

Caracterización del comportamiento reológico de un alimento fluido tixotrópico

| | |
|--------------------------|--|
| Apellidos, nombre | Talens Oliag, Pau (pautalens@tal.upv.es) |
| Departamento | Tecnología de Alimentos |
| Centro | Universitat Politècnica de València |

1 Resumen de las ideas clave

Tixotropía es la propiedad de algunos fluidos no newtonianos y pseudoplásticos que muestran un cambio de su viscosidad en el tiempo. Definimos un fluido tixotrópico como un fluido que tarda un tiempo finito en alcanzar una viscosidad de equilibrio cuando hay un cambio instantáneo en el ritmo de cizalla. A los fluidos que exhiben la propiedad opuesta, en la que la agitación a lo largo del tiempo provoca la solidificación, se les llama fluidos reopéxicos, estos últimos fluidos son mucho menos comunes de encontrar dentro del campo alimentario ^[1].

En el presente artículo docente nos vamos a centrar en analizar cómo se puede caracterizar el comportamiento reológico de un fluido tixotrópico.

2 Introducción

En base a su dependencia o no con el tiempo de cizalla impuesto, los fluidos pueden clasificarse en dos grandes grupos: fluidos independientes del tiempo y fluidos dependientes del tiempo.

Ejemplos de fluidos independientes del tiempo son los fluidos newtonianos o los fluidos no newtonianos con comportamientos dilatante, pseudoplástico, o plástico. Si recordamos los fluidos newtonianos son aquellos en los que la relación entre el esfuerzo cortante y el gradiente de velocidad es constante, siendo esta constante la viscosidad. Los fluidos no newtonianos son aquellos en los que la relación entre el esfuerzo cortante y el gradiente de velocidad no es constante. En este caso en lugar de coeficiente de viscosidad o viscosidad newtoniana se habla de coeficiente de viscosidad aparente. Se definen los fluidos dilatantes como aquellos que su viscosidad aparente aumenta con el gradiente de velocidad, fluidos pseudoplásticos como aquellos en los que la viscosidad aparente disminuye con el gradiente de velocidad, y fluidos plásticos como aquellos que han de vencer un umbral de esfuerzo para empezar a fluir.

Ejemplos de fluidos dependientes del tiempo son los fluidos tixotrópicos y los fluidos reopéxicos. Si el esfuerzo necesario para mantener constante el gradiente de velocidad aumenta con el tiempo de cizalla, estamos ante un fluido reopéxico. Esto es consecuencia de un aumento en la viscosidad aparente del producto. Por el contrario, si el esfuerzo disminuye con el tiempo se tratará de un fluido tixotrópico, en el que la viscosidad aparente disminuye con el tiempo. Ejemplos de alimentos con comportamiento tixotrópico son algunos zumos concentrados, mieles, leche condensada o mostaza entre otros. Es importante tener en cuenta la diferencia entre un fluido tixotrópico y otro pseudoplástico. El primero muestra una disminución de la viscosidad a lo largo del tiempo a una velocidad de corte constante, mientras que el último muestra esta disminución al aumentar la velocidad de corte.

La identificación de la influencia del tiempo en el comportamiento reológico de los fluidos suele hacerse obteniendo reogramas con barridos ascendentes y descendentes de gradiente de velocidad sucesivos. Si efectivamente hay una dependencia del tiempo, se obtienen reogramas caracterizados por un área de histéresis. Sobre ellos puede observarse cómo es la variación del esfuerzo con el tiempo cuando se fija un gradiente de velocidad constante.

Los fluidos tixotrópicos están habitualmente formados por dos fases: una fase dispersa (sólida, líquida o gaseosa) formada por partículas asimétricas y una fase continua líquida. Al someter al fluido a una gradiente de velocidad, las partículas, se orientan, desenrollan, deforman o desagregan con el flujo, produciéndose así una disminución

de la resistencia al flujo o de la viscosidad aparente. Este efecto es tanto mayor cuanto mayor es el gradiente de velocidad impuesto. La reorganización estructural del sistema por efecto del gradiente hasta la situación de equilibrio puede ocurrir en un tiempo medible dentro de la escala habitual de tiempos u ocurrir muy rápidamente de forma que no se observe la cinética de cambio estructural. En el primer caso se habla de tixotropía y en el segundo caso de pseudoplasticidad. Normalmente los fenómenos tixotrópicos ocurren en sistemas donde la reodestrucción estructural es bastante intensa (sistemas con estructura de gel: mayonesas, yogur, espumas...) y corresponde con frecuencia a la ruptura de una red tridimensional en la estructura del producto que lleva asociada normalmente la existencia de un umbral de fluencia, aunque en ocasiones éste puede ser muy bajo o no medible.

3 Objetivo

Con la redacción de este artículo docente se persigue que los alumnos adquieran la capacidad de caracterizar el comportamiento reológico de un alimento fluido tixotrópico e interpretar el significado de los parámetros obtenidos de la caracterización.

4 Desarrollo

En el punto 4.1 vamos a describir de que formas se pueden caracterizar los fluidos con comportamiento tixotrópico.

En el punto 4.2 veremos un ejemplo real de caracterización.

4.1 Caracterización de un alimento fluido tixotrópico

Para identificar si un fluido es tixotrópico o no, deben hacer barridos ascendentes y descendentes de gradientes de velocidad o esfuerzo. Si el producto es tixotrópico se observará que la curva ascendente y descendente no coincidirán, presentando un lóbulo de histéresis, cuya área indica la magnitud del carácter tixotrópico del producto. Si estos barridos se realizan varias veces, se puede llegar al comportamiento a tiempo infinito, cuando el tiempo ya no influye. El comportamiento dependiente del tiempo en este tipo de fluidos no se debe a un retardo en la respuesta del producto al esfuerzo o deformación aplicados, la cual es instantánea, sino que se debe a cambios en la estructura del material como consecuencia de la cizalla. Estructuralmente, el área de histéresis se relaciona con el grado de ruptura estructural del producto. Si habláramos de fluidos reopexicos esta área se relacionaría con el grado de reorganización estructural del producto. El valor del área de histéresis dependerá del material, del intervalo de gradientes de velocidad manejado y de la velocidad del barrido de gradiente o de esfuerzo aplicado. Con tiempos de barrido más largos para un mismo intervalo de gradientes y producto, son esperables áreas de histéresis menores, ya que el producto dispone de un tiempo de reorganización más próximo al tiempo de equilibrio. Para que el área de histéresis sea comparable de unos ensayos a otros, las curvas de flujo deben ser obtenidas en idénticas condiciones experimentales. Por otra parte, la comparación debe efectuarse siempre sobre el mismo reograma de ascenso. Lo más adecuado es hablar en términos de área de histéresis relativa, correspondiente a la relación área tixotrópica absoluta /área de ascenso. Hablar en términos de área absoluta puede generar errores de interpretación de los datos.

Mientras dure la cizalla, hasta que en el producto se alcance la situación de equilibrio, el área de histéresis va a depender del tiempo, de manera que puede observarse un aumento del área de histéresis con el tiempo de experimentación que tenderá a un valor asintótico. Una forma de asegurar que se alcanza el equilibrio del producto en cuanto a desorganización estructural es efectuar barridos sucesivos de gradiente de velocidad o de esfuerzo en sentido ascendente y descendente hasta que se observe una superposición de las curvas (Figura 1).

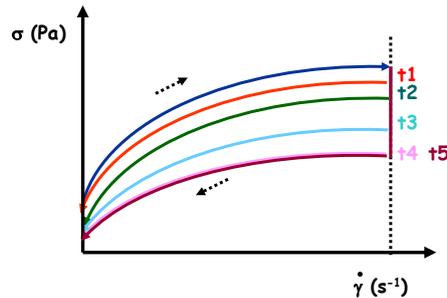


Figura 1. Reogramas con varios barridos en sentido ascendente y descendente hasta alcanzar la condición de equilibrio.

La experimentación con este tipo de fluidos debe ser cuidadosa, debido precisamente a la influencia del tiempo. La manipulación previa de la muestra y su colocación en el equipo de medida van a afectar a la estructura del producto, por lo que es conveniente dejar al mismo durante un tiempo en el sensor para que recupere su estructura inicial si se trata de un fenómeno reversible.

Para caracterizar un fluido tixotrópico podemos hacerlo de distintas formas. Una posibilidad es cizallar al producto durante un tiempo y caracterizarlo cuando llegue a la situación de equilibrio. En este caso, podrían aplicarse los mismos modelos descritos para los fluidos no newtonianos independientes del tiempo. Otra forma es evaluarlo en base al área de histéresis generada [2]. Por último, también podría realizarse de forma más generalizable a partir de las curvas de variación del esfuerzo con el tiempo a distintos niveles constantes de gradiente de velocidad. Existen distintos modelos para ello, como son el modelo de Tiu y Boger [3], el modelo de Figoni y Shoemaker [4], el modelo de Weltman [5] o el modelo de Hahn [6].

4.2 Ejemplo práctico de caracterización

Para ver la influencia de la concentración de almidón sobre la degradación estructural de una mayonesa con el tiempo de agitación, se realizó un análisis de las áreas de histéresis. Para cada mayonesa, sin almidón, con un 1 % de almidón y con un 2 % de almidón, se obtuvieron los correspondiente reogramas realizados aplicando un barrido ascendente de esfuerzo cortante entre 0 y 50 Pa y manteniendo al producto durante diferentes tiempos a ese nivel de esfuerzo máximo. En cada caso se caracterizó el área encerrada tanto por la curva de ascenso ($A_{máx}$) como por la curva de descenso ($A_{mín}$). Sus valores, expresados en Pa/s se recogen en la tabla 1. A partir de los datos mostrados en la tabla 1 se puede comentar el comportamiento de las muestras en función del contenido en almidón.

Observando los datos de la tabla 1 podemos ver que se trata de un fluido dependiente del tiempo, ya que el área máxima y el área mínima no coinciden en valores. Como los valores de las áreas de descenso son menores que las áreas de ascenso podemos confirmar que se trata de un fluido con comportamiento tixotrópico. Los valores de área máxima para una misma composición se esperaría que fueran iguales. Las pequeñas diferencias observadas se deben a las determinaciones experimentales. Observamos que las áreas aumentan con la adición de almidón y este aumento es mayor a mayor concentración de almidón adicionado. Por tanto, podemos intuir que la presencia del almidón hace al fluido más consistente. Las áreas mínimas sin embargo deben de ir disminuyendo con el tiempo, ya que la estructura se va degradando. También se observa que las áreas mínimas en promedio son mayores a mayor porcentaje de almidón.

Tabla 1. Datos de áreas de histéresis máximas y mínimas para la mayonesa sin almidón y con almidón al 1 y al 2%.

| t(min) | Mayonesa sin almidón | | + Almidón (1%) | | + Almidón (2%) | |
|--------|----------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| | A _{máx} | A _{mín} | A _{máx} | A _{mín} | A _{máx} | A _{mín} |
| 1 | 225.62 | 151.12 | 341.4 | 256.05 | 547.72 | 487.47 |
| 2 | 205.11 | 122.86 | 336.27 | 238.75 | 657.68 | 552.45 |
| 3 | 199.98 | 111.98 | 343.81 | 233.79 | 568.27 | 443.25 |
| 4 | 205.34 | 108.83 | 320.32 | 201.80 | 622.82 | 479.57 |
| 5 | 200.24 | 100.12 | 328.97 | 203.96 | 605.24 | 453.93 |
| 10 | 202.32 | 97.12 | 346.69 | 211.48 | 601.55 | 439.13 |
| 15 | 210.78 | 103.28 | 346.65 | 204.52 | 571.42 | 411.41 |
| 20 | 207.54 | 97.55 | 348.83 | 198.83 | 583.33 | 408.33 |

Si efectuamos el cálculo de las áreas de histéresis absolutas (Figura 2) y relativas (Figura 3), observamos un comportamiento distinto en las mayonesas.

En el caso de las áreas de histéresis absolutas (figura 2), vemos que las muestras que presentan mayor área de histéresis son las muestras que tienen almidón al 2% en su composición, luego las que tienen almidón al 1% y por último la que no presenta aditivo en su composición. Si tenemos en cuenta que, a mayor área de histéresis, mayor degradación tiene lugar en la estructura de la mayonesa, podemos decir que la adición de almidón provoca mayor degradación en la estructura del producto.

Si ahora observamos las áreas de histéresis relativas (figura 3), las curvas se invierten, por lo tanto, el aditivo estabiliza la estructura y cuanto más aditivo más estabilidad.

Lo correcto es la información aportada por las áreas de histéresis relativas. Siempre debemos trabajar con áreas relativas no absolutas. En este caso nos dicen lo contrario, las mayores diferencias en el caso de áreas absolutas se deben a las mayores diferencias entre las curvas de ascenso y descenso, de ahí que las curvas sean mayores para más aditivo.

El estudio de las áreas de histéresis relativas nos permite determinar en este caso, si el aditivo adicionado mejora la estructura del producto y nos permite también determinar qué porcentaje de los dos añadidos es más adecuado.

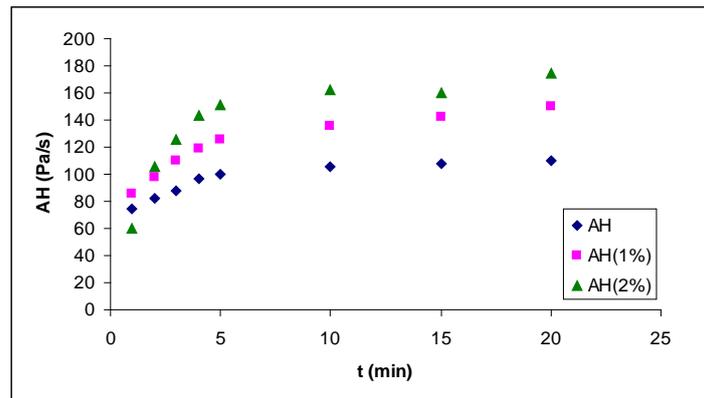


Figura 2. Evolución de las áreas de histéresis absolutas en función del tiempo para las mayonesas sin almidón, con un 1% de almidón y con un 2% de almidón.

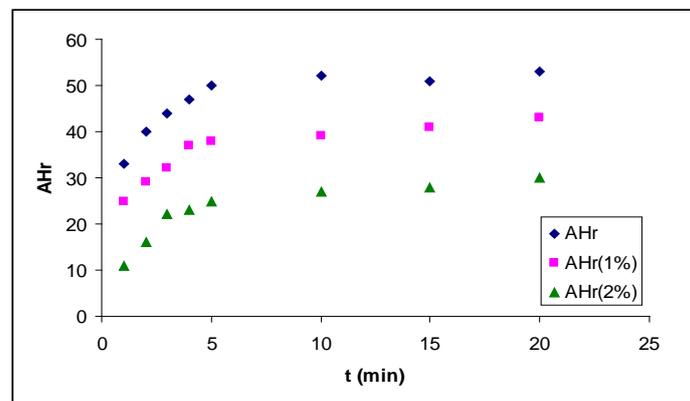


Figura 3. Evolución de las áreas de histéresis relativas en función del tiempo para las mayonesas sin almidón, con un 1% de almidón y con un 2% de almidón.

5 Cierre

En este objeto de aprendizaje se han expuesto los fundamentos para la caracterización de un alimento fluido con comportamiento tixotrópico. Se han descrito los pasos a seguir a la hora de efectuar dicha caracterización, y se ha presentado un ejemplo de caracterización en base a los valores de áreas de histéresis obtenidos para el caso de un alimento real.

6 Bibliografía

- [1] <https://es.wikipedia.org/wiki/Tixotropia>
- [2] Chiralt, A; Martínez-Navarrete, N; G, C; Talens, P; Moraga, G. (2007). Propiedades físicas de los alimentos. Editorial UPV, Universidad Politécnica de Valencia, España.
- [3] Tiu, C. y Boger, D.V. (1974). Complete rheological characterization of time-dependent food products. *J. Texture Stud.* 5, 329-338.
- [4] Figoni, P.I. and Shoemaker, C.F. (1983). Characterization of time dependent flow properties of mayonnaise under steady shear. *Journal of Texture Studies* 14, 431B442.

[5] Weltman, R. N. (1943). Breakdown of thixotropic structure as function of time *J. Appl. Physics* 14, 343-350

[6] HAHN, S. J.; REE, T. y EYRING, H. (1959). Flow mechanism of thixotropic substances. *Ind.Eng. Chem.* 51, 856-857.