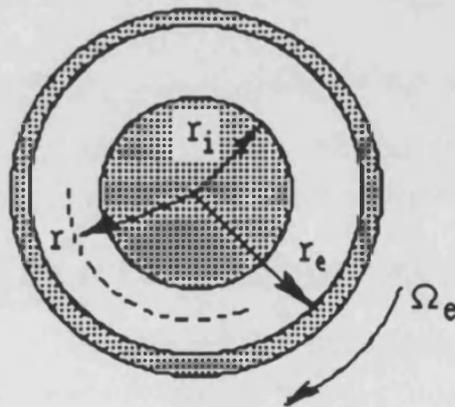


Figura 2.1. Representación esquemática de un corte transversal de los cilindros coaxiales.

A una velocidad angular que no sobrepase un cierto valor crítico, tendremos un flujo laminar de cizalla en el hueco (capas cilíndricas de fluido de espesor diferencial que giran alrededor de un eje común). Suponiendo que no existe desplazamiento en la pared, la capa de fluido adyacente al cilindro interior será estacionaria y la adyacente al exterior girará a velocidad Ω_e .

Considerando que la velocidad angular de una capa cilíndrica de radio r y espesor dr es Ω , el gradiente de velocidad angular de esa capa será $d\Omega/dr$ y la velocidad de cizalla

$$\dot{\gamma}(r) = r \frac{d\Omega}{dr} \quad (2.1)$$

donde el gradiente es positivo porque la velocidad aumenta con el radio r [Ferguson y Kemblowski, 1991].

Por simplicidad, obtendremos primero las ecuaciones correspondientes a flujos newtonianos y después a no-newtonianos.

2.1.1.1 Fluidos newtonianos

El espacio entre los dos cilindros se llena con un fluido newtoniano. Según la definición de fluido newtoniano (1.3) y la expresión (2.1), el esfuerzo de cizalla a una distancia radial r se puede expresar de la forma

$$\tau(r) = \mu \left(r \frac{d\Omega}{dr} \right) \quad (2.2)$$

donde μ es la viscosidad newtoniana.

Considerando una sección, $S(r)$, de la capa cilíndrica de fluido de altura H , la fuerza tangencial resultante de la fricción interna es igual a

$$F(r) = S(r) \tau(r) = 2 \pi r H \tau(r) \quad (2.3)$$

y el momento debido a esa fuerza es

$$M = 2 \pi H r^2 \tau(r) \quad (2.4)$$

Combinando las ecuaciones (2.2) y (2.4), resulta

$$M = 2 \pi \mu H r^3 \left(\frac{d\Omega}{dr} \right) \quad (2.5)$$

Teniendo en cuenta que el momento, M , es constante en condiciones de flujo estacionario [van Wazer et al., 1963], podemos separar variables e integrar entre $\Omega = 0$ para $r = r_i$ y $\Omega = \Omega_e$ para $r = r_e$. Así, obtenemos la conocida fórmula de Margules [Ferguson y Kemblowski, 1991]

$$M = \frac{4 \pi \mu H \Omega_e}{\frac{1}{r_i^2} - \frac{1}{r_e^2}} \quad (2.6)$$

que permite determinar la viscosidad de un fluido newtoniano a partir de los

la distancia r):

$$\mu = \frac{1}{4\pi H} \left(\frac{1}{r_i^2} - \frac{1}{r_e^2} \right) \frac{M}{\Omega_e} = K \cdot \frac{M}{\Omega_e} \quad (2.7)$$

donde K es una constante del instrumento relacionada con su geometría. (Esta fórmula sería también válida para los instrumentos en los que el cilindro que gira es el interior, sustituyendo únicamente Ω_e por Ω_i [Ferguson y Kemblowski, 1991])

Estrictamente, la expresión (2.7) sólo es válida para cilindros de longitud infinita. En un sistema real se deben tener en cuenta los efectos de "final" y de "borde" [Ferguson y Kemblowski, 1991], [Macosko, 1994].

Veamos ahora las expresiones del esfuerzo y la velocidad de cizalla. Según la ecuación (2.4)

$$\tau(r) = \frac{M}{2\pi H r^2} \quad (2.8)$$

Igualando los segundos miembros de las ecuaciones (2.5) y (2.6) se obtiene la ecuación del gradiente de la velocidad angular:

$$\frac{d\Omega}{dr} = \frac{2\Omega_e}{r^3 \left(\frac{1}{r_i^2} - \frac{1}{r_e^2} \right)} \quad (2.9)$$

Y por tanto, la velocidad de cizalla a una determinada distancia radial r , será:

$$\dot{\gamma}(r) = r \frac{d\Omega}{dr} = \frac{2\Omega_e}{r^2 \left(\frac{1}{r_i^2} - \frac{1}{r_e^2} \right)} \quad (2.10)$$

Así pues, vemos que tanto τ como $\dot{\gamma}$ no son constantes, sino que dependen de la distancia radial r . Como interesa determinar el esfuerzo de cizalla y la velocidad de cizalla en el mismo punto, una elección conveniente es la superficie del cilindro interior, $r = r_i$. De este modo

$$\tau_i = \tau(r_i) = \frac{M}{2\pi H r_i^2} \quad (2.11)$$

$$\dot{\gamma}_i = \dot{\gamma}(r_i) = \frac{2\Omega_e}{r_i^2 \left(\frac{1}{r_i^2} - \frac{1}{r_e^2} \right)} \quad (2.12)$$

Si definimos §

$$\beta = \frac{r_e}{r_i} \quad (2.13)$$

tendremos

$$\dot{\gamma}_i = \frac{2\Omega_e}{1 - \frac{1}{\beta^2}} = \frac{4\pi\omega}{60 \left(1 - \frac{1}{\beta^2} \right)} \quad (2.14)$$

donde ω corresponde a la velocidad angular en revoluciones por minuto (r.p.m.). (Al igual que ocurría en (2.7) esta fórmula será válida para instrumentos en los que el que gira es el cilindro interior, sin más que sustituir Ω_e por Ω_i [Macosko, 1994]).

2.1.1.2 Fluidos no newtonianos

En este caso la determinación de la velocidad de cizalla es algo más complicada y generalmente no puede calcularse de forma exacta, por lo que a lo largo de los años se han propuesto un gran número de métodos aproximados [Yang y Krieger, 1978].

La ecuación análoga a la (2.10) no se obtiene de forma inmediata al no existir una relación lineal entre $\dot{\gamma}$ y τ . Así, tenemos que

$$\dot{\gamma}(r) = r \frac{d\Omega}{dr} = f(\tau) = f\left(\frac{M}{2\pi r^2 H}\right) \quad (2.15)$$

Tras las operaciones adecuadas [Krieger y Maron, 1952], [van Wazer et al., 1963] llegaríamos a la necesidad de resolver la integral

§ Dado que M es constante, los momentos en el fluido pueden igualarse para cualquier radio. De este modo, tenemos

$$M = \tau_i 2\pi r_i^2 H = \tau_e 2\pi r_e^2 H$$

y esto significa que

$$\tau_e / \tau_i = r_e^2 / r_i^2 = \beta^2$$

relación que nos parece interesante tener en cuenta de cara a las consideraciones que se realizarán en expresiones posteriores sobre el valor de β .

$$\Omega_e = \int_0^{\Omega_e} d\Omega = \frac{1}{2} \int_{\tau_i}^{\tau_e} \frac{f(\tau)}{\tau} d\tau \quad (2.16)$$

En el caso de que el radio del cilindro externo fuese infinito, entonces τ_e sería cero, y al diferenciar la ecuación (2.16) obtendríamos que

$$\dot{\gamma}_i = - \frac{2}{\ln \tau_i} \frac{d\Omega_e}{d \ln \tau_i} \quad (2.17)$$

de manera que $\dot{\gamma}_i$ se puede obtener directamente de una gráfica que represente Ω_e frente a $\ln \tau_i$.

Sin embargo, la ecuación diferencial general derivada de (2.16) no tiene una solución sencilla. Krieger y Elrod [Krieger y Elrod, 1953], utilizando la fórmula de la suma de Euler-MacLaurin, llegaron a una expresión asintótica para $\dot{\gamma}$ [van Wazer et al., 1963]:

$$\dot{\gamma}_i = \frac{\Omega_e}{\ln \beta} \left[1 + \ln \beta \frac{d \ln \Omega_e}{d \ln \tau_i} + \frac{(\ln \beta)^2}{3 \Omega_e} \frac{d^2 \Omega_e}{d (\ln \tau_i)^2} - \frac{(\ln \beta)^4}{45 \Omega_e} \frac{d^4 \Omega_e}{d (\ln \tau_i)^4} + \dots \right] \quad (2.18)$$

que converge rápidamente para $\beta^2 - 1 \ll 1$ [Krieger y Maron, 1954] y puede ser expresada en función de la $\dot{\gamma}$ para fluidos newtonianos y constantes relacionadas con la geometría del instrumento [Schnaare et al., 1976].

Para un fluido que cumple la ley de la potencia (1.8), $\dot{\gamma} = K' \tau^{1/n}$, donde K' y n son constantes características del fluido [Krieger y Elrod, 1953], [van Wazer et al., 1963], tenemos que

$$\Omega_e = n \frac{K'}{2} (1 - \beta^{-2/n}) \tau_i^{1/n} \quad (2.19)$$

Operando, y sustituyendo en (2.18), quedaría

$$\dot{\gamma}_i = \frac{\Omega_e}{\ln \beta} \left[1 + \frac{1}{n} \ln \beta + \frac{1}{3} \left(\frac{1}{n} \ln \beta \right)^2 - \frac{1}{45} \left(\frac{1}{n} \ln \beta \right)^4 + \dots \right] \quad (2.20)$$

Así, el error al cortar la serie en el segundo término será $1/3(1/n \ln \beta)^2$, mientras que considerando el cuarto término se reduce a $1/45(1/n \ln \beta)^4$ [Krieger y Elrod, 1953], [van Wazer et al., 1963].

potencia (1.8), se considera la expresión siguiente [Yang y Krieger, 1978], [Smith, 1984], [Ferguson y Kemblowski, 1991], [Barnes et al., 1993], [Macosko, 1994], que puede ser obtenida directamente de (2.19)

$$\dot{\gamma}_i = \frac{2\Omega_e}{n(1-\beta^{-2/n})} = \frac{4\pi\omega}{60n(1-\beta^{-2/n})} \quad (2.21)$$

y así, la viscosidad sería

$$\eta_i = n \frac{M(1-\beta^{-2/n})}{4\pi H \Omega_e r_i^2} \quad (2.22)$$

en el caso de que $r = r_i$. En general, tendríamos que $\dot{\gamma}_i = \dot{\gamma}_i(r)$ y $\eta = \eta(r)$ [Brito, 1995].

Se debe mencionar que para huecos muy estrechos entre los cilindros ($\beta \rightarrow 1$) el esfuerzo y la velocidad de cizalla tienden a valores constantes.

$$\tau_i = \frac{M}{2\pi H R \bar{r}^2} \quad (2.23)$$

donde

$$\bar{r} = \frac{r_i + r_e}{2} \quad (2.24)$$

$$\dot{\gamma}_i = \frac{\Omega R}{r_e - r_i} = \frac{2\pi R \omega}{60(r_e - r_i)} \quad (2.25)$$

siendo R el radio del cilindro que gira (interior o exterior) y Ω su velocidad angular.

En estas fórmulas no se han considerado los efectos de final y de borde, así como otras posibles fuentes de error, como pueden ser efectos de pared, calentamiento, inestabilidades de flujo, etc. [van Wazer et al., 1963], [Ferguson y Kemblowski, 1991], [Macosko, 1994].

Si el cilindro gira en un gran volumen de fluido, en una geometría tal que el cociente entre radios $\beta^{-1} = r_i/r_e$ tiende a cero, la expresión (2.14), que corresponde a fluidos newtonianos, queda de la forma

$$\dot{\gamma}_{newt} = 2 \Omega \quad (2.26)$$

Esta expresión se puede obtener directamente integrando (2.16) para un

fluido newtoniano [Krieger y Maron, 1954]. De la misma forma, la ecuación (2.21) se reduce a [Yang y Krieger, 1978]

$$\dot{\gamma}_{\text{potencia}} = \frac{2\Omega}{n} \quad (2.27)$$

la cual, también se deduce fácilmente de la expresión general (2.16). Para cada valor particular de Ω , n se puede calcular como el valor local de $d(\ln M)/d(\ln \Omega)$ [Barnes et al., 1993]. Estas ecuaciones son aplicables a viscosímetros Brookfield [Mitschka, 1982], [Brookfield, 1983] con un cilindro girando en un gran recipiente, con una aplicación restringida a bajas velocidades de cizalla (0.1 s^{-1} a 10 s^{-1}).

Vemos, por tanto, que el cálculo de $\dot{\gamma}$ para fluidos no newtonianos no es sencillo. Por ello, se suelen utilizar las fórmulas (2.14) y (2.25). El error introducido al usar la fórmula (2.25) es despreciable si $r_i/r_e \geq 0.95$ [Ferguson y Kembrowski, 1991]. En cuanto al valor de $\dot{\gamma}$ obtenido a partir de la expresión (2.14), se puede calcular el error relativo [Smith, 1984], que quedaría de la forma:

$$\varepsilon_r(\dot{\gamma}) = \frac{\dot{\gamma}_{\text{newt}} - \dot{\gamma}}{\dot{\gamma}} = \frac{n(1-\beta^{-2/n})}{(1-\beta^{-2})} - 1 \quad (2.28)$$

Considerando que $\mu = \tau/\dot{\gamma}_{\text{newt}}$ y que $\eta = \tau/\dot{\gamma}$, el error cometido en $\dot{\gamma}$ da lugar a un error en η dado por la expresión

$$\varepsilon_r(\eta) = \frac{\mu - \eta}{\eta} = \frac{(1-\beta^{-2})}{n(1-\beta^{-2/n})} - 1 \quad (2.29)$$

En la figura 2.2 (A y B) se pueden ver representados estos errores relativos para diferentes valores de n (en fluidos pseudoplásticos) y del cociente de radios, β [Smith, 1984].

Se debe hacer notar que la representación gráfica de los datos de la viscosidad en función de la velocidad de cizalla tiene el efecto de compensar los errores experimentales ya que se produce un desplazamiento diagonal de la curva incorrecta hacia la correcta. Esto es debido a que los errores se producen en ambos ejes, y son de signo contrario (Figuras 2.2.A y 2.2.B). Este efecto puede apreciarse claramente en un ejemplo de Pierce [Pierce,

1971] donde se representan los datos correctos e incorrectos para un polímero de latex (Figura 2.3).

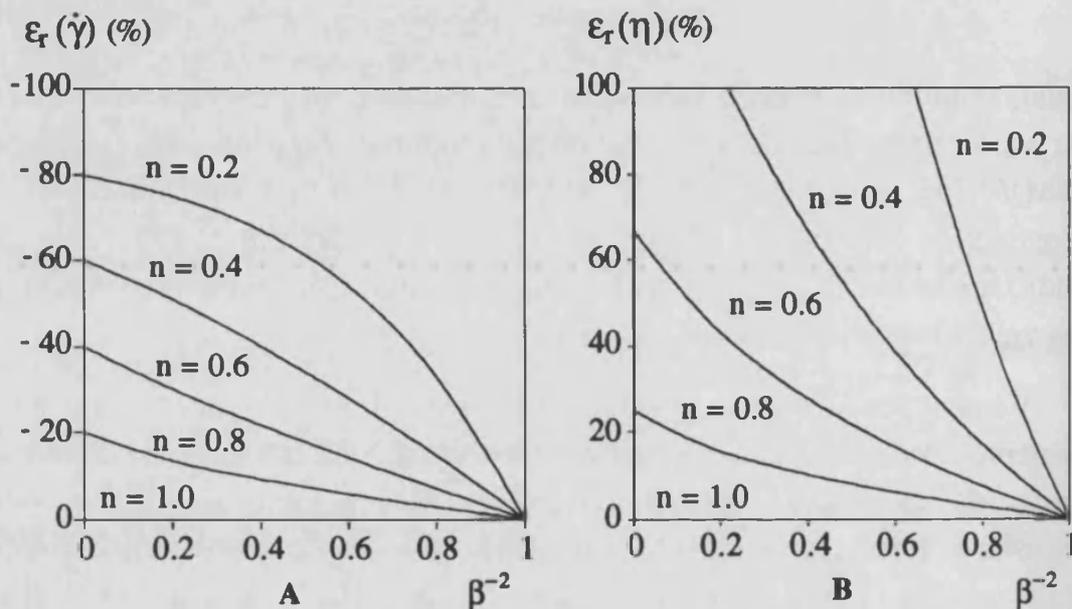


Figura 2.2. Errores relativos en la velocidad de cizalla (A) y en la viscosidad (B). Reproducido de [Smith, 1985].

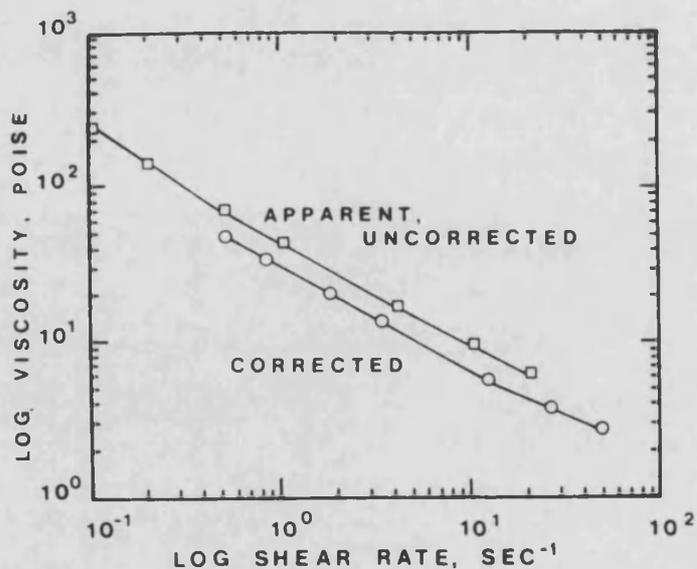


Figura 2.3. Perfil de viscosidad de un polímero de latex. La línea superior muestra valores aparentes de viscosidad y velocidad de cizalla, mientras que la inferior presenta los valores corregidos (cada línea contiene los mismos seis puntos experimentales) [Pierce, 1971].

2.1.2 Viscosímetro Brookfield Digital DVII

2.1.2.1 Descripción

Como ya hemos comentado, el viscosímetro Brookfield utilizado es de tipo rotacional. Mide el momento necesario para hacer girar un elemento (el husillo) en un fluido. Dicho husillo se mueve por medio de un motor síncrono a través de un muelle calibrado, cuya deflexión viene indicada por el número que aparece en la pantalla digital. Se puede medir un rango amplio de viscosidades combinando las distintas velocidades de rotación y los husillos intercambiables.

Para una viscosidad dada, el arrastre viscoso, o resistencia al flujo (indicado por la torsión del muelle) es proporcional a la velocidad de rotación del husillo y al tamaño de éste (además de estar relacionado con su forma). Así pues, el mínimo rango de medida se obtiene utilizando el husillo más grande y la mayor velocidad y el máximo rango con el husillo más pequeño y la menor velocidad.

El motor síncrono y la transmisión de múltiple velocidad están situados en la parte superior del instrumento. En la zona media del cuerpo principal está contenido un muelle calibrado de cobre-berilio, uno de cuyos extremos se conecta al eje y otro al marcador. La posición angular relativa del eje se detecta mediante un transductor rotatorio de desplazamiento variable y se lee en la pantalla digital (Figura 2.4). El eje se apoya sobre un cojinete de rubí que gira con el transductor, y en su parte inferior está situado el enganche de los husillos [Brookfield, 1983].

El botón de cambio de velocidad es manual y está situado en la parte izquierda de la caja del viscosímetro (Figura 2.4). Puede girar en el sentido de las agujas del reloj (hacia ω mayores) o en contra (disminución de velocidad) y permite el cambio de hasta ocho velocidades de rotación (indicadas en la tabla 2.2), cuya exactitud viene garantizada por el preciso motor síncrono.



Figura 2.4. Montaje experimental utilizado para medir la viscosidad de los geles. Viscosímetro Brookfield Digital DVII (con husillo cilíndrico) y baño termostático.

2.1.2.2 Características

Estos viscosímetros disponen de varios juegos de husillos con diferentes geometrías: cilíndricos, en forma de disco, en forma de T, cilindros coaxiales, etc [Brookfield, 1983]. Nosotros utilizaremos los cilíndricos (Figura 2.5), ya que su especial geometría nos permitirá calcular la velocidad de cizalla, como vimos en el apartado anterior. Las dimensiones de los cilindros utilizados vienen dadas en la tabla 2.1, de manera que la longitud efectiva incluye correcciones de efectos de final.

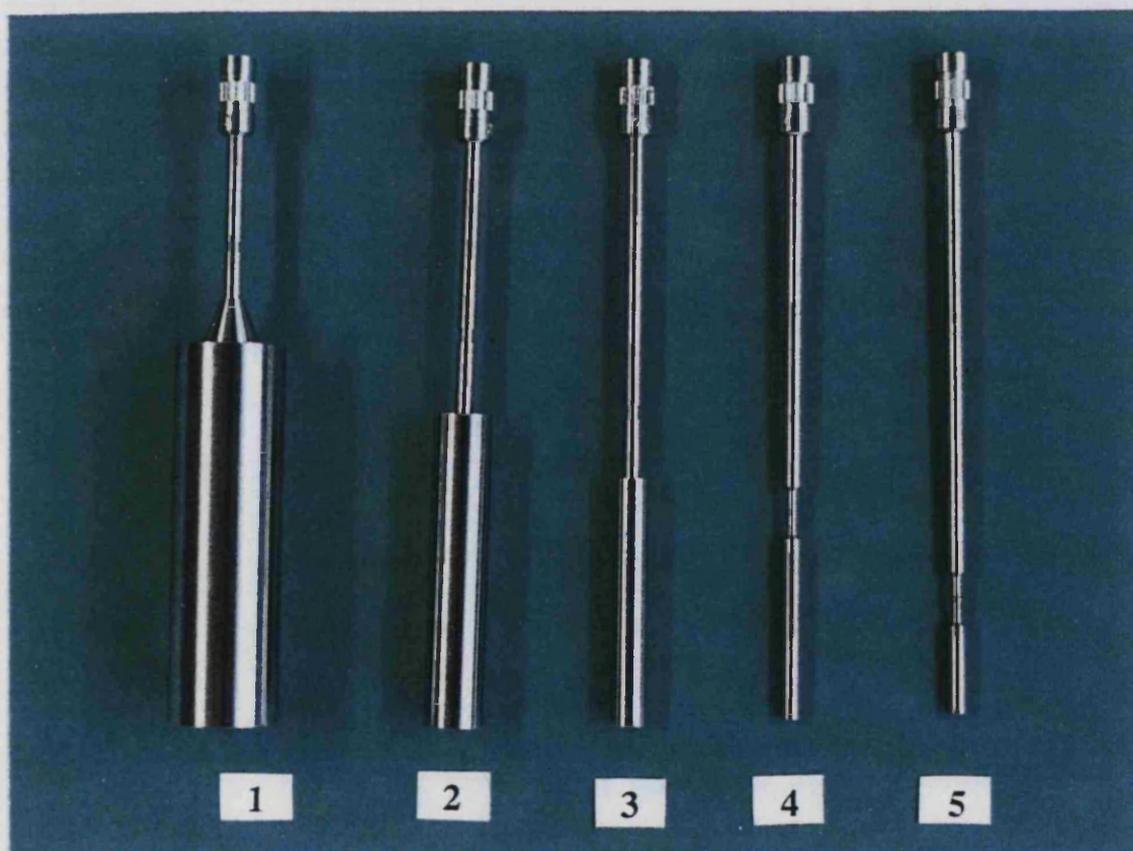


Figura 2.5. Cilindros de medida utilizados.

Tabla 2.1. Dimensiones de los cilindros de medida utilizados.

Nº cilindro	Radio(cm)	Longitud(cm)	L. efectiva(cm)
1	0.9421	6.510	7.493
2	0.5128	5.395	6.121
3	0.2941	4.287	4.846
4	0.1588	3.101	3.396
5	0.1588	1.514	1.684

Los viscosímetros Brookfield tienen una precisión garantizada dentro del $\pm 1\%$ de la lectura máxima para cada combinación de husillo/velocidad (En la tabla 2.2 pueden verse explícitamente los márgenes de indeterminación para cada cilindro utilizado y cada velocidad). Este hecho afecta igualmente a la reproductibilidad de las medidas, que se considera con un margen del $\pm 0.2\%$.

Así pues, las medidas serán más precisas cuando la lectura se aproxime más a ese posible valor máximo de lectura y no será recomendable trabajar por debajo del 10% de ese valor máximo (momento en que aparecerá en el viscosímetro la indicación de LOW)

Tabla 2.2. Error de la viscosidad en función de la velocidad de rotación y del cilindro de medida.

ω (rpm)	$\epsilon(\eta)$ (Pa s)				
	Cilindro 1	Cilindro 2	Cilindro 3	Cilindro 4	Cilindro 5
0.3	0.2	1	4	20	40
0.6	0.1	0.5	2	10	20
1.5	0.04	0.2	0.8	4	8
3	0.02	0.1	0.4	2	4
6	0.01	0.05	0.2	1	2
12	0.005	0.025	0.1	0.5	1
30	0.002	0.01	0.04	0.2	0.4
60	0.001	0.005	0.02	0.1	0.2

El viscosímetro tiene varias posibilidades de lectura. En “%” se obtiene la lectura directa del tanto por cien de deflexión del muelle, de

forma que conociendo el momento correspondiente a la máxima deflexión (673.7×10^{-7} N m), podemos obtener el momento correspondiente. Así, a partir, por ejemplo, de la fórmula (2.11) y las características del cilindro empleado (Tabla 2.1) se puede calcular el esfuerzo de cizalla, τ .

Sin embargo, el viscosímetro indica unos factores de conversión para cada cilindro, que nos permiten relacionar las distintas velocidades angulares, en revoluciones por minuto, con velocidades de cizalla, en segundos⁻¹, en la superficie del cilindro de medida y para el caso de estar inmersos en un recipiente de gran capacidad. Estos valores pueden verse explícitamente en la Tabla 2.3.

Tabla 2.3. Velocidades de rotación del viscosímetro y velocidades de cizalla correspondientes a los cilindros de medida utilizados.

ω (rpm)	$\dot{\gamma}$ (s ⁻¹)				
	Cilindro 1	Cilindro 2	Cilindro 3	Cilindro 4	Cilindro 5
0.3	0.066	0.064	0.063	0.063	0.063
0.6	0.132	0.127	0.126	0.125	0.125
1.5	0.330	0.318	0.315	0.314	0.314
3	0.660	0.636	0.630	0.627	0.627
6	1.320	1.272	1.260	1.254	1.254
12	2.640	2.544	2.520	2.508	2.508
30	6.600	6.360	6.300	6.270	6.270
60	13.200	12.720	12.600	12.540	12.540

Nuestras medidas han sido realizadas introduciendo los husillos cilíndricos en recipientes con capacidad para 300 g de hidrogel. Los recipientes empleados tienen un diámetro exterior de 70 ± 1 mm, con una pared de 3.5 ± 0.1 mm de espesor. Por lo tanto, se cumplen aproximadamente las características que hacen válida la aproximación de cilindro en medio infinito, (2.26) y (2.27), teniendo en cuenta la relación entre r_e y r_i (exceptuando aquellos casos en que las viscosidades son muy pequeñas y se usa el cilindro número 1).

Sin embargo, a pesar de que deberíamos utilizar la expresión (2.27) para transformar las velocidades angulares en velocidades de cizalla, ya que

nuestros fluidos son no newtonianos, hemos empleado la expresión (2.26) para fluidos newtonianos, ya que en la memoria interna del viscosímetro se utiliza esta aproximación al calcular los valores de la viscosidad. Los errores introducidos por este hecho han sido comentados anteriormente [Smith, 1984], pero no serán tenidos en cuenta ya que lo que nos interesa es la relación entre la viscosidad y la velocidad de cizalla, y no concretamente su valor absoluto.

A este respecto, queremos hacer notar que las medidas de viscosidad en viscosímetros Brookfield en vasos de precipitados son medidas de viscosidad aparente, no absolutas, por lo que es necesario informar del cilindro y de la velocidad utilizada [Brito, 1995].

Los valores experimentales de las viscosidades se muestran en las tablas 2.4 a 2.52 del apartado 2.3.

2.1.2.3 Utilización

Antes de proceder a realizar cualquier tipo de medida, hay que tener en cuenta algunas precauciones y realizar ciertas operaciones previas que comentamos a continuación [Brookfield, 1983].

Un vez nivelado el viscosímetro por medio de los tornillos acoplados a los pies del soporte, y usando como guía el nivel de burbuja que lleva adosado, se debe realizar el "AUTO CERO", sin husillo, a la velocidad de 12 r.p.m.

A continuación, con el motor desconectado, se elige el husillo adecuado a la viscosidad aparente inicial de la muestra y se enrosca con cuidado al extremo inferior del eje del motor. Se debe teclear en la pantalla el número clave del husillo escogido, para que el viscosímetro pueda realizar las transformaciones necesarias para calcular la viscosidad correspondiente. Utilizando el dispositivo de cremallera que une el viscosímetro al soporte, el husillo seleccionado se introduce lentamente en la muestra a medir, hasta la señal indicada en el eje.

Finalmente, se selecciona en el mando lateral la velocidad angular deseada y se pone en funcionamiento el motor, que hace girar el husillo en

el seno de la muestra. En la pantalla digital del frontal del viscosímetro aparecerá el valor de la viscosidad aparente del fluido para la velocidad de cizalla seleccionada y en la escala elegida, siempre con tres dígitos (Figura 2.4).

El protocolo utilizado para llevar a cabo las medidas en nuestros geles viene detallado en el apartado 2.3, como presentación y explicación de las tablas de datos que se facilitan a continuación.

2.2 Hidrogeles estudiados

2.2.1 Sustancias empleadas

Las sustancias utilizadas para preparar los geles han sido celulosa microcristalina-carboximetil celulosa sódica (MCC-NaCMC) y almidón de distintas procedencias botánicas.

Los almidones fueron facilitados por los laboratorios Sigma Chemical Co. (St. Louis, M.O., U.S.A.). Se han utilizado almidones procedentes de tres tipos diferentes de cereales: arroz (S-7260, lote 31H0889), maíz (S-4126, lote 53H0061) y trigo (S-5127, lote 21H0858) (Figura 2.6).

Como indica la Farmacopea Europea [Ministerio de Sanidad y Consumo, 1988], todos estos almidones se presentan en forma de polvo blanco, muy fino, inodoro e insípido, que cruje bajo la presión de los dedos y es prácticamente insoluble en agua fría y alcohol.

La MCC-NaCMC empleada tiene el nombre comercial de Avicel RC 591[®] y ha sido proporcionada por los laboratorios FMC Corporation (Philadelphia, P. A., U.S.A.). El lote utilizado ha sido el D 9217 (Figura 2.6).

Los cuatro tipos de Avicel existente (RC-501, R-581, RC-591 y CL-611) son celulosa microcristalina (MCC). Contienen sodio-carboximetil celulosa (NaCMC), que sirve como coloide protector y favorece la dispersión. En concreto, en el Avicel RC-591 el contenido de NaCMC es de 8.3-13.8%.

Todos los tipos de Avicel son polvos blancos higroscópicos, inodoros e insípidos. Son insolubles en disolventes orgánicos y ácidos diluidos, y parcialmente solubles en agua (la fracción de CMC). En concentraciones menores del 1% dan lugar a dispersiones fluidas (tras la agitación apropiada), mientras que para concentraciones mayores de 1.2% se obtienen geles tixotrópicos, blancos y opacos [FMC Corporation, 1986].



Figura 2.6. Productos utilizados para formar los geles de MCC-NaCMC y almidón.

Existe un amplio abanico de aplicaciones de la celulosa microcristalina coloidal Avicel. En preparados farmacéuticos y cosmética se emplea como emulsificante y estabilizador de emulsiones en cremas y lociones, como estabilizador en espumas de aerosoles, favoreciendo la suspensión por ejemplo en antibióticos, como agente viscosizante en geles y cremas, etc. Asimismo, en alimentación se utiliza en cremas, salsas, batidos,

rebozados, postres, etc., por su poder estabilizante y espesante, y por sus propiedades tixotrópicas.

El Avicel RC es compatible con la mayoría de los hidrocoloides utilizados actualmente. Así, aparece junto con almidón en salsas para carnes, aderezos para ensaladas, salsas barbacoa, púdings, etc. [FMC Corp., boletín RC-22]

2.2.2 Preparación de los geles

Se realizaron en total 49 preparaciones: 1 gel simple de celulosa microcristalina a una concentración del 2.5% en peso, 8 geles de cada tipo de almidón (24 en total) a concentraciones 1%, 1.5%, 2%, 2.5%, 3%, 3.5%, 4% y 4.5%, y 24 geles compuestos que corresponden mezclas de la MCC-NaCMC con los almidones a las distintas concentraciones.

La preparación de todos los sistemas se ha realizado siguiendo las pautas que se detallan a continuación:

En primer lugar, se dispersó en agua desionizada la cantidad de almidón, MCC-NaCMC o almidón + MCC-NaCMC necesaria para obtener un total de 300 g de hidrogel a la concentración deseada. Como conservante se adicionó un 0.1% en peso de metil-paraben (Nipagin).

La composición de las distintas preparaciones estudiadas se expresa en porcentajes peso/peso. Para la realización de las pesadas se han utilizado dos balanzas electrónicas de precisión:

- METTLER TOLEDO (modelo PB 303 Delta Range) con una precisión de 0.001g en medidas de hasta 60 g, y de 0.01g en medidas entre 60 y 310 g.
- COBOS (modelo C-600-SX) que aprecia 0.01 g y puede medir masas de hasta 600 g.

La primera ha sido utilizada para medir la cantidad de soluto, de celulosa o de almidón, de forma que las medidas realizadas están comprendidas entre 3 y 14 gramos (± 0.001 g) y la segunda para medir la masa total de disolvente más soluto, que ha sido siempre de 300 gramos

(± 0.01 g). Así pues, en nuestro caso, ambas balanzas proporcionan unos errores relativos despreciables en la concentración (%), ya que es siempre menor del 0.03%.

La suspensión obtenida se dejó en reposo 24 horas a temperatura ambiente, con el fin de que se produjera el hinchado de la celulosa.

A continuación se formó el hidrogel de MCC-NaCMC, con el almidón en suspensión, mediante agitación vigorosa durante 10 min y tras 5 min de reposo, nueva agitación de otros 15 min (el mismo proceso se ha seguido también con los hidrogeles simples de almidón). La agitación se ha realizado con una agitadora eléctrica, a la máxima velocidad de 2900 r.p.m.

Posteriormente, se gelificó el almidón calentando la preparación hasta la temperatura de ebullición, bajo agitación continua (tanto en los geles simples como en los compuestos). El proceso de calentamiento fue realizado de la siguiente forma: Durante el primer minuto la temperatura se incrementa desde la ambiente (unos 20 °C) hasta unos 60 °C; mientras que a partir de este momento, la velocidad de aumento de temperatura es de unos 10°C/20 s, hasta alcanzar una temperatura de aproximadamente 95°C.

Los hidrogeles obtenidos fueron almacenados durante 24 h a la temperatura de 25°C, en un baño termostático HETO TERM, cuyo rango de temperaturas va desde -50°C hasta 150°C, con una precisión de ± 0.1 °C. La capacidad de agitación de la cuba es de 10 litros/minuto.

Durante el proceso de medida de la viscosidad las muestras fueron colocadas en un baño termostático PRECISTERM (P Selecta Cod. 600137) (Figura 2.4) para mantenerlas a la misma temperatura de 25°C. Este baño tiene una capacidad de 2 litros y puede regular la temperatura desde 5°C por encima de la temperatura ambiente hasta 110°C, con una precisión de ± 1 °C. Está construido con acero inoxidable, incluido el blindaje de las resistencias.

El resto de materiales auxiliares utilizados en la preparación fueron varillas agitadoras, vasos de precipitados, termómetros, etc.

2.3 Medidas experimentales de la viscosidad

Con el fin de determinar el posible carácter tixotrópico de los hidrogeles estudiados, las medidas experimentales de la viscosidad de cada uno de ellos han sido realizadas de la siguiente forma:

En primer lugar se han obtenido los valores de η para las 8 velocidades de rotación en orden creciente, desde $\omega = 0.3$ r.p.m. hasta $\omega = 60$ r.p.m., que son los valores mínimo y máximo que proporciona el viscosímetro. Los valores de η que permitirán obtener el reograma correspondiente a la curva de ascenso para cada gel, en función de $\dot{\gamma}$, se proporcionan en la columna indicada con S (subida) en cada una de las tablas de datos.

Posteriormente, y tras los tiempos de agitación, t , que se indican en la cabecera de las columnas de todas las tablas, en minutos, se han obtenido los valores de η en orden decreciente de ω , lo que permitirá obtener los reogramas de descenso $\eta = f(\dot{\gamma})$ correspondientes a cada t . Dicha agitación ha sido realizada con el propio cilindro del viscosímetro, a una velocidad angular de 60 r.p.m.

Se debe indicar, asimismo, que desde el instante en que se cambia la velocidad de rotación, hasta que se realiza la lectura de la viscosidad, se ha dejado transcurrir un tiempo de 10 segundos con el fin de que se estabilice dicha lectura. Este proceso se ha seguido tanto en la obtención de los reogramas de ascenso, como en los de descenso.

Existe una tabla de valores para cada uno de los geles estudiados (Tablas 2.4 a 2.52). Cada grupo de tablas que engloba las distintas concentraciones de un mismo tipo de hidrogel, va precedido por un título que indica la clase de gel a que se refieren. Además, en la cabecera de cada una de las tablas se proporciona, en concreto, la concentración (expresada en %, peso/peso) a que ha sido formulado el hidrogel correspondiente, así como el cilindro de medida utilizado.

Los valores de la velocidad angular se muestran en la primera columna de cada una de las tablas de medidas, en revoluciones por minuto,

r.p.m. No les asignamos ningún error porque el viscosímetro dispone de un motor síncrono que proporciona velocidades de rotación que pueden considerarse bien determinadas.

Los errores que se deben asignar a los diferentes valores de η que se presentan en las tablas vienen justificados por las propias características del viscosímetro (apartado 2.1.2.2) de manera que la tabla 2.2 refleja los valores concretos de la incertidumbre con que vendrían afectadas las lecturas de viscosidad del viscosímetro, como resultado de esa posible imprecisión del 1% de la lectura máxima. Pese a ello, en las tablas se ha presentado la lectura directa, con tres dígitos, que aparece en la pantalla digital del aparato. Así evitamos perder información sobre las medidas, pero siempre teniendo en cuenta que algunas cifras están afectadas por esta posible imprecisión.

Por último se debe señalar que los valores de η que se indican con EEE en las tablas, se deben a que la medida realizada es superior al máximo de escala del aparato de medida para el cilindro utilizado.

Para el posterior análisis de estos valores y la elaboración de los resultados, además de calculadoras programables, se han utilizado programas informáticos de representaciones gráficas y de tratamiento de datos para ordenadores Macintosh (©Apple Computer, Inc.), como son el KaleidaGraph™, versión 2.02 (Abelbeck Software) y el DeltaGraph Professional®, versión 2.0 (Delta Point, Inc.).

Hidrogel de MCC-NaCMC

Tabla 2.4. Viscosidades (Pa s) del hidrogel de MCC-NaCMC (2.5%). Cilindro nº 3.

ω (rpm)	S	t (min)								
		1	2	3	4	5	10	15	20	
0.3	57.1	38.4	33.2	31.6	29.6	28.4	28.1	25.6	25.6	
0.6	33.7	23.7	21.5	20.7	19.2	17.9	17.2	15.8	16.0	
1.5	18.5	13.2	12.1	11.6	10.6	9.82	9.42	8.95	8.55	
3	12.7	8.18	7.48	6.91	6.61	6.31	5.61	5.74	5.28	
6	8.45	5.09	4.66	4.36	4.07	3.82	3.59	3.52	3.36	
12	5.63	3.21	2.96	2.76	2.61	2.50	2.29	2.32	2.17	
30	3.04	1.85	1.72	1.61	1.53	1.45	1.38	1.39	1.33	
60	1.64	1.30	1.19	1.13	1.08	1.03	0.957	0.992	0.957	

Hidrogeles de almidón de arroz**Tabla 2.5.** Viscosidades (Pa s) del hidrogel de almidón de arroz (1.0%). Cilindro n° 1.

ω (rpm)	S	t (min)							
		1	2	3	4	5	10	15	20
0.3	2.20	1.30	0.862	0.802	0.601	0.441	0.180	0.140	0.140
0.6	1.43	0.741	0.481	0.431	0.351	0.261	0.120	0.0902	0.0902
1.5	0.748	0.384	0.252	0.237	0.200	0.140	0.0481	0.0638	0.0638
3	0.438	0.240	0.154	0.146	0.122	0.0962	0.0421	0.0301	0.0361
6	0.257	0.150	0.0982	0.0902	0.0760	0.0571	0.0230	0.0200	0.0200
12	0.144	0.0969	0.0626	0.0576	0.0486	0.0376	0.0140	0.0105	0.0105
30	0.0868	0.0578	0.0361	0.0344	0.0292	0.0224	0.0086	0.0066	0.0066
60	0.0559	0.0399	0.0296	0.0245	0.0210	0.0163	0.0071	0.0053	0.0052

Tabla 2.6. Viscosidades (Pa s) del hidrogel de almidón de arroz (1.5%). Cilindro n° 1.

ω (rpm)	S	t (min)							
		1	2	3	4	5	10	15	20
0.3	5.91	4.11	3.41	3.04	2.56	1.79	0.761	0.701	0.721
0.6	3.19	2.27	1.92	1.66	1.49	0.932	0.441	0.371	0.391
1.5	1.43	1.10	0.922	0.802	0.708	0.438	0.204	0.172	0.169
3	0.788	0.641	0.541	0.471	0.421	0.252	0.116	0.0962	0.102
6	0.441	0.384	0.327	0.286	0.252	0.152	0.0660	0.0559	0.0571
12	0.257	0.242	0.204	0.175	0.157	0.0927	0.0411	0.0316	0.0321
30	0.158	0.137	0.113	0.0982	0.0902	0.0521	0.0226	0.0187	0.0172
60	EEE	0.0922	0.0765	0.0651	0.0610	0.0352	0.0185	0.0140	0.0130

Tabla 2.7. Viscosidades (Pa s) del hidrogel de almidón de arroz (2.0%). Cilindro n° 2.

ω (rpm)	S	t (min)							
		1	2	3	4	5	10	15	20
0.3	8.68	4.21	3.81	3.81	3.51	3.32	3.71	3.32	3.41
0.6	5.26	2.45	2.25	2.20	2.15	1.80	2.25	1.70	1.80
1.5	2.52	1.22	1.22	1.26	1.16	1.14	1.06	0.942	0.842
3	1.39	0.802	0.782	0.802	0.768	0.721	0.621	0.601	0.551
6	0.777	0.484	0.456	0.481	0.456	0.421	0.409	0.376	0.356
12	0.352	0.317	0.306	0.301	0.296	0.279	0.259	0.245	0.220
30	0.187	0.187	0.175	0.174	0.172	0.160	0.147	0.145	0.131
60	0.124	0.125	0.120	0.118	0.116	0.108	0.0977	0.0982	0.0907

Tabla 2.8. Viscosidades (Pa s) del hidrogel de almidón de arroz (2.5%). Cilindro n° 2.

ω (rpm)	S	t (min)							
		1	2	3	4	5	10	15	20
0.3	22.7	11.0	10.4	10.2	9.82	9.42	8.52	8.42	7.92
0.6	12.7	6.81	6.41	6.16	5.91	5.91	5.46	5.26	4.66
1.5	5.80	3.67	3.51	3.21	3.19	3.14	2.92	2.74	2.50
3	3.02	2.24	2.09	2.00	1.94	1.89	1.80	1.62	1.55
6	1.74	1.36	1.26	1.21	1.19	1.16	1.11	1.02	0.952
12	1.04	0.860	0.807	0.777	0.755	0.733	0.713	0.650	0.615
30	0.548	0.524	0.484	0.454	0.438	0.424	0.411	0.374	0.351
60	0.386	0.376	0.336	0.311	0.294	0.289	0.272	0.247	0.235

Tabla 2.9. Viscosidades (Pa s) del hidrogel de almidón de arroz (3.0%). Cilindro n° 3.

ω (rpm)	S	t (min)							
		1	2	3	4	5	10	15	20
0.3	40.4	24.0	20.9	20.4	20.4	20.0	17.2	17.0	16.4
0.6	24.4	15.0	14.6	12.6	12.4	12.4	10.2	10.0	9.80
1.5	14.0	8.82	8.02	7.75	7.68	7.08	6.25	5.90	5.60
3	7.75	5.48	5.11	4.98	4.71	4.54	3.90	3.50	3.26
6	4.24	3.31	3.06	2.92	2.86	2.70	2.30	2.10	1.90
12	2.29	1.97	1.85	1.77	1.70	1.65	1.40	1.20	1.10
30	1.06	0.990	0.960	0.930	0.910	0.910	0.790	0.650	0.570
60	0.610	0.630	0.640	0.620	0.620	0.610	0.550	0.450	0.390

Tabla 2.10. Viscosidades (Pa s) del hidrogel de almidón de arroz (3.5%). Cilindro n° 3.

ω (rpm)	S	t (min)							
		1	2	3	4	5	10	15	20
0.3	74.1	38.7	33.2	31.9	30.1	29.6	26.9	26.4	23.5
0.6	40.9	23.7	20.7	20.2	19.2	19.0	17.9	17.7	15.8
1.5	20.0	12.8	11.8	11.2	10.9	10.6	10.1	9.69	8.75
3	11.2	7.85	7.25	6.98	6.75	6.41	6.21	5.81	5.38
6	6.31	4.78	4.41	4.24	4.09	3.96	3.81	3.57	3.24
12	3.61	2.87	2.65	2.57	2.50	2.42	2.34	2.17	1.97
30	1.69	1.49	1.41	1.42	1.39	1.38	1.32	1.19	1.08
60	1.04	0.957	0.939	0.974	0.964	0.942	0.873	0.770	0.691

Tabla 2.11. Viscosidades (Pa s) del hidrogel de almidón de arroz (4.0%). Cilindro nº 3.

ω (rpm)	S	t (min)							
		1	2	3	4	5	10	15	20
0.3	106	64.8	60.1	57.4	57.1	51.1	46.8	47.4	48.4
0.6	58.1	39.6	37.0	36.2	34.0	32.2	29.1	28.6	30.6
1.5	29.2	21.2	20.2	20.0	19.2	18.0	16.6	16.9	17.2
3	17.2	13.2	12.1	12.1	11.7	11.5	10.5	10.6	10.6
6	9.80	7.73	7.30	7.35	7.06	6.75	6.25	6.25	6.30
12	5.30	4.48	4.22	4.12	4.01	3.92	3.62	3.57	3.54
30	2.37	2.15	2.00	2.00	1.94	1.90	1.82	1.79	1.70
60	1.30	1.29	1.22	1.21	1.18	1.17	1.18	1.10	1.02

Tabla 2.12. Viscosidades (Pa s) del hidrogel de almidón de arroz (4.5%). Cilindro nº 4.

ω (rpm)	S	t (min)							
		1	2	3	4	5	10	15	20
0.3	126	108	91.8	80.2	76.2	90.2	64.1	68.1	54.1
0.6	75.2	67.1	65.1	48.1	58.1	47.1	37.1	34.1	36.1
1.5	39.7	31.7	30.9	28.1	27.7	26.9	20.4	22.9	21.7
3	26.4	20.0	19.0	18.9	17.7	18.0	15.8	14.4	15.0
6	16.3	13.0	12.3	11.6	11.5	11.3	9.22	9.60	9.42
12	9.27	7.52	7.11	7.11	6.71	6.86	5.71	5.49	5.76
30	4.31	3.67	3.51	3.37	3.32	3.26	2.82	2.79	2.84
60	2.30	2.12	2.00	1.97	1.94	1.92	1.70	1.75	1.67

Hidrogel de almidón de maíz**Tabla 2.13.** Viscosidades (Pa s) del hidrogel de almidón de maíz (1.0%). Cilindro nº 1.

ω (rpm)	S	t (min)							
		1	2	3	4	5	10	15	20
0.3	0.661	0.0900	0.100	0.120	0.100	0.0802	0.0800	0.0601	0.0600
0.6	0.491	0.0701	0.0701	0.0701	0.0802	0.0601	0.0802	0.0401	0.0501
1.5	0.292	0.0601	0.0681	0.0721	0.0601	0.0561	0.0361	0.0321	0.0120
3	0.190	0.0581	0.0501	0.0481	0.0481	0.0461	0.0381	0.0180	0.0100
6	0.123	0.0441	0.0421	0.0400	0.0391	0.0381	0.0311	0.0180	0.0130
12	0.0762	0.0351	0.0346	0.0336	0.0326	0.0326	0.0271	0.0150	0.0115
30	0.0421	0.0252	0.0250	0.0242	0.0244	0.0242	0.0204	0.0124	0.0096
60	0.0260	0.0199	0.0199	0.0197	0.0195	0.0195	0.0172	0.0110	0.0089



Tabla 2.14. Viscosidades (Pa s) del hidrogel de almidón de maíz (1.5%). Cilindro n° 1.

ω (rpm)	S	t (min)							
		1	2	3	4	5	10	15	20
0.3	3.02	0.862	0.701	0.641	0.661	0.521	0.361	0.180	0.0802
0.6	1.74	0.551	0.451	0.421	0.431	0.331	0.250	0.120	0.0701
1.5	0.882	0.312	0.264	0.249	0.249	0.200	0.160	0.0802	0.0441
3	0.518	0.214	0.184	0.177	0.177	0.148	0.114	0.0601	0.0361
6	0.304	0.148	0.133	0.127	0.127	0.107	0.0860	0.0459	0.0281
12	0.189	0.105	0.0960	0.0927	0.0927	0.0798	0.0641	0.0361	0.0220
30	0.101	0.0678	0.0638	0.0621	0.0618	0.0538	0.0438	0.0261	0.0169
60	0.0626	0.0491	0.0466	0.0458	0.0458	0.0402	0.0336	0.0207	0.0144

Tabla 2.15. Viscosidades (Pa s) del hidrogel de almidón de maíz (2.0%). Cilindro n° 1.

ω (rpm)	S	t (min)							
		1	2	3	4	5	10	15	20
0.3	4.61	2.24	1.90	1.70	1.58	1.54	1.32	1.18	1.12
0.6	2.94	1.42	1.16	1.08	1.00	0.972	0.832	0.731	0.701
1.5	1.64	0.768	0.638	0.581	0.564	0.541	0.469	0.429	0.397
3	0.979	0.491	0.417	0.384	0.371	0.364	0.319	0.292	0.272
6	0.576	0.324	0.281	0.262	0.256	0.249	0.222	0.209	0.194
12	0.346	0.219	0.190	0.180	0.177	0.172	0.157	0.148	0.139
30	0.190	0.132	0.118	0.112	0.110	0.109	0.0999	0.0949	0.0892
60	0.120	0.0927	0.0828	0.0792	0.0778	0.0768	0.0715	0.0683	0.0648

Tabla 2.16. Viscosidades (Pa s) del hidrogel de almidón de maíz (2.5%). Cilindro n° 2.

ω (rpm)	S	t (min)							
		1	2	3	4	5	10	15	20
0.3	8.82	3.81	3.19	3.19	2.61	2.81	1.90	1.50	1.40
0.6	4.34	2.25	2.00	1.85	1.66	1.55	1.10	0.952	0.852
1.5	1.82	1.12	0.982	0.982	0.842	0.782	0.601	0.541	0.481
3	1.05	0.661	0.601	0.601	0.521	0.481	0.391	0.361	0.311
6	0.635	0.409	0.366	0.371	0.321	0.301	0.250	0.225	0.205
12	0.361	0.256	0.224	0.234	0.200	0.197	0.160	0.148	0.140
30	0.184	0.142	0.128	0.130	0.119	0.114	0.969	0.0892	0.0862
60	0.110	0.0935	0.0835	0.0867	0.0792	0.0760	0.0660	0.0631	0.0601

Tabla 2.17. Viscosidades (Pa s) del hidrogel de almidón de maíz (3.0%). Cilindro n° 2.

ω (rpm)	S	t (min)							
		1	2	3	4	5	10	15	20
0.3	16.6	8.82	8.68	10.3	8.18	8.18	7.21	6.90	6.01
0.6	8.82	5.66	4.90	5.70	5.34	4.91	4.34	4.20	3.76
1.5	4.33	3.00	2.72	2.97	2.59	2.64	2.30	2.20	1.90
3	2.70	1.84	1.64	1.75	1.56	1.53	1.37	1.30	1.10
6	1.72	1.10	1.00	1.06	0.980	0.980	0.860	0.810	0.740
12	0.950	0.690	0.620	0.660	0.640	0.630	0.550	0.530	0.480
30	0.490	0.370	0.340	0.360	0.360	0.360	0.310	0.300	0.280
60	0.300	0.240	0.230	0.220	0.240	0.240	0.210	0.210	0.190

Tabla 2.18. Viscosidades (Pa s) del hidrogel de almidón de maíz (3.5%). Cilindro n° 2.

ω (rpm)	S	t (min)							
		1	2	3	4	5	10	15	20
0.3	19.4	16.1	14.1	12.5	12.2	11.4	9.62	8.18	7.31
0.6	11.7	9.77	8.47	7.67	7.16	6.66	5.51	4.84	4.51
1.5	6.18	5.04	4.39	3.91	3.59	3.39	2.81	2.49	2.27
3	4.11	2.97	2.57	2.30	2.14	2.00	1.69	1.51	1.39
6	2.39	1.75	1.53	1.38	1.28	1.21	1.03	0.932	0.867
12	1.42	1.05	0.918	0.835	0.783	0.743	0.641	0.586	0.553
30	0.701	0.544	0.484	0.444	0.421	0.404	0.354	0.332	0.316
60	0.407	0.344	0.309	0.286	0.270	0.261	0.234	0.220	0.210

Tabla 2.19. Viscosidades (Pa s) del hidrogel de almidón de maíz (4.0%). Cilindro n° 3.

ω (rpm)	S	t (min)							
		1	2	3	4	5	10	15	20
0.3	85.8	67.1	57.1	49.8	47.1	44.1	33.4	30.4	27.2
0.6	43.6	34.1	30.7	26.1	24.5	22.2	17.9	16.0	14.8
1.5	20.0	16.1	14.0	12.5	11.7	10.9	8.90	8.48	7.50
3	11.0	9.32	8.40	7.58	6.98	6.48	5.41	4.91	4.61
6	6.23	5.59	4.94	4.49	4.21	3.92	3.30	3.02	2.86
12	3.80	3.42	3.02	2.76	2.57	2.42	2.07	1.90	1.80
30	2.17	1.85	1.61	1.47	1.37	1.30	1.13	1.06	1.00
60	1.44	1.20	1.04	0.944	0.882	0.835	0.735	0.695	0.665

Tabla 2.20. Viscosidades (Pa s) del hidrogel de almidón de maíz (4.5%). Cilindro n° 4.

ω (rpm)	S	t (min)							
		1	2	3	4	5	10	15	20
0.3	210	152	148	146	146	146	140	138	136
0.6	111	81.0	79.2	79.2	79.2	78.2	76.0	75.2	74.1
1.5	51.8	38.1	77.7	37.7	36.9	36.4	36.4	36.1	35.7
3	28.9	22.9	22.5	22.0	21.9	22.0	21.5	21.9	25.5
6	16.0	13.6	13.3	13.2	12.9	13.0	13.0	13.0	12.8
12	8.85	8.22	7.98	7.98	7.65	7.77	7.65	7.67	7.62
30	4.54	4.48	4.34	4.38	4.04	4.28	4.14	4.31	4.17
60	2.86	2.87	2.84	2.77	2.69	2.70	2.67	2.74	2.72

Hidrogel de almidón de trigo**Tabla 2.21.** Viscosidades (Pa s) del hidrogel de almidón de trigo (1.0%). Cilindro n° 1.

ω (rpm)	S	t (min)							
		1	2	3	4	5	10	15	20
0.3	3.71	0.818	0.521	0.441	0.220	0.140	0.00	0.00	0.00
0.6	1.90	0.481	0.321	0.240	0.130	0.0802	0.0300	0.0300	0.00
1.5	0.875	0.261	0.180	0.132	0.0960	0.0681	0.00	0.00	0.0120
3	0.538	0.170	0.114	0.0906	0.0581	0.0400	0.00	0.0080	0.00
6	0.351	0.108	0.0760	0.0610	0.0400	0.0290	0.0050	0.0030	0.0030
12	0.209	0.0700	0.0520	0.0416	0.0290	0.0200	0.0050	0.0025	0.0026
30	0.101	0.0420	0.0326	0.0270	0.0197	0.0147	0.0040	0.0026	0.0026
60	0.0430	0.0300	0.0250	0.0200	0.0160	0.0120	0.0024	0.0360	0.0035

Tabla 2.22. Viscosidades (Pa s) del hidrogel de almidón de trigo (1.5%). Cilindro n° 1.

ω (rpm)	S	t (min)							
		1	2	3	4	5	10	15	20
0.3	0.962	0.381	0.361	0.361	0.319	0.319	0.200	0.0601	0.0601
0.6	0.710	0.261	0.250	0.230	0.240	0.210	0.150	0.0501	0.0301
1.5	0.424	0.160	0.160	0.160	0.160	0.136	0.112	0.0240	0.0301
3	0.289	0.120	0.118	0.116	0.114	0.108	0.0762	0.0261	0.0120
6	0.197	0.0860	0.0860	0.0852	0.0822	0.0782	0.0559	0.0190	0.0130
12	0.134	0.0626	0.0626	0.0621	0.0611	0.0581	0.0421	0.0150	0.0100
30	0.0755	0.0417	0.0421	0.0414	0.0404	0.0384	0.0282	0.0120	0.0080
60	0.0504	0.0312	0.0319	0.0314	0.0306	0.0294	0.0219	0.0108	0.0076

Tabla 2.23. Viscosidades (Pa s) del hidrogel de almidón de trigo (2.0%). Cilindro n° 2.

ω (rpm)	S	t (min)								
		1	2	3	4	5	10	15	20	
0.3	16.2	7.97	6.30	5.22	4.72	4.00	2.70	1.60	0.798	
0.6	8.40	4.62	3.85	3.25	3.00	2.50	1.60	1.10	0.550	
1.5	3.35	2.27	1.94	1.67	1.52	1.38	0.902	0.560	0.380	
3	1.75	1.40	1.18	1.06	0.967	0.860	0.572	0.380	0.241	
6	1.02	0.890	0.752	0.673	0.610	0.548	0.355	0.235	0.155	
12	0.652	0.555	0.475	0.423	0.387	0.347	0.221	0.153	0.103	
30	0.327	0.317	0.280	0.241	0.221	0.196	0.124	0.0860	0.0550	
60	0.214	0.223	0.193	0.162	0.148	0.130	0.0840	0.0610	0.0443	

Tabla 2.24. Viscosidades (Pa s) del hidrogel de almidón de trigo (2.5%). Cilindro n° 2.

ω (rpm)	S	t (min)								
		1	2	3	4	5	10	15	20	
0.3	32.2	17.9	16.2	15.4	15.5	14.5	13.2	9.62	9.92	
0.6	15.6	10.3	9.57	9.27	9.22	8.47	8.02	5.91	5.81	
1.5	6.26	4.68	4.43	4.41	4.28	3.97	3.82	2.99	2.92	
3	3.06	2.64	2.40	2.45	2.37	2.25	2.19	1.75	1.66	
6	1.63	1.48	1.38	1.43	1.37	1.30	1.30	1.07	1.00	
12	0.952	0.885	0.822	0.868	0.813	0.778	0.777	0.641	0.611	
30	0.494	0.451	0.434	0.441	0.421	0.404	0.414	0.351	0.319	
60	0.284	0.287	0.267	0.274	0.265	0.270	0.272	0.224	0.205	

Tabla 2.25. Viscosidades (Pa s) del hidrogel de almidón de trigo (3.0%). Cilindro n° 3.

ω (rpm)	S	t (min)								
		1	2	3	4	5	10	15	20	
0.3	26.4	16.9	16.4	16.4	15.2	14.0	13.6	12.4	12.0	
0.6	14.4	10.0	9.60	9.42	8.82	8.22	7.82	7.41	7.04	
1.5	6.25	4.89	4.76	4.65	4.41	4.09	3.89	3.77	3.44	
3	3.19	2.92	2.84	2.84	2.64	2.49	2.35	2.24	2.12	
6	1.80	1.82	1.77	1.74	1.64	1.56	1.48	1.42	1.36	
12	1.06	1.18	1.12	1.10	1.05	1.00	0.935	0.927	0.860	
30	0.598	0.665	0.631	0.625	0.611	0.574	0.541	0.521	0.488	
60	0.441	0.458	0.433	0.428	0.414	0.401	0.362	0.344	0.322	

Tabla 2.26. Viscosidades (Pa s) del hidrogel de almidón de trigo (3.5%). Cilindro n° 3.

ω (rpm)	S	t (min)							
		1	2	3	4	5	10	15	20
0.3	37.1	28.9	26.4	24.4	22.4	20.0	16.4	14.4	12.4
0.6	18.5	16.0	15.2	13.8	12.8	11.6	9.82	8.60	7.41
1.5	8.42	7.68	7.62	6.68	6.25	5.93	5.13	4.58	3.92
3	4.74	4.71	4.54	4.14	3.91	3.61	3.12	2.81	2.49
6	2.77	2.86	2.84	2.56	2.40	2.29	1.94	1.74	1.54
12	1.65	1.80	1.77	1.61	1.54	1.43	1.23	1.10	0.960
30	0.925	1.02	0.999	0.912	0.862	0.798	0.685	0.601	0.524
60	0.653	0.683	0.671	0.613	0.571	0.529	0.460	0.391	0.324

Tabla 2.27. Viscosidades (Pa s) del hidrogel de almidón de trigo (4.0%). Cilindro n° 3.

ω (rpm)	S	t (min)							
		1	2	3	4	5	10	15	20
0.3	162	68.1	58.5	53.1	44.1	42.1	42.4	38.4	38.4
0.6	85.7	36.9	31.6	28.6	24.9	23.4	23.7	21.5	22.7
1.5	36.1	15.4	14.0	12.4	12.0	10.6	11.4	10.4	10.9
3	17.9	8.35	7.25	6.88	6.61	6.31	6.25	6.41	5.85
6	9.35	4.74	4.51	4.17	4.01	3.77	3.71	3.51	3.52
12	4.51	2.79	2.65	2.54	2.44	2.35	2.17	2.04	2.02
30	1.82	1.55	1.51	1.44	1.31	1.28	1.08	1.04	1.11
60	1.17	1.04	1.03	0.957	0.857	0.807	0.685	0.630	0.616

Tabla 2.28. Viscosidades (Pa s) del hidrogel de almidón de trigo (4.5%). Cilindro n° 4.

ω (rpm)	S	t (min)							
		1	2	3	4	5	10	15	20
0.3	197	160	150	140	142	142	130	132	132
0.6	111	95.2	88.2	88.2	86.0	84.2	83.2	81.0	82.2
1.5	54.1	51.3	48.9	48.1	45.8	45.8	45.3	44.9	45.3
3	31.9	31.6	30.1	29.2	29.6	28.6	28.6	28.9	28.9
6	18.5	19.2	18.2	17.9	17.9	17.7	17.5	17.5	17.7
12	10.5	11.6	10.5	10.4	10.4	10.2	10.4	10.4	10.4
30	5.04	5.61	5.14	5.07	5.01	4.94	4.91	4.98	4.98
60	2.94	3.16	2.87	2.74	2.74	2.70	2.70	2.69	2.72

Hidrogeles de MCC-NaCMC + almidón de arroz

Tabla 2.29. Viscosidades (Pa s) del gel de MCC + alm. de arroz (1.0%). Cilindro n° 4.

ω (rpm)	S	t (min)							
		1	2	3	4	5	10	15	20
0.3	112	94.2	56.1	52.1	58.1	74.1	74.1	72.1	78.2
0.6	74.1	49.1	32.1	29.1	30.1	39.1	45.9	35.1	40.1
1.5	34.9	28.1	21.7	19.2	16.0	23.2	22.0	14.4	18.4
3	19.0	15.0	15.6	15.0	14.8	13.2	11.6	10.6	9.42
6	12.3	11.1	9.02	7.92	7.41	9.22	8.60	6.91	7.01
12	7.82	6.51	6.31	5.81	5.26	5.21	5.11	4.36	4.26
30	4.68	3.41	3.26	3.12	2.99	2.81	2.72	2.70	2.56
60	3.11	2.30	2.15	2.09	1.95	1.92	1.87	1.84	1.74

Tabla 2.30. Viscosidades (Pa s) del gel de MCC + alm. de arroz (1.5%). Cilindro n° 4.

ω (rpm)	S	t (min)							
		1	2	3	4	5	10	15	20
0.3	150	88.2	81.8	62.1	76.2	74.1	62.1	54.1	54.1
0.6	80.2	50.9	45.9	43.1	44.1	40.9	38.1	34.1	33.1
1.5	38.9	26.1	24.0	23.7	23.2	22.4	21.2	20.0	18.4
3	23.9	16.9	15.6	15.4	15.0	14.8	13.8	13.2	12.6
6	14.7	10.8	10.3	10.0	9.92	9.72	9.02	8.42	8.10
12	9.60	7.15	6.71	6.51	6.36	6.26	5.66	5.26	5.01
30	5.74	4.14	3.67	3.47	3.34	3.41	3.06	2.82	2.74
60	3.54	2.64	2.37	2.25	2.23	2.20	1.99	1.85	1.80

Tabla 2.31. Viscosidades (Pa s) del gel de MCC + alm. de arroz (2.0%). Cilindro n° 4.

ω (rpm)	S	t (min)							
		1	2	3	4	5	10	15	20
0.3	265	166	158	150	142	150	140	122	130
0.6	126	92.2	89.2	81.0	76.0	86.0	76.0	69.1	72.1
1.5	54.9	45.8	42.9	41.2	42.4	40.4	38.1	38.1	37.7
3	34.7	27.9	27.0	25.6	25.6	24.0	23.5	24.0	22.2
6	20.4	17.0	17.2	16.6	16.0	15.6	16.0	14.9	14.8
12	12.9	11.7	11.4	10.9	10.7	10.1	9.77	9.60	9.35
30	7.49	6.78	6.38	5.91	5.68	5.58	5.48	5.21	5.04
60	5.21	4.54	4.12	3.81	3.64	3.61	3.54	3.47	3.36

Tabla 2.32. Viscosidades (Pa s) del gel de MCC + alm. de arroz (2.5%). Cilindro n° 4.

ω (rpm)	S	t (min)							
		1	2	3	4	5	10	15	20
0.3	289	164	150	142	130	122	104	100	96.2
0.6	153	94.2	87.2	81.0	77.2	74.1	65.1	62.1	59.1
1.5	68.8	48.4	46.1	42.1	41.7	40.9	36.4	35.2	33.2
3	39.1	30.2	28.1	27.4	27.4	26.2	24.0	23.0	22.0
6	23.2	19.2	18.5	17.9	17.7	17.4	15.8	15.1	14.1
12	14.8	12.9	12.2	11.8	11.8	11.4	10.1	9.35	8.85
30	8.82	7.41	7.08	6.71	6.48	6.28	5.58	5.18	4.84
60	5.66	5.01	4.66	4.34	4.19	4.09	3.61	3.36	3.17

Tabla 2.33. Viscosidades (Pa s) del gel de MCC + alm. de arroz (3.0%). Cilindro n° 4.

ω (rpm)	S	t (min)							
		1	2	3	4	5	10	15	20
0.3	224	284	239	230	235	245	242	209	199
0.6	141	143	135	108	113	130	135	116	101
1.5	62.6	52.9	54.9	55.3	56.1	61.3	56.4	57.3	52.1
3	37.4	31.1	30.4	33.4	33.2	32.6	31.6	35.4	32.9
6	22.9	18.7	22.9	20.4	20.9	23.5	23.5	22.4	20.9
12	14.4	13.9	14.3	14.7	14.4	15.6	14.4	14.7	13.6
30	9.09	8.62	8.82	8.72	8.72	8.65	8.25	7.95	7.75
60	6.31	6.10	5.98	5.78	5.78	5.74	5.33	5.16	5.06

Tabla 2.34. Viscosidades (Pa s) del gel de MCC + alm. de arroz (3.5%). Cilindro n° 4.

ω (rpm)	S	t (min)							
		1	2	3	4	5	10	15	20
0.3	364	230	239	220	215	215	197	192	190
0.6	190	128	133	124	122	124	114	116	111
1.5	89.5	65.1	66.8	63.8	63.1	62.6	59.3	60.5	58.5
3	51.1	40.7	39.7	39.7	39.7	39.7	37.4	39.5	37.4
6	30.6	25.0	26.1	25.2	25.2	25.7	24.9	25.2	24.0
12	19.2	16.5	16.6	16.6	16.7	16.9	16.4	16.2	15.5
30	11.3	9.69	9.82	9.92	9.85	9.89	9.39	9.05	8.65
60	7.40	6.75	6.83	6.80	6.68	6.70	6.18	5.91	5.63

Tabla 2.35. Viscosidades (Pa s) del gel de MCC + alm. de arroz (4.0%). Cilindro n° 4.

ω (rpm)	S	t (min)							
		1	2	3	4	5	10	15	20
0.3	421	326	334	281	319	265	286	239	214
0.6	217	164	170	154	170	139	126	142	108
1.5	99.5	74.1	79.5	72.8	74.1	75.5	68.8	72.1	67.5
3	59.8	46.8	42.8	42.4	42.4	44.4	42.8	42.4	40.1
6	34.7	29.1	28.9	27.0	30.1	28.1	28.4	25.9	25.7
12	21.2	19.0	18.9	18.4	19.0	19.0	19.0	17.5	17.4
30	12.4	11.4	11.2	11.1	11.4	11.2	10.9	10.6	10.1
60	8.03	7.95	7.88	7.78	7.83	7.67	7.15	7.03	6.66

Tabla 2.36. Viscosidades (Pa s) del gel de MCC + alm. de arroz (4.5%). Cilindro n° 4.

ω (rpm)	S	t (min)							
		1	2	3	4	5	10	15	20
0.3	521	481	478	448	474	461	448	387	397
0.6	256	250	262	249	247	244	227	220	215
1.5	120	116	131	125	114	116	108	118	102
3	83.8	72.8	69.1	73.1	72.5	72.1	68.8	65.8	65.5
6	49.8	43.3	44.1	45.6	43.8	43.8	42.4	44.4	42.2
12	29.6	26.5	27.9	27.7	27.9	28.1	27.6	29.1	28.4
30	16.0	14.9	15.3	15.7	15.8	16.0	16.2	16.9	16.2
60	EEE	9.89	EEE						

Hidrogeles de MCC-NaCMC + almidón de maíz**Tabla 2.37.** Viscosidades (Pa s) del gel de MCC + alm. de maíz (1.0%). Cilindro n° 4.

ω (rpm)	S	t (min)							
		1	2	3	4	5	10	15	20
0.3	142	68.0	58.1	54.1	52.1	52.1	46.1	44.1	46.1
0.6	71.0	39.1	34.1	31.1	31.1	33.1	27.0	26.1	26.1
1.5	31.2	20.4	18.4	17.7	17.7	16.9	14.8	14.4	14.4
3	18.9	13.8	12.0	11.4	10.4	10.8	9.62	9.18	9.02
6	12.3	8.42	7.10	6.81	6.80	6.41	5.71	5.59	5.59
12	8.30	5.14	4.54	4.30	4.04	4.04	3.66	3.54	3.46
30	4.70	2.86	2.50	2.35	2.30	2.22	2.05	1.99	1.97
60	2.57	1.90	1.66	1.60	1.56	1.52	1.39	1.36	1.34

Tabla 2.38. Viscosidades (Pa s) del gel de MCC + alm. de maíz (1.5%). Cilindro n° 4.

ω (rpm)	S	t (min)							
		1	2	3	4	5	10	15	20
0.3	204	96.2	86.2	78.2	72.1	70.1	66.1	66.1	60.1
0.6	99.2	55.1	49.1	45.9	44.1	42.1	40.9	38.1	37.1
1.5	40.9	28.4	25.7	24.9	24.4	23.7	21.7	20.9	20.4
3	23.0	18.0	16.4	15.8	15.2	14.8	14.0	13.2	12.6
6	14.5	11.7	10.3	9.82	9.42	9.22	8.42	8.02	7.82
12	9.52	7.11	6.31	5.91	5.76	5.56	5.14	4.96	4.86
30	5.68	3.84	3.41	3.22	3.12	3.04	2.84	2.76	2.72
60	3.46	2.50	2.27	2.12	2.07	2.02	1.90	1.87	1.85

Tabla 2.39. Viscosidades (Pa s) del gel de MCC + alm. de maíz (2.0%). Cilindro n° 4.

ω (rpm)	S	t (min)							
		1	2	3	4	5	10	15	20
0.3	148	81.8	78.2	74.1	74.1	70.1	62.1	60.1	58.1
0.6	79.2	49.1	44.1	42.1	42.1	45.9	37.1	37.1	36.1
1.5	39.0	27.7	24.0	25.7	23.2	26.1	22.4	21.7	22.0
3	22.4	18.9	17.2	17.0	16.0	15.6	15.4	14.6	14.0
6	15.3	12.4	10.8	10.7	9.92	10.3	9.42	9.22	9.10
12	9.94	7.62	6.80	6.51	6.21	6.21	6.01	5.76	5.60
30	6.01	4.11	3.67	3.57	3.51	3.47	3.22	3.18	3.09
60	3.89	2.76	2.42	2.37	2.35	2.30	2.22	2.14	2.10

Tabla 2.40. Viscosidades (Pa s) del gel de MCC + alm. de maíz (2.5%). Cilindro n° 4.

ω (rpm)	S	t (min)							
		1	2	3	4	5	10	15	20
0.3	264	156	132	128	108	102	94.2	90.2	90.2
0.6	136	85.2	78.2	73.1	66.0	62.1	59.1	58.1	58.1
1.5	60.1	42.9	41.7	39.2	36.4	34.4	33.7	33.2	32.1
3	33.2	26.4	25.2	24.2	23.4	22.9	21.9	21.0	20.5
6	19.9	17.4	16.7	16.0	15.0	14.4	13.5	12.8	12.7
12	12.8	11.0	10.3	9.60	9.27	9.02	8.30	7.90	7.83
30	7.48	6.15	5.61	5.31	4.98	4.81	4.48	4.34	4.38
60	5.06	3.97	3.67	3.44	3.29	3.14	2.96	2.91	2.89

Tabla 2.41. Viscosidades (Pa s) del gel de MCC + alm. de maíz (3.0%). Cilindro n° 4.

ω (rpm)	S	t (min)							
		1	2	3	4	5	10	15	20
0.3	230	205	158	154	164	132	106	120	120
0.6	116	99.2	89.2	90.2	86.0	76.0	69.1	75.2	69.1
1.5	56.4	46.4	45.3	47.3	44.9	44.9	37.7	39.7	37.7
3	30.9	27.9	30.4	29.2	27.6	29.6	25.4	25.2	25.4
6	20.2	18.5	18.5	19.4	19.2	19.0	17.0	17.0	16.1
12	12.9	11.9	12.6	12.7	12.5	12.5	10.7	10.4	10.1
30	7.50	7.21	7.30	7.31	7.21	7.11	6.05	5.71	5.58
60	5.33	5.16	5.09	4.96	4.89	4.78	3.96	3.74	3.66

Tabla 2.42. Viscosidades (Pa s) del gel de MCC + alm. de maíz (3.5%). Cilindro n° 4.

ω (rpm)	S	t (min)							
		1	2	3	4	5	10	15	20
0.3	741	454	498	488	411	431	501	471	417
0.6	342	239	257	262	224	240	245	259	240
1.5	144	112	102	112	108	112	104	113	112
3	81.0	59.8	57.1	56.0	58.1	58.1	55.4	58.5	61.1
6	45.8	33.7	33.6	34.6	32.0	33.1	35.6	36.1	34.6
12	26.2	20.9	18.9	19.5	19.9	20.2	19.9	21.0	21.4
30	12.8	10.7	10.4	10.7	10.5	10.8	11.2	11.3	11.2
60	8.10	7.05	6.88	6.88	6.81	7.10	7.28	7.41	7.45

Tabla 2.43. Viscosidades (Pa s) del gel de MCC + alm. de maíz (4.0%). Cilindro n° 4.

ω (rpm)	S	t (min)							
		1	2	3	4	5	10	15	20
0.3	451	621	601	554	531	521	528	544	468
0.6	336	274	297	286	277	262	274	272	261
1.5	127	114	112	116	116	113	115	115	112
3	57.8	64.1	64.0	55.8	58.8	60.0	59.8	59.1	60.1
6	34.7	31.9	34.0	34.9	34.4	33.1	34.9	36.6	33.6
12	22.0	20.2	19.0	18.5	19.9	19.7	19.9	20.0	20.2
30	10.9	10.4	10.2	10.2	10.2	10.2	10.4	11.0	10.6
60	6.51	6.58	6.38	6.31	6.31	6.28	6.60	7.06	6.75

Tabla 2.44. Viscosidades (Pa s) del gel de MCC + alm. de maíz (4.5%). Cilindro n° 4.

ω (rpm)	S	t (min)							
		1	2	3	4	5	10	15	20
0.3	611	534	521	518	498	518	514	511	518
0.6	329	284	274	270	274	284	286	279	281
1.5	148	137	134	133	133	133	141	140	136
3	84.2	79.2	79.8	80.5	80.5	80.5	82.2	83.5	84.0
6	48.3	48.6	48.8	48.9	49.1	48.9	51.3	51.8	51.3
12	28.1	28.7	29.2	28.9	29.4	29.6	31.1	31.1	31.2
30	13.7	14.5	14.7	14.8	15.0	15.1	15.9	16.2	16.5
60	8.32	8.72	8.88	8.92	9.02	9.20	9.79	EEE	EEE

Hidrogeles de MCC-NaCMC + almidón de trigo**Tabla 2.45.** Viscosidades (Pa s) del gel de MCC + alm. de trigo (1.0%). Cilindro n° 4.

ω (rpm)	S	t (min)							
		1	2	3	4	5	10	15	20
0.3	148	90.2	84.2	84.2	86.2	80.2	78.2	81.8	80.2
0.6	70.1	45.9	45.1	45.1	45.9	42.1	43.1	40.9	43.1
1.5	32.1	22.9	24.0	24.4	22.4	21.2	20.9	20.4	21.2
3	16.2	15.4	15.0	13.8	14.4	14.2	13.8	13.4	12.8
6	9.42	8.72	8.72	8.60	8.42	8.42	8.22	8.10	8.10
12	5.61	5.66	5.60	5.56	5.51	5.46	5.26	5.26	5.14
30	3.26	3.26	3.22	3.19	3.19	3.12	3.04	3.04	3.02
60	2.40	2.37	2.29	2.24	2.20	2.19	2.12	2.14	2.12

Tabla 2.46. Viscosidades (Pa s) del gel de MCC + alm. de trigo (1.5%). Cilindro n° 4.

ω (rpm)	S	t (min)							
		1	2	3	4	5	10	15	20
0.3	230	150	152	169	160	170	170	169	160
0.6	114	81.0	82.2	87.2	88.2	83.2	87.2	85.2	84.2
1.5	48.1	38.1	38.1	39.2	38.1	40.4	38.4	36.9	38.1
3	29.4	23.2	22.9	23.2	22.2	20.9	21.5	20.9	22.0
6	13.2	12.4	12.5	12.5	12.6	12.8	12.6	12.6	12.4
12	8.13	7.77	7.72	7.82	7.90	7.55	7.77	7.72	7.82
30	4.28	4.41	4.41	4.44	4.41	4.38	4.41	4.41	4.41
60	2.94	3.02	3.06	3.06	3.07	3.04	3.06	3.06	3.06

Tabla 2.47. Viscosidades (Pa s) del gel de MCC + alm. de trigo (2.0%). Cilindro n° 4.

ω (rpm)	S	t (min)							
		1	2	3	4	5	10	15	20
0.3	279	270	276	235	259	270	234	274	270
0.6	145	133	137	112	119	111	130	125	126
1.5	62.5	52.0	53.8	49.3	53.8	48.6	52.4	56.4	56.4
3	34.1	25.4	25.6	28.0	29.4	28.6	28.4	29.1	30.4
6	18.9	16.3	16.6	16.7	16.7	16.6	18.0	19.0	19.2
12	10.7	9.10	9.50	10.0	10.4	10.4	10.9	11.4	11.9
30	6.00	5.46	5.62	5.72	5.90	6.10	6.35	6.70	6.82
60	3.99	3.80	3.91	3.99	4.11	4.28	4.49	4.68	4.79

Tabla 2.48. Viscosidades (Pa s) del gel de MCC + alm. de trigo (2.5%). Cilindro n° 4.

ω (rpm)	S	t (min)							
		1	2	3	4	5	10	15	20
0.3	481	371	371	341	312	296	316	289	291
0.6	249	195	180	177	164	158	155	151	154
1.5	101	83.5	78.2	77.5	72.8	74.1	70.1	72.8	71.5
3	50.8	42.4	41.7	42.4	41.7	41.7	41.1	41.1	39.7
6	26.7	24.5	24.0	23.7	23.0	22.7	22.7	23.0	23.4
12	14.3	13.5	13.3	13.4	13.3	13.2	13.1	13.4	13.2
30	6.71	6.71	6.68	6.61	6.61	6.41	6.65	6.78	6.75
60	4.02	4.07	4.09	4.07	4.07	3.99	4.16	4.21	4.24

Tabla 2.49. Viscosidades (Pa s) del gel de MCC + alm. de trigo (3.0%). Cilindro n° 4.

ω (rpm)	S	t (min)							
		1	2	3	4	5	10	15	20
0.3	518	454	438	514	391	401	441	431	364
0.6	267	249	224	242	202	205	212	209	180
1.5	116	100	99.5	96.9	94.2	93.5	95.5	84.8	84.8
3	59.8	55.1	55.1	50.1	53.4	52.4	47.4	48.1	49.1
6	31.4	30.6	29.7	29.2	28.7	29.1	29.4	28.7	27.4
12	16.7	17.0	16.9	16.7	16.7	16.7	16.6	16.5	16.1
30	8.22	8.38	8.48	8.52	8.62	8.35	8.43	8.68	8.72
60	5.09	5.31	5.38	5.29	5.36	5.31	5.43	5.49	5.49

Tabla 2.50. Viscosidades (Pa s) del gel de MCC + alm. de trigo (3.5%), Cilindro n° 4.

ω (rpm)	S	t (min)							
		1	2	3	4	5	10	15	20
0.3	872	828	605	715	568	554	361	451	544
0.6	434	431	326	369	306	301	254	262	202
1.5	204	130	134	124	126	124	124	118	70.1
3	74.5	47.1	49.4	44.8	49.8	49.1	50.0	49.0	58.1
6	34.1	39.7	38.2	37.2	37.2	37.1	36.0	35.0	26.1
12	18.5	16.6	17.2	18.2	18.9	18.0	18.9	17.2	19.0
30	11.2	10.2	10.0	10.2	10.1	10.0	9.90	9.50	9.42
60	6.83	6.23	5.90	6.01	5.74	5.69	5.83	5.96	5.98

Tabla 2.51. Viscosidades (Pa s) del gel de MCC + alm. de trigo (4.0%), Cilindro n° 4.

ω (rpm)	S	t (min)							
		1	2	3	4	5	10	15	20
0.3	665	638	571	611	564	564	581	568	554
0.6	337	322	312	299	294	299	297	304	287
1.5	150	138	137	137	136	142	143	138	134
3	84.2	74.1	78.5	73.5	76.5	79.2	79.2	76.8	75.2
6	46.3	43.3	42.2	44.3	43.4	43.3	44.9	44.8	44.1
12	25.7	24.0	25.0	25.0	24.9	25.6	25.9	25.7	25.2
30	12.4	12.1	12.5	12.5	12.7	12.8	13.0	13.0	13.1
60	7.45	7.48	7.58	7.60	7.68	7.95	8.08	8.08	8.13

Tabla 2.52. Viscosidades (Pa s) del gel de MCC + alm. de trigo (4.5%), Cilindro n° 4.

ω (rpm)	S	t (min)							
		1	2	3	4	5	10	15	20
0.3	1000	878	745	728	721	721	695	695	665
0.6	488	399	391	381	374	364	356	371	361
1.5	217	180	174	170	170	167	166	164	164
3	117	99.2	97.2	94.9	92.2	93.2	94.9	95.5	94.5
6	63.3	55.3	54.4	53.6	54.1	54.1	54.4	54.4	54.6
12	33.9	31.2	30.6	30.4	30.2	30.4	31.1	31.2	32.7
30	15.4	14.8	14.5	14.6	14.6	14.7	15.2	15.6	15.8
60	8.75	8.58	8.48	8.52	8.58	8.68	9.17	9.44	9.75

3

Pseudoplasticidad

En este capítulo, tras una revisión de los modelos reológicos más conocidos que relacionan la viscosidad con la velocidad de cizalla, se estudiarán los reogramas de ascenso de todos los hidrogeles simples y compuestos formulados, con el fin de caracterizar el comportamiento pseudoplástico cuando no se encuentran sometidos a agitación previa. Para ello se obtendrán empíricamente los parámetros del modelo que mejor ajusten a nuestros datos experimentales y se relacionarán con la concentración de almidón presente en cada sistema, llegando así a funciones matemáticas que expresen la dependencia de la viscosidad con ambas variables, $\eta = f(\dot{\gamma}, c)$.

3.1 Modelos empíricos $\eta = f(\dot{\gamma})$ de uso más generalizado

Una magnitud de gran interés práctico en el estudio de un fluido no newtoniano es su viscosidad aparente o viscosidad de cizalla, que se define a

partir de la generalización de la ley de Newton de la viscosidad (véase la expresión (1.3)) a fluidos no newtonianos, es decir,

$$\tau = \eta(\dot{\gamma}) \dot{\gamma} \quad (3.1)$$

donde se ha puesto de manifiesto explícitamente la dependencia de η con la velocidad de cizalla, $\dot{\gamma}$.

Experimentalmente se comprueba que, en general en los fluidos no newtonianos, la función $\eta(\dot{\gamma})$ está caracterizada por tres regiones distintas (Figura 3.1) [Barnes et al., 1993]:

a) Una región newtoniana correspondiente a bajas velocidades de cizalla caracterizada por una viscosidad de cizalla finita y constante, η_0 (región newtoniana inferior).

b) Una región de velocidades de cizalla intermedias caracterizada por una viscosidad que es función de la velocidad de cizalla.

c) Una región newtoniana correspondiente a altas velocidades de cizalla caracterizada por una viscosidad de cizalla finita y constante, η_∞ (región newtoniana superior)[§].

Consideremos ahora el modelo de Ostwald-de Waele con objeto de tratar de describir con él las tres regiones citadas. Combinando las expresiones correspondientes a la ley de la potencia (1.8) y la ecuación (3.1), resulta

$$\eta(\dot{\gamma}) = K \dot{\gamma}^{n-1} \quad (3.2)$$

Evidentemente para fluidos pseudoplásticos (caso más habitual), $n < 1$ y el modelo predice que

$$\begin{aligned} \eta(0) &\rightarrow \infty \\ \eta(\infty) &\rightarrow 0 \end{aligned} \quad (3.3)$$

[§] Este tipo de comportamiento, que no es estrictamente pseudoplástico ni dilatante, se puede denotar como "comportamiento estructural" y tiene una explicación microscópica en cuanto a la ordenación que se produce en el interior del fluido como consecuencia de la aplicación de la cizalla [Berjano, 1995].

Es obvio pues, que la ley de la potencia no es válida para describir el comportamiento de la viscosidad para valores muy bajos o muy elevados de la velocidad de cizalla.

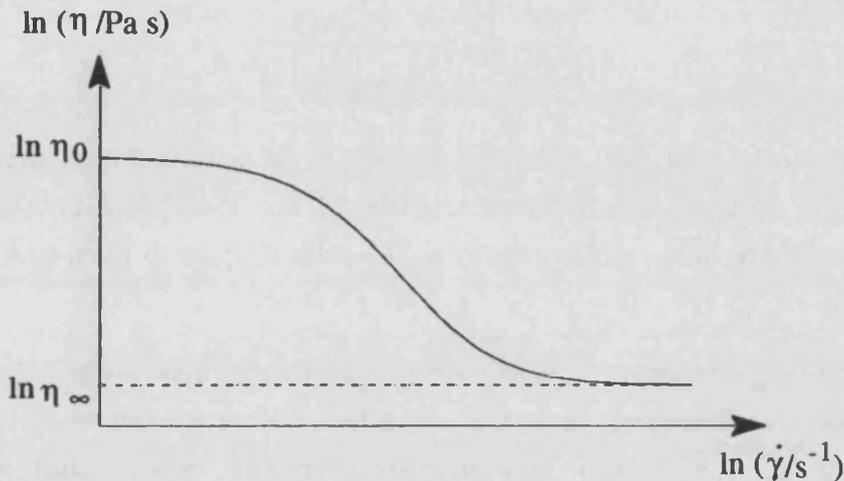


Figura 3.1. Ejemplo del comportamiento general para una curva de flujo de un fluido no newtoniano, en representación logarítmica

Para expresar correctamente esta dependencia de η con $\dot{\gamma}$ es necesario recurrir a una función viscosidad cuya forma general es la siguiente [Ferguson y Kemblowski, 1991]:

$$\frac{\eta - \eta_{\infty}}{\eta_0 - \eta_{\infty}} = F(\dot{\gamma}) \quad (3.4)$$

donde $F(\dot{\gamma})$ debe ser tal que

$$\begin{aligned} F(0) &\rightarrow 1 \\ F(\infty) &\rightarrow 0 \end{aligned} \quad (3.5)$$

ya que de esta forma

$$\begin{aligned} \eta(0) &= \eta_0 \\ \eta(\infty) &= \eta_{\infty} \end{aligned} \quad (3.6)$$

Una de las expresiones más usada para $F(\dot{\gamma})$ es la que da lugar al modelo de Cross [Cross, 1965]

$$F(\dot{\gamma}) = \frac{1}{1 + (\lambda \dot{\gamma})^{1-n}} \quad (3.7)$$

siendo λ un parámetro con dimensiones de tiempo y n un parámetro adimensional. Evidentemente, la función (3.7) verifica las condiciones límite (3.5), lo que implica el cumplimiento de las igualdades (3.6). El modelo de Cross es, por tanto,

$$\eta = \eta_{\infty} + \frac{\eta_0 - \eta_{\infty}}{1 + (\lambda \dot{\gamma})^{1-n}} \quad (3.8)$$

Este modelo ha sido aplicado al estudio de sistemas muy diversos. Así, por ejemplo, Mills y colaboradores [Mills et al., 1980] han encontrado para la sangre humana los valores de $\eta_0 = 125$ mPa s, $\eta_{\infty} = 5$ mPa s, $\lambda = 52.5$ s y $n = 0.285$.

Resulta ilustrativo realizar ciertas aproximaciones al modelo de Cross, porque permite reducirlo a otros modelos utilizados en el estudio de la viscosidad de los fluidos no newtonianos. A velocidades de cizalla intermedias, la función (3.7) se reduce a

$$F(\dot{\gamma}) = (\lambda \dot{\gamma})^{n-1} \quad (3.9)$$

con lo cual (3.4) nos permite escribir

$$\eta - \eta_{\infty} = (\eta_0 - \eta_{\infty}) (\lambda \dot{\gamma})^{n-1} \quad (3.10)$$

Si consideramos valores de η tales que $\eta \ll \eta_0$, entonces $\eta_0 \gg \eta_{\infty}$, de manera que

$$\eta(\dot{\gamma}) = \eta_{\infty} + K \dot{\gamma}^{n-1} \quad (3.11)$$

donde

$$K = \eta_0 \lambda^{n-1} \quad (3.12)$$

es una nueva constante. La fórmula (3.11) constituye el modelo de Sisko [Sisko, 1958].

Cuando en el modelo de Sisko se toma $n = 0$, se obtiene la ecuación del modelo de Bingham.

$$\eta(\dot{\gamma}) = \eta_{\infty} + \frac{K}{\dot{\gamma}} \quad (3.13)$$

Por otra parte, si en la expresión (3.10) consideramos ahora valores de η tales que $\eta \ll \eta_0$ y $\eta \gg \eta_{\infty}$, se obtiene

$$\eta(\dot{\gamma}) = \eta_0 (\lambda \dot{\gamma})^{n-1} \quad (3.14)$$

y teniendo en cuenta (3.12) resulta

$$\eta(\dot{\gamma}) = K \dot{\gamma}^{n-1} \quad (3.15)$$

que es el modelo de Ostwald-de Waele.

Frecuentemente, la región correspondiente a valores altos de la velocidad de cizalla no se observa experimentalmente, por lo que se toma $\eta_\infty=0$, de manera que a partir de (3.4) y (3.7) se tiene

$$\frac{\eta_0}{\eta(\dot{\gamma})} = 1 + (K \dot{\gamma})^{1-n} \quad (3.16)$$

que es el llamado modelo de Ellis. Este modelo es lo suficientemente simple como para permitir la resolución analítica de algunos problemas de flujo complejos [Tadmar y Gogos, 1979].

Un modelo alternativo al de Cross es el de Carreau [Carreau, 1972] en el que la función $F(\dot{\gamma})$ tiene la forma:

$$F(\dot{\gamma}) = \frac{1}{[1 + (\lambda \dot{\gamma})^2]^{n/2}} \quad (3.17)$$

que cumple las condiciones límite (3.5). Dicho modelo responde, por tanto, a la ecuación

$$\eta = \eta_\infty + \frac{\eta_0 - \eta_\infty}{[1 + (\lambda \dot{\gamma})^2]^{n/2}} \quad (3.18)$$

El modelo de Carreau ha sido generalizado por Yasuda en la forma [Yasuda et al., 1981]

$$\eta = \eta_\infty + \frac{\eta_0 - \eta_\infty}{[1 + (\lambda \dot{\gamma})^a]^{n/a}} \quad (3.19)$$

introduciendo un nuevo parámetro, a . Evidentemente, para $a = 2$ el modelo de Yasuda coincide con el de Carreau.

3.2 Análisis de los reogramas de ascenso de los geles estudiados

En nuestro trabajo, hemos analizado, en primer lugar, el comportamiento reológico del gel de celulosa microcristalina-carboximetil celulosa sódica (MCC-NaCMC) ya que al estar formulado a una concentración única (2.5% en peso) es el que mayor simplicidad presenta. A continuación realizaremos el análisis de los hidrogeles simples de almidón (arroz, maíz y trigo), e introduciremos en los modelos reológicos la variable concentración de almidón, ya que, como hemos comentado en el capítulo anterior, estos geles han sido formulados a ocho concentraciones distintas, comprendidas entre 1% y 4.5% en peso. Un tratamiento totalmente análogo al de estos geles será realizado con los hidrogeles compuestos por la celulosa microcristalina y los almidones de distintos cereales considerados. Tras obtener las funciones matemáticas para η en cada caso, se comprobará su correlación con las medidas experimentales.

Como indicábamos en el prólogo, el comportamiento reológico de la MCC-NaCMC ha sido estudiado por nuestro grupo [Dolz-Planas et al., 1988], [Dolz et al., 1990], [Dolz-Planas et al., 1991/a], [Dolz et al., 1991/b], [Dolz et al., 1992], y podemos afirmar que es de tipo pseudoplástico y queda bien definido por el modelo de Ostwald-de Waele, lo que está de acuerdo con los resultados obtenidos por otros autores [Walking y Shangraw, 1968].

De igual forma, los geles de almidón también responden a un comportamiento no newtoniano, pseudoplástico y se ajusta a la ley de la potencia [Evans y Haisman, 1979], [Doublier, 1981], [Colas, 1986], [Ellis et al., 1989], [Subramanian et al., 1994], lo que concuerda con nuestros resultados, que serán analizados a continuación.

Respecto a los hidrogeles compuestos, aunque en la bibliografía hemos encontrado estudios reológicos de hidrogeles formados por mezclas de CMC o almidón con otros hidrocoloides (garrofn, xantana, hidroxipropilcelulosa, goma guar, etc.) [Christianson, 1982], [Westra, 1989],

[Umadevi Sajjan y Raghavendra Rao, 1987], [Alloncle et al., 1989], [Sikkema y Jansen, 1989], [Gencer, 1989], [Young y Shoemaker, 1991], [Cameron et al., 1993], [Ferrero et al., 1993], no hemos hallado información concreta acerca de los hidrogeles compuestos estudiados. Pero podemos anticipar que su comportamiento también es pseudoplástico y está bien descrito por el modelo de la potencia [Dolz et al., 1994], [Delegido et al., 1995].

3.2.1 Hidrogeles simples

3.2.1.1 MCC-NaCMC

A partir de los valores experimentales de η en función de la velocidad de cizalla, que se proporcionan en la columna S de la tabla 2.4, se han representado gráficamente (Figura 3.2) los valores de la viscosidad obtenidos para valores crecientes de la velocidad de cizalla (curva de ascenso). Se observa una disminución progresiva de la viscosidad con el aumento de $\dot{\gamma}$, lo que es indicativo del carácter pseudoplástico del sistema.

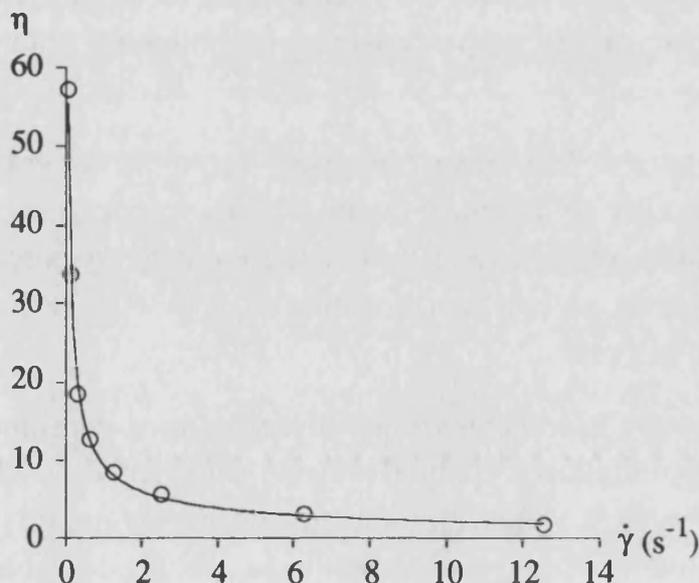


Figura 3.2. Viscosidad del gel simple de MCC-NaCMC en función de la velocidad de cizalla (curva de ascenso).

El importante descenso de la viscosidad que se produce para las velocidades de cizalla más pequeñas, seguido de una posterior suavización

de la curva parece indicar, en principio, un comportamiento bien descrito mediante una función potencial. Por lo tanto, el modelo reológico de Ostwald-de Waele sería adecuado para la caracterización del comportamiento viscoso del hidrogel de MCC-NaCMC.

El ajuste por mínimos cuadrados de $\eta = f(\dot{\gamma})$ a una función de la forma (3.2) ha proporcionado la ecuación

$$\eta = 9.35 \dot{\gamma}^{-0.643} \quad (3.20)$$

cuyo coeficiente de correlación es $r = 0.998$. La viscosidad, η , viene dada en Pa s y la velocidad de cizalla, $\dot{\gamma}$, en s^{-1} . Esta función ha sido representada, junto a los valores experimentales, en la figura 3.2 y proporciona el modelo reológico correspondiente al hidrogel de celulosa microcristalina-carboximetil celulosa sódica a la concentración de 2.5% en peso.

3.2.1.2 Almidones de arroz, maíz y trigo

Siguiendo un tratamiento matemático análogo al anterior, inicialmente se han representado los valores de η , en función de $\dot{\gamma}$, correspondientes a las curvas de ascenso que se proporcionan en las columnas S de las tablas 2.5 a 2.28.

En la figura 3.3 se muestran, como ejemplo, las gráficas obtenidas para los hidrogeles de almidón de maíz a las concentraciones indicadas. Dado que también en este caso la relación entre η y $\dot{\gamma}$ parece responder a una ley potencial, se ha representado $\ln \eta = f(\ln \dot{\gamma})$ para una mejor observación de la gráfica.

Los restantes hidrogeles de los distintos tipos de almidón estudiados presentan comportamientos cualitativamente similares a los obtenidos para el almidón de maíz. La distribución lineal de los puntos ($\ln \dot{\gamma}$, $\ln \eta$) correspondientes a cada concentración ha permitido, como en el caso anterior, el ajuste de todas ellas mediante el modelo de Ostwald-de Waele. Los valores de la consistencia y del índice de la potencia (tabla 3.1) no dependerán únicamente del tipo de almidón, sino que también variarán con la concentración, como puede verse claramente en la figura 3.3. Por lo tanto, es conveniente obtener esa dependencia de K y n con c [Barracó et al.,

1995] para caracterizar el comportamiento de los hidrogeles y poder realizar comparaciones entre ellos [Szczesniak, 1986].

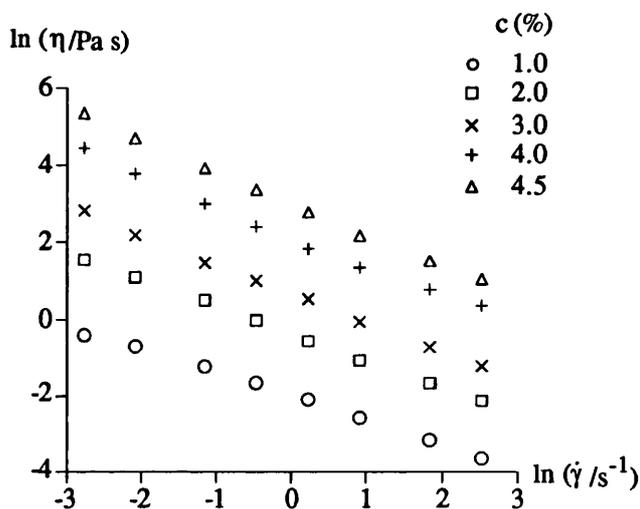


Figura 3.3. Ln de la viscosidad frente al ln de la velocidad de cizalla para el reograma de ascenso de los geles de almidón de maíz, a las concentraciones que se indican.

Tabla 3.1. Valores de los parámetros de la ley de la potencia correspondientes a las curvas de ascenso de los geles simples de almidón para las distintas concentraciones.

c (%)	Almidón de arroz		Almidón de maíz		Almidón de trigo	
	K (Pa s ⁿ)	n-1	K (Pa s ⁿ)	n-1	K (Pa s ⁿ)	n-1
1.0	0.314	- 0.711	0.134	- 0.620	0.387	- 0.797
1.5	0.584	- 0.805	0.380	- 0.732	0.106	- 0.525
2.0	0.908	- 0.832	0.690	- 0.699	1.43	- 0.818
2.5	2.35	- 0.786	0.794	- 0.816	2.34	- 0.891
3.0	4.87	- 0.803	1.94	- 0.748	2.55	- 0.793
3.5	7.72	- 0.810	2.70	- 0.725	3.72	- 0.766
4.0	11.1	- 0.826	8.58	- 0.773	11.6	- 0.955
4.5	17.1	- 0.742	20.4	- 0.817	19.2	- 0.738

Al observar la tabla 3.1, destaca el crecimiento de la consistencia cuando aumenta la concentración, cualquiera que sea la procedencia

botánica del almidón. Para mostrar más claramente esa dependencia, se han representado en la figura 3.4 los valores de K en función de c para cada uno de los almidones estudiados.

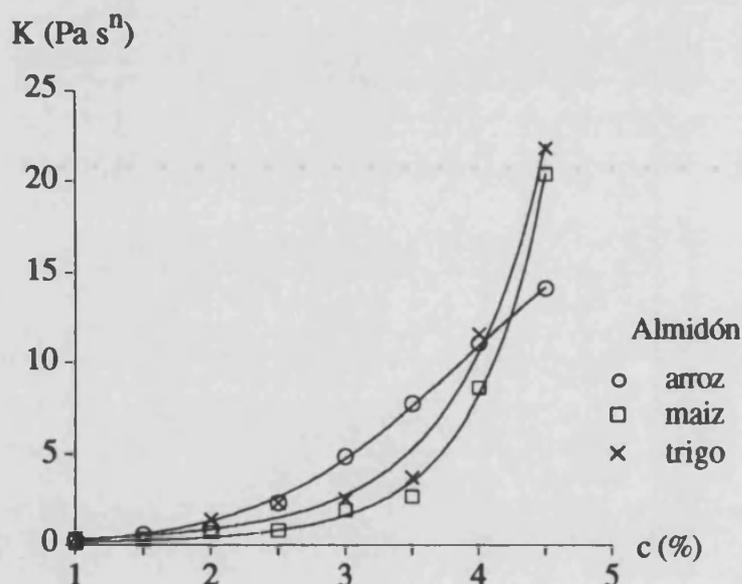


Figura 3.4. Consistencia, K , en función de la concentración para los reogramas de ascenso de los hidrogeles simples de almidón.

Las distribuciones de puntos (c , K) parecen responder a una función de tipo exponencial creciente de K con c , que, además, deberá cumplir la condición de frontera

$$\lim_{c \rightarrow 0} K(c) \approx 0 \quad (3.21)$$

ya que para una concentración cero de almidón, la consistencia debe coincidir con la viscosidad newtoniana del dispersante (agua), cuyo valor es muy pequeño comparado con las consistencias de los hidrogeles.

Además de cumplir la condición anterior, interesa que sean formalmente análogas para los tres almidones con el fin de poder establecer comparaciones. Por ello, de entre las diferentes funciones exponenciales ensayadas para ajustar por mínimos cuadrados $K = f(c)$, con coeficientes de correlación aceptables, hemos escogido las que tienen la forma $K = M \exp(Nc + Pc^2)$. Las ecuaciones obtenidas, con los valores de los

cada tipo de almidón, se muestran a continuación, junto con los coeficientes de correlación correspondientes:

$$\text{- Alm. de arroz: } K = 0.0317 \exp (2.29 c - 0.208 c^2) \quad (r = 0.999) \quad (3.22)$$

$$\text{- Alm. de maíz: } K = 0.0891 \exp (0.494 c + 0.159 c^2) \quad (r = 0.998) \quad (3.23)$$

$$\text{- Alm. de trigo: } K = 0.167 \exp (0.639 c + 0.0993 c^2) \quad (r = 0.994) \quad (3.24)$$

Cabe destacar que las tres ecuaciones cumplen la condición límite prevista inicialmente, ya que el parámetro M resulta muy pequeño en todos los casos. Con respecto a los exponentes hay que indicar que su validez está limitada al intervalo de concentraciones estudiado, ya que en nuestra opinión no se pueden extrapolar para valores de $c \gg 4.5\%$ (p/p), sobre todo en los casos de los almidones de maíz y de trigo en los que el crecimiento de K es mucho más rápido que en el de arroz a partir de $c > 3.5\%$.

Por otra parte, dadas las variaciones de carácter aleatorio de los valores de los índices de la potencia, que se presentan asimismo en la tabla 3.2, se ha obtenido su valor medio para cada tipo de almidón. Dichos valores medios, a los que se ha asignado el error estándar [Squires, 1994] han sido:

$$\text{- Alm. de arroz: } n - 1 = - (0.791 \pm 0.014) \quad (3.25)$$

$$\text{- Alm. de maíz: } n - 1 = - (0.743 \pm 0.023) \quad (3.26)$$

$$\text{- Alm. de trigo: } n - 1 = - (0.830 \pm 0.025) \quad (3.27)$$

En este caso, ninguno de los errores relativos obtenidos supera el 3%, con lo que se puede considerar que el índice de la potencia es independiente de la concentración del aditivo y por tanto, el valor medio es suficientemente representativo.

Además, estos valores también nos indican que el comportamiento pseudoplástico de los tres tipos de geles es similar. Un ejemplo ilustrativo de este hecho se muestra en la figura 3.5, en la que se han representado los valores de $\ln \eta = f(\ln \dot{\gamma})$ conjuntamente para los tres hidrogel de almidón a la misma concentración. En dicha figura se puede observar que las pendientes ($n-1$) son semejantes.

La sustitución de las fórmulas (3.22) a (3.27) en la ecuación (3.15) proporciona las expresiones de los modelos reológicos de los tres hidrogeles simples de almidón, en la forma $\eta = f(\dot{\gamma}, c)$.

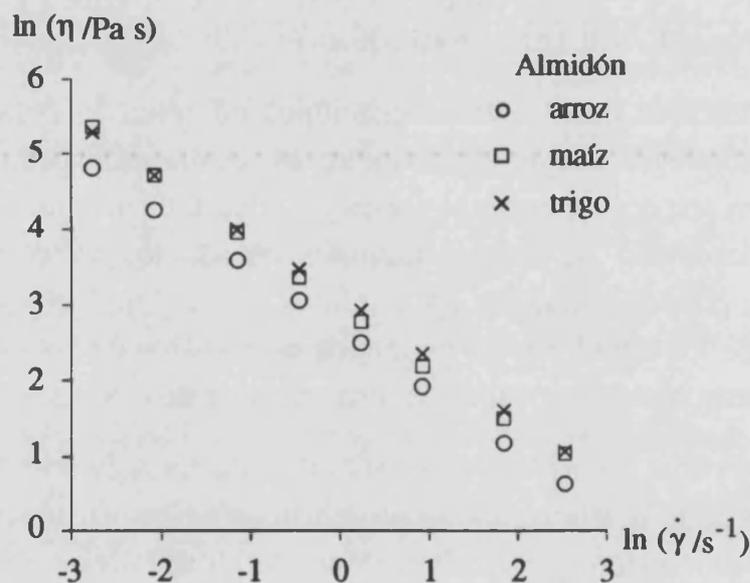


Figura 3.5. Ln de la viscosidad frente al ln de la velocidad de cizalla para los hidrogeles que se indican y la concentración de almidón de 4.5%.

Finalmente, para comprobar que mediante dichos modelos se pueden reproducir, con buena aproximación, los valores experimentales de la viscosidad correspondientes a las mismas concentraciones y velocidades de cizalla, se han representado gráficamente los valores obtenidos a partir del modelo (η_{teor}) frente a los valores experimentales (η_{exp}) que proporciona el viscosímetro, para todos los valores de c y $\dot{\gamma}$ (Figura 3.6). En estricta coincidencia, $\eta_{\text{teor}} = \eta_{\text{exp}}$, se debería obtener una recta de pendiente unidad y con término independiente cero. Así pues, el modelo será tanto más aceptable cuanto más se aproximen los valores de la recta de regresión a dichos resultados. En nuestro caso, el ajuste realizado por mínimos cuadrados, ha proporcionado las ecuaciones de las rectas que se presentan en el pie de la figura 3.6, junto a los coeficientes de correlación correspondientes.

Como se puede observar, las diferencias entre el valor de la pendiente y la unidad no superan en ningún caso el 8%. Además, los términos

independientes resultan muy pequeños y los coeficientes de correlación son lo suficientemente próximos a la unidad. Todo ello permite considerar, teniendo en cuenta que se han ajustado más de 60 valores (η_{exp} , η_{teor}), que los modelos reológicos obtenidos son aceptables en el intervalo de velocidades de cizalla y de concentraciones estudiado.

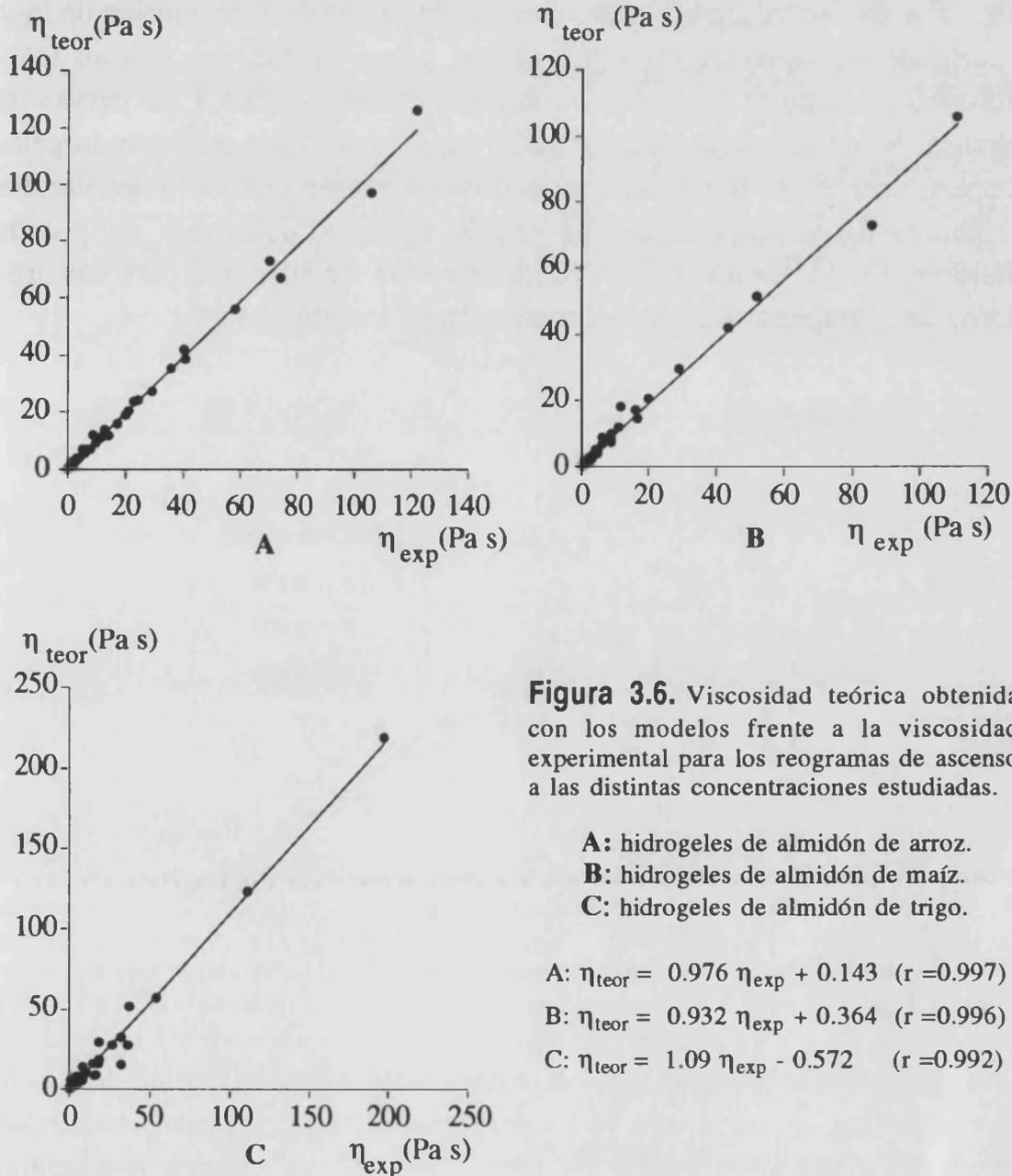


Figura 3.6. Viscosidad teórica obtenida con los modelos frente a la viscosidad experimental para los reogramas de ascenso a las distintas concentraciones estudiadas.

3.2.2 Hidrogeles compuestos

Siguiendo el mismo procedimiento que para los geles simples se ha realizado el estudio de las variaciones de la viscosidad con la velocidad de cizalla en los reogramas de ascenso de los hidrogeles compuestos por celulosa microcristalina-carboximetil celulosa sódica al 2.5% y cada uno de los tres tipos de almidón a todas las concentraciones consideradas.

Por ello se ha representado, en todos los casos, $\ln \eta$ en función de $\ln \dot{\gamma}$, a partir de los valores de $\eta = f(\dot{\gamma})$ que se proporcionan, para los distintos hidrogeles compuestos, en las columnas correspondientes a las curvas de ascenso, S, de las tablas 2.29 a 2.52. Como en el caso de los hidrogeles simples, también en todos los compuestos se obtienen distribuciones lineales de puntos ($\ln \dot{\gamma}$, $\ln \eta$) para cada una de las concentraciones y tipos de almidón. En la figura 3.7 se puede apreciar un ejemplo para los tres hidrogeles compuestos a una concentración de almidón de 4%.

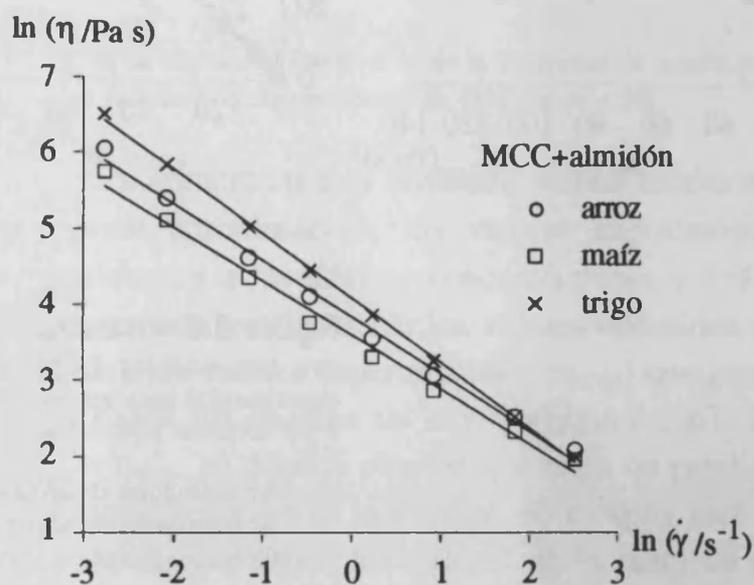


Figura 3.7. \ln de la viscosidad frente al \ln de la velocidad de cizalla para los hidrogeles compuestos que se indican, a una concentración de almidón del 4%.

Por ello, hemos utilizado de nuevo el modelo de Ostwald-de Waele para relacionar la viscosidad de los hidrogeles compuestos con la velocidad de cizalla. Los coeficientes de correlación de los ajustes potenciales

realizados han resultado en todos los casos superiores a 0.995. Los valores de la consistencia, K, y del índice de la potencia, n, obtenidos para cada tipo de almidón y para cada concentración del mismo, se proporcionan en la tabla 3.2.

Tabla 3.2. Parámetros de la ley de la potencia para los reogramas de ascenso de los hidrogeles compuestos a las concentraciones de almidón que se indican.

c (%)	MCC-NaCMC + almidón de arroz		MCC-NaCMC + almidón de maíz		MCC-NaCMC + almidón de trigo	
	K(Pa s ⁿ)	n - 1	K(Pa s ⁿ)	n - 1	K(Pa s ⁿ)	n - 1
1.0	15.9	- 0.689	15.7	- 0.725	13.4	- 0.786
1.5	19.0	- 0.694	20.0	- 0.750	19.7	- 0.835
2.0	27.5	- 0.732	19.3	- 0.674	25.8	- 0.811
2.5	31.7	- 0.738	27.7	- 0.745	32.1	- 0.914
3.0	30.4	- 0.686	26.6	- 0.706	41.7	- 0.884
3.5	40.9	- 0.732	38.3	- 0.807	57.2	- 0.946
4.0	45.9	- 0.743	47.9	- 0.828	58.7	- 0.847
4.5	59.5	- 0.729	60.6	- 0.811	79.2	- 0.891

Con respecto a los índices de la potencia, al igual que en los casos anteriores, tampoco se aprecia una dependencia clara de (n-1) con la concentración, ya que las diferencias que se observan parecen resultar de carácter aleatorio, cualquiera que sea el tipo de almidón estudiado. Por ello, calculamos un valor medio de (n-1) para cada uno de los hidrogeles compuestos. Los valores obtenidos, con su correspondiente error estándar son:

$$\text{- MCC-NaCMC + alm. arroz:} \quad n-1 = - (0.719 \pm 0.024) \quad (3.28)$$

$$\text{- MCC-NaCMC + alm. maíz:} \quad n-1 = - (0.761 \pm 0.018) \quad (3.29)$$

$$\text{- MCC-NaCMC + alm. trigo:} \quad n-1 = - (0.849 \pm 0.020) \quad (3.30)$$

Comparando dichos valores, se observa que el comportamiento pseudoplástico de los geles con maíz y trigo es semejante, ligeramente mayor, al de los correspondientes geles simples, excepto en el caso del arroz. Además, vemos que, al igual que ocurría en los geles de almidón, el trigo es que el que presenta un valor más alto del exponente (n-1), lo cual puede apreciarse mejor en la figura 3.7 en la que se observa que el gel con

almidón de trigo presenta una pendiente mayor (en valor absoluto) que la de los otros dos compuestos, y por tanto un comportamiento pseudoplástico más acusado.

Por otra parte, al observar los valores de K (tabla 3.2) destaca el crecimiento que se produce al aumentar la concentración de almidón. Sin embargo, este crecimiento resulta más suave que el que se observó en el estudio de los hidrogeles simples. La representación gráfica conjunta de $K=f(c)$ para los tres hidrogeles compuestos se presenta en la figura 3.8. En este caso, se han ajustado los valores a funciones cuadráticas, las cuales nos proporcionaban expresiones sencillas con coeficientes de correlación aceptables, como puede verse a continuación:

$$\text{- MCC+ alm. arroz: } K = 1.73 c^2 + 1.78 c + 13.6 \quad (r = 0.982) \quad (3.31)$$

$$\text{- MCC+ alm. maíz: } K = 3.76 c^2 - 8.54 c + 22.1 \quad (r = 0.990) \quad (3.32)$$

$$\text{- MCC+ alm. trigo: } K = 2.41 c^2 + 4.76 c + 6.66 \quad (r = 0.992) \quad (3.33)$$

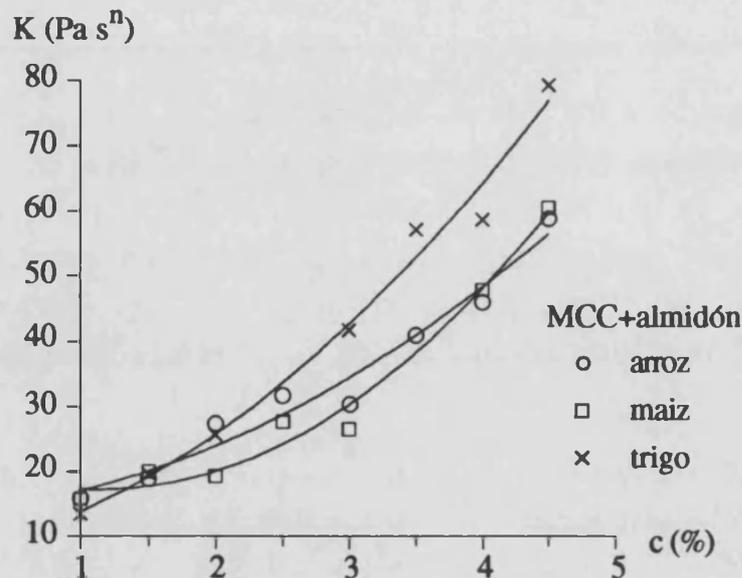


Figura 3.8. Consistencia, K , en función de la concentración de almidón para los hidrogeles compuestos con MCC- NaCMC .

Como se observa en la figura 3.8, los valores de la consistencia de los tres hidrogeles compuestos son semejantes para valores de $c \leq 2.5\%$. Sin embargo, al seguir aumentando la concentración, la consistencia del hidrogel de MCC- NaCMC + almidón de trigo presenta un mayor

crecimiento que el que se produce en los otros dos geles compuestos, cuya consistencia es muy similar en todo el intervalo de concentraciones.

Así pues, al sustituir las expresiones (3.28) a (3.33) en la ecuación (3.15) se obtienen las expresiones $\eta=f(\dot{\gamma},c)$ que corresponden a los modelos reológicos de los hidrogeles compuestos no sometidos a agitación previa.

Al igual que en los casos anteriores, con los valores de la viscosidad obtenidos a partir de estas expresiones y los medidos experimentalmente, se ha representado $\eta_{\text{teor}} = f(\eta_{\text{exp}})$ y se ha realizado el ajuste lineal por mínimos cuadrados (Figura 3.9).

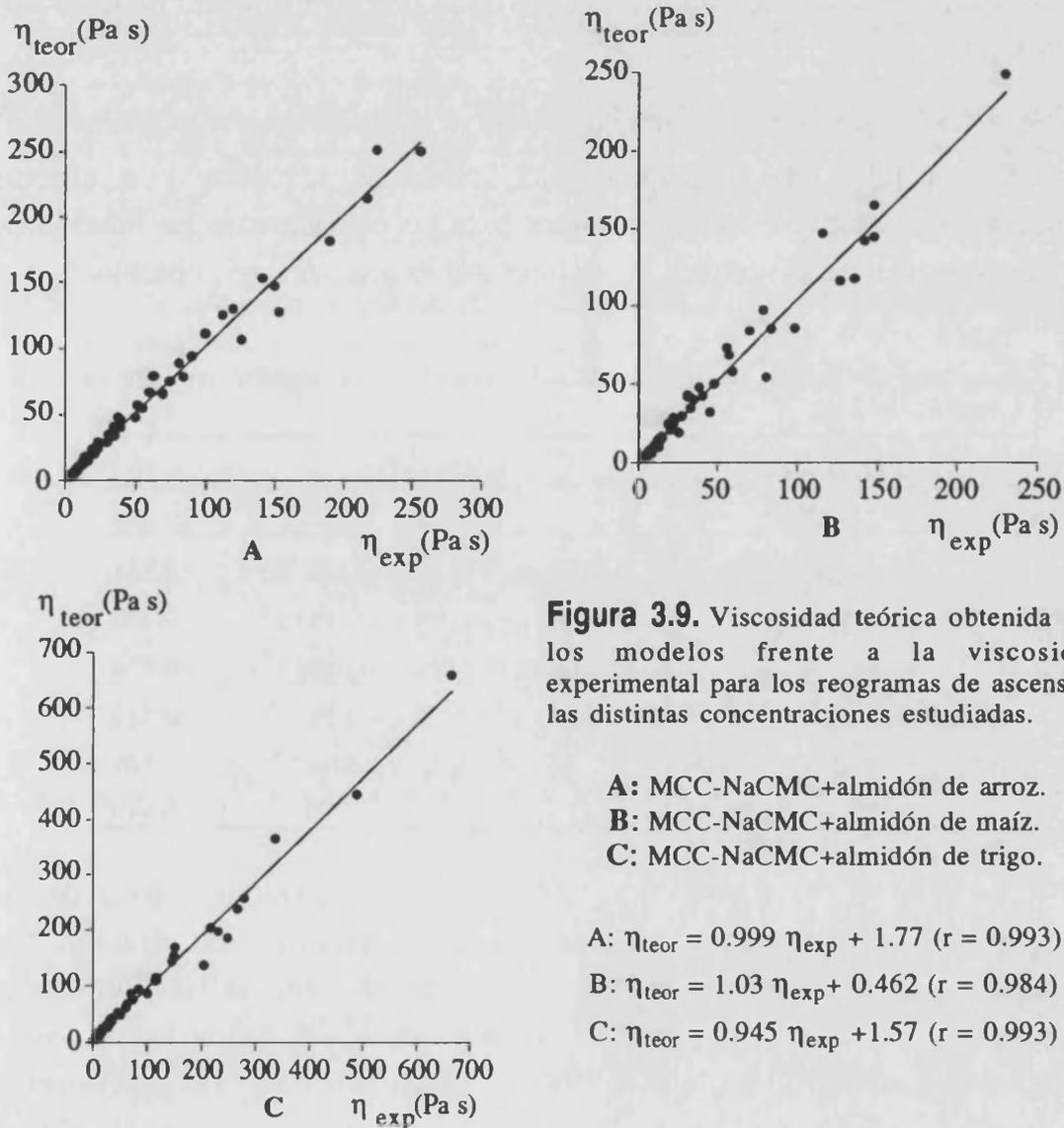


Figura 3.9. Viscosidad teórica obtenida con los modelos frente a la viscosidad experimental para los reogramas de ascenso a las distintas concentraciones estudiadas.

A: MCC-NaCMC+almidón de arroz.

B: MCC-NaCMC+almidón de maíz.

C: MCC-NaCMC+almidón de trigo.

$$\text{A: } \eta_{\text{teor}} = 0.999 \eta_{\text{exp}} + 1.77 \quad (r = 0.993)$$

$$\text{B: } \eta_{\text{teor}} = 1.03 \eta_{\text{exp}} + 0.462 \quad (r = 0.984)$$

$$\text{C: } \eta_{\text{teor}} = 0.945 \eta_{\text{exp}} + 1.57 \quad (r = 0.993)$$

En el pie de la figura 3.9 pueden verse las ecuaciones de las rectas de regresión obtenidas. Observando tanto las pendientes de las rectas como los términos independientes y los coeficientes de correlación, podemos concluir que los modelos obtenidos son adecuados

3.3 Expresiones de los modelos obtenidos

Como ya hemos comentado, tanto los geles simples como los compuestos presentan carácter pseudoplástico, de forma que los valores de la viscosidad medidos se ajustan a la ley de la potencia (modelo de Ostwald-de Waele)

$$\eta = K \dot{\gamma}^{n-1} \quad (3.34)$$

En la tabla 3.3, agrupamos, a modo de resumen y a efectos comparativos, las expresiones obtenidas para las consistencias en función de la concentración de almidón y los valores del exponente, n-1, obtenidos.

Tabla 3.3. Valores de los parámetros de la ley de la potencia para los reogramas de ascenso en función de la concentración de almidón presente en cada hidrogel.

Hidrogeles	K (Pa s ⁿ)	n - 1
MCC-NaCMC	9.35	- 0.643
Alm. de ARROZ	0.0317 exp (2.29 c - 0.208 c ²)	- 0.791
Alm. de MAÍZ	0.0891 exp (0.494 c + 0.159 c ²)	- 0.743
Alm. de TRIGO	0.167 exp (0.639 c + 0.0993 c ²)	- 0.830
MCC-NaCMC + alm. ARROZ	1.73 c ² + 1.78 c + 13.6	- 0.719
MCC-NaCMC + alm. MAÍZ	3.76 c ² - 8.54 c + 22.1	- 0.761
MCC-NaCMC + alm. TRIGO	2.41 c ² + 4.76 c + 6.66	- 0.849

Se observa claramente que tanto en los geles simples como en los compuestos, la consistencia aumenta con la concentración de almidón. Sin embargo, este crecimiento es más suave en el caso de los hidrogeles compuestos, ya que las consistencias responden, en todos los casos, a ecuaciones polinómicas de segundo grado, frente al crecimiento exponencial de los geles simples. De cualquier forma, los valores de K para

estos últimos son siempre menores que para los geles compuestos, en el intervalo de concentraciones estudiado.

Con respecto al comportamiento reológico no newtoniano cabe indicar que, aunque todos los hidrogeles son pseudoplásticos, en aquellos en los que interviene el almidón de trigo dicho comportamiento es más acusado. Es de destacar el hecho de que en todos los casos el índice de la potencia ha resultado prácticamente independiente de la concentración de almidón, lo que indica que las modificaciones de la viscosidad producidas al variar la velocidad de cizalla no dependen de la concentración del aditivo presente en la formulación.

4

Tixotropía

Se sabe que tanto los geles de MCC-NaCMC [Dolz-Planas, 1988], [Dolz-Planas, 1991] como los geles de almidón [Collison, 1968], [Zobel, 1984], [Alloncle, 1989], presentan un comportamiento tixotrópico. Tras comentar y describir las diferentes formas de estudiar este fenómeno, emplearemos dos métodos distintos para analizar dicha tixotropía y comprobaremos qué ocurre cuando se formulan conjuntamente estos hidrogeles.

4.1 Métodos de estudio

4.1.1 Aspectos generales

Son numerosos los autores que coinciden en señalar que el estudio de la tixotropía es difícil y problemático, tanto desde el punto de vista experimental como teórico [Joye y Poehlein, 1971], [Mewis, 1979], [Martínez-Padilla y Hardy, 1989], [Amemiya y Shoemaker, 1992]. Sin embargo, las distintas aproximaciones realizadas al estudio de la tixotropía,

pueden clasificarse en dos grandes grupos: aproximaciones empíricas y modelos teóricos.

4.1.1.1 Aproximaciones empíricas

Generalmente se trata de ecuaciones o modelos matemáticos empíricos que expresan la relación existente entre el esfuerzo de cizalla o la viscosidad y el tiempo de aplicación de una velocidad de cizalla constante. El primero de estos modelos lo proporciona Weltmann [Weltmann, 1943], pero son numerosos los propuestos con posterioridad: [Hahn et al., 1959], [Sherman, 1970], [Elliot y Green, 1972], etc.

Dentro de las aproximaciones empíricas se incluye también el método de Green y Weltmann basado en la determinación de las áreas de los ciclos de histéresis [Green y Weltmann, 1943]. Nosotros, sin embargo, hemos considerado oportuno describir este método independientemente del resto de las aproximaciones empíricas. Esta forma de proceder se justifica por la aportación personal realizada en el estudio de las áreas tixotrópicas, introduciendo un nuevo parámetro al que hemos denominado área tixotrópica relativa [Dolz et al., 1995].

4.1.1.2 Modelos teóricos

Las aproximaciones teóricas realizadas para la descripción de la tixotropía son muy diversas. Goodeve y Whitfield [Goodeve y Whitfield, 1938] interpretan la tixotropía utilizando un parámetro estructural. Gabrysh y colaboradores consideran un modelo con dos tipos de moléculas: enlazadas y aisladas. Las enlazadas fluyen con características no newtonianas y las aisladas como fluidos newtonianos [Gabrysh et al., 1962], [Gabrysh et al., 1963]. Otros modelos hacen referencia a fenómenos inelásticos que ocurren en materiales tixotrópicos [Slibar y Paslay, 1964], [Harris, 1967/a]. Por otra parte, Seno [Seno, 1966] discute el comportamiento tixotrópico sobre la base de la termodinámica de procesos irreversibles. Huang [Huang, 1972] interpreta la tixotropía a partir de principios generales de la mecánica estadística, mecánica y termodinámica de los procesos irreversibles, utilizando la entropía como variable de estado. Sarti y Astarita [Sarti y Astarita, 1975] realizan una discusión del tema basándose en la teoría

general de la Termodinámica. Finalmente, Woodcock [Woodcock, 1985] sostiene que la tixotropía (fenómenos relacionados con el orden estructural) deriva de una transición de fase de primer orden entre un fluido que cizalla normalmente y una fase esméctica parcialmente ordenada.

La teoría de Cheng y Evans no es propiamente una descripción específica de un modelo [Cheng y Evans, 1965]. Se trata de un intento de estudiar la tixotropía desde la cinética estructural. Esto implica considerar que los cambios de los parámetros reológicos con el tiempo son causados por los cambios en la estructura interna del material. Teniendo en cuenta que esta teoría es la más aceptada por la comunidad científica, incluimos en este capítulo un amplio resumen de la misma.

4.1.2 Modelos empíricos

La presencia de tixotropía en el flujo de un fluido puede ponerse de manifiesto observando el incremento de la degradación estructural del fluido en función del tiempo de aplicación de una velocidad de cizalla constante. La realización práctica de esta observación se lleva a cabo midiendo la disminución del esfuerzo de cizalla, τ , a partir de un valor τ_0 característico de cada fluido, durante un periodo de tiempo, t , suficientemente largo como para que τ alcance un valor τ_e constante (Figura 4.1).

La primera aportación importante en relación con la caracterización reológica de los fluidos tixotrópicos la constituye el modelo de Weltmann [Weltmann, 1943], que fue modificado por Tung [Tung et al., 1970] y es de uso frecuente en el estudio de productos alimenticios [Costell y Durán, 1978/b], [Raventós, 1992], [Durán et al., 1994]. Este modelo se expresa de la forma

$$\tau = \tau_0 - B \ln t \quad (4.1)$$

donde B es una constante que toma valores mayores cuanto más acusada sea la tixotropía. Para obtener el significado físico de dicha constante, basta con derivar la expresión (4.1) respecto al tiempo y despejar B . El resultado es

$$B = -t \frac{d\tau}{dt} \quad (4.2)$$

Por lo tanto B es el producto de la velocidad de desmoronamiento de la estructura del fluido por el tiempo de agitación a velocidad de cizalla constante. Ésta es la razón por la cual B recibe el nombre de *coeficiente de ruptura tixotrópica*.

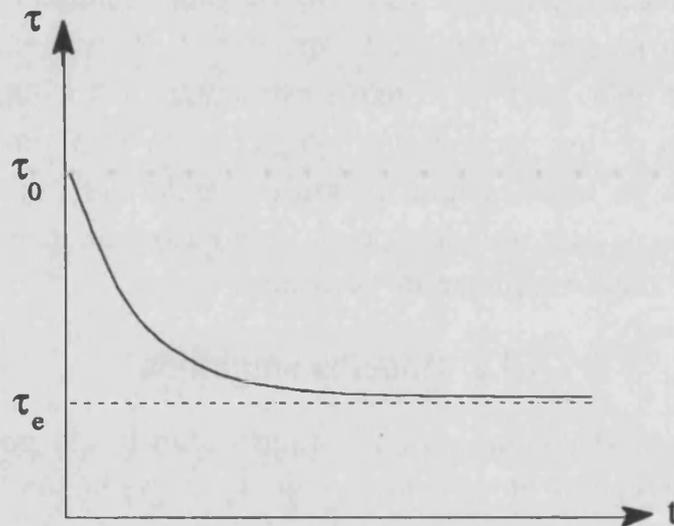


Figura 4.1. Variación del esfuerzo de cizalla en función del tiempo de aplicación de una velocidad de cizalla constante en un fluido tixotrópico.

Hahn et al. desarrollan su propia teoría y proponen un modelo matemático para expresarla [Hahn et al., 1959]. Para ellos, en los fluidos tixotrópicos existen dos tipos de moléculas: unas formadas por cadenas enlazadas, que fluyen con características no newtonianas, y otras, aisladas, que lo hacen como fluidos newtonianos. Las moléculas enlazadas forman una red tridimensional que ocluye a las aisladas. Los porcentajes relativos de ambos tipos de moléculas están determinados por la constante de equilibrio del proceso moléculas enlazadas \Leftrightarrow moléculas aisladas, y se alteran cuando el fluido se somete a un cizallamiento. Cuando la velocidad del proceso moléculas enlazadas \Rightarrow moléculas aisladas aumenta, se destruye la estructura tridimensional y se puede observar una disminución en la viscosidad del fluido. El modelo matemático propuesto por estos autores tiene la forma

$$\ln (\tau - \tau_e) = \tau_0 - A t \quad (4.3)$$

siendo A una constante. Derivando (4.3) con respecto al tiempo resulta

$$A = - \frac{d \ln(\tau - \tau_e)}{dt} \quad (4.4)$$

lo que significa que A también es un coeficiente de ruptura tixotrópica.

Elliot y Green han descrito el comportamiento tixotrópico de diversos fluidos en términos de un modelo Bingham modificado [Elliot y Green, 1972], [Lozano e Ibarz, 1994] representado por la ecuación

$$\tau = \tau_e + (\tau_0 - \tau_e) \exp(-K t) \quad (4.5)$$

siendo K un parámetro del modelo. Derivando la expresión anterior respecto del tiempo se deduce que

$$K = - \frac{d \ln(\tau - \tau_e)}{dt} \quad (4.6)$$

Por lo tanto, K es igualmente un coeficiente de ruptura tixotrópica.

La presencia de tixotropía en el flujo de un fluido también puede ponerse de manifiesto observando el cambio de viscosidad con el tiempo de aplicación de una velocidad de cizalla constante. En este tipo de estudios se incluye el modelo de Umshätter (recogido en [Sherman, 1970], [Figoni y Shoemaker, 1981], [Garza et al., 1994]). En este modelo la dependencia de la viscosidad con el tiempo es de la forma

$$\eta = \eta_e + (\eta_0 - \eta_e) \exp(-t / \lambda_T) \quad (4.7)$$

donde η_e es la viscosidad de equilibrio, η_0 la viscosidad inicial y λ_T el tiempo de relajación tixotrópico. Evidentemente

$$\frac{1}{\lambda_T} = - \frac{d \ln(\eta - \eta_e)}{dt} \quad (4.8)$$

con lo cual $1 / \lambda_T$ es ahora el coeficiente de ruptura tixotrópica.

Existen otros modelos empíricos que hacen uso de una regresión múltiple de las tres variables τ (η), $\dot{\gamma}$ y t, pero el tipo de relación que se obtiene puede ser complicada. Es más conveniente estudiar la dependencia de τ con $\dot{\gamma}$ para distintos tiempos de agitación. El ajuste de la función $\tau = \tau(\dot{\gamma})$ mediante un modelo que proporcione un buen coeficiente de correlación, permite posteriormente estudiar la variación temporal de los diferentes

parámetros del modelo, introduciendo así el efecto indicativo de la tixotropía del sistema.

Mediante este procedimiento, el estudio de los fluidos plásticos puede llevarse a cabo modificando un modelo de Herschel-Bulkley [Herschel-Bulkley, 1926], de manera que

$$\tau = \tau_0 + K \dot{\gamma}^n t^{-p} \quad (4.9)$$

donde p es un parámetro adimensional que recibe el nombre de *índice tixotrópico* [Martínez-Padilla y Hardy, 1989]. Obviamente, si $p > 0$ entonces τ disminuye con el tiempo de agitación y el fluido es tixotrópico. Por el contrario, cuando $p < 0$, el fluido es antitixotrópico. Cuando sea necesario, la función t^{-p} podría sustituirse por otra más general $F(t)$ que ajuste los datos experimentales con un coeficiente de correlación adecuado. El caso de los fluidos pseudoplásticos sería equivalente, pero con $\tau_0 = 0$.

4.1.3 Teoría estructural

La teoría estructural de los fluidos tixotrópicos fue desarrollada por Cheng y Evans sobre la base de tres modelos teóricos diferentes propuestos previamente por Moore, Hahn et al. y Peter [Moore, 1959], [Hahn et al., 1959], [Peter, 1964], [Cheng y Evans, 1965]. Según esta teoría, la viscosidad de un fluido en flujo laminar no sólo depende de la velocidad de cizalla, $\dot{\gamma}$, sino también del estado instantáneo de la estructura del fluido, que puede describirse mediante un parámetro escalar, λ . La velocidad de cambio del parámetro estructural depende de la velocidad de cizalla y del valor instantáneo de dicho parámetro. Así pues, el comportamiento tixotrópico del fluido puede describirse mediante dos ecuaciones constitutivas: una *ecuación de estado* que nos da el valor instantáneo del esfuerzo de cizalla como función de la velocidad de cizalla y el valor instantáneo del parámetro estructural

$$\tau = \eta(\lambda, \dot{\gamma}) \dot{\gamma} \quad (4.10)$$

y una *ecuación cinética* que describe la velocidad de cambio del parámetro estructural como función de las mismas magnitudes

$$\frac{d\lambda}{dt} = g(\lambda, \dot{\gamma}) \quad (4.11)$$

Por supuesto, cuando se alcanzan las condiciones de equilibrio, es decir, cuando la velocidad de ruptura de la estructura es igual a su velocidad de recuperación, se cumple

$$\frac{d\lambda}{dt} = 0 \quad (4.12)$$

con lo cual el parámetro estructural es igual a su valor de equilibrio $\lambda_e = \lambda_e(\dot{\gamma})$, y la ecuación de estado (4.10) describe la curva de flujo de equilibrio

$$\tau_e = \eta(\lambda_e, \dot{\gamma}) \dot{\gamma} \quad (4.13)$$

Para ilustrar la aplicación de la teoría estructural, sus propios autores [Cheng y Evans, 1965], la aplican al modelo de Moore [Moore, 1959], cuyas ecuaciones constitutivas son

$$\tau = \eta(\lambda, \dot{\gamma}) \dot{\gamma} = (\eta_0 + c\lambda) \dot{\gamma} \quad (4.14)$$

$$\frac{d\lambda}{dt} = g(\lambda, \dot{\gamma}) = a - (a + b\dot{\gamma})\lambda \quad (4.15)$$

siendo η_0 , a , b y c constantes positivas características del fluido.

Obsérvese que la ecuación de estado (4.14) corresponde a una familia de rectas (para cada valor de λ) que pasan por el origen en un espacio $(\tau, \dot{\gamma}, \lambda)$. Por lo tanto, para una estructura dada, el comportamiento del fluido es newtoniano. La ecuación cinética es un ejemplo de ecuación diferencial lineal de primer orden tal que, para $d\lambda/dt = 0$, permite deducir que

$$\lambda_e = \frac{a}{a + b\dot{\gamma}} \quad (4.16)$$

Combinando ahora (4.14) y (4.16) resulta

$$\tau_e = \left(\eta_0 + \frac{c a}{a + b\dot{\gamma}} \right) \dot{\gamma} \quad (4.17)$$

Cuando un fluido que obedece al modelo de Moore es cizallado con velocidad de cizalla constante, la ecuación (4.15) puede integrarse, y se obtiene el siguiente resultado

$$\lambda = \lambda_e - (\lambda_e - \lambda_0) \exp[- (a + b \dot{\gamma}) t] \quad (4.18)$$

Llevando ahora la expresión anterior a (4.14) resulta

$$\tau = \tau_e + (\tau_0 - \tau_e) \exp[- (a + b \dot{\gamma}) t] \quad (4.19)$$

donde λ_0 y τ_0 son los valores de λ y τ para $t = 0$. Por lo tanto, en el modelo de Moore a velocidad de cizalla constante, las variaciones de λ y τ con el tiempo son de tipo exponencial.

Supongamos ahora que el fluido se somete a un proceso cíclico de cizalla durante el cual la velocidad de cizalla crece linealmente con el tiempo hasta alcanzar un máximo y después decrece hasta tomar el valor cero. El diagrama de flujo correspondiente (τ frente a $\dot{\gamma}$) es un ciclo de histéresis constituido por una curva de subida y una de bajada. Estas curvas pueden calcularse como se indica a continuación.

Durante la primera mitad del ciclo (curva de subida) se tiene que

$$\dot{\gamma}(t) = \dot{\gamma}_0 + At \quad (4.20)$$

con lo cual, de las ecuaciones (4.14) y (4.15), se obtienen las expresiones

$$\lambda_s = \left[\frac{\lambda_0}{\phi'_0} + \pi^{1/2} \frac{\alpha}{\beta} (\chi - \chi_0) \right] \phi' \quad (4.21)$$

$$\tau_s = \eta_0 \dot{\gamma} + c \dot{\gamma} \left[\frac{\lambda_0}{\phi'_0} + \pi^{1/2} \frac{\alpha}{\beta} (\chi - \chi_0) \right] \phi' \quad (4.22)$$

donde se han tenido en cuenta las condiciones iniciales $\dot{\gamma}(0) = \dot{\gamma}_0$ y $\lambda(0) = \lambda_0$. En estas ecuaciones

$$\alpha = \frac{a}{2A} \quad \beta^2 = \frac{b}{2A} \quad (4.23)$$

$$\phi' = \frac{2}{\pi^{1/2}} \exp \left[- \left(\frac{\alpha}{\beta} + \beta \dot{\gamma} \right)^2 \right] \quad (4.24)$$

$$\chi = \int_0^{\alpha/\beta + \beta\dot{\gamma}} \exp(s^2) ds \quad (4.25)$$

es decir, ϕ' es la primera derivada de la función de error y χ la integral de Dawson.

Durante la segunda mitad del ciclo (curva de bajada)

$$\dot{\gamma}(t) = \dot{\gamma}_m - At \quad (4.26)$$

así que, de las ecuaciones (4.14) y (4.15) se deducen las nuevas expresiones,

$$\lambda_b = \left[\lambda_m \dot{\phi}_m + 2 \frac{\alpha}{\beta} (\phi_m - \phi) \right] \frac{1}{\phi'} \quad (4.27)$$

$$\tau_b = \eta_0 \dot{\gamma} + c \dot{\gamma} \left[\lambda_m \dot{\phi}_m + 2 \frac{\alpha}{\beta} (\phi_m - \phi) \right] \frac{1}{\phi'} \quad (4.28)$$

habiendo hecho uso de las condiciones iniciales $\dot{\gamma}(0) = \dot{\gamma}_m$ y $\lambda(0) = \lambda_m$. En estas expresiones

$$\lambda_m = \left[\frac{\lambda_0}{\phi_0} + \pi^{1/2} \frac{\alpha}{\beta} (\chi_m - \chi_0) \right] \quad (4.29)$$

$$\phi = \frac{2}{\pi^{1/2}} \int_0^{\alpha/\beta + \beta\dot{\gamma}} \exp(s^2) ds \quad (4.30)$$

es decir, ϕ coincide con la función de error.

En el estudio del comportamiento tixotrópico de los alimentos es frecuente utilizar el modelo de Tiu y Boger o sus modificaciones [Tiu y Boge, 1974], [Ford y Steffe, 1986], [Martínez-Padilla y Hardy, 1989]. En este modelo, la ecuación de estado es una modificación de la de Herschel-Bulkley [Herschel y Bulkley, 1926] que incluye el parámetro estructural λ :

$$\tau = \lambda [\tau_0 + K_0 \dot{\gamma}^{n_0}] \quad (4.31)$$

donde K_0 , n_0 y τ_0 representan la consistencia, el índice de la potencia y el esfuerzo de cizalla umbral en el instante inicial. El parámetro estructural es igual a la unidad para $t = 0$ y toma el valor λ_e en el equilibrio.

La ecuación cinética adoptada es de la forma

$$\frac{d\lambda}{dt} = -K_1 (\lambda - \lambda_e)^2 \quad (4.32)$$

siendo K_1 una función de la velocidad de cizalla. La expresión (4.32) fue deducida por Petrellis y Flummerfelt [Petrellis y Flummerfelt, 1973], los cuales la dedujeron siguiendo el procedimiento experimental que indican Cheng y Evans al trabajar con aceites no refinados [Cheng y Evans, 1965].

Si el fluido es sometido a una velocidad de cizalla constante y tenemos en cuenta que $\tau = \eta \dot{\gamma}$, la ecuación (4.31) puede expresarse de la forma

$$\eta = \lambda a_0 \quad (4.33)$$

con lo cual

$$\eta_e = \lambda_e a_0 \quad (4.34)$$

Combinando ahora las expresiones (4.32), (4.33) y (4.34) resulta

$$\frac{d\eta}{dt} = -a_1 (\eta - \eta_e)^2 \quad (4.35)$$

donde

$$a_1 = \frac{K_1}{a_0} = \frac{K_1 \dot{\gamma}}{\tau_0 + K_0 \dot{\gamma}^{n_0}} \quad (4.36)$$

Si en la ecuación (4.35) separamos variables e integramos, se obtiene

$$\frac{1}{\eta - \eta_e} = \frac{1}{\eta_0 - \eta_e} + a_1 t \quad (4.37)$$

siendo η_0 la viscosidad aparente en el instante inicial.

Otros modelos utilizados son el de Alessandrini y colaboradores [Alessandrini et al., 1982], propuesto originalmente para describir el comportamiento tixotrópico de suspensiones acuosas de caolín y aplicado posteriormente a la caracterización reológica de diferentes sustancias

alimenticias [Bénézech, 1994]; el de Lapasin y colaboradores [Lapasin et al., 1983], usado en el estudio de pastas de cemento, etc.

Aunque la teoría de Cheng y Evans es conceptualmente simple, su aplicación práctica no es tan sencilla [Costell y Durán, 1978/a]. La determinación de la ecuación de estado para cada nivel estructural requiere medidas de esfuerzos a diferentes velocidades de cizalla, manteniendo constante la estructura del fluido (es decir, el valor del parámetro estructural λ). Como la técnica de identificación del valor correcto de λ no está muy clara, no resulta fácil realizar todas las medidas al mismo nivel estructural. Del mismo modo, la determinación de la ecuación cinética puede presentar serias dificultades, ya que en los fluidos con tixotropía o antitixotropía es necesario postular a priori los mecanismos de formación y destrucción estructural y, aún en el caso más simple, cuando la tixotropía es irreversible (reodestrucción) se requiere mucho trabajo experimental para definir la forma de la función que corresponde a la ecuación cinética.

Estos mismos inconvenientes prácticos fueron considerados por el propio Cheng [Cheng, 1973], el cual propuso una ecuación constitutiva de forma diferencial para caracterizar la tixotropía de los fluidos. Teniendo en cuenta que, de acuerdo con la ecuación de estado (4.10), $\tau = \tau(\dot{\gamma}, \lambda)$, resulta

$$d\tau = \left(\frac{\partial\tau}{\partial\dot{\gamma}}\right)_{\lambda} d\dot{\gamma} + \left(\frac{\partial\tau}{\partial\lambda}\right)_{\dot{\gamma}} d\lambda \quad (4.38)$$

y, por lo tanto,

$$\frac{d\tau}{dt} = \left(\frac{\partial\tau}{\partial\dot{\gamma}}\right)_{\lambda} \frac{d\dot{\gamma}}{dt} + \left(\frac{\partial\tau}{\partial\lambda}\right)_{\dot{\gamma}} \frac{d\lambda}{dt} \quad (4.39)$$

Por otra parte, haciendo uso de la ecuación cinética (4.12), la expresión anterior se reduce a la ecuación diferencial

$$\frac{d\tau}{dt} = \alpha(\dot{\gamma}, \lambda) \frac{d\dot{\gamma}}{dt} + \beta(\dot{\gamma}, \lambda) \quad (4.40)$$

donde

$$\alpha(\dot{\gamma}, \lambda) = \left(\frac{\partial\tau}{\partial\dot{\gamma}}\right)_{\lambda} \quad \beta(\dot{\gamma}, \lambda) = \left(\frac{\partial\tau}{\partial\lambda}\right)_{\dot{\gamma}} g(\lambda, \dot{\gamma}) \quad (4.41)$$

De esta forma, la tixotropía queda definida por los valores de las funciones α y β que son características de cada material. La mayor simplicidad del cálculo reside en que ambas funciones se pueden determinar experimentalmente sin tener que recurrir a artificios matemáticos. Comparando ambos métodos de caracterización de la tixotropía, se pone de manifiesto que con el primero [Cheng y Evans, 1965] se obtiene una mayor información sobre la estructura molecular y microscópica del material, pero el segundo [Cheng, 1973] es de aplicación más sencilla y la información que proporciona resulta tan válida como la del primero [Costell y Durán, 1978/a].

Una forma explícita de las ecuaciones constitutivas (4.10) y (4.11) ha sido propuesta por Kemblowski y Petera para el caso más general de un fluido tixotrópico con umbral de fluencia [Kemblowski y Petera, 1979], [Kemblowski y Petera, 1980]. El modelo tiene en cuenta la diferencia que debe existir entre las velocidades de ruptura y de recuperación de la estructura del fluido (normalmente la velocidad de recuperación es mucho menor que la de ruptura).

4.1.4 Ciclo de histéresis. Área tixotrópica

Los experimentos de histéresis también pueden utilizarse para estudiar las propiedades reológicas de los fluidos tixotrópicos [Harris, 1967/b], [Cheng, 1967], [Mewis, 1979], [Dolz-Planas et al., 1991/a], [Fresno et al., 1993], aunque la relajación viscoelástica puede dar lugar a histéresis en ausencia de tixotropía [Bird y Marsch, 1968/a], [Bird y Marsch, 1968/b]. Fue Henry Green quien, en 1942, describió por primera vez el método para obtener un ciclo de histéresis con un viscosímetro rotacional [Green, 1942]. Un año después, Green y Weltmann hicieron uso de la magnitud del área del ciclo (medida con un planímetro) para determinar el grado de tixotropía de un fluido [Green y Weltmann, 1943], [Green y Weltmann, 1946]. Desde entonces, la cuantificación del comportamiento tixotrópico también se realiza mediante la medida del área tixotrópica S_T , es decir, la diferencia entre el área, S_A , encerrada por la curva de ascenso (valores de $\dot{\gamma}$ crecientes) y el área S_D encerrada por la curva de descenso (valores de $\dot{\gamma}$ decrecientes)

en un diagrama de flujo, $\tau = f(\dot{\gamma})$, (Figura 1.6). Dicha área tixotrópica viene dada por la expresión

$$S_T = S_A - S_D \quad (4.42)$$

es decir,

$$S_T = \int_0^{\dot{\gamma}_{\text{máx}}} \tau_A d\dot{\gamma} + \int_{\dot{\gamma}_{\text{máx}}}^0 \tau_D d\dot{\gamma} = \int_0^{\dot{\gamma}_{\text{máx}}} (\tau_A - \tau_D) d\dot{\gamma} \quad (4.43)$$

La utilización de ciclos de histéresis permite, asimismo, caracterizar unánimemente la rapidez del desmoronamiento estructural [Weltmann, 1943]. El procedimiento es el siguiente: una vez realizada la curva de ascenso se mantiene el sistema sometido a la velocidad de cizalla máxima, $\dot{\gamma}_{\text{máx}}$, durante un tiempo determinado, t_1 . A continuación, se realiza la curva de descenso, para subir de nuevo hasta $\dot{\gamma}_{\text{máx}}$. Durante un tiempo subsiguiente, t_2 , se somete al sistema a la velocidad de cizalla $\dot{\gamma}_{\text{máx}}$, para a continuación realizar de nuevo la curva de descenso. Y así sucesivamente (Figura 4.2).

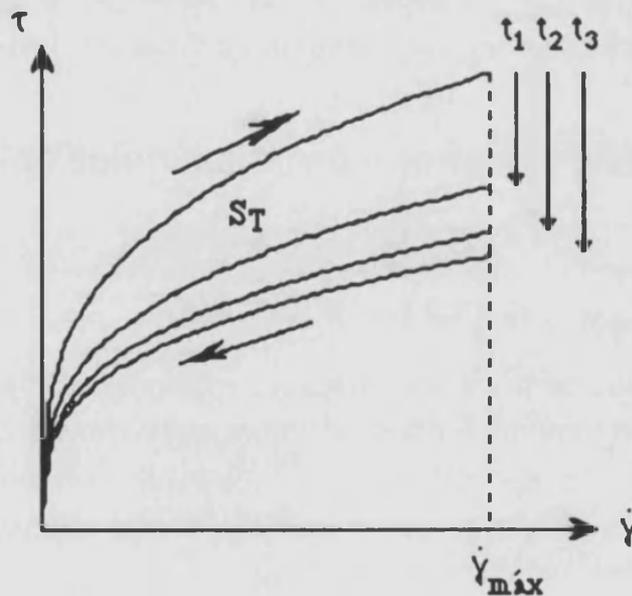


Figura 4.2. Ciclos de histéresis tras un determinado tiempo de agitación, t_i , y área tixotrópica encerrada en cada caso.

La función $S_T = S_T(t)$ debe satisfacer [Dolz-Planas et al., 1991/a] las condiciones

$$S_T(t = 0) = 0 \quad (4.44)$$

$$\lim_{t \rightarrow \infty} S_T = S_{T(\text{máx})} \quad (4.45)$$

donde $S_{T(\text{máx})}$ es el valor de S_T correspondiente a la máxima destrucción de la estructura. Por lo tanto, la función $S_T = S_T(t)$ debe ser de la forma

$$S_T = S_{T(\text{máx})} [1 - e^{-f(t)}] \quad (4.46)$$

donde $f(t)$ es una función del tiempo tal que

$$\lim_{t \rightarrow \infty} f(t) = \infty \quad (4.47)$$

Evidentemente, la función

$$v_{S_T} = \frac{dS_T}{dt} \quad (4.48)$$

proporciona la velocidad de variación del área tixotrópica o velocidad areolar tixotrópica [Dolz et al., 1991/a]. Esta magnitud indica la mayor o menor rapidez con que la estructura del fluido se desmorona y es un parámetro que permite comparar comportamientos tixotrópicos.

4.2 Modelos tixotrópicos de los geles estudiados

4.2.1 Hidrogeles simples

4.2.1.1 MCC-NaCMC

En este apartado se estudiará el comportamiento reológico del hidrogel simple de celulosa microcristalina-carboximetil celulosa sódica al 2.5 % después de ser sometido a distintos tiempos de agitación, introduciendo dicha variable en el modelo general obtenido, con el fin de caracterizar tixotrópicamente dicho hidrogel.

Así pues, y a partir de los valores de η obtenidos para las curvas de descenso tras los tiempos de agitación, t , y velocidades de cizalla, $\dot{\gamma}$, que se proporcionan en la tabla 2.4, se ha procedido a representar $\ln \eta = f(\ln \dot{\gamma})$

para los diferentes valores de t. En la figura 4.3 se muestran únicamente los valores correspondientes a los tiempos de agitación indicados, para facilitar la visualización de la gráfica.

De su observación cabe resaltar, en primer lugar, que la distribución lineal de $\ln \eta = f(\ln \dot{\gamma})$ responde a la ley de la potencia, como ocurría cuando el gel no estaba sometido a agitación previa. En segundo lugar se aprecia que la variación temporal de η (η disminuye al aumentar t), origina una familia de curvas en las que el tiempo de agitación es una variable a considerar.

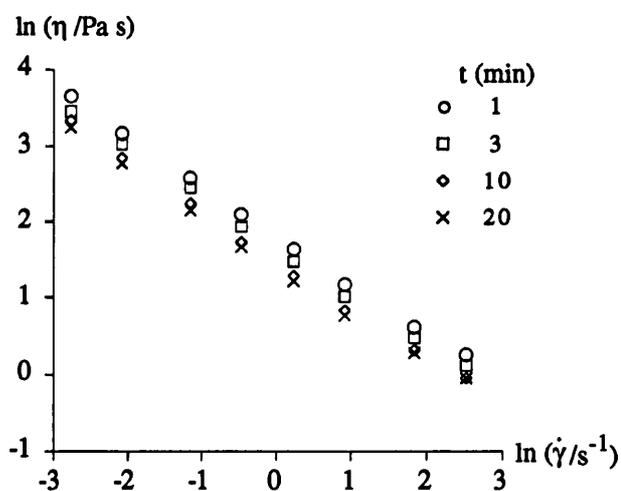


Figura 4.3. Ln de la viscosidad frente al ln de la velocidad de cizalla para las curvas de descenso del gel de MCC-NaCMC, a los tiempos de agitación que se indican.

El ajuste por mínimos cuadrados de $\eta = f(\dot{\gamma})$, para cada uno de los tiempos de agitación, mediante la ecuación $\eta = K \dot{\gamma}^{n-1}$ ha proporcionado los valores de la consistencia K y del índice (n-1) que se observan en la tabla 4.1. Hay que indicar que en todos los casos el coeficiente de correlación obtenido resulta superior a 0.999.

Como se observa en dicha tabla, los valores de (n-1) son prácticamente independientes del tiempo de agitación, ya que las variaciones que se

aprecian son pequeñas y de carácter aleatorio. Por ello se ha procedido a calcular el valor medio, que, asignándole el error estándar, vale:

$$n - 1 = - (0.637 \pm 0.003) \quad (4.49)$$

resultado que coincide prácticamente con el obtenido para el reograma de ascenso del gel de MCC-NaCMC (3.20).

Tabla 4.1. Valores de los parámetros de la ley de la potencia del gel de MCC-NaCMC para los distintos tiempos de agitación de las curvas de descenso.

t (min)	K (Pa s ⁿ)	n - 1
1	6.17	- 0.647
2	5.62	- 0.639
3	5.30	- 0.642
4	4.99	- 0.637
5	4.72	- 0.635
10	4.44	- 0.644
15	4.36	- 0.620
20	4.19	- 0.629

Por otra parte, y a la vista de la disminución de los valores de la consistencia K al aumentar el tiempo de agitación, hemos representado gráficamente $K = f(t)$ en la figura 4.4 y hemos realizado un ajuste por mínimos cuadrados a una expresión de la forma

$$K = K' t^{-P} \quad (4.50)$$

semejante a la función utilizada para corregir el modelo de Herschel-Bulkley en el caso de fluidos plásticos (4.9), pero aplicada en este caso al modelo de Ostwald-de Waele. El valor obtenido es:

$$K = 6.21 t^{-0.146} \quad (4.51)$$

con un coeficiente de correlación de 0.996. Esta función ha sido representada mediante una línea continua en la figura 4.4.

Sustituyendo (4.49) y (4.51) en la ecuación del modelo de Ostwald-de Waele (3.15), tenemos

$$\eta = 6.21 t^{-0.146} \dot{\gamma}^{-0.637} \quad (4.52)$$

que es la expresión que permite conocer la viscosidad (en Pa s) del hidrogel de MCC-NaCMC en función de la velocidad de cizalla (en s^{-1}) y del tiempo de agitación (expresado en minutos). Esta dependencia temporal de η es indicativa del comportamiento tixotrópico del sistema.

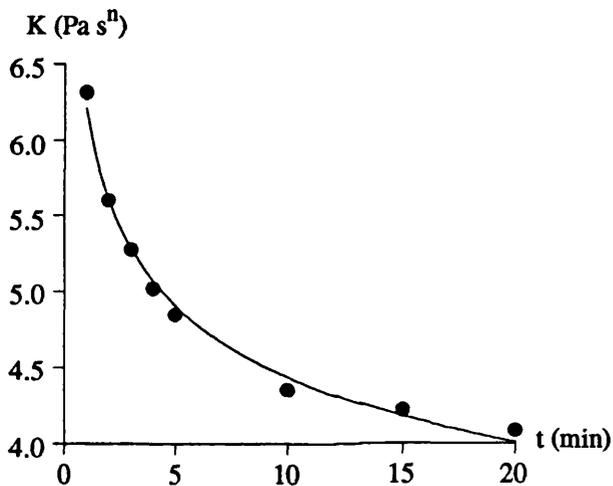


Figura 4.4. Consistencia en función del tiempo de agitación para el gel simple de MCC-NaCMC.

Para comprobar de que dicha ecuación es capaz de reproducir las viscosidades medidas se han representado gráficamente los valores de η_{teor} , obtenidos a partir de la ecuación (4.52) frente a los experimentales, η_{exp} (Figura 4.5). La recta de regresión correspondiente y el coeficiente de correlación, son:

$$\eta_{\text{teor}} = 0.225 + 0.959 \eta_{\text{exp}} ; r = 0.999 \quad (4.53)$$

Obsérvese que tanto la pendiente como el coeficiente de correlación son muy próximos a la unidad y el término independiente es prácticamente despreciable frente a los valores de la viscosidad del hidrogel.



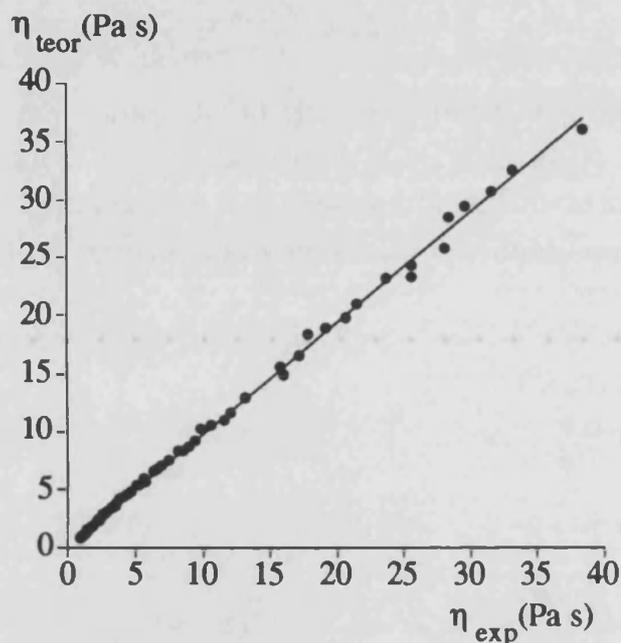


Figura 4.5. Viscosidades obtenidas con el modelo, ec. (4.52), frente a los valores experimentales de la viscosidad para los reogramas de descenso a diferentes tiempos de agitación del gel simple de MCC-NaCMC.

4.2.1.2 Almidones de arroz, maíz y trigo

El estudio de la dependencia temporal en el caso de los hidrogeles simples de almidón se ha realizado de forma similar al descrito anteriormente.

En primer lugar se ha representado $\ln \eta = f(\ln \dot{\gamma}, t)$ para cada gel. En la figura 4.6 se muestran, como ejemplo, las representaciones conjuntas de los hidrogeles de almidón de arroz y maíz a la concentración del 3 %, para el menor y mayor tiempo de agitación a que han sido sometidos (1 y 20 minutos, respectivamente).

En dicha figura se observa que los puntos correspondientes a cada gel y tiempo de agitación están distribuidos linealmente, lo cual indica que $\eta=f(\dot{\gamma})$ debe responder bien a la ley de la potencia, como en los casos anteriores. Además, se aprecia que η disminuye al aumentar el tiempo de agitación, es decir, ambos hidrogeles presentan comportamiento tixotrópico. A idénticas conclusiones se ha llegado con el resto de hidrogeles estudiados. Es decir, las representaciones correspondientes a todas las concentraciones,

tiempos de agitación y tipos de almidón resultan similares cualitativamente en cuanto a su comportamiento lineal y al descenso que se produce en la viscosidad con el tiempo de agitación.

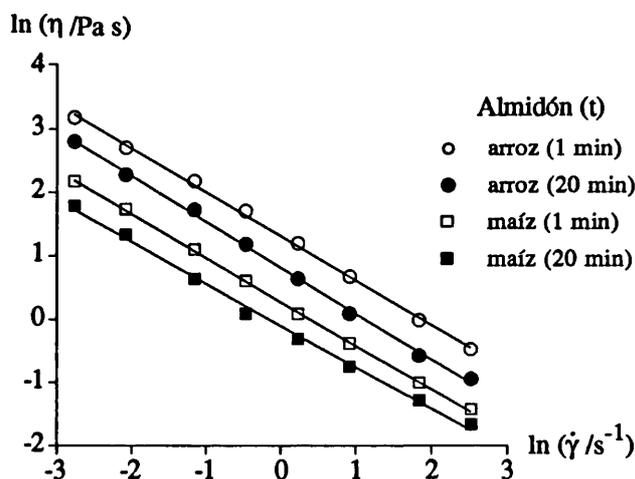


Figura 4.6. Ln de la viscosidad frente al ln de la velocidad de cizalla para los geles de almidón a la concentración de 3% y los tiempos de agitación que se indican.

Por ello, se han ajustado por mínimos todos los reogramas a la ley de la potencia (3.15). Los valores de la consistencia, K, y del exponente, n-1, obtenidos se presentan en las tablas 1 a 6 del Apéndice.

Respecto de los valores de n-1 (tablas 2, 4 y 6 del Apéndice), también en este caso hemos obtenido un valor medio para cada tipo de almidón. En nuestra opinión, dichos valores son representativos del comportamiento general, si excluimos ciertos casos excepcionales que se presentan a algunas de las menores concentraciones (claramente inferiores a los restantes, y que pueden ser debidas a que las dispersiones no están totalmente gelificadas). Los valores medios de (n-1) obtenidos, junto a sus errores estándar, son:

- Almidón de arroz: $n-1 = - (0.695 \pm 0.010)$ (4.54)

- Almidón de maíz: $n-1 = - (0.606 \pm 0.019)$ (4.55)

- Almidón de trigo: $n-1 = - (0.663 \pm 0.017)$ (4.56)

Sin embargo, los valores de la consistencia, K , que se proporcionan en las tablas 1, 3, 5 del Apéndice, muestran una clara dependencia tanto con la concentración como con el tiempo de agitación.

En la figura 4.7 se representa la consistencia en función del tiempo de agitación para geles de diferentes concentraciones de almidón de arroz (los restantes casos son cualitativamente análogos). En ella se observa una disminución de K con t , sobre todo durante los primeros minutos, así como un importante incremento de K al aumentar la concentración, fundamentalmente a partir de $c = 2\%$. Se ha ajustado K con t mediante funciones potenciales semejantes a la (4.52) utilizada en el estudio del hidrogel simple de MCC-NaCMC. Los valores de K' y p obtenidos se proporcionan en la tabla 13 del Apéndice.

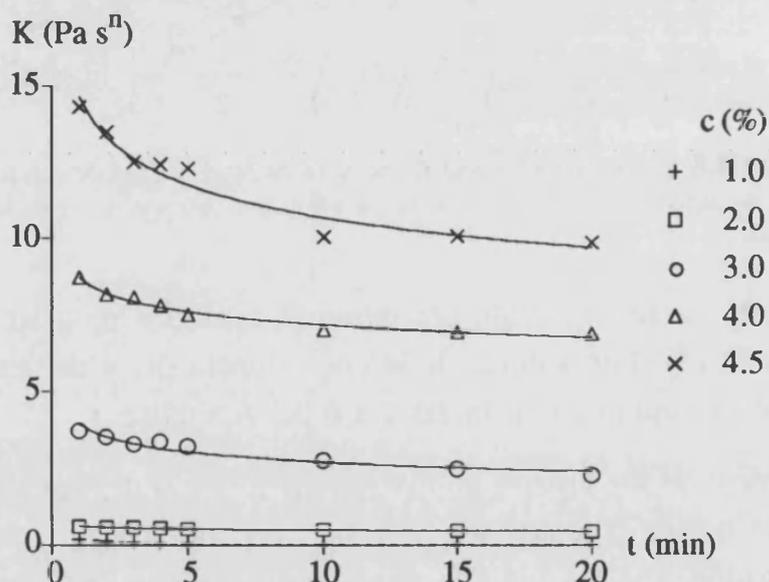


Figura 4.7. Consistencia en función del tiempo de agitación para el gel de almidón de arroz a las concentraciones que se indican.

Tras analizar los valores del parámetro p , *índice tixotrópico*, que en definitiva determina la variación temporal de η , se ha calculado un valor medio para cada uno de los tres tipos de almidón. Los valores obtenidos, con el error estándar correspondiente, son:

- Almidón de arroz: $p = 0.122 \pm 0.011$ (4.57)
- Almidón de maíz: $p = 0.24 \pm 0.05$ (4.58)
- Almidón de trigo: $p = 0.22 \pm 0.07$ (4.59)

Hemos de indicar que no se han considerado los valores correspondientes a las dos concentraciones más bajas de almidón de arroz ni la menor de almidón de trigo, ya que presentan valores mucho mayores que las obtenidas para las restantes concentraciones. Pensamos que esto puede deberse a que el gel no está totalmente formado a esas concentraciones, lo que hace que el desmoronamiento de su estructura por agitación sea más fácil.

Por otra parte, con el fin de obtener la dependencia de la consistencia con la concentración de almidón, los valores de K' obtenidos para los tres tipos de almidones han sido representados conjuntamente en función de c , en la figura 4.8. Dado que, en todos los casos, la distribución de puntos parece responder a una función de tipo exponencial, se han ajustado mediante ecuaciones de la forma $K' = A \exp(B c)$, donde A y B son dos parámetros a determinar, y c la concentración de almidón presente en el hidrogel.

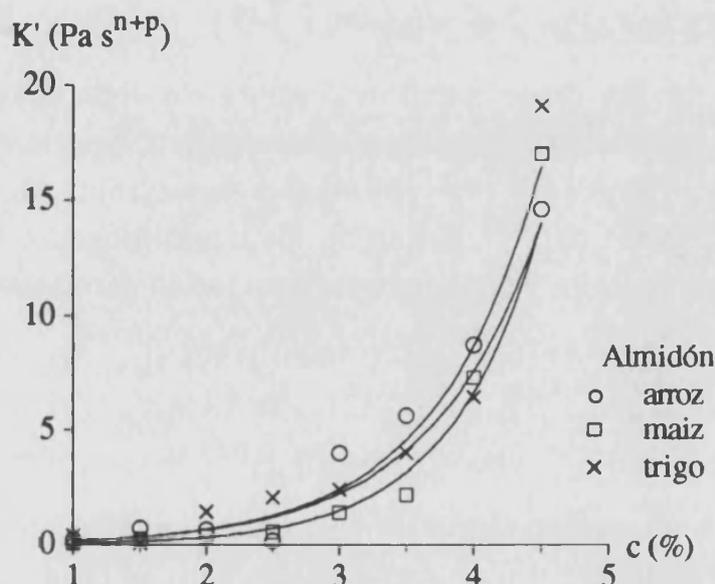


Figura 4.8. Valores de K' en función de la concentración para los tres tipos de almidón.

Las expresiones obtenidas, junto a los coeficientes de correlación correspondientes, son:

$$\text{- Almidón de arroz:} \quad K' = 0.0548 e^{1.23 c} \quad (r = 0.986) \quad (4.60)$$

$$\text{- Almidón de maíz:} \quad K' = 0.0163 e^{1.50 c} \quad (r = 0.995) \quad (4.61)$$

$$\text{- Almidón de trigo:} \quad K' = 0.0499 e^{1.29 c} \quad (r = 0.978) \quad (4.62)$$

Con este tipo de funciones se obtienen unos valores del parámetro A muy pequeños, lo cual resulta lógico ya que corresponden al valor de K' para concentraciones tendiendo a cero, en las cuales las dispersiones de almidón tendrían consistencias muy bajas. Aunque los coeficientes de correlación no son tan buenos como en casos anteriores, no hemos modificado la función exponencial para no hacerla más complicada, ya que en el modelo general para η hemos de incluir también el término que nos da la dependencia temporal.

En definitiva, al sustituir en la ley de la potencia los valores de (n-1) y K, se obtienen los modelos tixotrópicos obtenidos para los hidrogeles de los tres tipos de almidón:

$$\text{- Almidón de arroz:} \quad \eta = 0.0548 e^{1.23 c} t^{-0.122} \dot{\gamma}^{-0.695} \quad (4.63)$$

$$\text{- Almidón de maíz:} \quad \eta = 0.0163 e^{1.50 c} t^{-0.24} \dot{\gamma}^{-0.606} \quad (4.64)$$

$$\text{- Almidón de trigo:} \quad \eta = 0.0499 e^{1.29 c} t^{-0.22} \dot{\gamma}^{-0.663} \quad (4.65)$$

Como en los casos anteriores, ajustamos linealmente los valores $\eta_{\text{teor}} = f(\eta_{\text{exp}})$, con el fin de comprobar que dichos modelos son capaces de proporcionar valores de la viscosidad semejantes a los obtenidos experimentalmente para cada uno de los tres hidrogeles. Las ecuaciones obtenidas, junto con los coeficientes de correlación correspondientes, son:

$$\text{- Almidón de arroz:} \quad \eta_{\text{teor}} = -0.709 + 0.974 \eta_{\text{exp}} \quad (r = 0.963) \quad (4.66)$$

$$\text{- Almidón de maíz:} \quad \eta_{\text{teor}} = 0.121 + 0.904 \eta_{\text{exp}} \quad (r = 0.979) \quad (4.67)$$

$$\text{- Almidón de trigo:} \quad \eta_{\text{teor}} = 0.169 + 0.942 \eta_{\text{exp}} \quad (r = 0.981) \quad (4.68)$$

Se observa que en todos los casos el término independiente es muy pequeño y la pendiente difiere relativamente poco de la unidad. Además, los coeficientes de correlación resultan, a nuestro criterio, aceptables si se tiene en cuenta el gran número de puntos ajustados. Hay que indicar que en los

ajustes correspondientes a los almidones de maíz y de trigo no se han considerado los valores teóricos obtenidos a la concentración del 4.5 % ya que diferían excesivamente de los experimentales. Este hecho puede deberse a que los valores de p son mucho más pequeños que los restantes (tabla 13 del Apéndice), y por lo tanto el utilizar los valores más pequeños da lugar a una gran discrepancia.

4.2.2 Hidrogeles compuestos

De nuevo, como en los apartados anteriores, comenzamos representando los valores $\eta=f(\dot{\gamma},t)$ de los reogramas de descenso de los hidrogeles compuestos con MCC-NaCMC para todas las concentraciones y para las tres clases de almidón. (Los datos experimentales se encuentran en las tablas 2.29 a 2.52). En la figura 4.9 presentamos conjuntamente las gráficas correspondientes a los hidrogeles de MCC-NaCMC + almidón de maíz y MCC-NaCMC + almidón de trigo, $\ln \eta = f(\ln \dot{\gamma})$ tras diferentes tiempos de agitación, como ejemplo.

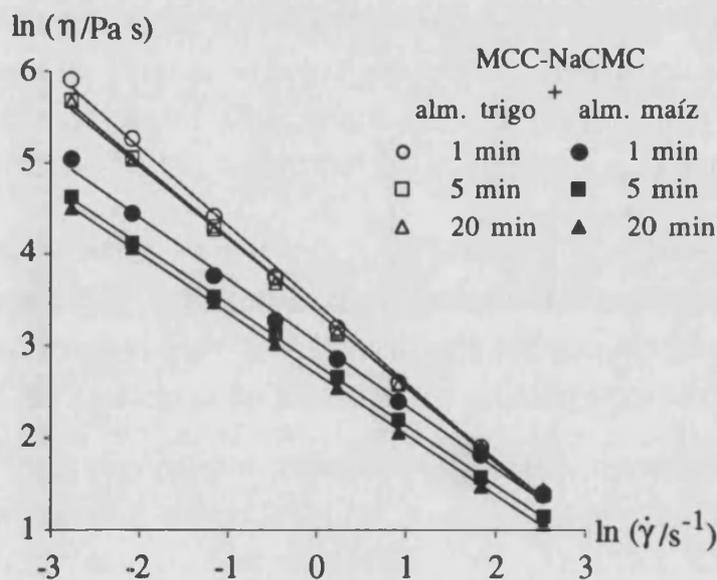


Figura 4.9. \ln de la viscosidad en función del \ln de la velocidad de cizalla para los hidrogeles compuestos de MCC-NaCMC+ almidón de trigo y de maíz ($c = 2.5\%$) para los tiempos de agitación que se indican.

La distribución lineal se mantiene para todos los tiempos de agitación y se observa igualmente la dependencia temporal de η , ya que las rectas no

son coincidentes. Así pues, también los geles compuestos muestran un comportamiento tixotrópico, manteniendo la pseudoplasticidad.

Por lo tanto, ajustamos cada uno de los reogramas al modelo de Ostwald, e introducimos en los parámetros la dependencia con la concentración y el tiempo de agitación, con el fin de obtener una expresión general de la forma $\eta = f(\dot{\gamma}, c, t)$. Los valores obtenidos para las consistencias y de los índices de la potencia se proporcionan en las tablas 7 a 12 del Apéndice.

Al igual que en los casos anteriores, dadas las ligeras y aleatorias diferencias que se presentan en (n-1), calculamos un valor medio para cada tipo de gel compuesto, y obtenemos errores relativos menores del 2%, de forma que tendríamos:

- MCC-NaCMC + alm. arroz:	n-1 = - (0.668 ± 0.004)	(4.69)
- MCC-NaCMC + alm. maíz:	n-1 = - (0.709 ± 0.009)	(4.70)
- MCC-NaCMC + alm. trigo:	n-1 = - (0.795 ± 0.007)	(4.71)

Sin embargo, al igual que ocurría en los geles simples de almidón, los valores de la consistencia dependen claramente tanto de t como de c, como puede verse en el ejemplo de la figura 4.10, donde se representa $K = f(t)$ para diferentes concentraciones del hidrogel de MCC-NaCMC.

La dependencia temporal de K con t se ha determinado ajustando por mínimos cuadrados a funciones de la forma $K = K' t^{-p}$ (semejantes a las utilizadas en el caso de los sistemas simples). Los valores de los parámetros K' y del índice tixotrópico, p, se presentan en la tabla 13 del Apéndice.

Los pequeños valores del índice tixotrópico que se observan en dicha tabla indican que la dependencia temporal de los hidrogeles compuestos es poco acusada. De hecho, los valores medios para los diferentes sistemas compuestos, con el error estándar, son:

- MCC-NaCMC + alm. arroz:	p = 0.072 ± 0.016	(4.72)
- MCC-NaCMC + alm. maíz:	p = 0.067 ± 0.023	(4.73)
- MCC-NaCMC + alm. trigo:	p = 0.026 ± 0.008	(4.74)

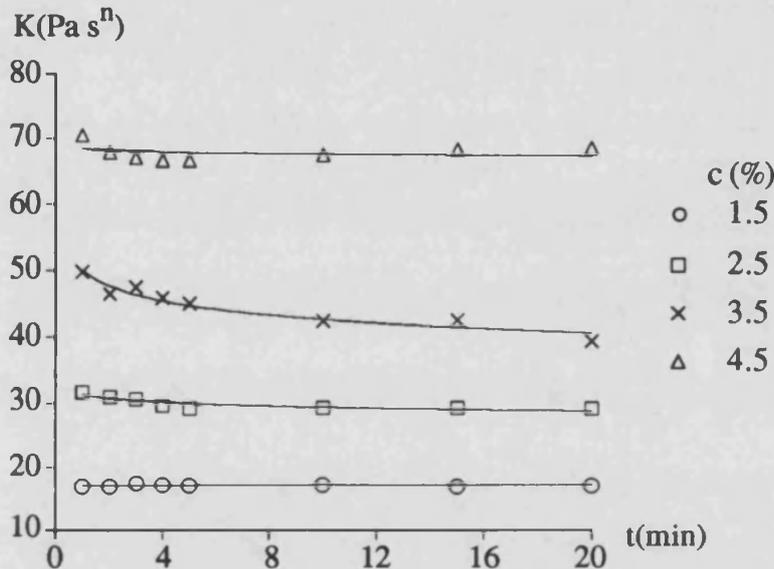


Figura 4.10. Consistencia en función del tiempo de agitación para el gel de MCC-NaCMC + almidón de trigo a las concentraciones que se indican.

Esta dependencia poco acusada de la viscosidad con el tiempo de agitación se debe a que los hidrogeles compuestos presentan una estructura tridimensional lo suficientemente rígida como para permanecer inalterada tras tiempos de agitación largos. Este hecho es más destacable aún en el caso del MCC-NaCMC + almidón de trigo, cuyo parámetro p resulta ser, aproximadamente, la tercera parte de los correspondientes a los otros almidones, lo cual debe interpretarse como que la tixotropía del hidrogel, en caso de tenerla, resulta prácticamente inapreciable.

Por otro lado, los valores de K' (tabla 14 del Apéndice) muestran un progresivo crecimiento con el aumento de la concentración de almidón. La representación gráfica de $K' = f(c)$ para los tres tipos de almidón puede verse en la figura 4.11. Se observa que la mayor consistencia la presenta el hidrogel compuesto con almidón de trigo, mientras que los geles que contienen almidones de arroz y maíz tienen comportamientos similares. En cualquier caso, el crecimiento de las funciones debe ser más suave que el correspondiente a los hidrogeles simples de almidón. Por ello el ajuste se ha realizado mediante funciones de tipo polinómico de segundo grado (líneas

contínuas en la figura 4.11), las cuales proporcionan coeficientes de correlación aceptables:

$$\text{- MCC + alm. arroz: } K' = 2.24 c^2 - 0.769 c + 11.0 \quad (r = 0.979) \quad (4.15)$$

$$\text{- MCC + alm. maíz: } K' = 3.71 c^2 - 6.73 c + 13.3 \quad (r = 0.997) \quad (4.16)$$

$$\text{- MCC + alm. trigo: } K' = 1.39 c^2 + 8.61 c + 0.989 \quad (r = 0.997) \quad (4.17)$$

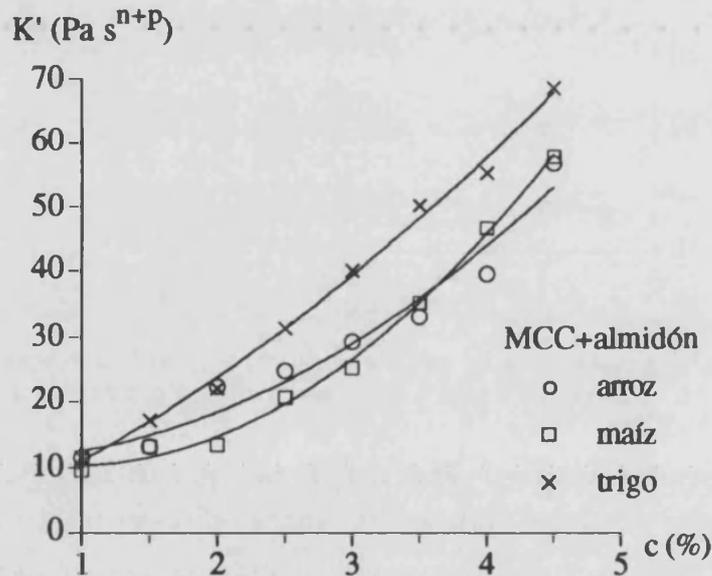


Figura 4.11. Valores de K' en función de la concentración para los tres tipos de hidrogel compuestos.

Como en los casos anteriores, y con el fin de comprobar la respuesta de cada uno de los modelos obtenidos, se han representado gráficamente los valores de η_{teor} en función de las medidas experimentales correspondientes η_{exp} (Figura 4.12.A), y se han ajustado por mínimos cuadrados, de manera que:

$$\text{- MCC + alm. arroz: } \eta_{\text{teor}} = 8.72 + 0.761 \eta_{\text{exp}} \quad (r = 0.975) \quad (4.18)$$

$$\text{- MCC + alm. maíz: } \eta_{\text{teor}} = 1.19 + 0.402 \eta_{\text{exp}} \quad (r = 0.956) \quad (4.19)$$

$$\text{- MCC + alm. trigo: } \eta_{\text{teor}} = 10.1 + 0.791 \eta_{\text{exp}} \quad (r = 0.986) \quad (4.20)$$

Resulta evidente que los valores de las pendientes difieren excesivamente de la unidad y que los coeficientes de correlación no son muy aceptables. Un estudio detallado de los puntos en donde se presentan mayores diferencias entre η_{teor} y η_{exp} nos ha permitido comprobar que

las incertidumbres en las medidas son mucho mayores). Si se eliminan esos valores (que corresponden a las mayores viscosidades), se obtiene la gráfica de la figura 4.12.B, donde se observa que la distribución de puntos se acerca más a la bisectriz. Esta situación, que se muestra para el caso del trigo, se presenta también para los hidrogeles compuestos con almidones de maíz y de arroz.

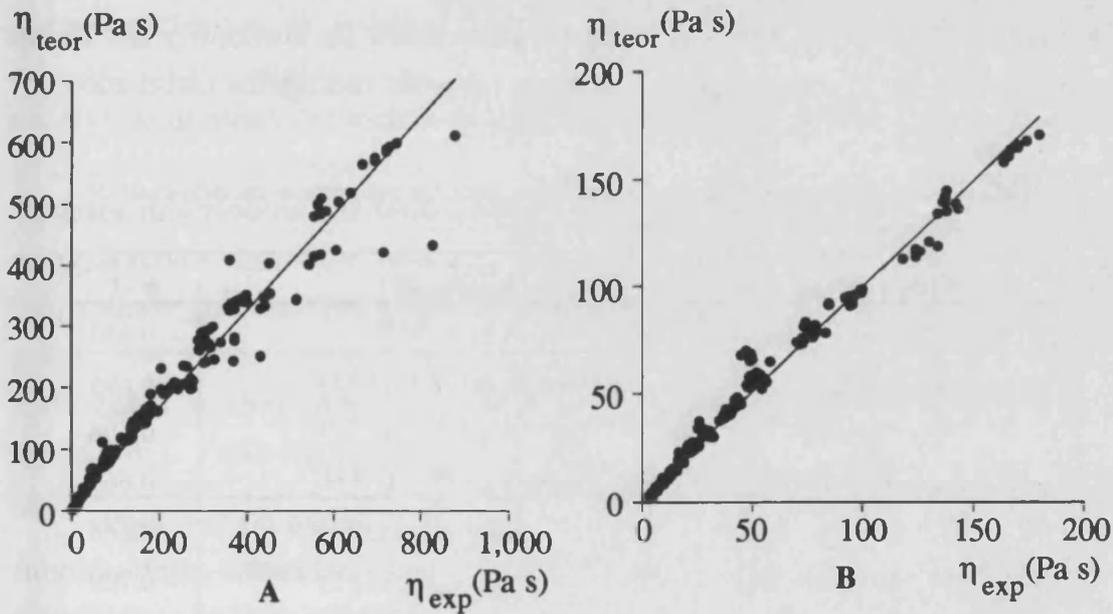


Figura 4.12. Valores de la viscosidad teórica frente a la experimental para los hidrogeles de MCC-NaCMC+almidón de trigo. A: todos los puntos. B: sin los puntos correspondientes a las dos velocidades más bajas.

Por lo tanto, si eliminamos en todos los caso los puntos (η_{exp} , η_{teor}) correspondientes a las dos velocidades de rotación menores, se llega a las ecuaciones que se muestran a continuación:

- MCC + alm. arroz: $\eta_{\text{teor}} = 1.25 + 0.977 \eta_{\text{exp}}$ ($r = 0.981$) (4.81)
- MCC + alm. maíz: $\eta_{\text{teor}} = 1.01 + 0.944 \eta_{\text{exp}}$ ($r = 0.969$) (4.82)
- MCC + alm. trigo $\eta_{\text{teor}} = 1.53 + 0.985 \eta_{\text{exp}}$ ($r = 0.995$) (4.83)

De este modo, se obtienen pendientes que difieren de la unidad en menos de un 6 %, y los coeficientes de correlación también mejoran. Esta discusión permite concluir que los modelos reológicos tixotrópicos

obtenidos para los sistemas compuestos tienen validez en el intervalo $0.314 \leq \dot{\gamma} \leq 12.56 \text{ s}^{-1}$ de velocidades de cizalla, en el de concentraciones de almidón $1 \leq c \leq 4.5 \%$, y en el de tiempos de agitación $1 \leq t \leq 20 \text{ min}$.

4.2.3 Expresiones finales obtenidas

A continuación, en la tabla 4.2 se presentan, como resumen, las expresiones finales obtenidas para los parámetros K y n del modelo de Ostwald-de Waele (en función de la concentración de almidón y del tiempo de aplicación de la cizalla) para todos los tipos de hidrogeles estudiados.

Tabla 4.2. Tabla resumen de los modelos para las reogramas de descenso de todos los hidrogeles considerados.

Hidrogeles	K (Pa s ⁿ)	n - 1
MCC-NaCMC	$6.21 t^{0.146}$	- 0.637
Alm. de ARROZ	$0.0548 e^{1.23 c} t^{-0.122}$	- 0.695
Alm. de MAÍZ	$0.0163 e^{1.50 c} t^{-0.237}$	- 0.606
Alm. de TRIGO	$0.0499 e^{1.29 c} t^{-0.217}$	- 0.663
MCC-NaCMC + alm. ARROZ	$(2.24 c^2 - 0.769 c + 11.0) t^{-0.0718}$	- 0.668
MCC-NaCMC + alm. MAÍZ	$(3.71 c^2 - 6.73 c + 13.3) t^{-0.0667}$	- 0.709
MCC-NaCMC + alm. TRIGO	$(1.39 c^2 + 8.61 c + 0.989) t^{-0.0256}$	- 0.795

Se observa que respecto a la dependencia de la consistencia con la concentración, los resultados obtenidos para los reogramas de ascenso se mantienen cualitativamente en los de descenso (funciones exponenciales en los geles simples y parabólicas en los compuestos). En cuanto a la dependencia temporal, introducida empíricamente en los modelos con el fin de analizar el comportamiento tixotrópico, se puede generalizar para cada tipo de almidón, ya que el índice tixotrópico, p, ha resultado ser prácticamente independiente de la concentración.

Se ha demostrado que la menor tixotropía, en los hidrogeles simples la presenta el sistema formulado con almidón de arroz, puesto que su índice tixotrópico es aproximadamente la mitad de los correspondientes al maíz y al trigo, mientras que el menos tixotrópico de los geles compuestos es el formado por MCC-NaCMC + almidón de trigo ($p_{\text{trigo}} \cong 1/3 p_{\text{maíz}} \cong$

1/3 parrozo). En cualquier caso, la tixotropía de los sistemas compuestos resulta mucho menos apreciable que la de los hidrogeles simples.

4.3 Estudio de los ciclos de histéresis

4.3.1 Cálculo y análisis de las áreas tixotrópicas

Como se ha descrito en la introducción de este capítulo, otro método para caracterizar el comportamiento tixotrópico de los sistemas fluidos consiste en el estudio de las áreas tixotrópicas encerradas por el reograma $\tau = f(\dot{\gamma})$ de ascenso ($\dot{\gamma}$ crecientes, $t = 0$) y los distintos reogramas de descenso ($\dot{\gamma}$ decrecientes) obtenidas tras diferentes tiempos de agitación. Tanto por el carácter descriptivo del fenómeno estudiado de esta forma, como a efectos comparativos con los resultados obtenidos anteriormente, nos parece interesante analizar los ciclos de histéresis que se producen en nuestros geles. Así pues, calcularemos las áreas tixotrópicas, S_T , para todos los hidrogeles considerados y analizaremos su relación con el tiempo de agitación, t , y con las restantes variables introducidas en la experiencia, c y $\dot{\gamma}$.

Para ello, a partir de las medidas experimentales de la viscosidad, en función de la velocidad de cizalla y para los diferentes tiempos de agitación estudiados, se han obtenido los esfuerzos de cizalla τ correspondientes a todos los hidrogeles, teniendo en cuenta la relación $\tau = \eta \dot{\gamma}$.

En las figuras 4.13.A y 4.13.B se han representado, como ejemplo, los reogramas $\tau = f(\dot{\gamma})$ referidos al hidrogel simple de almidón de maíz al 2% y al compuesto de MCC-NaCMC + almidón de maíz al 2%, respectivamente, en donde, para una mayor claridad de las gráficas, se muestran únicamente los reogramas correspondientes a los tiempos de agitación indicados en ella. Los reogramas de los restantes hidrogeles han resultado cualitativamente semejantes, aunque difieren en los valores numéricos alcanzados en cada uno de ellos.

En ambas figuras se puede apreciar el incremento de τ con $\dot{\gamma}$ cualquiera que sea el tiempo de agitación, comportamiento propio del carácter pseudoplástico de este tipo de geles. Asimismo, se puede observar la

progresiva disminución de los esfuerzos de cizalla al aumentar el tiempo de agitación, lo que pone de manifiesto su carácter tixotrópico.

A pesar de que los reogramas resultan semejantes en ambas figuras, cabe destacar la influencia de la MCC- NaCMC en la formulación, ya que en el caso del gel compuesto, los valores de los esfuerzos de cizalla se encuentran comprendidos entre 4 y 50 Pa, mientras que en el hidrogel simple de igual concentración de almidón, el intervalo de valores de τ se extiende desde 0.1 hasta 1.5 Pa, aproximadamente. Esta diferencia tan acentuada está relacionada, como se verá posteriormente, con el sinergismo viscoso que se produce entre la celulosa microcristalina y los distintos almidones.

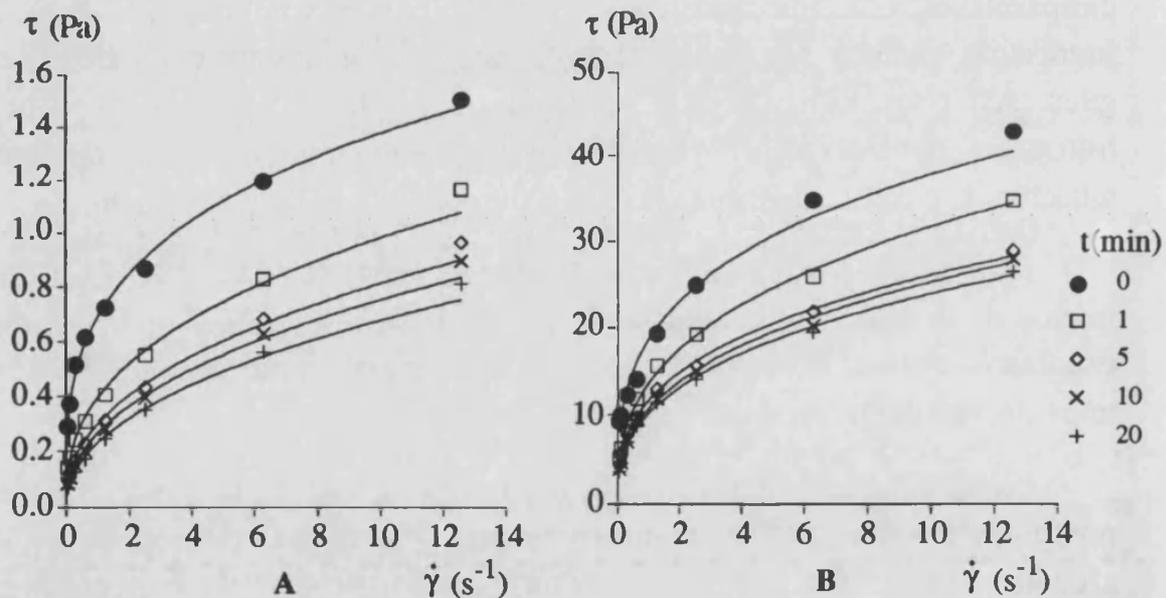


Figura 4.13. Esfuerzo de cizalla en función de la velocidad de cizalla para $c=2\%$ y para los tiempos de agitación que se indican. A: hidrogel simple de maíz, B: hidrogel de MCC- NaCMC + almidón de maíz.

Así pues, mediante integración numérica [Press, et al., 1984], de los valores de $\tau = f(\dot{\gamma})$, se han obtenido las áreas tixotrópicas, S_{τ} , correspondientes a todos los geles estudiados, para los tiempos de agitación comprendidos entre 1 y 20 min (los resultados obtenidos están recopilados en el apartado II del Apéndice, tablas 15 a 21).

En la figura 4.14 se representan conjuntamente, como ejemplo, las áreas tixotrópicas en función del tiempo de agitación, para los hidrogeles simples de MCC-NaCMC y de almidón de maíz a las concentraciones indicadas. Como se puede observar, los geles de almidón presentan áreas tixotrópicas cuyos valores y crecimiento con t resultan aparentemente poco apreciables. Sin embargo, se pone de manifiesto un incremento, tanto de S_T como de su rapidez de crecimiento con t , al ir aumentando la concentración de almidón (sobre todo durante los primeros minutos de agitación). De cualquier forma, no se llegan a alcanzar los valores correspondientes al gel de MCC-NaCMC, cuya área tixotrópica es claramente superior.

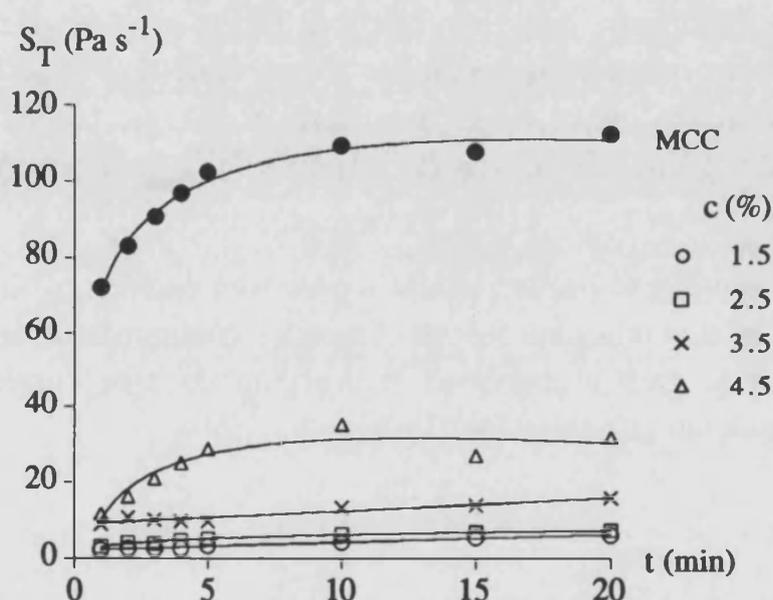


Figura 4.14. Áreas tixotrópicas para los hidrogeles simples de almidón de maíz a las concentraciones que se indican.

Hay que indicar, asimismo, que los hidrogeles simples de los restantes almidones estudiados presentan un comportamiento similar al indicado para el maíz.

El hecho de que el área tixotrópica crezca con la concentración demuestra que la información que proporciona no es capaz de justificar la mayor estructuración que alcanzan los hidrogeles. Más bien al contrario, parece indicar que a mayor concentración se produce un mayor desmoronamiento estructural. Este hecho obliga, a nuestro entender, a utilizar un nuevo parámetro que llamamos *área tixotrópica relativa*, S_R .

4.3.2 Área tixotrópica relativa

Si dos fluidos tixotrópicos poseen un mismo reograma de ascenso, es evidente que será más tixotrópico aquel cuya área encerrada por la curva de descenso sea menor. Sin embargo, cuando los reogramas de ascenso no coinciden, esta forma de comparar la tixotropía plantea dificultades. Así, los reogramas de fluidos tixotrópicos de viscosidad elevada, que proporcionan esfuerzos de cizalla muy grandes, pueden encerrar un área tixotrópica mayor que otros menos viscosos. No obstante, en relación con su estructura inicial, el porcentaje reodestruido puede ser mayor en estos últimos. Es decir, para una misma área tixotrópica, el fluido cuyo reograma de ascenso encierre una superficie menor, habrá sufrido una modificación comparativamente mayor de su estructura inicial, por lo que el porcentaje reodestruido puede ser mayor en estos últimos, presentando una mayor tixotropía relativa.

Este estudio se puede realizar a partir del parámetro “área tixotrópica relativa”, S_R , que relaciona S_T con el área S_A comprendida bajo el reograma de ascenso, lo que proporciona la fracción de área correspondiente al desmoronamiento por agitación [Dolz et al., 1995]

$$S_R = 100 \frac{S_T}{S_A} = 100 \frac{S_A - S_D}{S_A} \quad (4.84)$$

Aplicando la fórmula (4.84) se han obtenido los valores de S_R de todos los hidrogeles simples de almidón de los distintos tipos estudiados.

En la figura 4.15 se han representado, como ejemplo, los valores de S_R en función del tiempo de agitación para los hidrogeles simples de almidón de maíz, con el fin de poner de manifiesto las diferencias con respecto a la figura 4.14.

Como se puede observar, al comparar ambas figuras destaca el hecho de que el orden de las curvas con respecto a la concentración se ha invertido, ya que en el caso de la figura 4.15 las mayores áreas tixotrópicas relativas las presentan los hidrogeles de almidón formulado a la concentración más baja. Es decir, cuanto mayor es la concentración de

aditivo menor es el área tixotrópica relativa. Este resultado es pues concordante con el hecho de que una mayor estructuración del gel (obtenida con concentraciones mayores de almidón) debe implicar una mayor dificultad en desmoronar su estructura por agitación, y en definitiva un menor comportamiento tixotrópico.

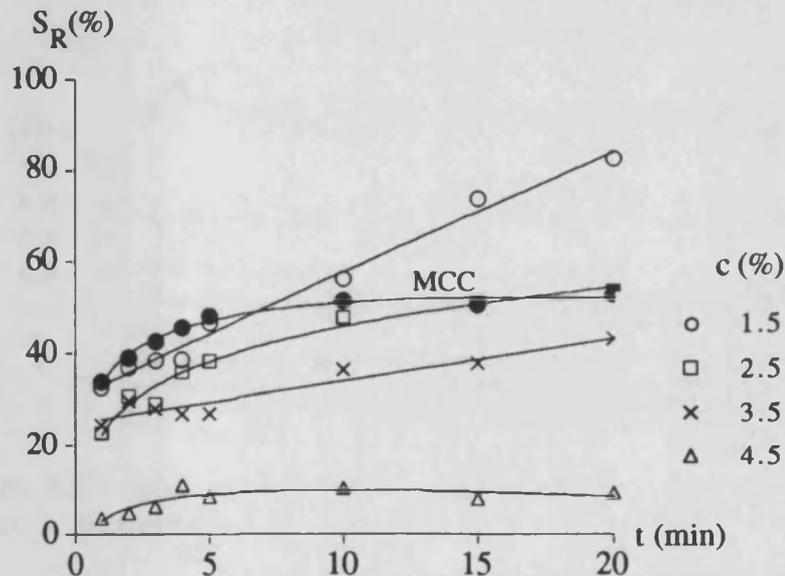


Figura 4.15. Áreas tixotrópicas relativas para el hidrogel simple de almidón de maíz a las concentraciones que se indican.

Por otra parte, también se han representado gráficamente los valores del área tixotrópica en función del tiempo de agitación para todos los hidrogeles compuestos de MCC-NaCMC + almidón. En la figura 4.16 se muestran, como ejemplo, las gráficas correspondientes tanto a los geles compuestos de MCC-NaCMC + almidón de arroz, para las distintas concentraciones de éste último, como la del hidrogel simple de MCC-NaCMC, a efectos comparativos.

La observación de dichas gráficas permite destacar, en primer lugar, el aumento que experimentan las áreas tixotrópicas de todos los geles (excepto el obtenido a la concentración de 4.5%) con el tiempo de agitación, sobre todo durante los primeros 5 minutos. Además, se aprecia que los valores correspondientes a los geles compuestos para $c \leq 3.5\%$ son mayores que los del gel de MCC-NaCMC, es decir, el aumento de la concentración de almidón en el gel produce un incremento de su área tixotrópica. Este

comportamiento, sin embargo, no se mantiene para las mayores concentraciones de almidón (4 y 4.5%) puesto que, en ambos casos, las áreas tixotrópicas de los geles compuestos resultan menores que las del gel simple de MCC-NaCMC.

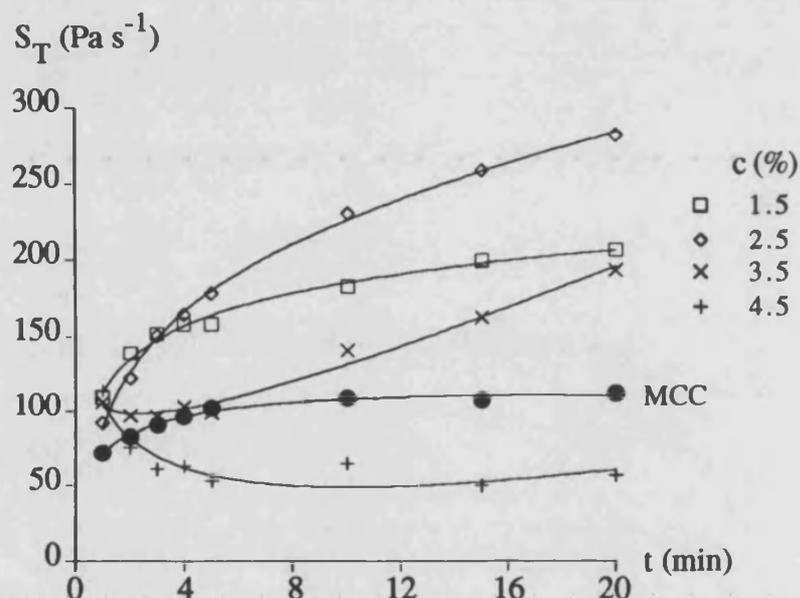


Figura 4.16. Áreas tixotrópicas de los hidrogel compuestos de MCC-NaCMC + almidón de arroz a las concentraciones que se indican.

Las representaciones gráficas $S_T = f(t)$ correspondientes a los hidrogel compuestos de MCC-NaCMC + almidón de maíz han resultado similares a las de los hidrogel compuestos de MCC-NaCMC + almidón de arroz. Sin embargo, en el caso de los hidrogel compuestos de MCC-NaCMC + almidón de trigo, los resultados obtenidos muestran un comportamiento tixotrópico diferente (Figura 4.17).

En efecto, en dicha figura se observa que las áreas tixotrópicas, para todas las concentraciones de almidón, se encuentran muy por debajo de las del MCC-NaCMC y, además, disminuyen al aumentar la concentración. Otro aspecto destacable es que se han obtenido valores negativos de S_T para las concentraciones de almidón $c \geq 3\%$, lo que, en principio, cabría interpretar como un comportamiento antitixotrópico, que resulta de difícil aceptación, si se considera que tanto los hidrogel simples de MCC-NaCMC como los

de almidón de trigo presentan un comportamiento reológico marcadamente tixotrópico.

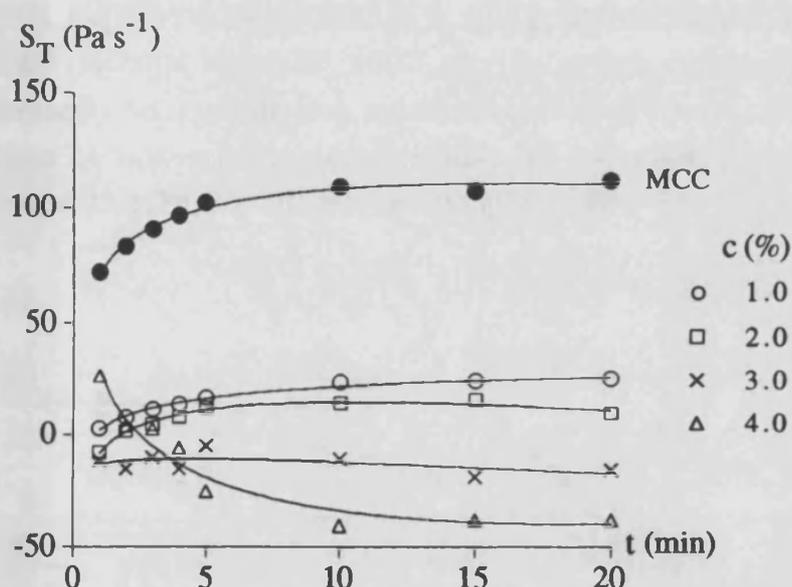


Figura 4.17. Áreas tixotrópicas de los hidrogel compuestos de MCC-NaCMC + almidón de trigo a las concentraciones que se indican.

Todos estos resultados, observados en las figuras 4.16 y 4.17, parecen contradecir los obtenidos mediante el estudio de los modelos reológicos. En efecto, los hidrogel compuestos resultaban más estructurados y presentaban una red tridimensional más difícil de deformar por agitación cuanto mayor era la concentración de almidón (mayor consistencia), por lo que, en todos los casos, debería manifestarse una menor tixotropía que la que presenta el gel simple de MCC-NaCMC, careciendo de sentido también el comportamiento antitixotrópico observado con el almidón de trigo.

Por consiguiente, cabe deducir que el conocimiento de las áreas tixotrópicas resulta insuficiente para poder comparar la tixotropía y, por tanto la estabilidad frente a la agitación, de los diferentes geles. De ahí la necesidad de utilizar el parámetro S_R , área tixotrópica relativa.

Mediante su definición, expresión (4.84), se han calculado los valores de las áreas tixotrópicas relativas de todos los hidrogel compuestos estudiados y se han representado gráficamente en función de los tiempos de

agitación. En la figura 4.18 se muestran las gráficas correspondientes al hidrogel compuesto de MCC- NaCMC + almidón de arroz para distintas concentraciones de éste, junto a la obtenida para el gel simple de MCC- NaCMC , a efectos comparativos. Como se puede apreciar, las mayores áreas tixotrópicas relativas corresponden a éste último. Se observa también una disminución progresiva de dichas áreas al aumentar la concentración de almidón, hasta $c = 4.5\%$, en la que S_R resulta ya prácticamente despreciable.

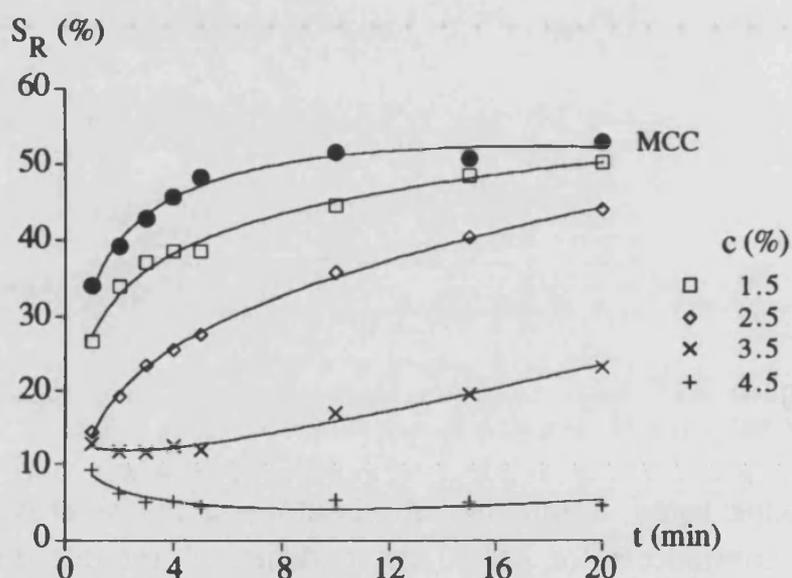


Figura 4.18. Áreas tixotrópicas relativas para el hidrogel de MCC- NaCMC + almidón de arroz para las concentraciones que se indican.

El mismo orden decreciente de S_T con el aumento de concentración se produce para los hidrogeles compuestos de MCC- NaCMC + almidón de maíz estudiados. Sin embargo, en el caso de los sistemas compuestos de almidón de trigo (Figura 4.19), el comportamiento tixotrópico se presenta únicamente para la menor concentración de éste (1%), ya que para las restantes concentraciones se puede observar que las áreas tixotrópicas relativas obtenidas resultan prácticamente despreciables.

Este resultado, que sólo ha podido deducirse a partir del concepto de área tixotrópica relativa, resulta concordante con el que se puso de manifiesto a partir de los modelos reológicos tixotrópicos estudiados anteriormente, en donde se dedujo que la menor dependencia temporal de la

viscosidad se produce para los hidrogeles compuestos de almidón de trigo, y que para los otros dos almidones resultaba semejante.

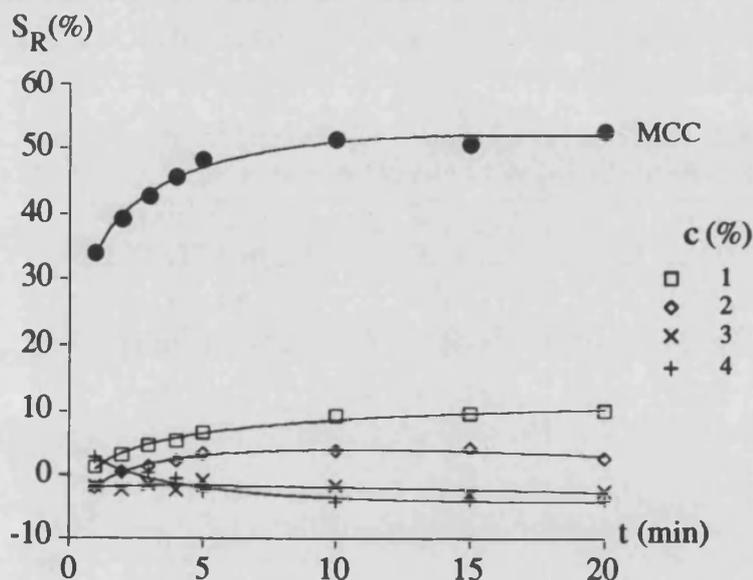


Figura 4.19. Áreas tixotrópicas relativas de los hidrogeles compuestos de MCC-NaCMC + almidón de trigo a las concentraciones que se indican.

Por último, y con el fin de comparar numéricamente la tixotropía relativa de los diferentes hidrogeles compuestos, se han calculado en todos los casos, por integración numérica, las áreas tixotrópicas relativas medias, \bar{S}_R , mediante la expresión

$$\bar{S}_R = \frac{1}{(t_2 - t_1)} \int_{t_1}^{t_2} S_R dt \quad (4.85)$$

siendo t_1 y t_2 los tiempos de agitación de 1 y 20 min respectivamente.

Los valores obtenidos, junto al error estándar, para los hidrogeles de MCC-NaCMC + almidones de maíz o de trigo se muestran, como ejemplo, en la tabla 4.3. El valor correspondiente al hidrogel de MCC-NaCMC es de 49 ± 2 %.

En dicha tabla se observa que en los hidrogeles compuestos de MCC-NaCMC + almidón de trigo, la tixotropía relativa para las concentraciones superiores al 1% es prácticamente despreciable, mientras que para la concentración del 1% viene a ser del orden de un 16% de la tixotropía

relativa alcanzada por el gel simple de MCC-NaCMC. Es decir, la presencia del almidón de trigo, para $c > 1\%$, refuerza la estructura del hidrogel compuesto, hasta provocar la pérdida total de su tixotropía, y por consiguiente, proporciona un alto grado de estabilidad frente a la agitación.

Tabla 4.3. Áreas tixotrópicas relativas medias, \bar{S}_R (%), de los hidrogeles compuestos de MCC-NaCMC + almidón de maíz y trigo.

c (%)	MCC-NaCMC+ alm. MAÍZ	MCC-NaCMC+ alm. TRIGO
1.0	51 ± 2	8.1 ± 1.2
1.5	45 ± 2	-(0.50 ± 0.16)
2.0	42.7 ± 0.9	3.2 ± 0.6
2.5	37 ± 3	2.8 ± 0.5
3.0	18 ± 4	-(2.1 ± 0.3)
3.5	15.3 ± 0.9	12.2 ± 0.6
4.0	17 ± 2	-(3.1 ± 0.9)
4.5	-(12.3 ± 1.7)	2.8 ± 1.2

En cuanto a los hidrogeles compuestos de MCC-NaCMC y almidón de maíz (semejantes a los de almidón de arroz) cabe destacar que para las concentraciones comprendidas en el intervalo $1 \leq c < 2\%$ su tixotropía relativa es del mismo orden que la del gel de MCC-NaCMC y posteriormente disminuye de forma progresiva al aumentar la concentración. Es decir, el reforzamiento estructural del gel resultante sólo se produce a partir de $c \geq 2\%$, siendo en estos casos más reodestruible por agitación que el hidrogel compuesto de MCC-NaCMC + almidón de trigo.

Por último, indiquemos que este reforzamiento de la estructura, puesto de manifiesto por la pérdida de tixotropía, puede estar relacionado con los efectos sinérgicos que se producen en la viscosidad de los sistemas compuestos. El estudio y cuantificación de estos efectos será el objetivo del siguiente capítulo.

5

Sinergismo viscoso

Como comentamos en el Capítulo 1, el sinergismo viscoso tiene su origen en la interacción entre los componentes de un sistema, de forma que la viscosidad de este último resulta ser mayor que la suma de las viscosidades de sus componentes por separado. Es evidente que la cuantificación de este comportamiento no aditivo de la viscosidad es extraordinariamente importante, sobre todo en la industria agroalimentaria, donde con frecuencia los productos finales deben formularse de tal modo que posean una estructura y propiedades físicas determinadas [Szczesniak, 1986].

En este capítulo, tras comentar otros métodos para determinar dicho sinergismo, introduciremos una serie de parámetros que hemos denominado índices de sinergismo, y posteriormente los aplicaremos al estudio de esta propiedad en los geles compuestos estudiados.

5.1 Métodos de determinación

El estudio del sinergismo viscoso se suele realizar [Alloncle et al., 1989] mediante la comparación de los reogramas, $\tau = f(\dot{\gamma})$, obtenidos para los sistemas simples y los compuestos resultantes, dado que las sustancias donde se produce suelen ser no newtonianas.

Sin embargo, teniendo en cuenta que además estas sustancias tienen un comportamiento viscoelástico, también se puede realizar comparando los módulos de almacenamiento y pérdida, G' y G'' , (ver, p. ej., [Ferguson y Kemblowski, 1991]), como es el caso de los estudios realizados por Turquois y colaboradores [Turquois et al., 1994] para la determinación del sinergismo producido entre el κ -carragenano y el garroffín (galactomanano). Este método es completado con estudios adicionales de propiedades de ruptura (deformación, esfuerzo y energía) [Kobayashi y Nakagama, 1985], así como de parámetros relacionados con la textura de geles compuestos. Por otra parte, métodos elásticos más completos, con la obtención de los módulos de elasticidad (ver, p. ej., [Barnes et al., 1993]), han sido también utilizados por Turquois y colaboradores [Turquois et al., 1992].

Además, el sinergismo en geles compuestos de xantana con glucomanos y galactomananos, así como la influencia de la presencia de electrólitos en la composición, han sido puestos de manifiesto [Williams et al., 1991] utilizando métodos calorimétricos, y determinando los esfuerzos de ruptura correspondientes.

Los resultados de todos estos estudios suelen venir expresados mediante un conjunto de representaciones gráficas que muestran simultáneamente las variaciones o modificaciones que se producen en las magnitudes estudiadas, tanto en los sistemas simples como en los compuestos obtenidos.

Son, sin embargo, muy escasos los trabajos en donde el sinergismo viene reflejado en forma numérica. Únicamente cabe destacar la propuesta realizada por Howell [Howell, 1994] que define un índice de interacción sinérgica, aplicado al estudio de las interacciones entre proteínas en geles y

espumas. Este índice, que según los autores proporciona una medida cuantitativa y reproducible de la interacción, responde a la expresión

$$\text{Índice de interacción} = \frac{\text{valor real} - \text{valor aditivo}}{\text{valor aditivo}} \times 100 \quad (5.1)$$

De manera que las interacciones sinérgicas darían lugar a valores positivos de dicho índice.

Bajo el punto de vista de la viscosidad, es interesante el aporte que realizan Kaletunc-Gencer y Peleg [Kaletunc-Gencer y Peleg, 1986] para estudiar las interacciones sinérgicas que se producen en soluciones diluidas de alginatos, carragenanos, goma guar, CMC y gelatina, mezclados a diferente relación de concentraciones.

En dicho trabajo se refieren al *sinergismo* si el resultado es un crecimiento de la viscosidad de la mezcla y como *antagonismo* si se produce un decrecimiento. Un diagrama que permite mostrar, esquemáticamente, ambos efectos se presenta en la figura 5.1.

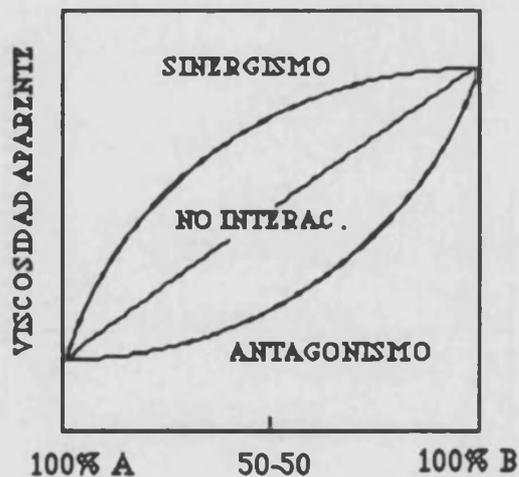


Figura 5.1. Representación esquemática de los diferentes tipos de comportamientos (respecto a viscosidad) de las mezclas de gomas [Kaletunc-Gencer y Peleg, 1986]

Con el fin de hacer los resultados más comparables, estos autores proponen calcular la relación entre la viscosidad observada

experimentalmente, η_{exp} , y la viscosidad esperada, η_{mix} , que definen de la forma:

$$\eta_{mix} = \chi_A \eta_A + (1 - \chi_A) \eta_B \quad (5.2)$$

en donde χ_A es la fracción en peso del sistema A, y η_A y η_B la viscosidad, medida experimentalmente, de los sistemas A y B respectivamente.

De manera que la determinación del efecto sinérgico o antagónico puede realizarse a partir de la expresión:

$$\frac{\eta_{exp}}{\eta_{mix}} = \frac{\eta_{A+B}}{\chi_A \eta_A + (1 - \chi_A) \eta_B} \quad (5.3)$$

Por tanto, si en lugar de representar directamente la viscosidad, se considera el cociente entre la viscosidad medida en el sistema y la esperada de forma aditiva, el diagrama de la figura 5.1 se simplifica (Figura 5.2). De esta manera, la no interacción entre ambos sistemas daría lugar un valor constante de ese cociente, igual a 1, mientras que la existencia de interacciones positivas o negativas (sinergismo o antagonismo) proporcionarían valores por encima o por debajo de la unidad, respectivamente.

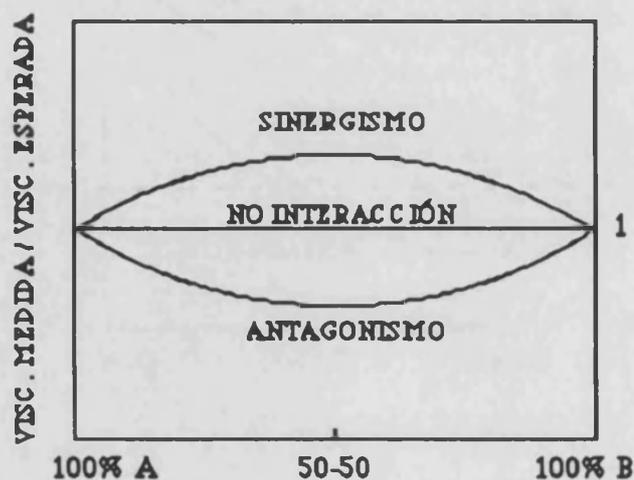


Figura 5.2. Representación esquemática de los diferentes tipos de comportamientos (respecto al cociente entre la viscosidad medida y la esperada sin interacción) de las mezclas de gomas [Kaletunc-Gencer y Peleg, 1986].

En los extremos, donde evidentemente no hay interacción, se cumplirían las condiciones:

- concentración del sistema B = 0:

$$\chi_A = 1 \Rightarrow \eta_{mix} = \eta_A \Rightarrow \frac{\eta_A}{\eta_{mix}} = 1 \quad (5.4)$$

- concentración del sistema A = 0:

$$\chi_A = 0 \Rightarrow \eta_{mix} = \eta_B \Rightarrow \frac{\eta_B}{\eta_{mix}} = 1 \quad (5.5)$$

Dichos autores indicaban en un principio la posible dependencia del efecto sinérgico o antagónico con la velocidad de cizalla utilizada, para el caso de que la mezcla presente un comportamiento no newtoniano. En todos los resultados presentados, encuentran que el efecto sinérgico es más pronunciado a bajas velocidades de cizalla.

5.2 Definición de parámetros para el estudio del sinergismo

El método de cuantificación del sinergismo viscoso, propuesto por Kaletunc-Gencer y Peleg requiere dos condiciones de partida. La primera de ellas es que la suma de las viscosidades, η_{mix} , sea una función lineal con la concentración, y la segunda que la concentración total del sistema compuesto sea siempre constante (igual a 1). Sin embargo, en numerosas ocasiones ambas condiciones no se pueden cumplir, y por tanto, dicho método de cuantificación no puede ser utilizado.

En concreto, en el caso de los hidrogeles de celulosa y almidón estudiados, hemos comprobado que η se puede relacionar con la concentración mediante funciones exponenciales, polinómicas de segundo grado, etc, lo que invalida, a nuestro criterio, la primera de las condiciones del método de Kaletunc-Gencer y Peleg. Por otra parte, el estudio que hemos realizado no permite que la concentración total del sistema

compuesto permanezca constante, por lo que tampoco esta condición se cumple en este caso.

Además, el hecho de que, en general, los esfuerzos de cizalla dependan de la velocidad de cizalla $\dot{\gamma}$, hace suponer que el sinergismo dependerá de la velocidad de cizalla que se considere, como ya indican los resultados de los mencionados autores.

Todo ello nos ha llevado a tratar de cuantificar el sinergismo viscoso, de una manera más general, sin los condicionamientos citados anteriormente, y teniendo en cuenta que en las sustancias con las que trabajamos el sinergismo dependerá tanto de la velocidad de cizalla como del tiempo que se mantiene esa cizalla.

Así pues, para cuantificar el sinergismo viscoso, hemos introducido un parámetro, I_s , llamado *índice de sinergismo de esfuerzos de cizalla* [Dok et al., 1995], cuya definición es

$$I_s(\dot{\gamma}, t) \equiv \frac{\tau_{i+j}(\dot{\gamma}, t)}{\tau_i(\dot{\gamma}, t) + \tau_j(\dot{\gamma}, t)} \quad (56)$$

donde τ_{i+j} , τ_i , τ_j son, respectivamente, los esfuerzos de cizalla correspondientes a los sistemas compuestos de i y j , de i sólo, y únicamente de j , a las concentraciones c_{i+j} , c_i y c_j . Además se ha expresado la dependencia explícita de I_s con $\dot{\gamma}$ y t .

El análisis de algunos casos sencillos resulta particularmente ilustrativo en el cálculo de I_s [Hernández et al., 1995].

5.2.1 Fluidos newtonianos

De acuerdo con la ley de Newton de la viscosidad se tiene que $\tau = \eta \dot{\gamma}$, donde η es una constante independiente de $\dot{\gamma}$ y t . Por lo que, en este caso la expresión (5.6) se reduce a

$$I_s = \frac{\eta_{i+j}}{\eta_i + \eta_j} \equiv I_v \quad (57)$$

donde I_v es, por analogía con la definición (5.6), el “índice de sinergismo viscoso”. Obviamente, tanto I_s como I_v son independientes de $\dot{\gamma}$ y de t .

5.2.2 Fluidos no newtonianos

5.2.2.1 Independientes del tiempo de cizalla

Dado que los fluidos no newtonianos cumplen la ley de Newton generalizada de la viscosidad, usando de nuevo (5.6) podemos escribir

$$I_s(\dot{\gamma}) = \frac{\eta_{i+j}(\dot{\gamma})}{\eta_i(\dot{\gamma}) + \eta_j(\dot{\gamma})} \equiv I_v(\dot{\gamma}) \quad (5.8)$$

donde se ha indicado explícitamente que los índices de sinergismo de esfuerzos de cizalla y de viscosidad dependen del valor de la velocidad de cizalla.

Ya que a velocidades de cizalla no muy elevadas, el comportamiento reológico de la mayoría de sistemas está bien descrito por el modelo de Ostwald-de Waele (3.15) la expresión anterior quedaría de la forma

$$I_s(\dot{\gamma}) = I_v(\dot{\gamma}) = \frac{K_{i+j} \dot{\gamma}^{(n_{i+j})-1}}{K_i \dot{\gamma}^{(n_i)-1} + K_j \dot{\gamma}^{(n_j)-1}} \quad (5.9)$$

De este modo, para $\dot{\gamma} = 1$ se tendrá lo que hemos llamado el “índice de sinergismo de consistencia”, cuya expresión, mucho más sencilla es

$$I_c \equiv \frac{K_{i+j}}{K_i + K_j} \quad (5.10)$$

Una forma de obtener un índice de sinergismo independiente de la velocidad de cizalla sería considerar un “índice de sinergismo de esfuerzos de cizalla (o viscoso) medio”

$$\bar{I}_s = \frac{1}{(\dot{\gamma}_2 - \dot{\gamma}_1)} \int_{\dot{\gamma}_1}^{\dot{\gamma}_2} I_s(\dot{\gamma}) d\dot{\gamma} = \frac{1}{(\dot{\gamma}_2 - \dot{\gamma}_1)} \int_{\dot{\gamma}_1}^{\dot{\gamma}_2} \frac{\eta_{i+j}(\dot{\gamma})}{\eta_i(\dot{\gamma}) + \eta_j(\dot{\gamma})} d\dot{\gamma} \quad (5.11)$$

siendo $\dot{\gamma}_1$ y $\dot{\gamma}_2$ los valores de las velocidades de cizalla mínima y máxima a la que se someten los fluidos. Obsérvese que, en virtud de (5.8), el índice de sinergismo viscoso medio, \bar{I}_v , resulta también idéntico a \bar{I}_s . Evidentemente, para calcular $I_s(\dot{\gamma})$ e \bar{I}_s y también $I_v(\dot{\gamma})$ e \bar{I}_v , es necesario conocer la dependencia de $\bar{\eta}$ con $\dot{\gamma}$, y a la vista de las expresiones (5.9) y (5.11), el cálculo de \bar{I}_s ($= \bar{I}_v$) no resulta elemental.

Un caso para el cual todas estas magnitudes quedarían bien determinadas de una manera sencilla, es aquel en que los índices de la potencia sean iguales para la mezcla y sus componentes, ya que en este caso todos estos índices de sinergismo coincidirían y serían iguales al índice de sinergismo de consistencia. Es decir,

$$\text{si } n_{i+j} = n_i = n_j \quad \Rightarrow \quad I_s = I_v = \bar{I}_s = \bar{I}_v = I_c \quad (5.12)$$

Es evidente que, en aquellos casos en los que los índices de la potencia no sean similares, el índice de sinergismo de consistencia no será una buena medida del sinergismo del sistema.

5.2.2.2 Dependientes del tiempo de cizalla

Es el caso de aquellos sistemas para los cuales $\eta = \eta(\dot{\gamma}, t)$, siendo t el tiempo de agitación. Con objeto de realizar un tratamiento matemático similar al descrito para los fluidos en que $\eta = \eta(\dot{\gamma})$, proponemos aquí eliminar la dependencia temporal de η mediante el cálculo de su valor medio en todo el intervalo de tiempos de agitación. Dicha viscosidad media quedaría, por tanto, definida en la forma,

$$\eta^*(\dot{\gamma}) = \frac{1}{(t_2 - t_1)} \int_{t_1}^{t_2} \eta(t, \dot{\gamma}) dt \quad (5.13)$$

siendo t_1 y t_2 los tiempos de agitación mínimo y máximo a los que se han sometido los fluidos. De esta forma $\eta^*(\dot{\gamma})$ es función solamente de la velocidad de cizalla y pueden aplicarse todas las fórmulas correspondientes al caso anterior, sustituyendo únicamente la viscosidad por la viscosidad media temporal. Así

$$I_s^*(\dot{\gamma}) = I_v^*(\dot{\gamma}) = \frac{\eta_{i+j}^*(\dot{\gamma})}{\eta_i^*(\dot{\gamma}) + \eta_j^*(\dot{\gamma})} \quad (5.14)$$

con lo cual

$$\bar{I}_s^* = \bar{I}_v^* = \frac{1}{(\dot{\gamma}_2 - \dot{\gamma}_1)} \int_{\dot{\gamma}_2}^{\dot{\gamma}_1} \frac{\eta_{i+j}^*(\dot{\gamma})}{\eta_i^*(\dot{\gamma}) + \eta_j^*(\dot{\gamma})} d\dot{\gamma} \quad (5.15)$$

En el caso de que las viscosidades medias $\eta^*(\dot{\gamma})$ también verifiquen la ley de la potencia (3.15)

$$\eta^*(\dot{\gamma}) = K^* \dot{\gamma}^{n^*-1} \quad (5.16)$$

tendremos

$$I_s^* = I_v^* = \frac{K_{i+j}^* \dot{\gamma}^{n_{i+j}^*-1}}{K_i^* \dot{\gamma}^{n_i^*-1} + K_j^* \dot{\gamma}^{n_j^*-1}} \quad (5.17)$$

y para $\dot{\gamma} = 1$,

$$I_c^* = \frac{K_{i+j}^*}{K_i^* + K_j^*} \quad (5.18)$$

Además, siempre que los índices de la potencia del sistema compuesto y de los sistemas simples sean iguales los valores de todos los índices de sinergismo coincidirán entre sí, es decir,

$$\text{si } n_{i+j}^* = n_i^* = n_j^* \quad \Rightarrow \quad I_s^* = I_v^* = \bar{I}_s^* = \bar{I}_v^* = I_c^* \quad (5.19)$$

5.3 Sinergismo de los geles compuestos estudiados

En el resto del presente capítulo nos proponemos mostrar cualitativamente que entre la celulosa microcristalina y los distintos almidones de cereales estudiados, se produce un sinergismo viscoso; para proceder después a la cuantificación de dicho efecto sinérgico, en función del tipo de almidón y de la concentración de éste en el gel, utilizando los índices definidos anteriormente.

Así pues, en primer lugar, y partiendo de los valores de η obtenidos para los distintos tiempos de agitación y para las diferentes velocidades de cizalla que se proporcionan en las tablas 2.4 a 2.52, se ha representado $\eta=f(t)$ en el caso de los hidrogeles simples de MCC-NaCMC y almidón, y para los compuestos por ambos aditivos. En la figura 5.3 se muestran conjuntamente, a modo de ejemplo, las representaciones correspondientes a dos velocidades de cizalla diferentes.

Como se observa en ambas gráficas, las viscosidades correspondientes al hidrogel compuesto resultan muy superiores a la suma de las viscosidades de los hidrogeles simples en todas las velocidades de cizalla consideradas. Este hecho es indicativo de que se produce un sinergismo viscoso cuyo efecto es más acusado para velocidades de cizalla menores, tal como señalaban Kaletunc-Gencer y Peleg [Kaletunc-Gencer y Peleg, 1981]. Resultados análogos se han obtenido para los restantes sistemas considerados.

Por tanto, dadas las características de todos los hidrogeles estudiados, cuyo comportamiento reológico se ha demostrado que es pseudoplástico y tixotrópico (Capítulos 3 y 4), hemos procedido a realizar el estudio del

sinergismo siguiendo el procedimiento descrito en el apartado 5.2.2.2 para fluidos no newtonianos dependientes del tiempo de cizalla. Así pues, se calcularán los índices de sinergismo definidos a partir de las viscosidades medias temporales, η^* .

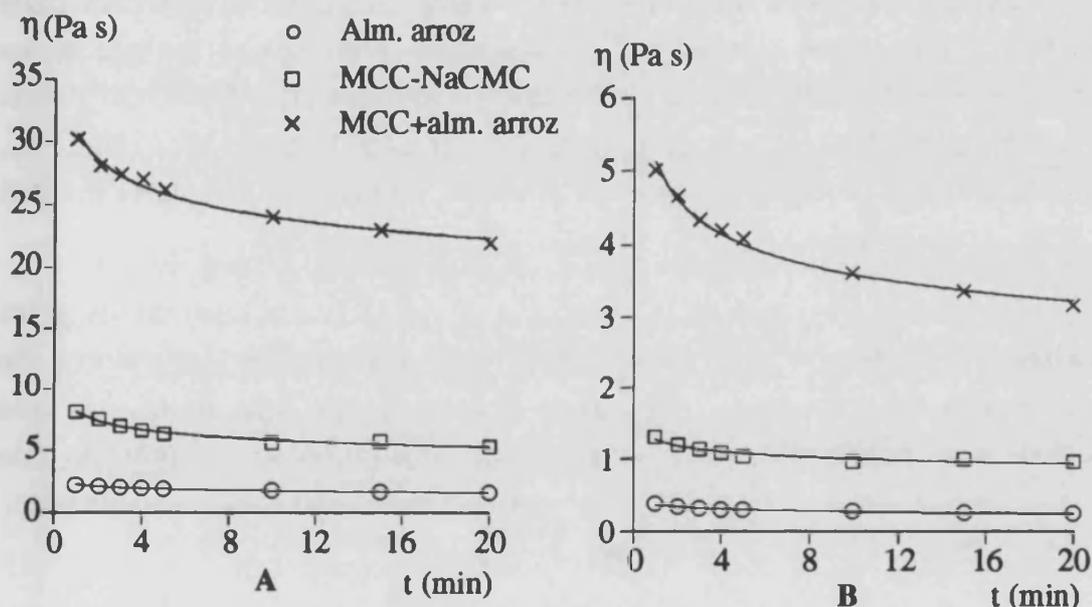


Figura 5.3. Viscosidad, en función del tiempo de agitación, de geles simples de almidón de arroz al 2.5%, de MCC-NaCMC al 2.5% y del gel compuesto por ambas sustancias (al 2.5+2.5)%. A: para $\omega = 3$ r.p.m, B: para $\omega = 60$ r.p.m.

5.3.1 Viscosidades medias temporales

Las medias temporales de la viscosidad han sido calculadas a partir de la expresión (5.13), por integración numérica [Press et al., 1984] de los valores experimentales de η que se proporcionan en las tablas 2.4 a 2.52. Los resultados obtenidos se muestran en el apartado III.1 del Apéndice (tablas 22 a 27).

Estos valores han sido ajustados en función de la velocidad de cizalla, $\eta^* = f(\dot{\gamma})$, mediante una ecuación potencial de la forma (5.16), obteniéndose en todos los casos coeficientes de correlación mayores de 0.995, lo que indica que las viscosidades medias temporales también satisfacen el modelo de Ostwald-de Waele. Los valores de la consistencia K^* y de los índices de la

potencia, $(n-1)^*$, obtenidos se presentan en el apartado III.2 del Apéndice (tablas 28 y 29).

Como se puede observar en la tabla 29 del Apéndice, también en este caso ha sido posible la obtención de un valor medio de $(n-1)^*$ para cada uno de los hidrogeles estudiados. Dichos valores medios, a los que se ha asignado el error estándar, se presentan en la tabla 5.1. Como se puede observar en la tabla, excepto en el caso del almidón de trigo+MCC-NaCMC, los índices de la potencia son muy semejantes, teniendo en cuenta el margen de error considerado.

Hay que indicar que en la obtención de $\overline{(n-1)^*}$ en el caso de los geles simples de almidón de maíz y trigo, no se han considerado los valores de $(n-1)^*$ correspondientes a las dos concentraciones más bajas, ya que resultan muy superiores a los restantes, debido, como se ha indicado con anterioridad, a que dichos geles no se encontraban totalmente estructurados.

Tabla 5.1. Valores medios de los índices de la potencia, $\overline{(n-1)^*}$, con su error, correspondientes a las viscosidades medias de los hidrogeles simples y compuestos que se indican.

Hidrogeles	$\overline{(n-1)^*}$
MCC-NaCMC	- 0.634
Almidón de ARROZ	- (0.680 ± 0.012)
Almidón de MAÍZ	- (0.67 ± 0.03)
Almidón de TRIGO	- (0.711 ± 0.019)
MCC-NaCMC + almidón de ARROZ	- (0.669 ± 0.008)
MCC-NaCMC + almidón de MAÍZ	- (0.676 ± 0.016)
MCC-NaCMC + almidón de TRIGO	- (0.789 ± 0.019)

Con respecto a los valores de la consistencia K^* obtenidos (tabla 28 del Apéndice), se pone de manifiesto su incremento con la concentración de almidón en todos los casos. Las representaciones gráficas de $K^* = f(c)$ para los hidrogeles simples y los compuestos se presentan en las figuras 5.4 y 5.5 respectivamente.

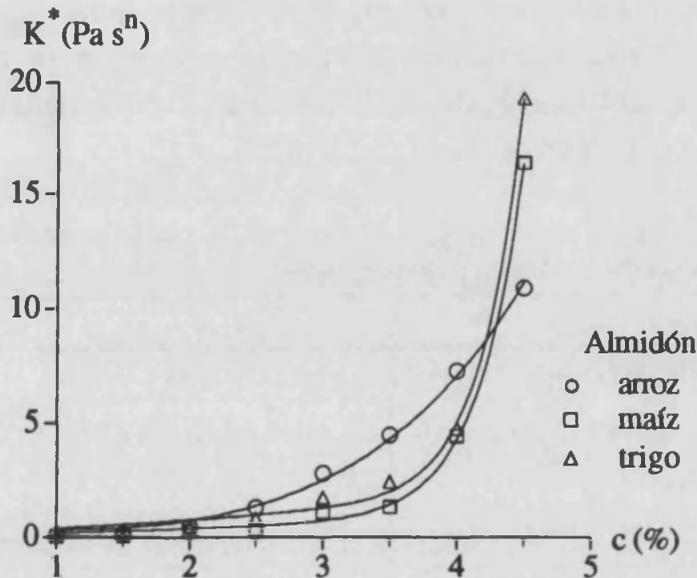


Figura 5.4. Consistencia de las viscosidades medias de los hidrogeles simples de almidón, en función de la concentración.

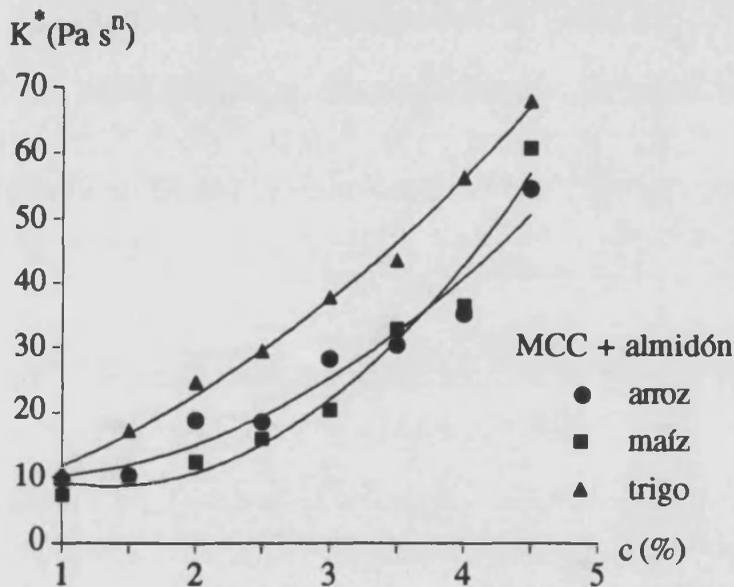


Figura 5.5. Consistencia de las viscosidades medias de los hidrogeles compuestos de MCC-NaCMC + almidón, en función de la concentración de éste último.

A la vista de la distribución de puntos experimentales en cada caso, los valores $K^* = f(c)$ han sido ajustados mediante funciones de tipo exponencial (de la forma $K^* = P c + M \exp(Nc)$) para los hidrogeles simples y mediante funciones parabólicas ($K^* = A c^2 + B c + D$) para todos

los sistemas compuestos. Las expresiones obtenidas, junto a los coeficientes de correlación correspondientes, se proporcionan en la tabla 5.2. Las representaciones gráficas de dichas expresiones corresponden a las distintas líneas que se muestran en las figuras 5.4 y 5.5.

Tabla 5.2. Consistencia, K^* , en función de la concentración de almidón, para los hidrogeles compuestos que se indican.

Hidrogeles	K^* (Pa s ^{n*})	r
MCC-NaCMC	4.61	
Almidón de ARROZ	$- 0.898 c + 0.614 e^{0.713 c}$	0.998
Almidón de MAÍZ	$0.115 c + 9.59 \times 10^{-5} e^{2.67 c}$	0.999
Almidón de TRIGO	$0.386 c + 7.75 \times 10^{-6} e^{3.25 c}$	0.999
MCC-NaCMC + almidón de ARROZ	$2.71 c^2 - 3.38 c + 10.9$	0.974
MCC-NaCMC + almidón de MAÍZ	$5.20 c^2 - 13.7 c + 17.3$	0.997
MCC-NaCMC + almidón de TRIGO	$1.94 c^2 + 5.04 c + 4.78$	0.997

5.3.2 Índice de sinergismo viscoso

Si en la ecuación (5.17) se sustituyen los valores de $(n-1)^*$ y as funciones $K^* = f(c)$ facilitados en las tablas 5.1 y 5.2, respectivamente, se obtienen las expresiones que proporcionan el índice de sinergismo viscoso en función de la concentración de almidón y, por supuesto, de la velocidad de cizalla. Dichas expresiones son de la forma:

$$I_v^* = \frac{(A c^2 + B c + D) \dot{\gamma}^{-\alpha}}{R \dot{\gamma}^{-\beta} + (M e^{N c} + P c) \dot{\gamma}^{-\chi}} \quad (5.20)$$

donde R es la consistencia del gel de MCC-NaCMC, las constantes A, B, D, M y P corresponden a los parámetros señalados en el apartado anterior, y α , β y χ son los valores de los exponentes para los geles compuestos, el gel de celulosa microcristalina y el gel simple de almidón, respectivamente, en cada caso. La representación gráfica tridimensional de la dependencia funcional obtenida de I_v^* , con respecto a ambas variables para cada uno de los tipos de almidón, se muestra en las figuras 5.6, 5.7 y 5.8.

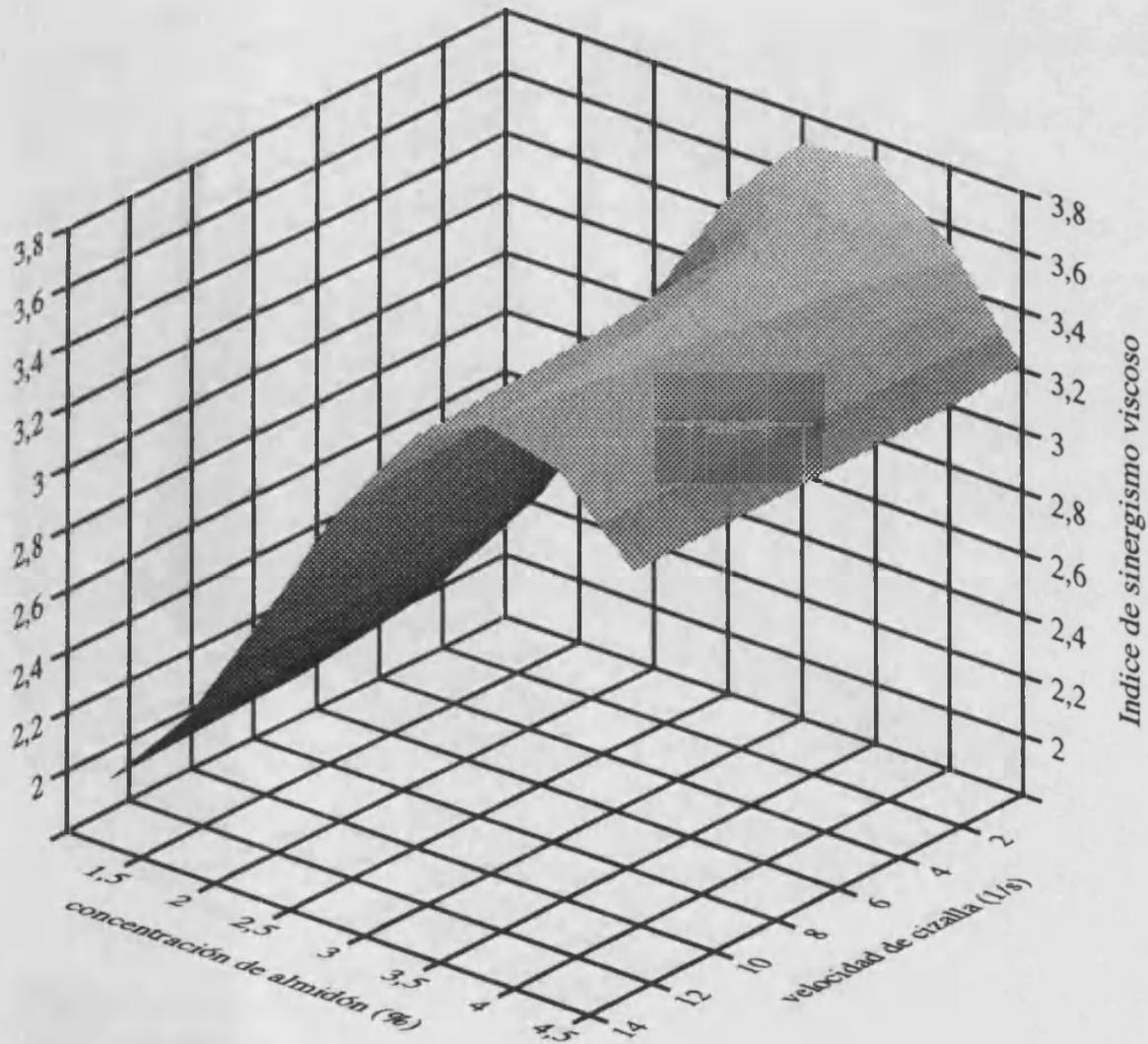


Figura 5.6. Representación del índice de sinergismo viscoso, I_v^* , en función de la concentración de almidón, c , y la velocidad de cizalla, $\dot{\gamma}$, para el gel compuesto de MCC-NaCMC + almidón de arroz.

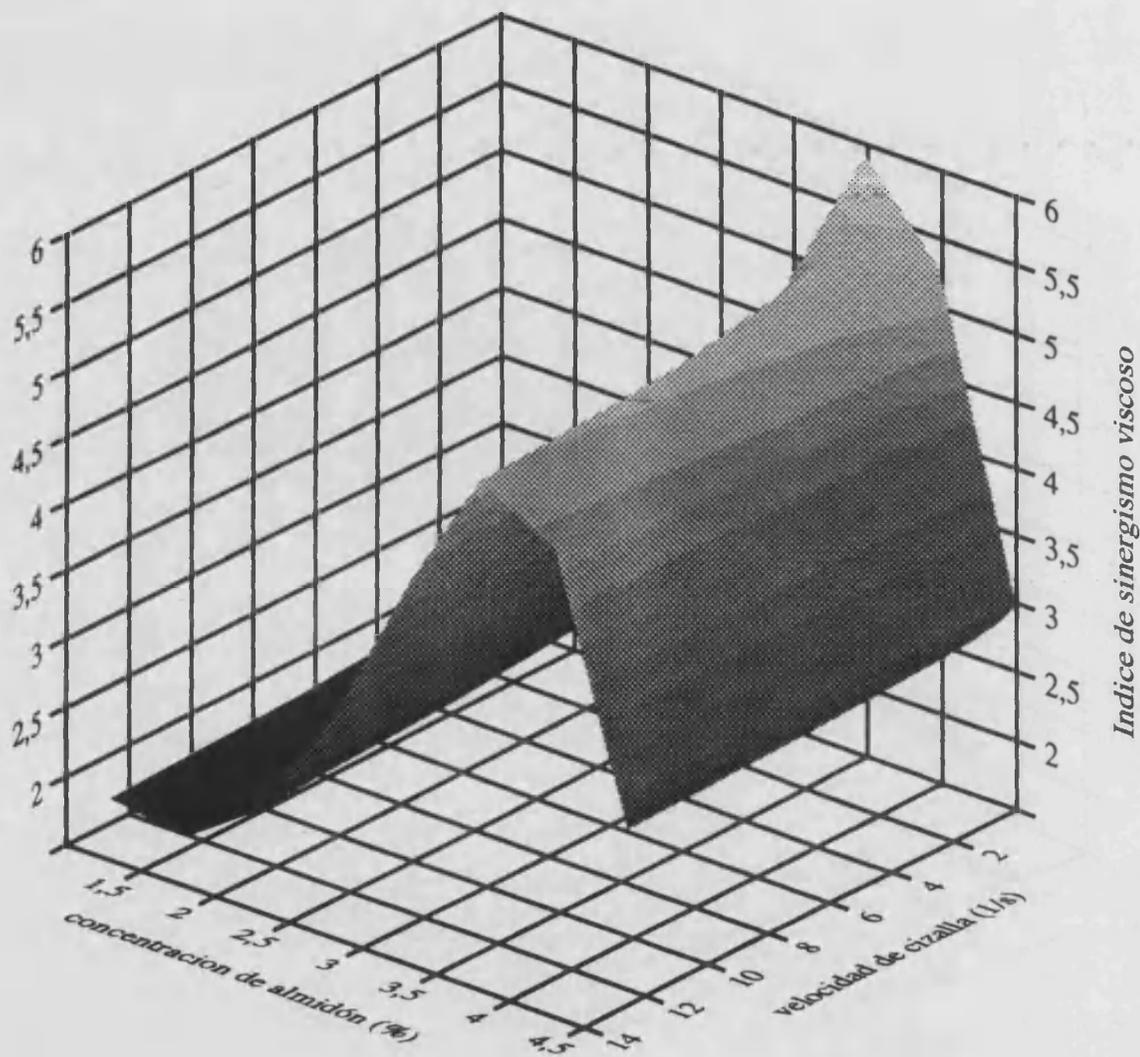


Figura 5.7. Representación del índice de sinergismo viscoso, I_v^* , en función de la concentración de almidón, c , y la velocidad de cizalla, $\dot{\gamma}$, para el gel compuesto de MCC-NaCMC + almidón de maíz.

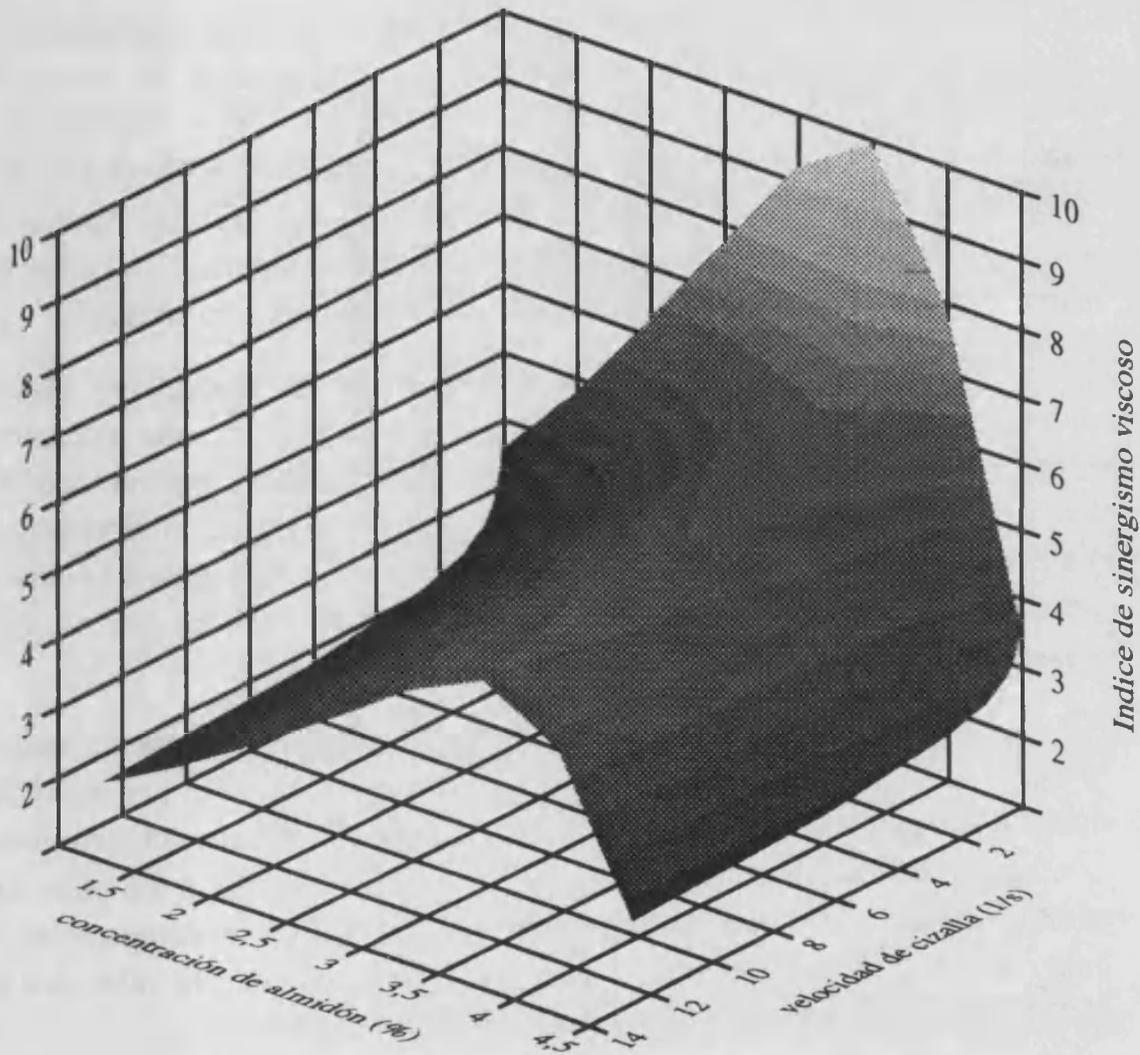


Figura 5.8. Representación del índice de sinergismo viscoso, I_v^* , en función de la concentración de almidón, c , y la velocidad de cizalla, $\dot{\gamma}$, para el gel compuesto de MCC-NaCMC + almidón de trigo.

En los siguientes apartados se analizará por separado la influencia de cada una de dichas variables sobre el valor del sinergismo viscoso, I_v^* , es decir, se estudiarán las proyecciones de las figuras anteriores sobre los planos ZX y ZY ($(I_v^*, \dot{\gamma})$ y (I_v^*, c) , respectivamente).

5.3.2.1 Influencia de la concentración

Con el fin de estudiar la dependencia del índice de sinergismo con la concentración de almidón, se ha representado I_v^* en función de c para los dos valores extremos de $\dot{\gamma}$, es decir, $\dot{\gamma}_1 = 0.063 \text{ s}^{-1}$ y $\dot{\gamma}_2 = 12.566 \text{ s}^{-1}$, y también para el valor $\dot{\gamma} = 1 \text{ s}^{-1}$, que es el que hace $I_v^* = I_c^*$ (5.18). Los gráficos relativos a los tres tipos de almidón se muestran en las figuras 5.9 (A, B y C), y corresponden a la proyección de las figuras 5.6, 5.7 y 5.8 sobre el plano (I_v^*, c) , para las tres velocidades de cizalla consideradas.

En estas gráficas se observa que el índice de sinergismo viscoso aumenta con la concentración de almidón hasta alcanzar un valor máximo, y a partir de entonces decrece al aumentar c . Cabe destacar, que en todos los casos, este valor de c al cual se produce el máximo sinergismo es independiente de la velocidad de cizalla. Todas las curvas presentan formas análogas, y únicamente varían los valores de I_v^* , los cuales son mayores cuanto menor es la velocidad de cizalla.

En las tres gráficas de la figura 5.9 se muestra claramente que la influencia de la velocidad de cizalla es mayor en el caso del gel de MCC-NaCMC+ trigo, así como también se observa que los valores del sinergismo son mayores siempre en este caso que los correspondientes a los otros dos almidones, los cuales son similares entre sí (para facilitar la comparación se han representado en la misma escala). La dependencia con la velocidad de cizalla será analizada con más detalle en el siguiente apartado.

En cuanto al valor de la concentración a la que la cual se produce el máximo, éste será calculado a partir del índice de sinergismo de consistencia, ya que sólo coincide para todas las velocidades de cizalla. De todas formas, de la observación de las gráficas podemos adelantar que ese valor de c al que se producen los máximos en I_v^* , es aproximadamente el mismo para las tres clases de almidón consideradas, y tiene un valor aproximado de 3.5%. Es decir, en este caso, teniendo en cuenta que la concentración de MCC-NaCMC es del 2.5%, el máximo sinergismo viscoso se produce para una relación de concentraciones de 7/5 (7 partes de almidón por cada 5 de celulosa microcristalina), independientemente del tipo de almidón. Sin

embargo, los valores de $(I_v^*)_{\text{máx}}$ serán bastante mayores para los geles que contienen trigo que para los compuestos con arroz, alcanzando valores intermedios en el caso del maíz.

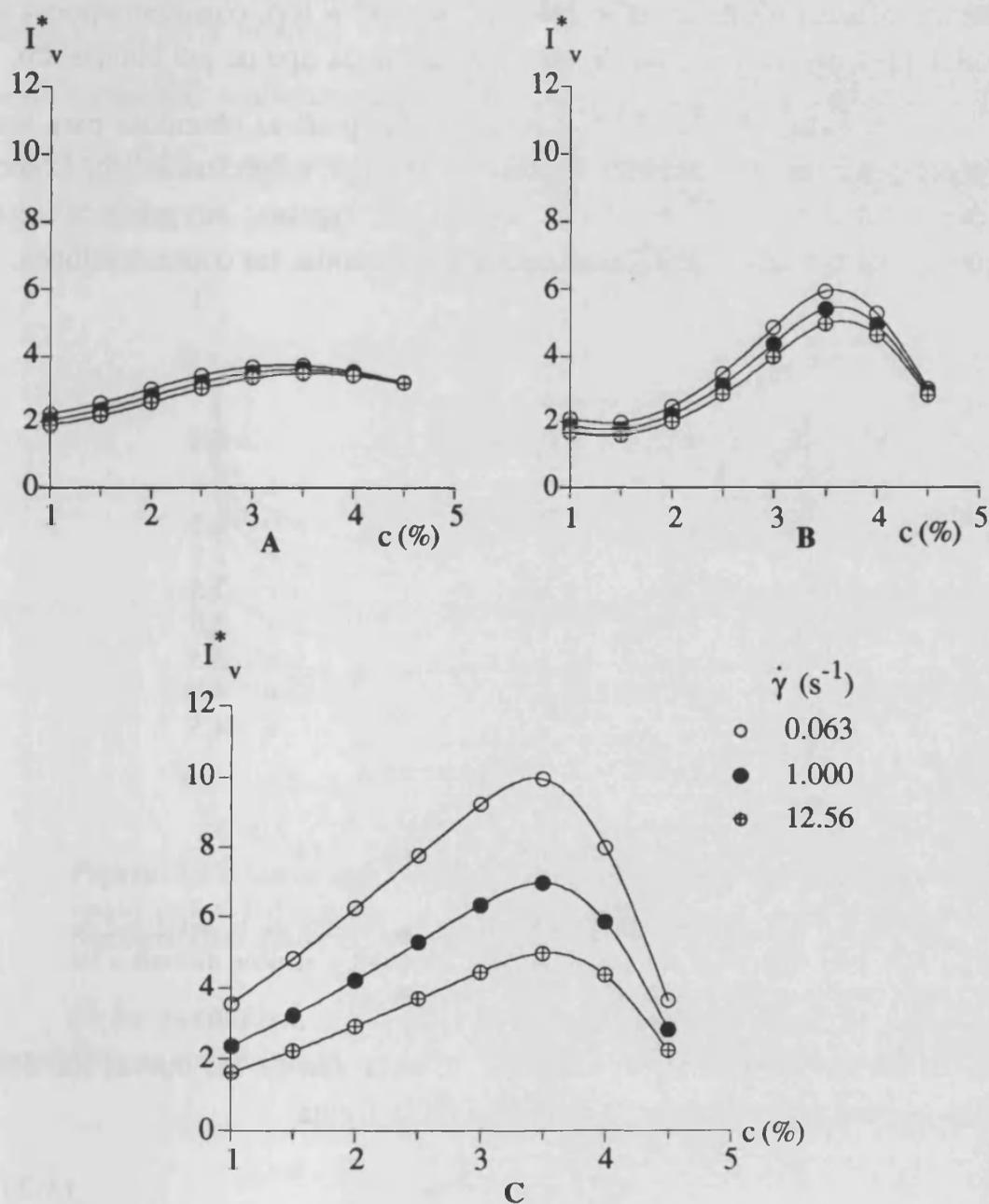


Figura 5.9. Índice de sinergismo viscoso en función de la concentración de almidón a las velocidades de cizalla que se indican. A: hidrogel de MCC-NaCMC+almidón de arroz, B: hidrogel de MCC-NaCMC+almidón de maíz, C: hidrogel de MCC-NaCMC+almidón de trigo.

5.3.2.2 Influencia de la velocidad de cizalla

En este caso, la proyección sobre el plano $(I_v^*, \dot{\gamma})$ a partir de las gráficas tridimensionales que se proporcionan en las figuras 5.6, 5.7 y 5.8, permitirá obtener las distintas representaciones, $I_v^* = f(\dot{\gamma})$, correspondientes a las diferentes concentraciones de almidón para cada tipo de gel compuesto.

En las figuras 5.10 y 5.11 se muestran las gráficas obtenidas para los gels que contienen almidón de maíz y de trigo, respectivamente. Como se puede observar en cualquiera de ambas figuras, se produce una progresiva disminución de I_v^* al aumentar $\dot{\gamma}$, para todas las concentraciones.

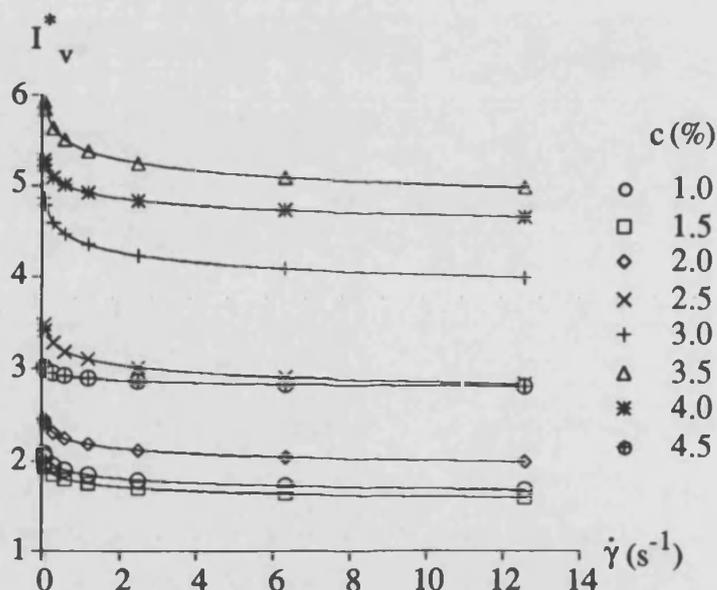


Figura 5.10. Índice de sinergismo viscoso en función de la velocidad de cizalla para el hidrogel compuesto de MCC-NaCMC + almidón de maíz a las concentraciones que se indican

El ajuste por mínimos cuadrados de cada una de las curvas ha sido realizado mediante una función potencial de la forma

$$I_v^* = f(c) \dot{\gamma}^{-\xi} \quad (5.21)$$

lo que ha proporcionado coeficientes de correlación superiores a 0.999. Como se puede deducir de la mera observación de las gráficas, el coeficiente resultará diferente para cada una de las funciones (ya que depende de la

concentración) y, sin embargo, los valores del exponente ξ deben presentar pequeñas diferencias dada la similitud formal que se observa entre las diferentes gráficas. De hecho, los valores medios de los exponentes, $\bar{\xi}$, correspondientes a cada almidón+MCC-NaCMC, a los que se les ha asignado el error estándar han sido:

$$\text{- MCC-NaCMC + alm. arroz:} \quad \bar{\xi}, = 0.022 \pm 0.003 \quad (5.22)$$

$$\text{- MCC-NaCMC + alm. maíz:} \quad \bar{\xi}, = 0.034 \pm 0.003 \quad (5.23)$$

$$\text{- MCC-NaCMC + alm. trigo} \quad \bar{\xi}, = 0.132 \pm 0.006 \quad (5.24)$$

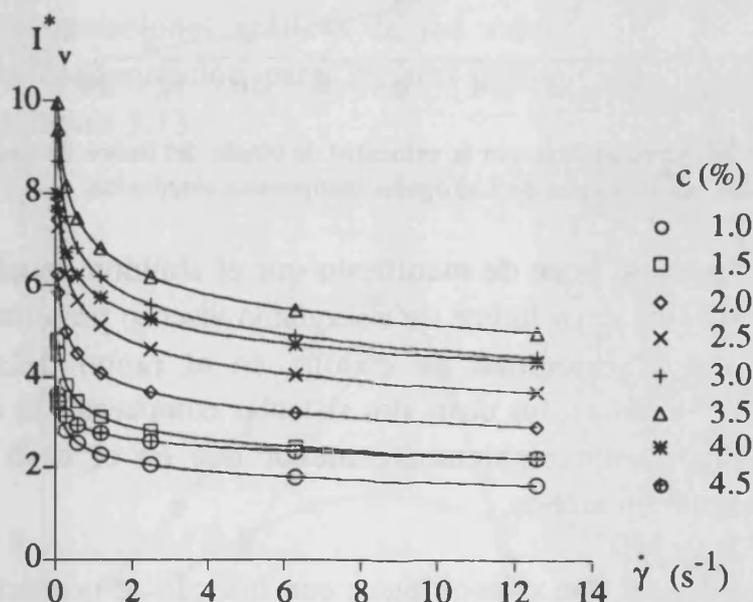


Figura 5.11. Índice de sinergismo viscoso en función de la velocidad de cizalla para el hidrogel compuesto de MCC-NaCMC+almidón de trigo a las concentraciones que se indican.

Si se normaliza, a efectos comparativos, el índice de sinergismo, dividiendo la expresión (5.21) por $f(c)$, se tiene la función

$$\frac{I_v^*}{f(c)} = \dot{\gamma}^{-\xi} \quad (5.25)$$

cuya representación gráfica conjunta para los tres tipos de almidón + MCC-NaCMC se presenta en la figura 5.12. Hacemos notar que se ha representado la función (5.25) únicamente entre las velocidades de cizalla mínima y máxima que proporciona el viscosímetro.

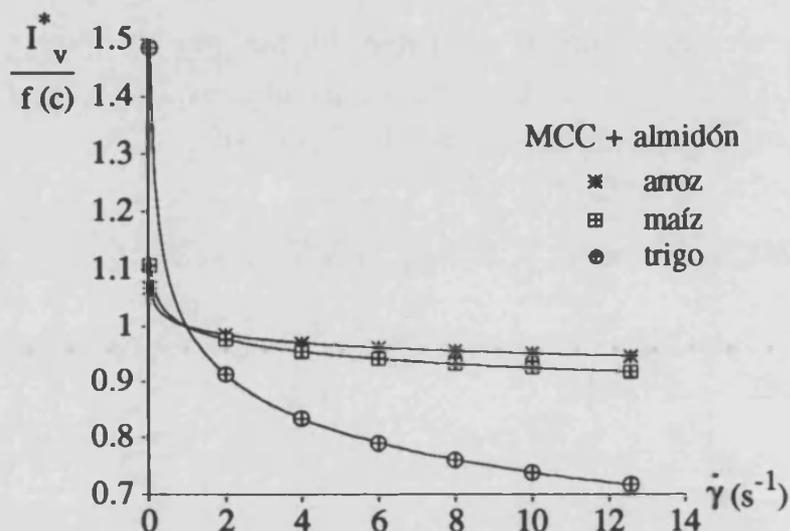


Figura 5.12. Dependencia con la velocidad de cizalla del índice de sinergismo viscoso para los tres tipos de hidrogeles compuestos estudiados.

En esta figura se pone de manifiesto que el almidón de trigo + MCC- NaCMC es el sistema cuyo índice de sinergismo viscoso presenta una mayor dependencia con la velocidad de cizalla, en el rango de velocidades estudiado, mientras que en los otros dos sistemas compuestos la dependencia de I_v^* con $\dot{\gamma}$ resulta apreciablemente menor que en el caso anterior y prácticamente igual en ambos.

Estos resultados son concordantes con los que se proporcionaban en la figura 5.9 (A, B y C). Además, eran esperables si tenemos en cuenta que los índices de la potencia del modelo de Ostwald para el caso de los hidrogeles simples y compuestos con almidón de trigo son los que mayores diferencias presentan entre sí. Así, en los geles con almidón de arroz o de maíz, cuyos valores de $(n-1)$ son similares en los geles compuestos y simples, y, a su vez, semejantes al de la celulosa microcristalina, la dependencia con la velocidad de cizalla se compensa en el numerador y el denominador de (5.17), cosa que no ocurre con el trigo. Esto hace que para el hidrogel de MCC- NaCMC + almidón de trigo la aproximación de considerar el índice de sinergismo de consistencia no es tan aceptable como en los otros dos casos.

5.3.3 Índice de sinergismo viscoso medio

Siguiendo el proceso descrito en 5.2.2.2, y con el fin de generalizar los resultados de modo que el sinergismo pueda caracterizarse de manera independiente de la velocidad de cizalla, hemos procedido a calcular el índice de sinergismo viscoso medio (5.15). La integral que se presenta en la ecuación (5.15) ha sido resuelta de forma numérica, en el intervalo de velocidades mínima y máxima utilizadas en la experiencia., para cada una de las concentraciones consideradas y para los diferentes hidrogeles estudiados.

Las representaciones gráficas de los valores obtenidos para \bar{I}_v^* en función de la concentración para los tres tipos de geles compuestos se presenta en la figura 5.13.

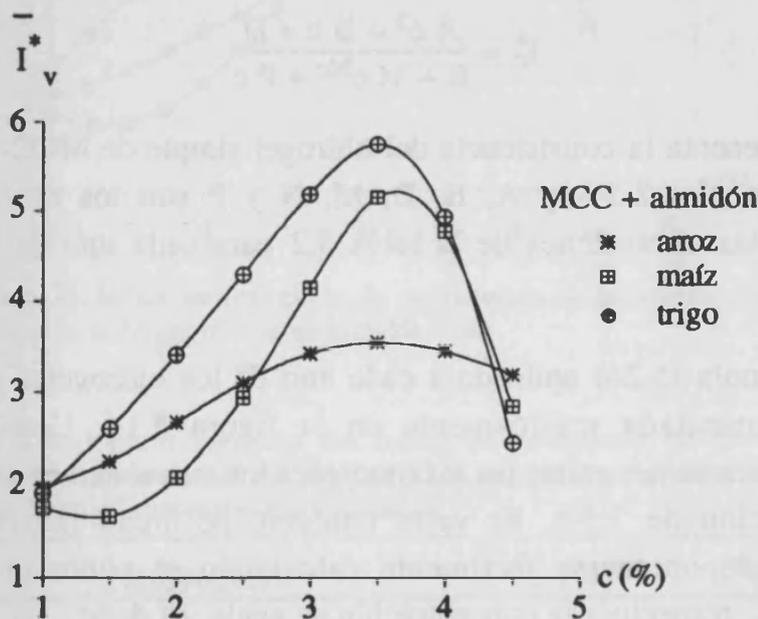


Figura 5.13. Índice de sinergismo viscoso medio para los tres tipos de hidrogeles compuestos en función de la concentración.

En esta figura se puede observar que el mayor sinergismo viscoso medio es el que se produce entre la MCC-NaCMC y el almidón de trigo, y también que en los tres casos, el valor máximo de \bar{I}_v^* se presenta en el entorno de concentración de almidón de 3.5%, como era de esperar por lo visto anteriormente.

5.3.4 Índice de sinergismo de consistencia. Sinergismo máximo

El hecho de que el valor de la concentración de almidón para la que se produce el máximo sinergismo viscoso, sea independiente de la velocidad de cizalla, permite resolver el problema analíticamente y de manera sencilla. Para ello consideramos como valor de velocidad de cizalla $\dot{\gamma} = 1 \text{ s}^{-1}$, lo cual implica utilizar el índice de sinergismo de consistencia, I_c^* .

Así pues, la sustitución en (5.18) de las funciones de $K^* = f(c)$ (tabla 5.2) proporciona una fórmula que permite calcular el índice de sinergismo de consistencia en función de la concentración de almidón presente en el hidrogel compuesto; y que será, por tanto, independiente de $\dot{\gamma}$. Dicha ecuación tiene, la forma general:

$$I_c^* = \frac{A c^2 + B c + D}{R + M e^{Nc} + P c} \quad (5.26)$$

donde R representa la consistencia del hidrogel simple de MCC-NaCMC a la concentración $c = 2.5\%$ y A, B, D, M, N y P son los coeficientes que aparecen en las expresiones de la tabla 5.2 para cada uno de los restantes sistemas.

La fórmula (5.26) aplicada a cada uno de los hidrogeles compuestos, ha sido representada gráficamente en la figura 5.14. Como se puede observar, lógicamente, existe un máximo para los tres sistemas alrededor de la concentración de 3.5%. El valor concreto de dicho máximo en cada función, puede obtenerse fácilmente calculando el punto en el cual la derivada de I_c^* respecto a la concentración se anula, es decir,

$$\frac{dI_c^*}{dc} = 0 \quad (5.27)$$

Dicha derivada proporciona una ecuación trascendente de la forma:

$$AP c^2 + 2AR c + (BR - CP) + e^{Nc} \chi = 0 \quad (5.28)$$

$$\text{donde } \chi = -MNA c^2 + (2AM - BMN) c + (BM - CMN) \quad (5.29)$$

que debe ser resuelta por métodos numéricos. Utilizando el método de Newton-Raphson [Riley, 1987], se obtienen los parejas de valores (c, I_c^*) que se presentan en la tabla 5.3.

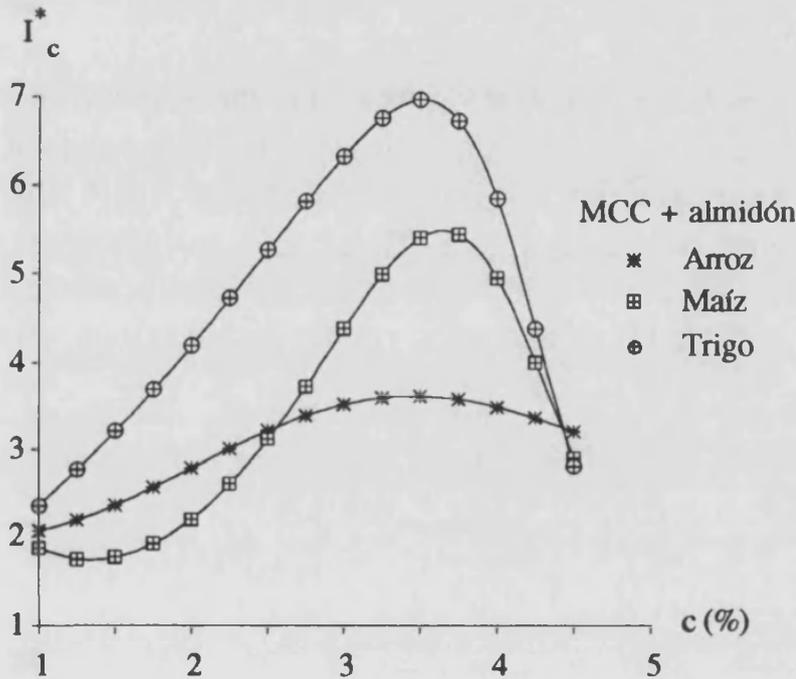


Figura 5.14. Índice de sinergismo de consistencia de hidrogeles compuestos en función de la concentración de almidón.

Tabla 5.3. Valores máximos del índice de sinergismo de consistencia, $(I_c^*)_{\text{máx}}$, y concentraciones de almidón, c , a las que se presentan en los tres tipos de hidrogeles compuestos estudiados.

Hidrogeles	c (%)	$(I_c^*)_{\text{máx}}$
MCC-NaCMC + almidón de ARROZ	3.45	3.62
MCC-NaCMC + almidón de MAÍZ	3.64	5.48
MCC-NaCMC + almidón de TRIGO	3.33	6.85

La comparación entre los valores de $(I_c^*)_{\text{máx}}$ demuestra que el sistema en donde se presenta un mayor sinergismo máximo es el compuesto por MCC-NaCMC + almidón de trigo, ya que su consistencia, y por tanto su viscosidad, es unas 7 veces mayor que la suma de las consistencias de los

hidrogeles simples que lo constituyen. En el caso del almidón de maíz, el sinergismo máximo resulta algo inferior al del trigo, siendo del orden de 5.5, mientras que el sistema compuesto en donde el sinergismo es menos acusado, es el formado con almidón de arroz, ya que el valor máximo de I_C^* viene a ser aproximadamente 3.5.

Sin embargo, las concentraciones a las que se producen los valores de máximo sinergismo en cada caso coinciden, prácticamente, para $c \approx 3.5\%$, es decir, el sinergismo de consistencia es máximo para una relación de concentraciones $z = c_{\text{almidón}}/c_{\text{MCC-NaCMC}} \approx 7/5$ cualquiera que sea el tipo de almidón. Este resultado es, por tanto, totalmente concordante con el que se deducía a partir de las gráficas en el estudio del sinergismo viscoso medio.

Conclusiones

El trabajo que se presenta en esta memoria ha consistido en un estudio reológico de hidrogeles simples y compuestos de celulosa microcristalina-carboximetil celulosa sódica (CMC-NaCMC) y almidón de diferentes cereales (arroz, maíz y trigo), formulados a varias concentraciones comprendidas entre 1 y 4.5%. Dicho estudio ha sido llevado a cabo a partir de las medidas experimentales de la viscosidad de los hidrogeles a distintas velocidades de cizalla obtenidas con un viscosímetro Brookfield Digital DVII.

En primer lugar se han determinado los modelos empíricos que relacionan la viscosidad con la velocidad de cizalla y la concentración de almidón en los reogramas de ascenso (de los geles no sometidos a agitación previa). A partir de ellos, se ha puesto de manifiesto que tanto los geles simples como los compuestos resultan bien caracterizados mediante el modelo reológico de Ostwald-de Waele, en el intervalo de concentraciones y velocidades de cizalla estudiadas.

En todos los hidrogeles estudiados, los índices de la potencia, n , se pueden considerar independientes de la concentración de almidón, y los valores medios obtenidos son similares para los sistemas simples y compuestos. Además, todos los valores de n son inferiores a la unidad, lo cual es indicativo del carácter pseudoplástico de todos los geles estudiados.

Por otra parte, la consistencia ha sido caracterizada mediante funciones de tipo exponencial creciente con la concentración, en el caso de los sistemas simples; y mediante funciones polinómicas de segundo grado en los compuestos. De cualquier forma, en el intervalo de concentraciones de almidón estudiado, las consistencias de los hidrogeles compuestos son siempre mayores que las de los sistemas de un sólo componente.

Estos resultados se mantienen, cualitativamente, para los reogramas de descenso realizados tras ocho tiempos de agitación (comprendidos entre 1 y 20 minutos). En los modelos de estos reogramas de descenso se ha incluido la dependencia temporal en forma de funciones potenciales decrecientes, obtenidas empíricamente, con el fin de analizar el comportamiento tixotrópico de todos los hidrogeles.

El índice tixotrópico, p , ha resultado ser prácticamente independiente de la concentración. Se ha demostrado que la menor tixotropía, en los hidrogeles simples la presenta el sistema formulado con almidón de arroz ya que $p_{\text{arroz}} \cong 1/2 p_{\text{maíz}} \cong 1/2 p_{\text{trigo}}$; mientras que el menos tixotrópico de los geles compuestos es el formado por MCC-NaCMC + almidón de trigo, puesto que $p_{\text{trigo}} \cong 1/3 p_{\text{maíz}} \cong 1/3 p_{\text{arroz}}$. En cualquier caso, la tixotropía de los sistemas compuestos resulta mucho menos apreciable que la de los hidrogeles simples.

También se han calculado las áreas tixotrópicas, correspondientes a los ciclos de histéresis, y se ha demostrado que a partir de las mismas no es posible justificar la mayor estructuración del sistema o la mayor oposición a su desmoronamiento por agitación. Sin embargo, los resultados que se obtienen a partir de lo que hemos definido como "área tixotrópica relativa", resultan concordantes con los correspondientes a los modelos tixotrópicos, donde los geles más estructurados (sistemas compuestos) son los que presentan menor tixotropía. Este hecho es más acentuado en el caso

de los sistemas compuestos por MCC-NaCMC+almidón de trigo, frente a los otros dos hidrogeles compuestos que presentan un comportamiento similar ante la agitación.

Otro de los aspectos tratados en este trabajo es la determinación del sinergismo viscoso que se produce en los geles compuestos por distintas sustancias. Se ha definido un conjunto de parámetros: "índice de sinergismo de esfuerzos de cizalla", "índice de sinergismo viscoso" e "índice de sinergismo de consistencia", mediante los cuales es posible caracterizar los efectos sinérgicos incluso en sistemas compuestos cuyo comportamiento reológico sea de carácter no newtoniano, y con variación temporal de la viscosidad con el tiempo.

La aplicación de dichos conceptos a las viscosidades medias temporales (obtenidas para las curvas de descenso), ha permitido cuantificar el sinergismo en los hidrogeles compuestos. Se ha demostrado que el índice de sinergismo es función tanto de la concentración de almidón como de la velocidad de cizalla. Los resultados son diferentes para los distintos tipos de almidón ensayados, siendo los valores del sinergismo obtenidos para el almidón de trigo mayores que en los otros dos casos.

Así, el sinergismo decrece con la velocidad de cizalla de forma potencial. Se ha demostrado que en el sistema compuesto por MCC-NaCMC+almidón de trigo, el índice de sinergismo viscoso presenta una dependencia con la velocidad de cizalla apreciablemente mayor que la de los otros dos tipos de geles (que muestran un comportamiento similar).

Por otra parte, con respecto a la variación del sinergismo con la concentración de almidón, en todos los casos se observa la existencia de un valor máximo, que se produce a una determinada concentración, cualquiera que sea la velocidad de cizalla. Ésta ha sido calculada numéricamente a partir de la expresión del índice de sinergismo de consistencia y ha resultado ser de 3.5% en peso. Es decir, el máximo sinergismo se presenta para una relación de concentraciones $c_{\text{almidón}}/MCC=7/5$, independientemente de la velocidad de cizalla.



Finalmente, a modo de síntesis, al realizar una comparación entre los tres tipos de hidrogeles compuestos, se puede afirmar que tanto con respecto a la pseudoplasticidad y la tixotropía, como al sinergismo, los geles compuestos con almidón de arroz y de maíz presentan un comportamiento similar; mientras que los compuestos con almidón de trigo son menos pseudoplásticos y menos tixotrópicos que los anteriores, pero dan lugar a un sinergismo apreciablemente mayor.

Bibliografía[§]

Alessandrini, A.; Lapasin, R.; Sturzi, F. (1982)
Chem. Engin. Comm., **17**, 13-22.

Alloncle, M.; Lefebvre, J.; Llamas, G.; Doublier, J. L. (1989)
“A rheological characterization of cereal starch-galactomannan mixtures”. *Cereal Chemistry*, **66**, 90-93.

Amemiya, J. I.; Shoemaker, C. F. (1992)
“Measurement of thixotropy of model food colloidal suspensions with step change shear rate”. *Journal of Food Engineering*, **16**, 17-24.

Barnes, H. A. (1989)
“Shear-thickening (‘dilatancy’) in suspensions of nonaggregating solid particles in Newtonian liquids”. *Journal of Rheology*, **33**, 329-366.

[§] Las referencias que aparecen sin título no han podido ser consultadas, han sido tomadas de otros libros o artículos. Aparecen en esta lista porque nos parecía oportuno citar en la memoria la fuente original.

Barnes, H. A.; Hutton, J. F.; Walters, K. (1993)

An Introduction to Rheology. Elsevier Science Publishers, B. V. Amsterdam.

Bauer, W. H.; Collins, E. A. (1967)

"Thixotropy and Dilatancy" (Ch. 8). *Rheology. Theory and Applications*. Ed: F. R. Eirich. Academic Press, New York and London.

Barracó, M.; Adriá, M. A.; Torres, R.; Trillas, E. (1995)

"Caracterización reográfica del CMC como agente viscosizante". *Reología y Textura de Productos Alimentarios de Interés Industrial*. Eds. C. Gallegos, A. Guerrero, J. Muñoz. Grupo Especializado de Reología. Real Sociedad Española de Química. Sevilla. p. 53-61.

Belitz, H.D; Grosch, W (1988)

Química de los alimentos. Editorial Acribia, S. A., Zaragoza.

Bénezéch, T.; Liagre, S.; Maingonnat, J. F. (1994)

"Elaboration and rheological characterization of a thixotropic fluids". *Progress and Trends in Rheology IV: Proceedings of the Fourth European Rheology Conference, Sevilla*. Darmstadt: Steinkopff, p. 253.

Berjano, M. (1995)

"Viscosidad". Notas de la conferencia impartida en el curso *Aplicaciones de la Reología en la Industria Alimentaria* (La Rábida, Huelva).

Bingham, E. C. (1916)

U.S. Bur. Stand. Bull., **13**, 309.

Bird, R. B.; Steward, W. E.; Lightfoot, E. N. (1982)

Fenómenos de transporte. Ed. Reverté, Barcelona.

Bird, R. B.; Marsch, B. D. (1968)/a

"Viscoelastic hysteresis. Part I. Model predictions". *Transactions of the society of Rheology*, **12**(4), 479-488.

- Bird, R. B.; Marsch, B. D. (1968)/b
“Viscoelastic hysteresis. Part II. Numerical and experimental examples”. *Transactions of the society of Rheology*, **12**(4), 489-510.
- Brito de la Fuente, E. (1995)
“Reometría”. Notas de la conferencia impartida en el curso *Aplicaciones de la Reología en la Industria Alimentaria* (La Rábida, Huelva)
- Brookfield Engineering Laboratories, Inc. (1983)
More solutions to sticky problems. Stoughton, Massachusetts.
- Brownsell, V. L.; Griffith, C.J.; Jones, E. (1993)
La Ciencia aplicada al estudio de los alimentos. Editorial Diana, México.
- Bruneton, J. (1991)
Elementos de Fitoquímica y de Farmacognosia. Editorial Acribia, Zaragoza.
- Cameron, R.E.; Sansom, C. M.; Donald, A. M. (1993)
“The interactions between hydroxypropylcellulose and starch during gelatinization”. *Food Hydrocolloids*, **7**, 181-193.
- Carreau, P. J. (1972)
Transactions of the Society of Rheology, **16**, 99.
- Casson, N. (1959)
Rheology of Disperse Systems. Ed. Mill, C. C. Pergamon Press, London.
- Cheng, D. C.-H.; Evans, F. (1965)
“Phenomenological characterization of the rheological behaviour of inelastic reversible thixotropic and antithixotropic fluids”. *British Journal of Applied Physics*, **16**, 1599-1617.
- Cheng, D. C.-H. (1967).
“Hysteresis loop experiments and the determination of thixotropic properties”. *Nature*, **216**, 1099-1100.

Cheng, D. C.-H. (1973)

"A differential form of constitutive relation of thixotropy". *Rheologica Acta*, **12**, 228.

Christianson, D. D. (1982)

"Hydrocolloid interactions with starches". *Food Carbohydrates*, 399-419.

Choplin, L. (1995)

"Conceptos básicos de Reología". Notas de la conferencia impartida en el curso *Aplicaciones de la Reología en la Industria Alimentaria* (La Rábida, Huelva)

Colas, (1986)

"Flow behaviour of crosslinked corn starches". *Lebensmittel-Wissenschaft und Technologie*, **19**(4), 308-311.

Collison, R. (1968)

"Swelling and gelation of starch". *Starch and its derivatives*. Radley, J. A. Chapman and Hall, LTD, London. Cap. 5.

Copetti, G.; Lapasin, R.; Morris, E. R.; Priel, S.; Richardson, R. K. (1994)

"Synergistic interactions in Xanthan-locust bean gum gels". *Progress and Trends in Rheology IV: Proceedings of the Fourth European Rheology Conference, Sevilla*. Darmstadt: Steinkopff. p. 215-217.

Costell, E.; Durán, L. (1978/a)

"Bases de la evaluación y cuantificación de la tixotropía en productos derivados de frutas". *Rev. Agroquim. Tecnol. Aliment.*, **18**(4), 422-430.

Costell, E.; Durán, L. (1978/b)

"Evaluación y cuantificación de la tixotropía del pure de albaricoque". *Rev. Agroquim. Tecnol. Aliment.*, **18**(4), 470-478.

Cross, M. M. (1965)

"Rheology of non-Newtonian fluids: a new flow equation for pseudoplastic systems". *Journal of Colloid Science*, **20**, 417-437.

- Delegido, J.; Dolz, M.; Hernández, M. J.; Pellicer, J. (1995)
“Pseudoplasticity and thixotropy of different types of starch hydrogels prepared with microcrystalline cellulose-sodium carboxymethyl cellulose”. *Journal of Dispersion Science and Technology*, **16**(3-4), 283-294.
- Dolz-Planas, M.; González-Rodríguez, F.; Belda-Maximino, R.; Herráez-Domínguez, J. V. (1988)
“Thixotropic behaviour of a microcrystalline cellulose-sodium carboxymethylcellulose gel”. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, **77**(9), 799-801.
- Dolz, M.; Roldán, C.; Herráez, J. V.; Belda, R.; Sobrino, P. (1990)
“Ecuaciones empíricas de la viscosidad y del área tixotrópica de hidrogeles de distintas concentraciones de celulosa microcristalina”. *Anales de Física, Serie B*, **86**, 191-199.
- Dolz-Planas, M.; Roldan-García, C.; Herráez-Dominguez, J.; Belda-Maximino, R. (1991/a)
“Thixotropy of different concentrations of microcrystalline cellulose: sodium carboxymethyl cellulose gels”. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, **80**(1), 75-79.
- Dolz, M.; Herráez, J. V.; Sobrino, P.; Belda, R.; Herráez, M. (1991/b)
“The effect of electrolyte concentration on the thixotropic behaviour of microcristalline cellulose-sodium carboxymethyl cellulose gels”. *Journal of Dispersion Science and Technology*, **12**(5&6), 453-466.
- Dolz, M.; Roldan, C.; Herráez, J. V.; Belda, R.; Sobrino, P. (1992)
“Rheological behaviour of microcrystalline cellulose hydrogels”. *Journal of Dispersion Science and Technology*, **13**, 95-113.
- Dolz, M.; González, F.; Herráez, M.; Díez-Sales, O. (1994)
“The influence of starch on the rheological behaviour of microcrystalline cellulose hydrogels”. *Journal of Dispersion Science and Technology*, **15**(2), 189-205.

- Dolz, M.; Hernández, M.J.; Pellicer, J.; Delegido, J. (1995)
"Shear stress synergism index and relative thixotropic area". *Journal of Pharmaceutical Science*, **84**(6), 728-732.
- Doublier, J.-L. (1981)
"Rheological studies on starch-flow behaviour of wheat starch pastes". *Starch/Stärke*, **33**, 415-420.
- Doublier, J. L.; Thibault, J. F. (1988)
"Los agentes espesantes y gelificantes de naturaleza glucídica". (Cap. 5). *Aditivos y auxiliares de fabricación en las industrias agroalimentarias*. Coord. J. L. Multon. Editorial Acribia, Zaragoza.
- Durán, L.; Costell, E.; Navarro, A.; Carbonell, E. (1994)
"Use of rheological parameters as indices of fruit content in apricot jam". *Progress and Trends in Rheology IV: Proceedings of the Fourth European Rheology Conference, Sevilla*. Darmstadt: Steinkopff. p. 230-232.
- Elliot, J. H.; Green, C. E. (1972)
"Modification of food characteristics with cellulose hydrocolloids. II. The modified Bingham body-A useful rheological model". *Journal of Texture Studies*, **3**, 194-205.
- Ellis, H. S.; Ring, S. G.; Whittam, M. A. (1989)
"A comparison of the viscous behaviour of wheat and maize starch pastes". *Journal of Cereal Science*, **10**, 33-44.
- Evans, I. D.; Haisman, D. R. (1979)
"Rheology of gelatinized starch suspensions". *Journal of Texture Studies*, **10**, 347-370.
- Evans, W. C. (1991)
Trease y Evans. Farmacognosia. Editorial Interamericana. McGraw-Hill, México.

- Everett, D. H. (1992)
“Some Important Properties of Colloids. III Rheology” (Cap. 8),
“Gels” (Cap. 13). *Basic Principles of Colloid Science*. Royal Society
of Chemistry, London.
- Fennema, O. R. (1993)
Química de los Alimentos. Editorial Acribia, S. A., Zaragoza.
- Ferguson, J.; Kembloski, Z. (1991)
Applied Fluid Rheology. Elsevier Science Publishers LTD. University
Press, Cambridge.
- Ferrero, C.; Martino, M.N.; Zaritzky, E. (1993)
“Effect of freezing rate and Xanthan gum on the properties of corn
starch and wheat flour pastes”. *International Journal of Food Science
and Technology*, **28**, 481-498.
- Figoni, P. I.; Shoemaker, C. F. (1981)
“Characterization of structure breakdown of foods from their flow
properties”. *Journal of Texture Studies*, **12**, 287-305.
- FMC Corporation (1986)
Avicel® RC/CL. Microcrystalline Cellulose, NF (Bulletin RC-16).
Philadelphia PA.
- FMC Corporation (sin fecha)
Avicel® RC-591 microcrystalline cellulose in foods (Bulletin RC-22).
Philadelphia PA.
- Ford, E. W.; Steffe, J. F. (1986)
“Quantifying thixotropy in starch-thickened, strained apricot using
mixer viscometry techniques”. *Journal of Texture Studies*, **17**, 71-85.
- Fresno, M. J.; Jiménez, M. M.; Sellés, E. (1993)
“Propiedades reológicas y estabilidad tixotrópica de una crema
evanescente”. *Ciencia Pharmaceutica*, **3(2)**, 81-87.

Furia, T. E. (1981)

Handbook of food aditives. Ed. CRC Press Inc. Ciudad Boca Ratón (Florida). U. S. A.

Gabrysh, A. F.; Eyring, H.; Cutler, I. (1962)

J. Am. Ceram. Soc., **45**, 334-343.

Gabrysh, A. F.; Eyring, H.; Shimizu, M.; Asay, J. (1963)

J. Appl. Phys., **34**, 261-265.

García Velarde, M. (1995)

"Por los fluidos y sus corrientes, número a número". *Revista Española de Física*, **9**, 12-20.

Garza, S.; Faus, S.; Giner, J.; Martín, O.; Ibarz, A. (1994)

"Thixotropic behaviour of concentrated pineapple puree". *Progress and Trends in Rheology IV: Proceedings of the Fourth European Rheology Conference, Sevilla*. Darmstadt: Steinkopff, p. 255.

Glasstone, S. (1968)

Tratado de Química Física. Editorial Aguilar, Madrid.

Gencer, G. (1989)

"Effect of selected additives on the flow parameters of 1:1 mixtures of carrageenan-guar and CMC-locust bean gum". *Journal of Texture Studies*, **20**, 473-478.

Goodeve, C. F.; Whitfield, G. W. (1938)

Trans. Faraday Soc., **34**, 511-520.

Green, H. (1942)

"High-speed rotational viscometer of wide range". *Industrial and Engineering Chemistry*, **14(7)**, 576-585.

Green, H., Weltmann, R. N. (1943)

"Analysis of the thixotropic of pigment-vehicle suspensions". *Industrial and Engineering Chemistry*, **15(3)**, 201-206.

- Green, H., Weltmann, R. N. (1946)
“Equations of thixotropic breakdown for the rotational viscometer”.
Industrial and Engineering Chemistry, **18**(3), 167-172.
- Hahn, S. J.; Ree, T.; Eyring, H. (1959)
“Flow mechasim of thixotropic substances”. *Industrial and Engineering Chemistry*, **51**(7), 856-857.
- Harris, J. (1967a)
“A continuum theory of time-dependent inelastic flow”. *Rheologica Acta*, **6**(1), 6-12.
- Harris, J. (1967b)
“Hysteresis experiment in Rheology”. *Nature*, **214**, 797-797.
- Hernández, M. J.; Pellicer, J.; Delegido, J.; Dolz, M. (1995)
“Una aportación al estudio del sinergismo. Aplicación a hidrogeles de celulosa microcristalina + almidón”. *Reología y Textura de Productos Alimentarios de Interés Industrial*. Eds. C. Gallegos, A. Guerrero, J. Muñoz. Grupo Especializado de Reología. Real Sociedad Española de Química. Sevilla. p. 63-73.
- Herschel, W. H.; Bulkley, R. (1926)
Kolloid Z., **39**, 291.
- Huang, C.-H. (1972)
“A thermodynamic approach to generalised rheological equations of state for time-dependent and time-independent non-Newtonian fluids”. *The Chemical Engineering Journal*, **3**, 100-104.
- Howell, N. K. (1994)
“Elucidation of protein-protein interactions in gels and foams”. *Gums and Stabilisers for the Food Industry 7*, Proceedings of the 7th International Conference (Wales, 1993). Ed. G. O. Phillips, P. A. Williams, D. J. Wedlock. Oxford University Press, New York, p. 77-89.
- Joye, D. D.; Poehlein, G. W. (1971)
“Characteristics of thixotropic behaviour”. *Transactions of the Society of Rheology*, **15**, 51-61.

Kaletung-Gencer, G.; Peleg, M. (1986)

"Rheological characteristic of selected food gums mixtures in solution". *Journal of Texture Studies*, **17**, 61-70.

Kemblowski, Z.; Petera, J. (1979)

"Rheological characterization of thixotropic fluids". *Rheologica Acta*, **18**, 702-710.

Kemblowski, Z.; Petera, J. (1980)

"A generalized rheological model of thixotropic materials". *Rheologica Acta*, **19**, 529-538.

Kim, S. W.; Bae, Y. H.; Okano, T. (1992)

"Hydrogels: Swelling, drug loading, and release". *Pharmaceutical Research*, **9**(3), 283-290.

Kobayashi, M.; Nakagama, N. (1986)

"Rheological properties of mixed gels". *Journal of Texture Studies*, **17**, 161-174.

Krieger, I. M.; Maron, S. (1952)

"Direct determination of the flow curves of non-Newtonian fluids". *Journal of Applied Physics*, **23**(1), 147-149.

Krieger, I. M.; Elrod, H. (1953)

"Direct determination of the flow curves of non-Newtonian fluids II. Shearing rate in the concentric cylinder viscometer". *Journal of Applied Physics*, **24**(2), 134-136.

Krieger, I. M.; Maron, S. (1954)

"Direct determination of the flow curves of non-Newtonian fluids III. Standardized treatment of viscometric data". *Journal of Applied Physics*, **25**(1), 72-75.

Lapasin, R.; Papo, A.; Rajgelj, S. (1983)

"The phenomenological description of the thixotropic behaviour of fresh cement pastes". *Rheologica Acta*, **22**, 410-416.

- Lozano, J. E.; Ibarz, A. (1994)
“Thixotropic behaviour of concentrated fluid pulps”. *Lebensmittel-Wissenschaft und- Technologie*, **27**, 16-18.
- Lucero, M. J.; León, M. J.; Vigo, J.; Rabasco, A. M. (1991)
“Estudio reológico de sistemas dispersos semisólidos”. *Industria Farmacéutica*, nov-dic., 62-68.
- Macosko, C. W. (1994)
Rheology. Principles, Measurements and Applications. VCH Publishers, INC. New York
- Markovitz, H. (1968)
“The Emergence of Rheology”. *Physics Today*, **21**, 23-30.
- Martínez-Padilla, L. P.; Hardy, J. (1989)
“Quantifying thixotropy of bechamel sauce under constant shear stress by phenomenological and empirical models”. *Journal of Texture Studies*, **20**, 71-85.
- Mewis, J. (1979)
“Thixotropy - A general review”. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, **6**, 1-20.
- Milas, M.; Rinando, M.; Knipper, M.; Schuppiser, J. L. (1990)
“Flow and viscoelastic properties of Xanthan gum solutions”. *Macromolecules*, **23**, 2506-2511.
- Mills, P.; Ruhi, J. M.; Quemada, D. (1980)
Suspension flow, rheology Vol. 2: Fluids. Ed. Astarita, G. Plenum Press 639-643.
- Ministerio de Sanidad y Consumo (1988)
Farmacopea Europea. Consejo de Europa. Parte II. Vol. 4. Madrid.
- Mitchell, J. R. (1976)
“Rheology of gels” (Review paper). *Journal of Texture Studies*, **7**, 313-339.

Mitschka, P. (1982)

“Simple conversion of Brookfield R.V.T. readings into viscosity functions”. *Rheologica Acta*, **21**(2), 207-209.

Moore, F. (1959)

Trans. Brit. Ceram. Soc., **58**, 470-492.

Morris, V. J. (1986)

“Multicomponent gels”. *Gums and Stabilisers for the Food Industry 3*, Proceedings of the 3rd International Conference (Wales, 1985). Ed. G. O. Phillips, D. J. Wedlock, P. A. Williams. Elsevier Applied Science Publishers, London, p. 87-99.

Muñoz, J (1995)

“Reología de dispersiones y geles de hidrocoloides”. Notas de la conferencia impartida en el curso *Aplicaciones de la Reología en la Industria Alimentaria* (La Rábida, Huelva).

Papanastasiou, T. C. (1987)

Journal of Rheology, **31**, 385.

Peter, S. (1964)

Rheologica Acta, **3**, 178-180.

Petrellis, N. C.; Flummerfelt, R. W. (1973)

“Rheological behaviour of shear degradable oils: Kinetic and equilibrium properties”. *Can. J. Chem. Eng.*, **51**, 291.

Pierce, P. E. (1971)

J. Paint Technol., **43**(557), 35.

Pons, M.; Galotto, M. J.; Subirats, S. (1994)

“Comparison of the steady characterization of normal and light mayonnaises”. *Food Hydrocolloids*, **8**(3-4), 389-400.

Press, W. H.; Flannery, B. P., Tenkolsky, S. A.; Vetterling, W. T. (1984)

Numerical recipes. Cambridge University Press.

Raventós, M. (1992)

“Evaluación y cuantificación de la tixotropía de cremas batidas”. *Revista Española de Ciencia y Tecnología de Alimentos*, **32(5)**, 544-551.

Raznjevic, K. (1976)

Handbook of Thermodynamic Tables and Charts. McGraw-Hill, New York.

Rees, D. A. (1969)

“Structure, conformation, and mechanism in the formation of polysaccharide gels and networks”. *Advances in Carbohydrate Chemistry and Biochemistry*. Academic Press, New York and London.

Reiner, M. (1964)

“The Deborah number”. *Physics Today*, **17**, 62.

Ridout, M. J.; Brownsey, G. J. (1986)

“Rheological characterization of biopolymer mixed gels”. *Gums and Stabilisers for the Food Industry 3*, Proceedings of the 3rd International Conference (Wales, 1985). Ed. G. O. Phillips, D. J. Wedlock, P. A. Williams. Elsevier Applied Science Publishers, London, p. 577-587.

Riley, K. F. (1987)

Mathematical Methods for the Physical Sciences. Cambridge University Press.

Sarti, G. C. Astarita, G. (1975)

“A thermomechanical theory for structured materials”. *Transactions of the Society of Rheology*, **19(2)**, 215-228.

Schnaare, R. L.; Sheikh, R. M.; Niebergall, P. J.; Sugita, E. T. (1976)

“Real flow measurements on time-dependent thixotropic fluids”. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, **65(9)**, 1385-1389.

Seno, M. (1966)

“A thermodynamic approach to thixotropy”. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, **39**, 1401-1406.

- Shaw, D. J. (1992)
"Rheology" (Cap 9). *Introduction to Colloid and Surface Chemistry*.
Butterworth Heinemann, Oxford.
- Sherman, P. (1970)
Industrial Rheology. Academic Press, London.
- Sikkema, D. J.; Janssen, H. (1989)
"(Carboxymethyl) cellulose with Xanthan gum like rheology".
Macromolecules, **22**, 364-366.
- Sisko, A. W. (1958)
"The flow of lubricating greases". *Ind. Eng. Chem.*, **50**, 1789-1792.
- Slibarm A.; Paslay, P. R. (1964)
*Proc. Int. Symp. on Second-order Effects in Elasticity, Pasticity and
Fluids Dynamics*. Ed. por Reiner, M. y Abir, D. Pergamon Press,
Oxford.
- Smith, R. E. (1984)
"Effect of gap errors in rotational concentric cylinder viscometers"
Journal of Rheology, **28**(2), 155-160.
- Swinkels, J. J. M. (1985)
"Sources of starch, its chemistry and physics". *Starch Conversion
Technology*. Marcel Dekker, Inc., New York. Cap.2.
- Squires, G. L. (1994)
Practical Physics (3rd ed.) Cambrigde University Press.
- Subramanian, V., Hosene, R. C.; Bramel-Cox, P. (1994)
"Shear thinning properties of shorghum and corn starches". *Cereal
Chemistry*, **71**, 272-275.
- Szczesniak, A. S. (1986)
"Rheological basis for selecting hydrocolloids for specific
applications". *Gums and Stabilisers for the Food Industry 3*, Proceed.
of 3rd Int. Conf. (Wales, 1985). Ed. G.O. Phillips, D.J. Wedlock, P. A.
Williams. Elsevier Applied Science Publishers, London, p. 311-323.

- Tadmar, Z.; Gogos, C. G. (1979)
Principles of Polymer Processing. Wiley, New York.
- Tanaka, T.; Hocker, L. D.; Beneck, G. B. (1973)
“Spectrum of light scattered from a viscoelastic gel”. *The Journal of Chemical Physics*, **59**(9), 5151-5159.
- Tiu, C.; Boger, D. V. (1974)
“Complete rheological characterization of time dependent food products”. *Journal of Texture Studies*, **5**, 329-338.
- Tung, M. A.; Richards, J. F.; Morrison, B. S.; Watson, E. L. (1970)
“Rheology of fresh, aged and gamma-irradiated egg-white”. *Journal of Food Science*, **35**, 872.
- Turquois, T.; Rochas, C.; Taravel, F. R. (1992)
“Rheological studies of synergistic kappa carrageenan-carob galactomannan gels”. *Carbohydrate Polymers*, **17**, 263-268.
- Turquois, T.; Doublier, J. L.; Taravel, F. R.; Rochas, C. (1994)
“Synergy of the k-carrageenan-carob galactomannan blend inferred from rheological studies”. *International Journal Biol. Macromol.*, **16**(2), 105-107.
- Tyler, V. E.; Brady, L. R.; Robbers, J. E. (1988)
Pharmacognosy. Lea&Febiger, Philadelphia.
- Umadevi Sajjan, S.; Raghavendra Rao, M. R. (1987)
“Effect of hydrocolloids on the rheological properties of wheat starch”. *Carbohydrate Polymers*, **7**, 395-402.
- van Wazer, J. R.; Lyons, J. W.; Kim, K. Y.; Colwell, R. E. (1963)
Viscosity and Flow Measurement. A laboratory handbook of Rheology. Interscience Publishers (John Wiley & Sons), New York.
- Voigt, R.; Bornschein, M. (1982)
Tratado de Tecnología Farmacéutica. Editorial Acribia, Zaragoza.

Walking, W. D.; Shangraw, R. F. (1968)

“Rheology of microcrystalline cellulose-carboxymethylcellulose gels”. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, **57**(11), 1927-1933.

Weltmann, R. N. (1943)

“Breakdown of thixotropic structure as function of time”. *Journal of Applied Physics*, **14**, 343-350.

Westra, J. G. (1989)

“Rheology of (carboxymethyl)cellulose with Xanthan gum properties”. *Macromolecules*, **22**, 367-370.

Williams, P. A.; Day, D. H.; Langdon, M. J.; Phillips, G. O.; Nishinari, K. (1991)

“Synergistic interaction of Xanthan gum with glucomannans and galactomannans”. *Food Hydrocolloids*, **4**, 489-493.

Woodcock, L. V. (1985)

“Origins of thixotropy”. *Physical Review Letters*, **54**(14), 1513-1516.

Yang, T. M. T.; Krieger, I. M. (1978)

“Comparison of methods for calculating shear rates in coaxial viscometers”. *Journal of Rheology*, **22**(4), 413-421.

Yasuda, K.; Armstrong, R. C. y Cohen, R. E. (1981)

“Shear flow properties of concentrated solutions of linear and star branched polystyrenes”. *Rheological Acta*, **20**, 163-178.

Young, S. L.; Shoemaker, C., F. (1991)

“Measurement of shear-dependent intrinsic viscosities of carboxymethyl cellulose and Xanthan gum suspensions”. *Journal of Polymer Science*, **42**, 2405-2408.

Zobel, H. F. (1984)

“Gelatinization of starch and mechanical properties of starch pastes”. *Starch*. Academic Press, Orlando, Florida. Cap. IX.

Símbolos

A continuación, para facilitar la lectura y comprensión de las fórmulas matemáticas empleadas en la memoria, adjuntamos una lista de los símbolos empleados para denotar las constantes y las magnitudes más utilizadas, así como las unidades en las que están referidas (no se incluyen las constantes y funciones auxiliares, o aquellas que aparecen puntualmente en algún capítulo).

Símbolos latinos

c	concentración de almidón (% en peso)
De	número de Débora (adimensional)
I_c	índice de sinergismo de consistencia (adimensional)
I_c^*	índice de sinergismo de consistencia para la viscosidad media (adimensional)
\bar{I}_v	índice de sinergismo viscoso (adimensional)
\underline{I}_v	índice de sinergismo viscoso medio (respecto a $\dot{\gamma}$) (adimensional)

I_V^*	índice de sinergismo viscoso para la viscosidad media (adimensional)
\bar{I}_V^*	índice de sinergismo viscoso medio (respecto a $\dot{\gamma}$) para la viscosidad media (adimensional)
I_S	índice de sinergismo de esfuerzos de cizalla (adimensional)
\bar{I}_S	índice de sinergismo de esfuerzos de cizalla medio (respecto a $\dot{\gamma}$) (adimensional)
I_S^*	índice de sinergismo de esfuerzos de cizalla para la viscosidad media (adimensional)
\bar{I}_S^*	índice de sinergismo de esfuerzos de cizalla medio (respecto a $\dot{\gamma}$) para la viscosidad media (adimensional)
K	consistencia, parámetro de la ley de la potencia para la viscosidad (Pa s^n)
K'	parámetro de la ley que relaciona la consistencia con el tiempo (Pa s^{n+p})
K*	consistencia correspondiente a los valores medios de la viscosidad (Pa s^{n*})
n	índice de la potencia en el modelo de Ostwald de la viscosidad (adimensional)
n*	índice de la potencia en el modelo de Ostwald para la viscosidad media (adimensional)
\bar{n}^*	valor medio (con la concentración) del índice de la potencia en el modelo de Ostwald para la viscosidad media (adimensional)
p	índice tixotrópico (adimensional)
r	coeficiente de correlación (adimensional)
S _A	área encerrada bajo el reograma de ascenso (Pa s^{-1})
S _D	área encerrada bajo el reograma de descenso (Pa s^{-1})
S _T	área tixotrópica (Pa s^{-1})
t	tiempo de agitación (min)

Símbolos griegos

β	cociente entre los radios externo e interno de los cilindros coaxiales
γ	deformación relativa, "strain"

$\dot{\gamma}$	velocidad de cizalla (s^{-1}), “shear rate”
η	viscosidad (Pa s)
η^*	valor medio de la viscosidad (con respecto al tiempo de agitación) (Pa s)
η_{exp}	valores experimentales de la viscosidad (Pa s)
η_{teor}	valores de la viscosidad calculados con los modelos (Pa s)
μ	viscosidad newtoniana (Pa s)
τ	esfuerzo de cizalla (Pa), “shear stress”
τ_0	esfuerzo umbral (Pa), “yield stress”
τ_s	esfuerzo de cizalla en la curva de subida (Pa)
ω	velocidad de rotación del viscosímetro (r.p.m)
Ω	velocidad de rotación del cilindro del viscosímetro (rad/s)

Resum

L'ús d'hidrocol·loides (midons, derivats de cel·lulosa, xantana, garroff, etc.) com a substàncies viscositzants i estabilitzants és cada vegada més freqüent en les indústries farmacèutica, cosmètica i agroalimentària. En nombroses ocasions aquests aditius intervenen conjuntament en la formulació dels productes finals; la qual cosa pot originar una modificació de les propietats de consistència, de textura, organolèptiques, etc. És, doncs, evident el gran interès que té l'estudi del comportament reològic d'aquestes substàncies i de les seues mescles.

L'objectiu d'aquest treball és estudiar les modificacions produïdes en el comportament pseudoplàstic i tixotròpic dels hidrogels de cel·lulosa microcristal·lina carboximetil cel·lulosa sòdica (MCC-NaCMC) quan es formula conjuntament amb diferents concentracions de cadascun dels tres tipus de midó assajats (arròs, dacsa i forment). Donat que el comportament reològic de la MCC-NaCMC, en funció de la concentració, havia estat objecte d'estudis anteriors, s'ha pres com a base els hidrogels formulats al 2.5% en pes (una de les concentracions més comunament utilitzades en la indústria) i s'han assajat vuit concentracions de midó compreses entre 1 i 4.5% en pes.

Després de caracteritzar concretament el comportament no newtonià de caràcter pseudoplàstic i tixotròpic dels gels simples, s'han estudiat els gels composts analitzant les abans esmentades característiques, així com el possible sinergisme viscos que s'hi puga produir. La caracterització s'ha dut a terme a partir dels valors de la viscositat

obtinguts mitjançant un viscosímetre de cilindres rotatoris (Brookfield Digital DVII) per a cadascuna de les vuit velocitats de cisalla de què es disposa.

Amb l'estudi realitzat s'ha demostrat que tant els reogrames dels hidrogels simples com els dels composts, responen bé al model de la potència d'Ostwald de Waele per a fluids pseudoplàstics; sent els gels que contenen midó (simples i composts) més pseudoplàstics que els gels simples de MCC-NaCMC.

Per altra banda, la determinació de la tixotropia s'ha realitzat a partir dels reogrames d'ascens (obtinguts per a valors creixents de la velocitat de cisalla) i els de descens (per a velocitats decreixents) després de vuit temps d'agitació compresos entre 1 i 20 minuts. S'ha establert la dependència temporal en els models i s'han calculat les àrees tixotròpiques tancades pels diferents cicles d'histèresi. Els resultats mostren que els gels composts són menys tixotròpics que els simples, és a dir, estan més estructurats i presenten una major resistència a desmarxar-se per agitació. La tixotropia disminueix en augmentar la concentració i el temps d'agitació. Aquest resultat ha pogut establir-se mitjançant la utilització del concepte d'àrea tixotròpica relativa.

L'estudi comparatiu dels valors de la viscositat dels hidrogels simples i composts ha permès demostrar que la viscositat dels darrers resulta sempre major que la suma de les viscositats dels gels simples que el constitueixen, és a dir, es produeix un efecte sinèrgic. Aquest sinèrgisme s'ha quantificat a partir d'uns índexs de sinèrgisme que s'han definit prèviament. El resultat més destacat que hem obtingut ha estat posar de manifest l'existència d'un valor màxim del sinèrgisme per a una concentració de midó de 3.5% (aproximadament). És a dir, el màxim sinèrgisme es produeix per a una relació de concentracions midó/MCC-NaCMC de 7/5, independentment del tipus de midó emprat.

Finalment, com a síntesi, si realitzem una comparació entre els tres tipus d'hidrogels composts, podríem dir que, tant pel que fa a la pseudoplasticitat i la tixotropia com al sinèrgisme, els gels composts per MCC-NaCMC + midó d'arròs o de dacsca presenten un comportament similar; mentre que els composts amb midó de forment són menys pseudoplàstics i menys tixotròpics, encara que donen lloc a un sinèrgisme apreciablement major.

Summary

In pharmaceutical industry, as well as in cosmetics and food processing, a large amount of products contain different kinds of hydrocolloids (e. g. cellulose, xanthan gum, locust bean gum, starch). They are commonly used as thickeners or stabilizers, to modify viscosity, or even as the bases of such products. A technological aspect of particular interest is the investigation of changes in rheological properties of products containing two or more such components, specially when synergistic effects in viscosity are produced.

The objective of this work is to study the modification produced in the viscous and thixotropic behaviour of microcrystalline cellulose-sodium carboxymethyl cellulose (MCC-NaCMC) when the gels are formed together with starch. Since the rheological behaviour of MCC-NaCMC hydrogels as a function of concentration was studied in previous works, here only 2.5% (one of the concentrations more commonly used in industry) has been considered. However, eight concentrations of starch (varying from 1 to 4.5%) from three cereals (maize, rice, wheat) have been tested.

After characterizing the non-Newtonian behaviour (shear thinning and thixotropy) of pure gels, we have studied the mixed gels, analyzing also the possible viscous synergism that could be produced. The characterization has been performed by measuring the apparent viscosities at eight different shear rates, using a rotational cylinder viscometer (Brookfield Digital DVII).

It is shown that the rheograms of both the pure and the mixed gels fit well to the power law (Ostwald-de Waele model) for shear thinning fluids. Gels containing starch (pure and mixed) present a greater shear thinning behaviour than the MCC-NaCMC gel.

On the other hand, thixotropy has been determined from the up-curve rheograms and the down-curves obtained after different agitation times (between 1 and 20 minutes). Time dependence has been included in the models and also thixotropic areas enclosed in hysteresis loops have been calculated. Results show that mixed gels are less thixotropic than the simple ones, i.e., the former have a more structured network and show a greater resistance to deformation through agitation. Thixotropy decreases when increasing starch concentration and agitation time. We have been able to prove this by applying the concept of relative thixotropic area.

The comparative study of viscosity values of pure and mixed hydrogels has allowed us to show that viscosity of the latter is always larger than the sum of those obtained for the two simple gels, i. e., a synergistic effect is produced. That synergism has been quantified by some synergism indices previously defined. One result must be specially pointed out, namely the existence of a maximum value of synergism indices for a concentration of 3.5% (approximately) in all cases. Hence, the maximum synergism is produced for a starch/MCC-NaCMC concentration ratio of 7/5, for any kind of starch used.

Finally, as a synopsis, making a comparison between the three kinds of mixed hydrogels it can be said that, respecting shear thinning, thixotropy and synergism, MCC-NaCMC + rice starch and MCC-NaCMC+ maize starch gels show similar behaviour; while the gels including wheat starch show less shear thinning and less thixotropy than the former ones, and give rise to an appreciably greater synergism.

El trabajo que se recoge en esta memoria ha dado lugar, hasta la fecha, a las siguientes publicaciones y comunicaciones en congresos:

M.J. Hernández, J. Delegido, M. Dolz, J. Pellicer (1994)

“Comparative study of rheological behaviour of hydrogels composed of microcrystalline cellulose and different kinds of starch”. *4th European Rheology Conference* (Sevilla).

M. J. Hernández, M. Dolz, J. Delegido, F. González (1995)

“Área tixotrópica relativa y sinergismo de esfuerzos de cizalla. Aplicación al estudio de hidrogeles compuestos de MCC-NaCMC y diferentes almidones”. *XXV Reunión Bienal de la R.S.E.F.* (Santiago de Compostela).

M. J. Hernández, J. Pellicer, J. Delegido, M. Dolz (1995)

“Una aportación al estudio reológico del sinergismo. Aplicación a hidrogeles de celulosa microcristalina + almidón”. *Curso-simposio Aplicaciones de la Reología en la Industria Alimentaria* (Huelva).

J. Delegido, M. Dolz, M.J. Hernández, J. Pellicer (1995)

“Pseudoplasticity and thixotropy of different types of starch hydrogels prepared with microcrystalline cellulose-sodium carboxymethyl cellulose”. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 16/3-4, 283-294.

M. Dolz, M.J. Hernández, J. Pellicer, J. Delegido (1995)

“Shear Stress Synergism Index and Relative Thixotropic Area”. *Journal of Pharmaceutical Science*, 84/6, 728-732.

Apéndice

I. Parámetros de los modelos de η

A continuación se presentan las tablas de valores obtenidos para la consistencia, y el índice de la potencia, al ajustar los reogramas de descenso al modelo de Ostwald-de Waele (apartado 4.2 del Capítulo 4)

$$\eta = K \dot{\gamma}^{n-1} \quad (\text{I.1})$$

Las tablas presentan los valores en función del tiempo de agitación (entre 1 y 20 minutos) y la concentración de almidón presente en los geles (en %). Las tablas 1 a 6 corresponden a los geles simples de almidón y las 7 a 12 se refieren a los geles compuestos. La consistencia, K está expresada en Pa sⁿ (tablas impares) y el exponente (n-1) es adimensional (tablas pares). No se han escrito los coeficientes de correlación obtenidos por no resultar repetitivos, ya que en todos los casos eran superiores a 0.995, lo que indica que los ajustes son satisfactorios.

Las tablas 13 y 14 proporcionan los valores de los parámetros obtenidos al relacionar la consistencia calculada en cada caso con el tiempo de agitación al que se ha obtenido el reograma correspondiente. Como ya se vio en el Capítulo 5 las funciones que se han utilizado son de la forma

$$K = K' t^{-p} \quad (I.2)$$

Así pues, en dichas tablas pueden verse los valores de K' , en Pa s^{n+p} , y los del exponente p , adimensionales, así como los coeficientes de correlación, tanto de los geles de simples de almidón como de los compuestos (para las distintas concentraciones de almidón consideradas).

Hacemos notar que con el hidrogel de MCC-NaCMC se ha seguido el mismo tratamiento, pero los valores de K , n , K' y p correspondientes, por ser un número más reducido, se encuentran incluidos en el texto (tabla 4.1 y ecuación 4.51).

Siguiendo con el convenio establecido en toda la memoria, consideramos tres cifras significativas en todos los valores expresados en las tablas siguientes.

I.1 Valores de K y n

I.1.1 Hidrogeles simples

Tabla 1. Consistencia, K (Pa s^n), del gel simple de *almidón de arroz*.

c (%)	t (min)							
	1	2	3	4	5	10	15	20
1.0	0.189	0.124	0.114	0.0945	0.0714	0.0288	0.0236	0.0241
1.5	0.500	0.419	0.364	0.326	0.198	0.0915	0.0748	0.0709
2.0	0.611	0.584	0.584	0.561	0.521	0.507	0.467	0.44
2.5	1.72	1.60	1.52	1.47	1.44	1.36	1.26	1.18
3.0	3.72	3.51	3.28	3.35	3.18	2.74	2.46	2.27
3.5	5.57	5.13	5.02	4.86	4.74	4.50	4.21	3.81
4.0	8.75	8.20	8.10	7.83	7.52	7.03	6.95	6.92
4.5	14.3	13.5	12.5	12.4	12.3	10.0	10.1	9.85

Tabla 2. Índice de la potencia, $n-1$, del gel simple de *almidón de arroz*.

c (%)	t (min)							
	1	2	3	4	5	10	15	20
1.0	- 0.657	- 0.648	- 0.657	- 0.639	- 0.627	- 0.632	- 0.656	- 0.661
1.5	- 0.719	- 0.720	- 0.725	- 0.711	- 0.741	- 0.722	- 0.754	- 0.816
2.0	- 0.661	- 0.655	- 0.658	- 0.647	- 0.642	- 0.689	- 0.652	- 0.676
2.5	- 0.650	- 0.658	- 0.664	- 0.667	- 0.667	- 0.657	- 0.672	- 0.665
3.0	- 0.693	- 0.675	- 0.668	- 0.669	- 0.667	- 0.659	- 0.698	- 0.720
3.5	- 0.704	- 0.682	- 0.670	- 0.663	- 0.663	- 0.659	- 0.680	- 0.678
4.0	- 0.742	- 0.741	- 0.735	- 0.734	- 0.719	- 0.703	- 0.714	- 0.735
4.5	- 0.737	- 0.728	- 0.690	- 0.704	- 0.706	- 0.671	- 0.674	- 0.653

Tabla 3. Consistencia, K (Pa sⁿ), del gel simple de *almidón de maíz*.

c (%)	t (min)							
	1	2	3	4	5	10	15	20
1.0	0.0437	0.0436	0.0439	0.0425	0.0393	0.0344	0.0210	0.0155
1.5	0.178	0.157	0.150	0.150	0.125	0.0984	0.0532	0.0315
2.0	0.395	0.339	0.316	0.305	0.298	0.265	0.245	0.231
2.5	0.510	0.451	0.454	0.397	0.381	0.302	0.272	0.250
3.0	1.33	1.22	1.31	1.23	1.21	1.06	1.02	0.913
3.5	2.12	1.86	1.68	1.58	1.50	1.28	1.15	1.07
4.0	7.19	6.32	5.66	5.29	4.94	4.12	3.81	3.54
4.5	17.2	17.0	16.7	16.3	16.4	16.1	16.2	16.3

Tabla 4. Índice de la potencia, $n-1$, del gel simple de *almidón de maíz*.

c (%)	t (min)							
	1	2	3	4	5	10	15	20
1.0	- 0.276	- 0.293	- 0.321	- 0.306	- 0.256	- 0.296	- 0.315	- 0.342
1.5	- 0.538	- 0.505	- 0.493	- 0.499	- 0.474	- 0.446	- 0.400	- 0.338
2.0	- 0.604	- 0.588	- 0.578	- 0.566	- 0.563	- 0.545	- 0.530	- 0.531
2.5	- 0.703	- 0.695	- 0.681	- 0.668	- 0.675	- 0.631	- 0.604	- 0.592
3.0	- 0.689	- 0.687	- 0.720	- 0.674	- 0.669	- 0.672	- 0.667	- 0.656
3.5	- 0.733	- 0.728	- 0.721	- 0.723	- 0.716	- 0.703	- 0.685	- 0.674
4.0	- 0.754	- 0.754	- 0.743	- 0.745	- 0.739	- 0.714	- 0.708	- 0.696
4.5	- 0.746	- 0.748	- 0.746	- 0.757	- 0.749	- 0.747	- 0.738	- 0.741

Tabla 5. Consistencia, K (Pa s^n), del gel simple de *almidón de trigo*.

c (%)	t (min)							
	1	2	3	4	5	10	15	20
1.0	0.132	0.0946	0.0751	0.0495	0.0345	---	---	---
1.5	0.0563	0.0511	0.0461	0.0459	0.0476	0.0371	0.0294	0.0213
2.0	1.10	0.933	0.806	0.737	0.648	0.421	0.281	0.176
2.5	1.92	1.79	1.80	1.75	1.66	1.63	1.30	1.24
3.0	2.32	2.23	2.2	2.09	1.97	1.85	1.77	1.67
3.5	3.64	3.53	3.21	3.01	2.78	2.38	2.10	1.82
4.0	6.52	6	5.57	5.12	4.84	4.61	4.33	4.36
4.5	19.0	19.0	19.1	19.2	19.5	19.0	19.0	19.1

Tabla 6. Índice de la potencia, $n-1$, del gel simple de *almidón de trigo*.

c (%)	t (min)							
	1	2	3	4	5	10	15	20
1.0	- 0.625	- 0.579	- 0.573	- 0.499	- 0.466	---	---	---
1.5	- 0.407	- 0.391	- 0.331	- 0.356	- 0.390	- 0.369	- 0.338	- 0.274
2.0	- 0.679	- 0.664	- 0.660	- 0.659	- 0.650	- 0.657	- 0.630	- 0.568
2.5	- 0.789	- 0.784	- 0.769	- 0.778	- 0.764	- 0.744	- 0.717	- 0.737
3.0	- 0.685	- 0.690	- 0.691	- 0.682	- 0.675	- 0.684	- 0.677	- 0.681
3.5	- 0.705	- 0.695	- 0.694	- 0.690	- 0.685	- 0.678	- 0.681	- 0.684
4.0	- 0.799	- 0.770	- 0.760	- 0.749	- 0.744	- 0.784	- 0.777	- 0.780
4.5	- 0.727	- 0.725	- 0.725	- 0.737	- 0.738	- 0.727	- 0.725	- 0.725

I.1.2 Hidrogeles compuestos

Tabla 7. Consistencia, K (Pa s^n), del gel de *MCC-NaCMC+almidón de arroz*.

c (%)	t (min)							
	1	2	3	4	5	10	15	20
1.0	12.4	10.4	9.64	9.23	10.2	10.0	8.63	8.83
1.5	13.2	12.1	11.3	11.4	11.2	10.2	9.42	9.06
2.0	22.4	21.4	20.2	19.6	19.5	18.7	17.9	17.7
2.5	24.1	22.6	21.4	20.8	20.1	17.9	16.9	16.0
3.0	28.7	28.9	27.9	28.2	29.7	28.6	27.7	25.9
3.5	32.1	32.7	31.8	31.6	31.8	29.9	29.8	28.6
4.0	38.5	38.5	36.3	38.2	36.3	35.3	34.2	31.7
4.5	55.2	56.7	56.4	55.8	55.8	54.1	54.3	52.5

Tabla 8. Índice de la potencia, $n-1$, del gel de *MCC-NaCMC+almidón de arroz*.

c(%)	t (min)							
	1	2	3	4	5	10	15	20
1.0	- 0.693	- 0.606	- 0.596	- 0.620	- 0.685	- 0.700	- 0.669	- 0.709
1.5	- 0.652	- 0.656	- 0.632	- 0.666	- 0.650	- 0.647	- 0.638	- 0.639
2.0	- 0.674	- 0.679	- 0.680	- 0.680	- 0.698	- 0.682	- 0.668	- 0.684
2.5	- 0.654	- 0.649	- 0.647	- 0.640	- 0.635	- 0.631	- 0.638	- 0.642
3.0	- 0.716	- 0.689	- 0.674	- 0.681	- 0.697	- 0.710	- 0.690	- 0.677
3.5	- 0.664	- 0.669	- 0.653	- 0.650	- 0.650	- 0.645	- 0.654	- 0.658
4.0	- 0.601	- 0.701	- 0.674	- 0.691	- 0.660	- 0.666	- 0.667	- 0.639
4.5	- 0.728	- 0.731	- 0.716	- 0.717	- 0.712	- 0.700	- 0.678	- 0.678

Tabla 9. Consistencia, K (Pa sⁿ), del gel de *MCC-NaCMC+almidón de maíz*.

c(%)	t (min)							
	1	2	3	4	5	10	15	20
1.0	9.92	8.64	8.18	7.93	7.86	6.98	6.76	6.74
1.5	13.6	12.1	11.4	11.0	10.7	10.0	9.66	9.36
2.0	13.7	12.2	12.0	11.6	11.7	10.7	10.4	10.2
2.5	20.9	19.4	18.4	17.1	16.4	15.5	15.0	14.8
3.0	24.1	23.5	23.5	23.1	22.3	19.0	19.2	18.6
3.5	45.5	44.6	45.6	43.4	44.9	45.8	47.1	46.1
4.0	47.2	47.0	45.7	46.0	45.3	46.5	47.6	45.6
4.5	58.7	58.6	58.5	58.7	59.4	61.7	61.4	61.5

Tabla 10. Índice de la potencia, $n-1$, del gel de *MCC-NaCMC+almidón de maíz*.

c(%)	t (min)							
	1	2	3	4	5	10	15	20
1.0	- 0.673	- 0.671	- 0.666	- 0.667	- 0.677	- 0.662	- 0.659	- 0.667
1.5	- 0.684	- 0.684	- 0.682	- 0.675	- 0.673	- 0.677	- 0.675	- 0.664
2.0	- 0.636	- 0.645	- 0.645	- 0.645	- 0.653	- 0.629	- 0.630	- 0.630
2.5	- 0.682	- 0.674	- 0.678	- 0.660	- 0.655	- 0.658	- 0.658	- 0.656
3.0	- 0.683	- 0.644	- 0.645	- 0.648	- 0.619	- 0.620	- 0.654	- 0.652
3.5	- 0.791	- 0.812	- 0.811	- 0.781	- 0.786	- 0.794	- 0.791	- 0.771
4.0	- 0.851	- 0.860	- 0.849	- 0.840	- 0.834	- 0.831	- 0.821	- 0.809
4.5	- 0.769	- 0.758	- 0.756	- 0.750	- 0.754	- 0.743	- 0.743	- 0.742

Tabla 11. Consistencia, K (Pa s^n), del gel de *MCC-NaCMC+almidón de trigo*.

c (%)	t (min)							
	1	2	3	4	5	10	15	20
1.0	11.4	11.3	11.1	11.0	11.7	11.5	11.4	10.4
1.5	17.0	17.0	17.5	17.3	17.2	17.3	17.1	17.1
2.0	22.6	23.2	22.6	23.7	23.5	24.4	25.6	26.1
2.5	31.8	31.0	30.6	29.6	29.1	29.3	29.3	29.2
3.0	40.0	39.2	39.5	37.7	37.6	38.0	37.4	35.9
3.5	49.8	46.5	47.5	45.9	45.1	42.4	42.5	39.4
4.0	55.5	55.4	55.5	55.1	56.2	57.0	56.5	55.5
4.5	70.5	68.0	67.1	66.8	66.7	67.4	68.3	68.5

Tabla 12. Índice de la potencia, $n-1$, del gel de *MCC-NaCMC+almidón de trigo*.

c (%)	t (min)							
	1	2	3	4	5	10	15	20
1.0	- 0.684	- 0.682	- 0.685	- 0.688	- 0.674	- 0.679	- 0.677	- 0.683
1.5	- 0.744	- 0.745	- 0.762	- 0.754	- 0.761	- 0.761	- 0.757	- 0.752
2.0	- 0.810	- 0.808	- 0.766	- 0.779	- 0.766	- 0.754	- 0.760	- 0.754
2.5	- 0.857	- 0.848	- 0.838	- 0.820	- 0.817	- 0.813	- 0.799	- 0.800
3.0	- 0.850	- 0.830	- 0.860	- 0.810	- 0.820	- 0.830	- 0.816	- 0.787
3.5	- 0.933	- 0.885	- 0.903	- 0.869	- 0.868	- 0.803	- 0.833	- 0.813
4.0	- 0.839	- 0.819	- 0.821	- 0.809	- 0.807	- 0.806	- 0.804	- 0.795
4.5	- 0.861	- 0.843	- 0.837	- 0.833	- 0.828	- 0.813	- 0.810	- 0.796

I.2 Valores de K' y p

Tabla 13. Valores de K' (Pa s^{n+p}) y del exponente p para los geles simples de almidón.

c (%)	Almidón de arroz			Almidón de maíz			Almidón de trigo		
	K'	- p	r	K'	- p	r	K'	- p	r
1.0	0.224	0.780	0.971	0.0566	0.329	0.806	0.361	2.03	0.828
1.5	0.675	0.766	0.920	0.243	0.535	0.867	0.0640	0.291	0.917
2.0	0.633	0.110	0.963	0.388	0.171	0.997	1.42	0.594	0.943
2.5	1.74	0.121	0.992	0.547	0.251	0.974	2.03	0.142	0.913
3.0	3.95	0.167	0.961	1.39	0.118	0.913	2.39	0.113	0.977
3.5	5.64	0.114	0.979	2.16	0.230	0.999	4.00	0.238	0.967
4.0	8.73	0.0840	0.987	7.34	0.243	0.998	6.44	0.144	0.981
4.5	14.6	0.137	0.976	17.1	0.0197	0.867	19.1	0.0004	0.044

Tabla 14. Valores de K' (Pa s^{n+p}) y de p para los geles de MCC-NaCMC + almidón.

c (%)	<i>MCC+ alm. arroz</i>			<i>MCC + alm. maíz</i>			<i>MCC + alm. trigo</i>		
	K'	- p	r	K'	- p	r	K'	- p	r
1.0	11.5	0.0930	0.834	9.60	0.128	0.986	11.5	0.0146	0.395
1.5	13.2	0.121	0.990	13.2	0.120	0.992	17.1	0.0011	0.107
2.0	22.3	0.0790	0.990	13.4	0.0930	0.984	22.1	0.0490	0.928
2.5	24.8	0.139	0.992	20.8	0.122	0.985	31.4	0.0285	0.884
3.0	29.3	0.0238	0.598	25.3	0.100	0.931	40.0	0.0305	0.895
3.5	33.1	0.0407	0.905	44.5	- 0.012	0.519	50.1	0.0701	0.963
4.0	39.6	0.0589	0.896	46.6	0.0036	0.199	55.3	0.0058	0.498
4.5	56.8	0.0190	0.764	57.8	- 0.021	0.890	68.5	0.0053	0.310

II. Áreas tixotrópicas

Para obtener las áreas tixotrópicas encerradas por los ciclos de histéresis (apartado 4.3.1 de la memoria), en primer lugar se ha realizado la integración numérica de los datos experimentales en un diagrama $\tau = f(\dot{\gamma})$ para cada una de las concentraciones, c , de almidón estudiadas; tanto de la curva de ascenso, como de las curvas de descenso a los diferentes tiempos de agitación, t ,

$$S = \int_{\dot{\gamma}_{\min}}^{\dot{\gamma}_{\max}} \tau(\dot{\gamma}) d\dot{\gamma} \quad (\text{II.1})$$

donde $\dot{\gamma}_{\max} = 12.56 \text{ s}^{-1}$ y $\dot{\gamma}_{\min} = 0.063 \text{ s}^{-1}$.

Posteriormente, a cada una de las áreas obtenidas para las curvas de descenso a los diferentes tiempos de agitación, S_D , se restan las áreas de ascenso correspondientes y se obtienen los valores de las áreas tixotrópicas, S_T , que se exponen en las tablas 15 a 21. Junto con estos valores de S_T se adjuntan, al final de cada tabla, las áreas encerradas bajo la curva de ascenso, S_A , con el fin de que puedan obtenerse fácilmente las áreas

tixotrópicas relativas, S_R , a las que nos referimos en el texto (apartado 4.3.2):

$$S_R = \frac{S_T}{S_A} 100 = \frac{(S_A - S_D)}{S_A} 100 \quad (\text{II.2})$$

Como es lógico, las unidades de S_A y de S_T corresponden al producto de las unidades del esfuerzo de cizalla y las de la velocidad de cizalla, en nuestro caso Pa s^{-1} , como se indica en las tablas.

Tabla 15. Áreas tixotrópicas del hidrogel simple de *MCC-NaCMC*. (S_A : área encerrada por la curva de ascenso y el eje de abscisas).

t (min)	S_T (Pa s^{-1})
1	72.2
2	83.1
3	90.8
4	96.8
5	102
10	109
15	108
20	112
S_A	212

Tabla 16. S_T (Pa s^{-1}) del gel de almidón de arroz. (S_A : área bajo reograma de ascenso).

t (min)	c (%)							
	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0	4.5
1	2.07	1.62	1.71	3.25	5.80	18.0	17.2	45.0
2	3.49	3.36	2.39	6.61	7.59	23.4	27.3	58.6
3	3.79	4.54	2.50	8.85	10.1	22.5	28.3	65.5
4	4.17	5.13	2.72	10.2	11.3	24.6	32.6	71.2
5	4.68	7.96	3.58	11.1	12.3	26.6	35.4	73.3
10	5.69	9.97	4.57	12.4	20.8	32.0	40.5	107
15	5.86	10.4	4.77	15.1	30.9	41.7	44.9	107
20	5.86	10.5	5.71	16.6	36.7	50.2	50.9	107
S_A :	6.38	11.9	15.5	42.8	80.9	130	180	317

Tabla 17. S_T (Pa s^{-1}) del gel de *almidón de maíz* (S_A : área bajo reograma de ascenso).

t (min)	c (%)							
	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0	4.5
1	1.19	2.45	4.25	3.13	8.96	8.97	23.7	11.8
2	1.21	2.77	5.36	4.25	11.0	11.0	41.4	16.3
3	1.25	2.88	5.79	3.99	10.3	10.3	52.3	21.2
4	1.26	2.89	5.94	4.95	9.86	9.86	59.7	37.6
5	1.27	3.49	6.06	5.29	9.93	9.93	65.3	28.8
10	1.52	4.20	6.37	6.57	13.4	13.4	78.1	35.3
15	2.12	5.52	7.08	7.05	14.0	14.0	83.5	27.0
20	2.32	6.18	7.47	7.36	15.9	15.9	87.6	31.8
S_A :	3.07	7.47	14.1	13.7	36.7	36.7	162	346

Tabla 18. S_T (Pa s^{-1}) del gel de *almidón de trigo* (S_A : área bajo reograma de ascenso).

t (min)	c (%)							
	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0	4.5
1	4.23	2.49	1.01	2.11	- 3.29	- 5.11	17.0	- 33.8
2	4.90	2.45	4.15	4.15	- 0.750	- 3.69	20.4	1.35
3	5.37	2.50	7.12	3.30	- 0.190	2.91	26.9	10.0
4	5.88	2.57	8.63	4.74	1.33	6.90	35.9	12.0
5	6.27	2.71	10.5	5.46	3.50	11.5	51.9	17.6
10	7.13	3.47	15.7	5.11	6.65	19.8	52.2	17.6
15	7.14	4.66	18.5	10.4	8.17	26.3	56.8	15.8
20	7.15	4.95	20.6	12.4	10.6	32.7	55.3	14.3
S_A :	7.39	5.59	25.1	36.5	46.8	71.1	135	379

Tabla 19. S_T (Pa s^{-1}) del gel de *MCC-NaCMC+ alm. arroz* (S_A : área reograma de ascenso).

t (min)	c (%)							
	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0	4.5
1	83.9	110	63.7	92.3	33.7	106	62.2	114
2	99.0	139	95.4	123	24.9	97.3	72.7	75.9
3	111	152	127	151	36.0	96.8	86.3	61.1
4	125	158	143	165	37.2	103	67.0	62.9
5	129	158	152	178	29.8	99.3	81.8	53.6
10	136	183	160	231	66.8	141	113	65.0
15	146	199	174	259	81.5	162	139	13.7
20	155	206	186	282	102	193	172	56.9
S_A :	344	411	565	643	673	832	913	1229

Tabla 20. S_T (Pa s^{-1}) del gel de *MCC-NaCMC+ alm. maíz* (S_A : área reograma de ascenso).

t (min)	c (%)							
	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0	4.5
1	112	118	125	104	26.2	166	58.4	- 42.0
2	139	148	160	138	21.3	197	50.7	- 57.8
3	148	163	168	163	24.6	182	67.8	- 60.8
4	153	170	174	183	32.7	192	82.9	- 74.5
5	158	176	176	197	40.1	167	90.3	- 86.0
10	172	191	190	221	122	147	152	- 147
15	176	197	197	231	143	130	160	- 159
20	178	200	202	231	153	130	148	- 172
S_A :	326	405	436	558	569	986	773	1040

Tabla 21. S_T (Pa s^{-1}) del gel de *MCC-NaCMC+ alm. trigo* (S_A : área reograma de ascenso).

t (min)	c (%)							
	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0	4.5
1	3.15	- 0.700	- 7.80	10.6	- 11.6	74.7	26.8	62.0
2	8.01	- 2.00	1.70	13.4	- 15.4	93.1	4.28	81.8
3	11.6	- 3.90	4.90	16.1	- 9.99	78.6	2.61	80.4
4	13.7	- 3.60	8.40	18.4	- 15.2	87.7	- 5.80	79.7
5	16.9	0.800	12.5	28.9	- 4.89	99.1	- 25.3	71.4
10	23.8	- 2.20	14.4	15.8	- 10.7	93.2	- 40.6	31.2
15	24.5	- 1.50	16.1	7.40	- 18.9	113	- 38.2	7.00
20	25.6	- 2.30	10.0	8.40	- 15.7	116	- 38.3	- 20.7
S_A :	253	335	455	512	635	827	946	1180

III. Viscosidades medias temporales

Por último, en las tablas 22 a 27 se presentan las viscosidades medias, η^* (en Pa s), a las que se refiere el apartado 5.3.1, y que han sido calculadas a partir de los valores experimentales de la viscosidad en las curvas de descenso tras diferentes tiempos de agitación, t ,

$$\eta^*(\dot{\gamma}) = \frac{1}{(t_2 - t_1)} \int_{t_1}^{t_2} \eta(t, \dot{\gamma}) dt \quad (\text{III.1})$$

donde $t_1 = 1$ min y $t_2 = 20$ min.

Estas viscosidades medias responden al modelo de Ostwald-de Waele en su relación con la velocidad de cizalla.

$$\eta^* = K^* \dot{\gamma}^{n^*-1} \quad (\text{III.2})$$

Los valores de los parámetros correspondientes de K^* (Pa s^{n^*}) y (n^*-1) obtenidos tras los ajustes por mínimos cuadrados, se muestran en las tablas 28 y 29.

III.1 Valores de η^*

Tabla 22. Viscosidades medias (Pa s) del hidrogel simple de *almidón de arroz*.

ω (rpm)	c (%)							
	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0	4.5
0.3	0.326	1.34	3.52	8.88	18.2	27.8	50.1	72.1
0.6	0.194	0.739	1.97	5.52	11.0	18.2	31.0	41.7
1.5	0.106	0.347	1.04	2.93	6.52	10.2	17.6	23.9
3	0.0675	0.202	0.653	1.78	4.02	6.19	11.0	16.2
6	0.0408	0.119	0.406	1.10	2.39	3.79	6.53	10.2
12	0.0252	0.0726	0.262	0.701	1.42	2.31	3.74	6.11
30	0.0152	0.0442	0.152	0.406	0.771	1.28	1.84	3.00
60	0.0115	0.0253	0.102	0.273	0.526	0.848	1.14	1.80

Tabla 23. Viscosidades medias (Pa s) del hidrogel simple de *almidón de maíz*.

ω (rpm)	c (%)							
	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0	4.5
0.3	0.0766	0.289	1.38	2.10	7.46	9.91	37.2	141
0.6	0.0612	0.242	0.865	1.25	4.51	5.85	19.6	76.5
1.5	0.0405	0.149	0.488	0.664	2.37	2.99	9.72	38.5
3	0.0326	0.108	0.329	0.423	1.40	1.79	5.80	22.3
6	0.0282	0.0796	0.229	0.266	0.881	1.09	3.52	13.0
12	0.0240	0.0594	0.160	0.172	0.566	0.674	2.19	7.72
30	0.0183	0.0408	0.102	0.331	0.320	0.371	1.20	4.24
60	0.0153	0.0482	0.0725	0.0695	0.216	0.243	0.778	2.72

Tabla 24. Viscosidades medias (Pa s) del hidrogel simple de *almidón de trigo*.

ω (rpm)	c (%)							
	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0	4.5
0.3	0.106	0.192	2.93	12.6	13.6	17.5	43.0	136
0.6	0.0775	0.135	1.83	7.52	7.96	10.3	24.0	83.6
1.5	0.0407	0.0907	0.983	3.62	3.97	5.29	11.3	45.8
3	0.0267	0.0671	0.624	2.06	2.39	3.24	6.41	28.9
6	0.0193	0.0494	0.393	1.22	1.51	2.02	3.75	17.7
12	0.0138	0.0369	0.249	0.731	0.964	1.27	2.22	10.4
30	0.00968	0.0253	0.141	0.387	0.550	0.706	1.17	4.98
60	0.0165	0.0200	0.0968	0.250	0.371	0.466	0.732	2.73

Tabla 25. Viscosidades medias (Pa s) del hidrogel de *MCC-NaCMC + almidón de arroz*.

ω (rpm)	c (%)							
	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0	4.5
0.3	71.7	63.3	138	112	228	203	266	431
0.6	38.9	38.2	76.6	68.4	122	118	137	231
1.5	19.4	21.2	39.3	37.8	56.6	61.0	71.7	114
3	11.9	14.0	24.1	24.6	33.0	38.8	42.7	68.6
6	8.03	9.06	15.6	16.1	22.4	25.1	27.4	43.5
12	4.96	5.74	9.97	10.3	14.6	16.3	18.4	28.2
30	2.79	3.11	5.48	5.72	8.26	9.36	10.8	16.2
60	1.89	2.02	3.59	3.72	5.42	6.23	7.26	9.89

Tabla 26. Viscosidades medias (Pa s) del hidrogel de *MCC-NaCMC + almidón de maíz*.

ω (rpm)	c (%)							
	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0	4.5
0.3	48.5	68.7	64.9	100.0	127	464	531	515
0.6	28.7	41.1	39.6	62.0	75.6	247	272	281
1.5	15.6	22.3	23.2	34.6	40.9	109	114	137
3	9.98	14.1	15.3	22.1	26.7	57.8	59.8	82.1
6	6.03	8.67	9.71	13.8	17.6	34.8	34.7	50.6
12	3.80	5.31	6.04	8.54	11.2	20.4	19.8	30.5
30	2.12	2.93	3.31	4.66	6.29	11.0	10.5	15.7
60	1.44	1.96	2.24	3.07	4.18	7.24	6.65	9.24

Tabla 27. Viscosidades medias (Pa s) del hidrogel de *MCC-NaCMC + almidón de trigo*.

ω (rpm)	c (%)							
	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5	4.0	4.5
0.3	81.1	166	259	308	423	494	573	706
0.6	42.8	85.3	124	158	209	274	299	367
1.5	21.3	38.3	53.4	72.9	91.3	116	139	167
3	13.8	21.6	28.7	41.2	49.7	50.3	77.4	94.8
6	8.27	12.6	17.9	23.1	28.9	34.9	44.2	54.3
12	5.33	7.74	10.9	13.3	16.6	18.1	25.5	31.1
30	3.08	4.41	6.35	6.66	8.54	9.79	12.9	15.2
60	2.16	3.06	4.45	4.14	5.42	5.88	7.98	9.12

III.2 Parámetros K^* y n^*

Tabla 28. Valores de K^* (Pa sⁿ) en función de la concentración de almidón.

c (%)	Almidón ARROZ	Almidón MAÍZ	Almidón TRIGO	MCC + al. ARROZ	MCC + al. MAÍZ	MCC + al. TRIGO
1.0	0.0508	0.0311	0.0267	9.60	7.31	10.6
1.5	0.155	0.0961	0.0560	10.3	10.3	17.2
2.0	0.504	0.273	0.470	18.8	11.0	24.6
2.5	1.36	0.326	1.53	18.5	16.0	29.5
3.0	2.80	1.09	1.89	28.2	20.4	37.7
3.5	4.48	1.34	2.47	30.4	32.9	43.6
4.0	7.28	4.43	4.75	35.2	36.5	56.3
4.5	10.9	16.4	19.3	54.6	60.6	67.8
MCC - NaCMC:			4.61			

Tabla 29. Valores de $(n - 1)^*$ en función de la concentración de almidón.

c (%)	Almidón ARROZ	Almidón MAÍZ	Almidón TRIGO	MCC + al. ARROZ	MCC + al. MAÍZ	MCC + al. TRIGO
1.0	- 0.644	- 0.300	- 0.537	- 0.678	- 0.666	- 0.680
1.5	- 0.741	- 0.386	- 0.427	- 0.645	- 0.675	- 0.757
2.0	- 0.664	- 0.645	- 0.650	- 0.681	- 0.637	- 0.764
2.5	- 0.664	- 0.547	- 0.748	- 0.638	- 0.661	- 0.813
3.0	- 0.679	- 0.673	- 0.681	- 0.695	- 0.639	- 0.821
3.5	- 0.671	- 0.703	- 0.685	- 0.652	- 0.740	- 0.844
4.0	- 0.720	- 0.724	- 0.771	- 0.667	- 0.635	- 0.807
4.5	- 0.657	- 0.747	- 0.730	- 0.698	- 0.748	- 0.818
MCC - NaCMC:			- 0.634			

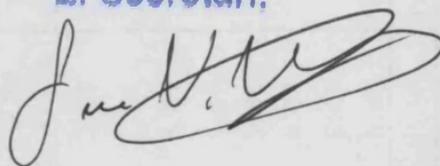
UNIVERSITAT DE VALÈNCIA

FACULTAT DE CIÈNCIES FÍSQUES

Reunit el Tribunal que subscriu, en el dia de la data,
acordà d'atorgar, per unanimitat, a aquesta Tesi Doctoral
d'En/ Na/ N' M^a Jesus Hernandez Lucas
la qualificació d' Apto. cum laude

València a 29 d' febrer de 19 96

El Secretari,



El President,

