



**UNIVERSIDAD NACIONAL DEL LITORAL
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA**

Tesis presentada como parte de los requisitos de la UNL, para obtener
el Grado Académico de:

Magíster en Ciencias y Tecnología de los Alimentos

Título de la Tesis:

**Modelado Reocinético de la Maduración de
Soluciones de Gelatina en Flujo de Corte**

Autora:

Lic. Dafna Eluk

Director:

Dr. Julio A. Deiber

Co-directora:

Dra. Mariel L. Ottone

Institución donde se realizó:

**Instituto de Desarrollo Tecnológico para la
Industria Química Universidad Nacional del Litoral**

Miembros del Jurado de Tesis:

**Dra. María C. Añón
Dra. Amelia Rubiolo
Dr. Enrique Mammarella**

Año de presentación:

- 2006 -

Agradecimientos

Deseo expresar mi más profundo agradecimiento a quienes con su colaboración y buena voluntad hicieron que esta Tesis sea hoy un hecho.

A mis directores el Dr. Julio Deiber y a la Dra. Mariel L. Ottone por sus aportes y guía permanente.

A todos los integrantes del grupo de Reología y Fenómenos de Transporte del INTEC por su cooperación permanente, en especial a la Bioq. Maria Laura Olivares.

Al CONICET, a la FONCYT y a la Universidad Nacional del Litoral, por el apoyo financiero recibido durante mi carrera de Magíster.

Al Departamento de Aguas de la Facultad de Bioquímica y Ciencias Biológicas, UNL, por su apoyo permanente.

A la firma PB Leiner Arg. S.A. por facilitarme las muestras de gelatina.

A la firma Frutafiel S. A. por facilitarme las tareas durante mi trabajo de posgrado.

A mis padres y a mi esposo por su incondicional presencia.

A los miembros del jurado por su interés y disposición para participar en la evaluación de esta tesis

Finalmente, a todas las personas que de alguna manera colaboraron para la concreción de esta Tesis.

Modelado Reocinético de la Maduración de Soluciones de Gelatina en Flujo de corte

Resumen

Prefacio

Capítulo I. Propiedades y Usos de la Gelatina

1.1 Introducción	1
1.2 Aspectos fisicoquímicos de las proteínas	2
1.2.1 Estructuras	3
1.2.2 Interacciones	9
1.2.3 Hidratación de las proteínas	14
1.3 Generalidades del colágeno y de la gelatina	16
1.4 Descripción del proceso de elaboración de la gelatina	20
1.5 Mecanismo y cinética de gelificación de la gelatina	24
1.6 Usos de la gelatina	27
1.7 Acerca del <i>Bloom</i> como parámetro de caracterización de las gelatinas comerciales	33

Capítulo II. Reología y Reometría no Lineal de la Maduración de Soluciones de Gelatina

2.1 Introducción	37
2.2 El problema fluidodinámico no-Newtoniano	40
2.3 Ensayos reométricos	43
2.3.1 Tipo de celda reométrica	43
2.3.2 Tipos de ensayos y funciones reométricas	45

Modelado Reocinético de la Maduración de Soluciones de Gelatina en Flujo de Corte

2.3.3 Tipo de deformación	45
2.4 Aspectos generales de la viscoelasticidad no lineal	52
2.5 Reología de geles	57
2.6 Investigación propuesta para la maduración de soluciones de gelatina	61
2.6.1 Muestra analizada	
2.6.2 Celda reométrica	61
2.6.3 Cálculo de la función viscosidad para la celda cono-plato	61
2.6.4 Ensayos reométricos usados para la caracterización de la maduración de soluciones de gelatina	62 64
2.7 Modelado de la maduración de soluciones de gelatina	66
2.7.1 Análisis de la principal bibliografía relacionada con el tema propuesto	67
2.7.2 Modelo reocinético propuesto para la maduración de soluciones de gelatina	74
2.8 Apéndice: Tensores y productos escalares de tensores para el modelo codeformacional de Maxwell modificado	78
2.8.1 Tensores utilizados	78
2.8.2 Obtención de los productos escalares correspondientes a la derivada contravariante de Oldroyd	79
Capítulo III. Ensayos a Velocidad de Corte Constante	
3.1 Introducción. Protocolo de medición	82
3.2 Ensayos a distintas temperaturas	84
3.3 Ensayos a distintas velocidades de corte	90
3.4 Ensayos a distintas concentraciones de gelatina	100

Modelado Reocinético de la Maduración de Soluciones de Gelatina en Flujo de Corte

3.5 Ensayos a distintos pH	102
3.6 Obtención de curvas maestras	109
3.7 Discusión de los resultados obtenidos en este capítulo y comparación con los expuestos en la literatura	114
3.8 Conclusiones	121

Capítulo IV. Ensayos a Velocidad de Corte Variable

4.1 Introducción. Protocolo de medición.	124
4.2 Resultados experimentales de los ensayos de escalón de velocidad de corte	127
4.3 Resultados experimentales de los ensayos de velocidad de corte en rampa	133
4.4 Discusión de los resultados obtenidos en este capítulo y comparación con los expuestos en la literatura	138
4.5 Conclusiones	142

Capítulo V. Análisis de los Resultados Numéricos Obtenidos a partir del Modelo Reocinético Propuesto

5.1 Introducción	145
5.2 Resolución numérica del modelo reocinético propuesto	146
5.2.1 Discretización del modelo	146
5.2.2 Algoritmos numéricos de resolución	148
5.3 Predicciones numéricas obtenidas en ensayos de velocidad de corte constante y comparación con datos experimentales	150
5.4 Predicciones numéricas obtenidas para ensayos en escalones de	154

Modelado Reocinético de la Maduración de Soluciones de Gelatina en Flujo de Corte

velocidad de corte y comparación con datos experimentales	
5.5 Predicciones numéricas obtenidas en ensayos en rampa de velocidad de corte y comparación con datos experimentales	159
5.6 Conclusiones	162
5.7 Apéndice: Diagramas de bloques para los algoritmos numéricos propuestos	163
Tabla de símbolos	173
Referencias bibliográficas	177

Prefacio 02/02/07

En esta tesis se estudia la maduración de soluciones concentradas de gelatina en flujo de corte. Para este fin, se realizan ensayos reométricos con diferentes historias térmicas y mecánicas. Asimismo, se analiza experimentalmente el efecto de la variación del pH y la concentración sobre la viscosidad de las soluciones. Dentro de este contexto experimental, se cuantifican los distintos fenómenos que aparecen durante la gelificación de la gelatina debido a que, en flujo de corte, se genera una competencia entre la formación y la destrucción de zonas del tipo triple hélices. En particular, en esta tesis se analiza y cuantifica la maduración de soluciones concentradas de gelatina en el marco de la teoría reológica de la tixotropía (Cheng, 1987; Baravian *et al.*, 1996; Mujundar *et al.*, 2002). En este sentido, se propone un modelo reocinético en el cual la cinética de maduración y el modelo reológico codeformacional de Maxwell modificado se presentan en forma acoplada.

Con el fin de comprender los fenómenos involucrados en dicho proceso, en el Capítulo I se describen en forma breve generalidades de las proteínas y específicamente de la gelatina, las cuales facilitan luego la discusión de los resultados obtenidos en esta tesis. En efecto, es necesario mencionar que para arribar a una interpretación apropiada de la respuesta reológica macroscópica, se debe empezar indefectiblemente desde la microestructura del material bajo investigación. En este sentido, se realiza una breve descripción de los aspectos fisicoquímicos relevantes de las proteínas y su interacción con el solvente. Para una mejor visualización del

Modelado Reocinético de la Maduración de Soluciones de Gelatina en Flujo de Corte

tema, en este capítulo se presentan generalidades de la gelatina y su precursor el colágeno, y se describen brevemente las diferentes etapas del proceso de elaboración de gelatina. Asimismo, debido al impacto económico que tiene en la actualidad la gelatina mediante diversas aplicaciones en la industria, también se analiza los principales usos y aplicaciones de este biopolímero.

En el Capítulo II se realiza una breve descripción de algunos conceptos básicos de la reología y la reometría. El objetivo de esta tesis es la caracterización reométrica-reológica de la maduración de soluciones de gelatina durante su maduración hasta arribar asintóticamente a la transición sol-gel en flujo de corte. En este sentido, se propone además un modelo reocinético que describe bien la maduración de la solución de gelatina en el estado pregel, para diferentes ensayos en flujo de corte. El modelo considera una ecuación dinámica que cuantifica la evolución del parámetro estructural en términos de la formación cinética y la destrucción mecánica de la red macromolecular. La viscosidad, la cual es función del parámetro estructural, se evalúa con una ecuación que satisface consistentemente el valor asintótico esperado a medida que la microestructura se acerca al punto de equilibrio. Asimismo, el comportamiento reológico de estas soluciones madurando se describe mediante el modelo reológico codeformacional de Maxwell modificado, el cual contempla la dependencia de los parámetros reológicos (viscosidad η y tiempo de relajamiento λ_M) con los cambios estructurales. A partir del modelo propuesto se puede estudiar los efectos de la temperatura, la concentración proteica y el pH sobre la viscosidad de las soluciones de gelatina.

Modelado Reocinético de la Maduración de Soluciones de Gelatina en Flujo de Corte

En los Capítulos III y IV se presentan y se analizan los ensayos realizados a distintas soluciones de gelatina madurando a velocidades de corte constantes y variables. La finalidad de estos ensayos es estudiar los fenómenos que aparecen durante la maduración de soluciones de gelatina en flujo de corte. Asimismo, en el Capítulo III, se analiza experimentalmente el efecto de la variación de temperatura, concentración y pH, los cuales generan cambios estructurales durante el proceso de gelificación.

En el Capítulo V se presentan los algoritmos numéricos utilizados para evaluar el modelo propuesto, considerando las diferentes historias mecánicas realizadas experimentalmente en los Capítulos III y IV vía reometría en flujo de corte. En este capítulo, primeramente se estiman los parámetros cinéticos y reológicos a partir del ajuste de los datos experimentales obtenidos a distintas velocidades de corte constantes. Estos parámetros son válidos para predecir/estimar numéricamente otros ensayos realizados con historias mecánicas más complejas, del tipo escalón y rampa. Adicionalmente, se muestran y se analizan los resultados numéricos que cuantifican el parámetro estructural, la tensión de corte y la primera diferencia de tensiones normales a lo largo del tiempo de maduración. Se destaca el hecho de que el modelo propuesto predice bien los resultados experimentales generados en esta tesis con errores relativos porcentuales menores al 12 %.

Resumen 05/01/07

La caracterización reocinética de la maduración de soluciones de gelatina en el estado del pregel es relevante para la industria de alimentos, principalmente cuando se desea estimar el poder de gelificación de una variedad amplia de gelatinas que se ofrecen en el mercado. El mayor desafío que se presenta con estos estudios reológicos y reocinéticos es evaluar los mecanismos de generación y destrucción de la estructura macromolecular durante el proceso de maduración, típicamente encontrados en un ensayo que involucra flujo de corte. En esta tesis este aspecto se investiga a través de la caracterización reológica-reométrica de la maduración de soluciones de gelatinas sometidas a diferentes condiciones físicas y mecánica (ensayos a velocidad de corte constante y variable). En este sentido se emplean soluciones concentradas que evolucionan por debajo del punto gel. Se modela el sistema solvente-soluto, usando parámetros estructurales en el marco de las teorías reológicas de la tixotropía.

Con el fin de observar la influencia térmica durante el proceso de gelificación, se realizaron ensayos a velocidad de corte constante a distintas temperaturas. Los resultados experimentales obtenidos indican consistentemente con los reportados en la literatura que a medida que la temperatura de maduración disminuye, el tiempo de gelificación es menor. Adicionalmente se observa también, que cuando la temperatura decrece, para un mismo tiempo de maduración, la viscosidad aumenta significativamente. El efecto de la temperatura sobre la viscosidad de las soluciones de gelatina que se encuentran madurando bajo flujo de corte se

Modelado Reocinético de la Maduración de Soluciones de Gelatina en Flujo de Corte

evalúa aquí a través de una ecuación propuesta en la literatura para estimar la viscosidad de líquidos simples. Corresponde mencionar que en esta tesis, dicha ecuación se utiliza en forma empírica. En este sentido se observa que, para tiempos de maduración cortos (menores a 16 minutos aproximadamente), los datos experimentales pueden ser descriptos adecuadamente con dicha ecuación.

En esta tesis se realizaron también mediciones reométricas de viscosidad para diferentes velocidades de corte constantes manteniendo fija la temperatura de maduración. Los resultados experimentales obtenidos indican, como es de esperar, que a medida que la velocidad de corte disminuye se favorece la formación de zonas de triple hélices. Sin embargo corresponde mencionar que existe un valor crítico de velocidad de corte por debajo del cual, el tiempo de ensayo es comparable con el tiempo característico de maduración. Se observa que los ensayos realizados a velocidad de corte próximas y por debajo de la crítica producen mediciones inestables de viscosidad (este fenómeno también fue capturado en la literatura por otros autores). En este sentido, el tiempo característico reométrico crítico es del orden de $1/\dot{\gamma}_c \approx 0,02 \text{ s}^{-1}$. Es decir, para $\dot{\gamma} > 50 \text{ s}^{-1}$ se pueden obtener mediciones estables de viscosidad aparente de estas soluciones.

En estas instancias del análisis es conveniente recordar que cuando la maduración de las soluciones de gelatina se realiza en flujo de corte, parte de los débiles enlaces físicos formados se destruyen y la red se rompe generando agregados moleculares (*clusters*). En este sentido, después de cierto tiempo a una determinada velocidad de corte, se establece un

Modelado Reocinético de la Maduración de Soluciones de Gelatina en Flujo de Corte

equilibrio dinámico entre la destrucción y la formación de *clusters* que continúan creciendo a través del tiempo. Por consiguiente, el aumento de la viscosidad de soluciones de gelatina que maduran bajo flujo de corte, depende del valor de las velocidades de corte aplicadas. En esta tesis, para describir el efecto de la velocidad de corte sobre la maduración de soluciones de gelatina se define la viscosidad en función de la fracción volumétrica de *clusters* formando la fase discreta, la cual depende de la velocidad de corte y del tiempo de maduración. Los resultados experimentales obtenidos indican que valores elevados de velocidad de corte, a altos tiempos de maduración, producen un alto número de núcleos generadores de *clusters* con poco crecimiento (poco solvente ocluido y poca variación de la fracción volumétrica). Por el contrario, para valores más pequeños de velocidad de corte y altos tiempos de maduración, la nucleación es baja y el crecimiento de *clusters* es significativo, generándose así fracciones volumétricas relativamente más elevadas (la viscosidad toma valores mayores).

Adicionalmente, a partir de las mediciones experimentales de viscosidad en función de la velocidad de corte obtenidas para distintos tiempos de maduración, se observa que para tiempos de maduración menores a 16 minutos, la solución de gelatina estudiada en esta tesis (gelatina de cuero de vaca de procesamiento alcalino) muestra un comportamiento aproximadamente Newtoniano, el cual comienza a ser ligeramente pseudoplástico a medida que el tiempo de maduración aumenta por encima de los 16 minutos (estos resultados concuerdan con los reportados por otros autores en la literatura). Es decir, la viscosidad de la

Modelado Reocinético de la Maduración de Soluciones de Gelatina en Flujo de Corte

solución de gelatina a un estado de maduración específico, decrece con el aumento de la velocidad de corte a valores relativamente grandes de tiempo de maduración.

En términos generales, es pertinente mencionar que las moléculas de gelatina poseen en su secuencia primaria aminoácidos básicos y ácidos. Por consiguiente, en solución estos polianfolitos pueden adoptar distintas conformaciones las cuales dependen del ambiente fisicoquímico en el que se encuentran disueltas. En este sentido, a través de ensayos reométricos a velocidad de corte constante se analiza el efecto del pH sobre la maduración de las soluciones concentradas de gelatina. Los resultados obtenidos indican que el pH, y consecuentemente, el estado de cargas eléctricas influyen sobre la formación de triples hélices inter e intramoleculares en las soluciones concentradas de gelatina. En efecto, la viscosidad presenta un máximo en la zona de pH comprendido entre 5,5 y 6,5, donde las cadenas de gelatina poseen cargas positivas y negativas relativamente equilibradas. La atracción electroestática entre cargas opuestas favorece la estabilización de las zonas de triple hélices formadas.

Por otra parte de lo observado en esta tesis en ensayos a velocidad de corte variable, se puede concluir, que la formación y ruptura de las zonas de triple hélices es función de la velocidad de corte y de la historia mecánica previa. En este sentido corresponde señalar que en este tipo de ensayos, al pasar de un valor de velocidad de corte a otro, es relevante la magnitud del salto de velocidad de corte $\Delta\dot{\gamma}$. Es decir, $\Delta\dot{\gamma}$ tiene un efecto “randomizante” (orden-desorden) proporcional a dicho salto. Asimismo el $\Delta\dot{\gamma}$ afecta el número de núcleos de *clusters* y el crecimiento de los mismos

Modelado Reocinético de la Maduración de Soluciones de Gelatina en Flujo de Corte

generando una variación de la fracción volumétrica de *clusters*. Al igual que en los ensayos a velocidad de corte constante, se observa que a medida que aumenta la velocidad de corte se favorece la formación de *clusters* pequeños. En este sentido, el aumento de la viscosidad de la solución que madura, se genera por un aumento de la fracción volumétrica de *clusters* ocasionada por el crecimiento del número de *clusters*. Se verificó experimentalmente mediante distintos ensayos del tipo de rampa, que la ruptura de estructura es irreversible, debido a la presencia de un *hysteresis loop* en el comportamiento reológico.

Al presente existen en la literatura pocos trabajos que abordan científicamente el tema de la maduración de soluciones de gelatina en flujo de corte. En este sentido, en uno de estos trabajos los autores concluyen que la viscosidad de las soluciones de gelatina a una velocidad de corte específica no depende de la historia mecánica previa (*shear rate history independence viscosity*). Sin embargo, a diferencia de lo que estos autores observaron, los ensayos presentados en esta tesis muestran, como se mencionó anteriormente, una marcada dependencia con la velocidad de corte (*shear rate history dependence viscosity*). Es interesante remarcar aquí que tanto la concentración como el peso molecular promedio de la gelatina utilizada por dichos autores difiere de la utilizada en esta tesis. Por cuanto se concluye, que tanto la concentración, como el peso molecular y su distribución pueden llegar a afectar significativamente la evolución microestructural de las soluciones de gelatina bajo diferentes historias mecánicas.

Modelado Reocinético de la Maduración de Soluciones de Gelatina en Flujo de Corte

Finalmente en esta tesis se propone además un modelo reocinético que describe la maduración de soluciones concentradas de gelatina en flujo de corte. En este modelo la variación temporal de la viscosidad η se expresa en función de un parámetro estructural λ , cuya evolución en el tiempo depende de las distintas historias térmicas y mecánicas del fluido. La relación entre η y λ se obtiene a través de una ecuación que es una modificación de una ecuación propuesta en la literatura para fluidos tixotrópicos, la cual satisface consistentemente el valor asintótico esperado a medida que la microestructura se acerca al punto de equilibrio. Asimismo, las variaciones estructurales se contemplan a través de los parámetros del modelo reológico utilizado, con el fin de evaluar el comportamiento reocinético que presentan las soluciones de gelatina madurando bajo flujo de corte. En esta tesis, para describir en forma simple la respuesta ligeramente viscoelástica de estas soluciones, se utiliza el modelo codeformacional de Maxwell modificado.

A partir del estudio reométrico-reológico realizado se puede concluir que el modelo reocinético propuesto describe adecuadamente la maduración de la solución de gelatina en el estado pregel, para distintas historias térmicas y mecánicas en flujo de corte. Asimismo, los resultados numéricos obtenidos muestran que los ensayos reométricos realizados en esta tesis podrían ser utilizados para diferenciar gelatinas de diferentes características químicas y *Bloom*, mediante el análisis de los valores que toman los parámetros cinéticos.

05/02/07

Capítulo I

Propiedades y Usos de la Gelatina

1.1 Introducción

El uso de la gelatina comenzó aproximadamente en el año 1682, cuando un francés de nombre Papin, reportó un proceso de extracción de sustancias gelatinosas a partir de huesos para usarlas en la alimentación humana (Ward y Courts, 1977). A pesar de este temprano antecedente, al presente la caracterización reométrica y reológica de este producto y su interpretación microestructural, no se encuentra en un estado de conocimiento avanzado en términos científicos y tecnológicos. En este sentido, uno de los objetivos de esta tesis consiste en estudiar el comportamiento reológico de la maduración de soluciones acuosas de gelatina en flujo de corte para diferentes condiciones fisicoquímicas (pH, concentración y temperatura), con la intención de elucidar el proceso termocinético que conduce a la gelificación.

En este capítulo, se describen en forma breve generalidades de las proteínas y específicamente de la gelatina, las cuales facilitan luego la discusión de los resultados específicos de la tesis. En efecto, es necesario mencionar que para arribar a la respuesta reológica macroscópica deseada, se debe empezar indefectiblemente desde la microestructura del material a investigar. En este sentido, en la Sección 1.2 se realiza una breve descripción de aspectos fisicoquímicos relevantes de las proteínas y su interacción con el solvente. En la Sección 1.3 se presentan generalidades de la gelatina y su precursor el colágeno. A continuación, en la Sección 1.4, se

Modelado Reocinético de la Maduración de Soluciones de Gelatina en Flujo de Corte

describen las diferentes etapas del proceso de elaboración de gelatina, el cual afecta sustancialmente la polidispersidad de las macromoléculas producidas y por ende el comportamiento reológico. Asimismo, en la Sección 1.5, se discute la cinética de formación de la triple hélice y la fenomenología asociada al proceso de maduración de las soluciones de gelatina, incluyendo la transición sol-gel. Finalmente, debido a que la capacidad gelificante de la gelatina es una de las propiedades valoradas por el impacto económico que tiene en la actualidad mediante diversas aplicaciones en la industria, en la Sección 1.6 se analiza los principales usos de este biopolímero.

1.2 Aspectos fisicoquímicos de las proteínas

Las proteínas constituyen gran parte del cuerpo animal. Se encuentran en todas las células vivas y son el material principal de la piel, los músculos, tendones, nervios, sangre, enzimas, anticuerpos y muchas hormonas. Desde un punto de vista químico, las proteínas son polímeros grandes. Es decir, son poliamidas, y los monómeros de los cuales se derivan son los ácidos α -aminocarboxílicos. En este sentido, una molécula proteica contiene cientos, e incluso miles, de unidades de aminoácidos, que pueden ser de unos 20 tipos diferentes. Por lo tanto, el número de moléculas proteicas diferentes que pueden existir es casi infinito (ver, por ejemplo, Morrison y Boyd, 1987). Dependiendo de su conformación, las proteínas pueden clasificarse en dos grandes grupos. Un grupo lo forman las **proteínas fibrosas**, como por ejemplo el colágeno, las cuales consisten en polipéptidos lineales, que se ordenan generando estructuras en forma de fibras u hojas. Estas proteínas constituyen elementos estructurales en los

Modelado Reocinético de la Maduración de Soluciones de Gelatina en Flujo de Corte

seres vivos y son generalmente insolubles en agua. El otro grupo corresponde a las **proteínas globulares**, las cuales presentan estructuras tridimensionales muy complejas, que involucran un plegamiento ordenado y preciso de la cadena polipeptídica. Estas macromoléculas presentan formas que en general responden a funciones biológicas específicas en los seres vivos (ver, por ejemplo, Lehninger, 1975).

Las moléculas proteicas se organizan en distintos niveles estructurales. En este sentido, la estructura primaria comprende la cadena polipeptídica y su secuencia específica de aminoácidos. La estructura secundaria hace referencia al ordenamiento regular de las cadenas en una dirección determinada. La estructura terciaria indica el plegamiento de la cadena para dar una estructura tridimensional precisa en el estado natural (no desnaturalizado). La estructura cuaternaria se refiere a los casos en que una proteína consta de estructuras terciarias unidas por enlaces que en general no son covalentes. En este contexto, el término conformación está asociado con las estructuras secundaria, terciaria y cuaternaria de una macromolécula. Por consiguiente, se realiza a continuación una breve descripción de las estructuras típicamente encontradas en las proteínas analizando las fuerzas intermoleculares de estabilización.

1.2.1 Estructuras

Estructura primaria

La estructura primaria, o configuración proteica, comprende la secuencia de aminoácidos unidos entre sí por enlaces covalentes, llamados enlaces peptídicos. En la Figura 1.2.1 se presenta el esquema de un fragmento de cadena proteica. En la misma se indican los enlaces peptídicos

Modelado Reocinético de la Maduración de Soluciones de Gelatina en Flujo de Corte

con un plano; es decir los enlaces del tipo amida, que se obtienen por la eliminación de una molécula de agua entre un grupo carboxilo de una molécula y un grupo amino de otra. Dichos enlaces se estabilizan por la resonancia de dos formas mesómeras, la unión $C-N$ con característica parcial de doble enlace y el $C=O$ con característica de enlace simple. El enlace peptídico está formado por cuatro átomos, los cuales se encuentran en un mismo plano con los dos carbonos α aledaños. Asimismo, debido a la estabilización por resonancia, los átomos de oxígeno e hidrógeno del grupo $CO-NH$ se encuentran en posición trans. En efecto, la cadena polipeptídica que conforma las proteínas puede representarse como una serie de planos rígidos separados por grupos $-HCR_i$, donde los enlaces covalentes simples de cada átomo de carbono α son los únicos que pueden rotar libremente y el subíndice i indica los diferentes residuos de aminoácidos (ver, por ejemplo, Fennema, 1977; Cheftel *et al.*, 1989).

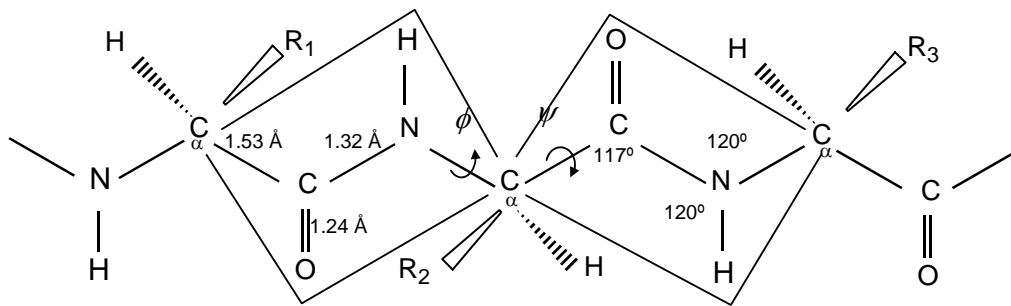


Figura 1.2.1: Esquema de un fragmento de cadena α -L-polipeptídica. Se indican las distancias interatómicas en Å y los ángulos entre enlaces ϕ y ψ en ($^{\circ}$), los cuales representan la rotación en torno al C_{α} . R_i ($i = 1, 2, \dots, n$) representan los grupos laterales característicos de cada aminoácido y están en posición trans (adaptada de Fennema, 1977; Cheftel *et al.*, 1989).

Estructura secundaria

La estructura secundaria corresponde a la disposición espacial adoptada por la cadena polipeptídica a lo largo de su eje. En este sentido, debido a la rotación libre que presentan los grupos laterales R_i de los carbonos α entorno a los ejes constituidos por los enlaces covalentes simples, dicha cadena polipeptídica puede adoptar múltiples conformaciones. Sin embargo, en condiciones definidas de pH y temperatura cada cadena adopta una conformación específica denominada nativa, la cual corresponde termodinámicamente al sistema organizado y estable, de mínima energía libre. Esta conformación se encuentra íntimamente relacionada con el estado de carga de los residuos disociables, la hidrofobicidad y las restricciones estéricas generadas por los grupos laterales R_i (ver, por ejemplo, Fennema, 1977; Cheftel *et al.*, 1989). A continuación se describen algunas de las principales estructuras secundarias encontradas en las proteínas.

La **hélice- α** es una estructura helicoidal dextrógira particularmente estable y contiene 3,6 restos de aminoácidos por vuelta. Los grupos laterales se proyectan hacia el exterior de la hélice, como se muestra en la Figura 1.2.2 En esta estructura, se establecen múltiples puentes de hidrógeno intracatenarios, principalmente entre el grupo $-NH-CO-$ y el oxígeno más próximo al enlace peptídico situado en el giro de la hélice. Debido a que cada enlace peptídico está enlazado con puentes de hidrógeno y como los dipolos eléctricos así formados se orientan en la misma dirección, la estructura helicoidal es muy estable. Sin embargo, como consecuencia de la estructura pirrolidínica, la prolina (Pro) y la hidroxiprolina

Modelado Reocinético de la Maduración de Soluciones de Gelatina en Flujo de Corte

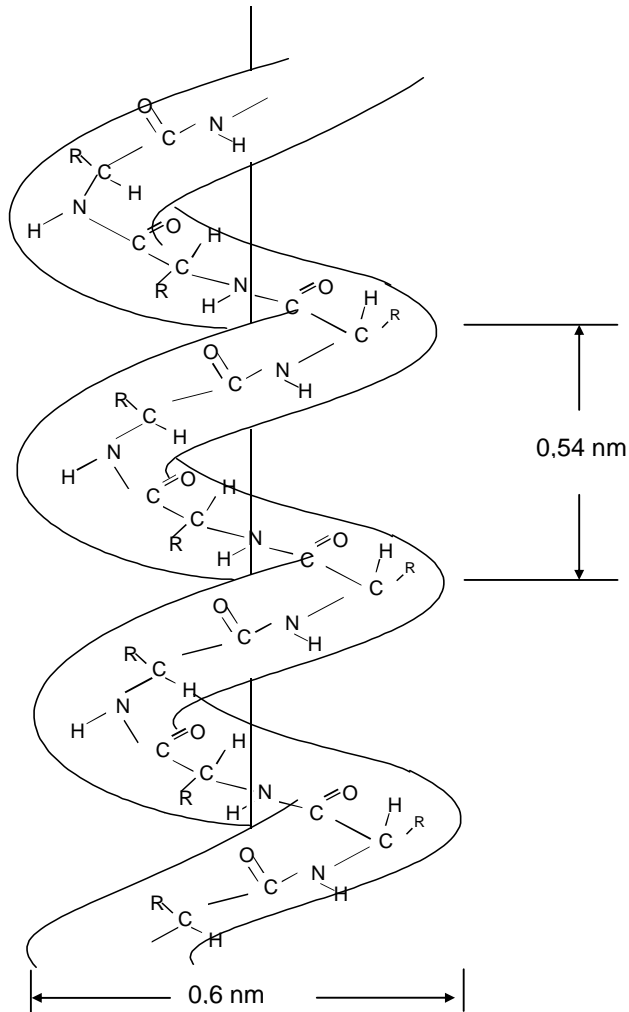


Figura 1.2.2: Esquema de la estructura y dimensiones características de la hélice- α dextrógira (Fennema, 1977; Cheftel *et al.*, 1989).

(Hyp) impiden la formación de la hélice- α generando un plegamiento particular de cadena. En efecto, esta estructura recibe el nombre de giro- β . El colágeno y la gelatina son ejemplos de proteínas donde se observa el giro- β . Este fenómeno estructural se produce también con otros aminoácidos cuando las propiedades electrostáticas y/o estéricas de los grupos laterales imposibilita la formación de la hélice- α . En otra circunstancia, la cadena polipeptídica posee una estructura en la cual la

Modelado Reocinético de la Maduración de Soluciones de Gelatina en Flujo de Corte

distancia entre los grupos portadores de carga idéntica es máxima y la energía libre de repulsión electrostática es mínima, generándose entonces zonas desestructuradas o *random coil*.

En la **lámina plegada- β** las cadenas polipeptídicas se ordenan en forma de zig-zag uniéndose por puentes de hidrógeno intercatenarios para formar las llamadas hojas plegadas; todos los enlaces peptídicos intervienen en esta formación. Asimismo, como se observa en la Figura 1.2.3, de acuerdo con la orientación de las cadenas peptídicas estas pueden ser paralelas P o antiparalelas AP.

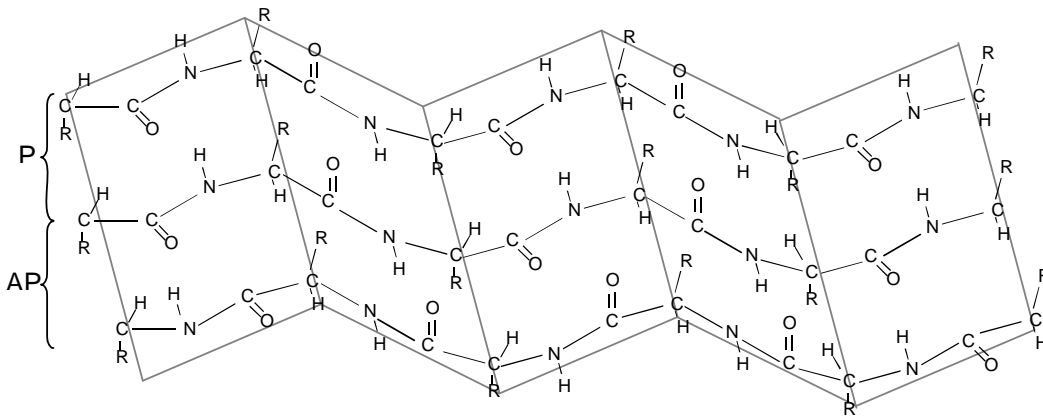


Figura 1.2.3: Esquema de la estructura de láminas plegadas- β involucrando tres cadenas polipeptídicas. P indica dos cadenas paralelas y AP dos cadenas antiparalelas (Fennema, 1977; Cheftel *et al.*, 1989).

Además de las estructuras hélice- α y lámina plegada- β , las proteínas pueden presentar otros tipos de estructuras secundarias poco conocidas. Por ejemplo, la **hélice- β_{10}** se encuentra, a veces, en ciertas regiones de las proteínas globulares. La hélice- β_{10} es una variedad de hélice- α con 3 restos de aminoácidos por vuelta. Con menor frecuencia, es también posible encontrar en las proteínas las estructuras **hélice- π** y

Modelado Reocinético de la Maduración de Soluciones de Gelatina en Flujo de Corte

hélice- γ , las cuales se diferencian de las anteriores en el número de restos aminoacídicos por vuelta, siendo este de 4,4 y 5,2, respectivamente (ver, por ejemplo, Fennema, 1977; Cheftel *et al.*, 1989).

Para finalizar esta introducción breve de las estructuras secundarias de proteínas, es apropiado mencionar dos estructuras helicoidales denominadas, **poliprolina I** (orientada a la izquierda; 3,3 restos por vuelta; enlaces peptídicos cis) y **poliprolina II** (orientada a la izquierda; 3,0 restos por vuelta; enlaces peptídicos trans). Estas cadenas presentan un elevado número de residuos de aminoácidos prolina e hidroxiprolina y pueden interconvertirse, siendo la poliprolina II la forma más estable en medio acuoso (ver, por ejemplo, Ledward, 1986 y 1992).

Estructura terciaria

La estructura terciaria de las proteínas es la organización tridimensional de la cadena polipeptídica y comprende regiones con estructuras secundarias bien definidas (hélices α , π , γ y β_{10} , giros- β y láminas plegadas- β) y *random coil*, como se observa en la Figura 1.2.4. Por

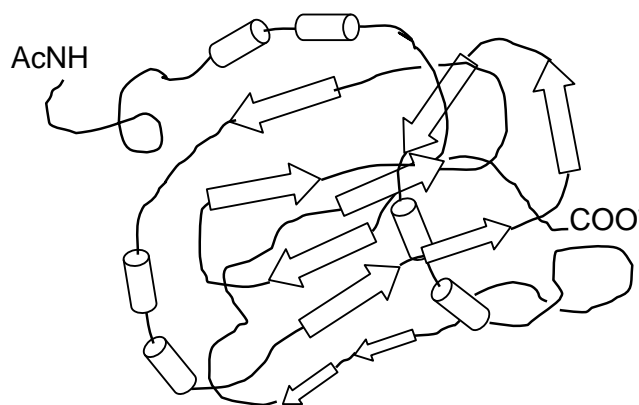


Figura 1.2.4: Esquema genérico de la estructura terciaria de una proteína. Los cilindros indican hélices α y las flechas láminas plegadas- β (Fennema, 1977; Cheftel *et al.*, 1989).

Modelado Reocinético de la Maduración de Soluciones de Gelatina en Flujo de Corte

ejemplo, en la mayoría de las proteínas globulares solubles en agua, los aminoácidos hidrofóbicos tienden a colocarse hacia el interior de la molécula, mientras que los aminoácidos hidrofílicos se reparten especialmente, en la superficie de manera bastante uniforme (ver, por ejemplo, Fennema, 1977; Cheftel *et al.*, 1989).

Estructura cuaternaria

La estructura cuaternaria de una proteína es el resultado de asociaciones no covalentes de unidades proteicas. Estas unidades no necesariamente presentan una organización simétrica. Frecuentemente, las fuerzas o enlaces que estabilizan las estructuras cuaternarias son del tipo van der Waals, electrostática y puente de hidrógeno, las cuales se analizan más adelante. Asimismo, se debe mencionar que los enlaces de tipo covalente, como el enlace disulfuro, también generan estructuras cuaternarias.

1.2.2 Interacciones

Comúnmente las moléculas y macromoléculas forman su estructura primaria mediante enlaces covalentes. Sin embargo, las interacciones entre ellas formando estructuras amorfas, cristalinas, coloidales, redes entre otras, se realizan en parte por atracciones denominadas, en general, fuerzas intermoleculares. En particular, un grupo de ellas se caracterizan por ser débiles y se denominan fuerzas secundarias o de van der Waals (Deiber y Aleanzi, 1995). Asimismo, las interacciones moleculares están también gobernadas por fuerzas del tipo iónico y puente de hidrógeno, las cuales son interacciones fuertes. Se describen a continuación las interacciones más conocidas.

Modelado Reocinético de la Maduración de Soluciones de Gelatina en Flujo de Corte

Como se mencionó anteriormente, los enlaces peptídicos, siempre y cuando no se encuentren sometidos a restricciones estéricas, presentan libertad de rotación en torno a sus carbonos α . Dichas restricciones aparecen como consecuencia de los grupos laterales, algunas de las cuales poseen grupos ionizables que generan a su vez, distintos grados de restricción electroestática. En este sentido, la presencia de cargas, otorga a las proteínas la particularidad de ser clasificables en función de su punto isoeléctrico, pI (pH al cual las cargas de las proteínas están compensadas, es decir, la carga neta es nula). Adicionalmente, debido a que las interacciones moleculares involucran fuerzas conservativas (es decir, fuerzas que provienen de un campo potencial) la fuerza de interacción resultante se deduce a través de la energía potencial U generada por el par de moléculas que intervienen. Esta energía se expresa en función de la distancia de separación r desde los centros geométricos. En este sentido, la energía potencial de **van der Waals** consiste en la superposición de diferentes energías potenciales, las cuales involucran interacciones de distintos tipos: dipolo permanente-dipolo permanente libres (Keesom), dipolo inducido-dipolo inducido (London) y dipolo inducido-dipolo inducido con retardo (Casimir-Polder). Las energías potenciales de estas interacciones dependen en forma inversamente proporcional de la distancia elevada a una potencia n que puede variar entre 1 y 7, dependiendo del tipo de interacción $U(r) \approx 1/r^n$, típicamente $n = 6$ (ver, por ejemplo, Hiemenz, 1986; Probst, 1989).

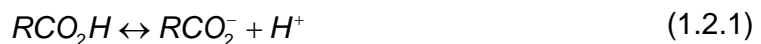
Los **puentes de hidrógeno** tienen una función importante en la estabilización de las estructuras secundarias y terciarias enlazando un

Modelado Reocinético de la Maduración de Soluciones de Gelatina en Flujo de Corte

átomo electronegativo que posea al menos un doblete electrónico, con un átomo de hidrógeno covalentemente unido a otro átomo electronegativo. En las proteínas, el puente de hidrógeno generalmente se forma entre el oxígeno de un grupo >C=O de un enlace peptídico y el hidrógeno del grupo >NH de otro enlace peptídico.

Carga eléctrica de las proteínas

Las proteínas son polianfolitos, es decir, tienen la capacidad de cargarse positiva o negativamente de acuerdo al pH del medio. Esta característica de las proteínas se debe a la composición aminoacídica de su secuencia peptídica. En éste sentido, las moléculas de proteínas presentan una variedad de grupos ionizables, como los grupos carboxilos, aminos, hidroxilos, sulfidrilos, imidazólicos y fosfatos (en las fosfoproteínas); cada uno con diferente constante de disociación de protones (Dickinson y Stainsby, 1982). Por ejemplo, la constante de disociación para el equilibrio



viene dada por,

$$K = \frac{[\text{RCO}_2^-][\text{H}^+]}{[\text{RCO}_2\text{H}]} \quad (1.2.2)$$

donde los corchetes indican concentración (los coeficientes de actividad se desprecian en condiciones de dilución).

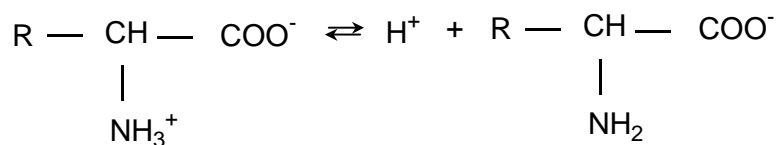
Al disolver proteínas en agua, como resultado del comportamiento conjunto de los diferentes grupos, estas pueden comportarse como ácidos o como bases. Como se mencionó anteriormente, a un determinado pH, denominado punto isoeléctrico pI , la proteína posee una carga neta nula. En el pI , las proteínas no migran bajo la acción de un campo eléctrico

Modelado Reocinético de la Maduración de Soluciones de Gelatina en Flujo de Corte

externo y la solubilidad se minimiza, pudiendo generarse un precipitado. Para $\text{pH} > \text{pI}$, las proteínas se cargan negativamente, y para $\text{pH} < \text{pI}$, se cargan positivamente. En ambas direcciones se incrementa la solubilidad y la migrabilidad en un campo eléctrico (Tandford, 1961).

Por lo tanto, cada grupo tiene un valor característico de pK_a , definido de manera análoga al pH, como los logaritmos negativos de las constantes de disolución de las reacciones esquematizadas en la Figura 1.2.5.

Comportamiento como base:



Comportamiento como ácido:

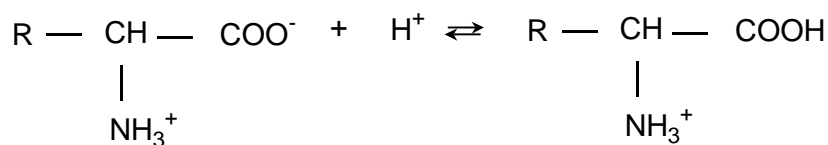


Figura 1.2.5: Comportamiento ácido y básico de los aminoácidos (Fennema, 1993).

Por consiguiente, estas constantes quedan definidas como se muestra a continuación,

$$\text{pK}_{a1} = -\log \frac{[\text{H}^+][\text{amin oácido}^{+-}]}{[\text{amin oácido}^+]} \quad (1.2.3)$$

$$\text{pK}_{a2} = -\log \frac{[\text{H}^+][\text{amin oácido}^-]}{[\text{amin oácido}^{+-}]} \quad (1.2.4)$$

Además, según la polaridad de los grupos laterales R es posible clasificar a los aminoácidos en cuatro clases (Fennema, 1993): a) aminoácidos con cadenas laterales no polares o hidrófobos, b) aminoácidos

Modelado Reocinético de la Maduración de Soluciones de Gelatina en Flujo de Corte

con grupos laterales polares no cargadas o hidrófilos, c) aminoácidos con grupos laterales cargados positivamente (a pH próximo a 7) y d) aminoácidos con grupos laterales cargados negativamente (a pH próximo a 7). Cuando el aminoácido posee un grupo lateral cargado, además de poseer valores de pK_a debido a la presencia de los grupos amino y carboxilo primario, también posee un valor de pK_{aR} correspondiente a la disociación de dicho grupo lateral cargado. En la Tabla 1.2.1 se listan los valores de pK_a para los grupos ionizables de los distintos aminoácidos. En esta tabla también se citan los valores de punto isoeléctrico pI de cada aminoácido.

Tabla 1.2.1: Valores de pK_a y pI de los aminoácidos a 25°C (Adaptada de Fennema, 1993).

Aminoácido	Símbolo	pK_{a1} ($\alpha - COO^-$)	pK_{a2} ($\alpha - NH_3^+$)	pK_{aR} ($R =$ grupo lateral)	pI
Alanina	Ala	2,35	9,69		6,02
Arginina	Arg	2,17	9,04	12,48	10,8
Asparagina	Asn	2,02	8,80		5,41
Ácido Aspártico	Asp	2,09	9,82	3,86	2,97
Cisteína	Cys	1,96	10,28	8,18	5,07
Glutamina	Gln	2,17	9,13		5,65
Ácido Glutámico	Glu	2,19	9,67	4,25	3,22
Glicina	Gly	2,34	9,78		6,06
Histidina	His	1,82	9,17	6,00	7,58
Isoleucina	Ile	2,36	9,68		6,02
Leucina	Leu	2,36	9,64		6,00
Lisina	Lys	2,18	8,95	10,53	9,74
Metionina	Met	2,28	9,21		5,75
Fenilalanina	Phe	1,83	9,24		5,53
Prolina	Pro	1,99	10,6		6,30
Serina	Ser	2,21	9,15		5,68
Treonina	Thr	2,71	9,62		6,16
Triptófano	Trp	2,38	9,39		5,89
Tirosina	Tyr	2,20	9,11	10,07	5,65
Valina	Val	2,32	9,62		5,97

1.2.3 Hidratación de las proteínas

Las proteínas interactúan con el agua que es su solvente natural. La asociación agua–proteína es más compleja que la simple solvatación de iones en solución. Se puede considerar que la macromolécula liga moléculas de solvente. Los grupos de la cadena peptídica involucrados en la retención de moléculas de agua son principalmente los grupos iónicos mediante interacción ión–dipolo, los grupos polares mediante interacción dipolo–dipolo y los grupos capaces de formar puentes hidrógeno. La interacción del agua con las regiones hidrofóbicas requiere un análisis minucioso desde el punto de vista mecanístico. Una posible explicación de la manera en la que se agrupan las moléculas de agua alrededor de los grupos hidrofóbicos de las proteínas se ilustra en la Figura 1.2.6. En efecto, dependiendo de la secuencia de aminoácidos y del número de ellos que son hidrofóbicos se generan estructuras de distinta “compacticidad”.

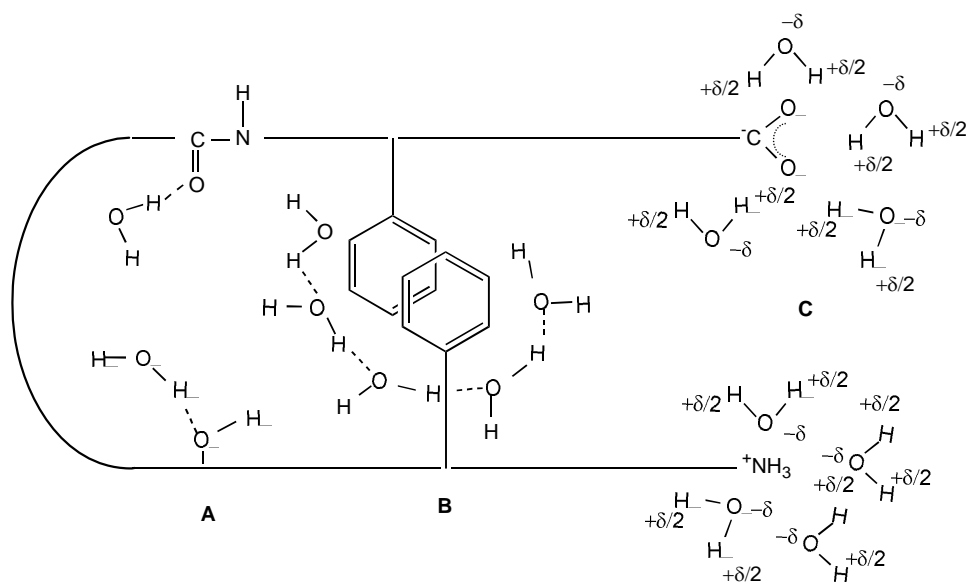


Figura 1.2.6: Representación esquemática de algunas interacciones de las proteínas con el agua. A) puentes de hidrógeno; B) interacciones hidrofóbicas (extraído de Fennema, 1977).

Modelado Reocinético de la Maduración de Soluciones de Gelatina en Flujo de Corte

En éste amplio contexto, el agua asociada a las proteínas, se puede clasificar en: a) agua constitucional, localizada en la parte interna de la macromolécula; b) agua interfacial, localizada en las superficies y en las cavidades; c) agua periférica, que tiene disminuida su movilidad por la presencia de la macromolécula (Fennema, 1977). Es conveniente mencionar, que el agua asociada no está totalmente inmovilizada. En general, la determinación de la hidratación de una proteína, expresada como kg agua/kg proteína anhidra, es sensible al método que se emplea para determinarla. Recientemente Piaggio *et al.* (2005, 2006) determinaron vía electroforesis la hidratación de proteínas y encontraron que está correlacionada con la carga neta de las mismas.

1.3 Generalidades del colágeno y de la gelatina

Ensayos de difracción de rayos x, dispersión de la luz y microscopía electrónica sugieren fuertemente que la estructura de la gelatina presenta la misma configuración ordenada (estructura primaria) que el colágeno (ver, por ejemplo, Guo *et al.*, 2003; Giraudier *et al.*, 2003). Sin embargo, es importante señalar que la gelatina exhibe características propias en lo concerniente a las conformaciones posibles, las cuales dependen de la concentración proteica, la temperatura, el pH, la fuerza iónica y otras propiedades fisicoquímicas.

En este sentido, se define la gelatina como un producto puro y natural de alto contenido proteico obtenido con estándares de seguridad para la salud humana (Deiber, 2002). La materia prima proviene del colágeno proteico que existe en los recursos naturales de la industria frigorífica. Es

Modelado Reocinético de la Maduración de Soluciones de Gelatina en Flujo de Corte

decir, el colágeno de los tejidos conectivos existente en huesos, pieles y cueros se convierte en cadenas (preferentemente *random coil*) que conforman la gelatina. En general, la gelatina comercial (polvo soluble en agua a aproximadamente 50 °C) contiene proteínas (83 a 91 %), sales minerales, agua y está libre de aditivos y conservantes. Asimismo, es un alimento de alto contenido proteico con una composición aminoacídica característica (compuesta principalmente por glicina, prolina e hidroxiprolina) y contiene cantidades específicas de 18 aminoácidos diferentes (9 de ellos son aminoácidos esenciales para la vida humana) los cuales forman cadenas polipeptídicas de aproximadamente 1000 aminoácidos denominados cadenas α . También existen las cadenas β y γ con pesos moleculares que involucran múltiplos de 2 y 3. Estas cadenas pueden ser lineales o ramificadas (ver, por ejemplo, Harrington y Rao, 1970). En la Figura 1.3.1 se presenta, a manera de ejemplo, un esquema de la secuencia aminoacídica típica de la gelatina. En esta figura puede observarse la estructura pirrolidínica de la prolina y de la hidroxiprolina, la cual genera los giros- β que contribuyen en la formación de las dos estructuras helicoidales características del colágeno y de la gelatina, denominadas poliprolina I y poliprolina II (ver Sección 1.2).

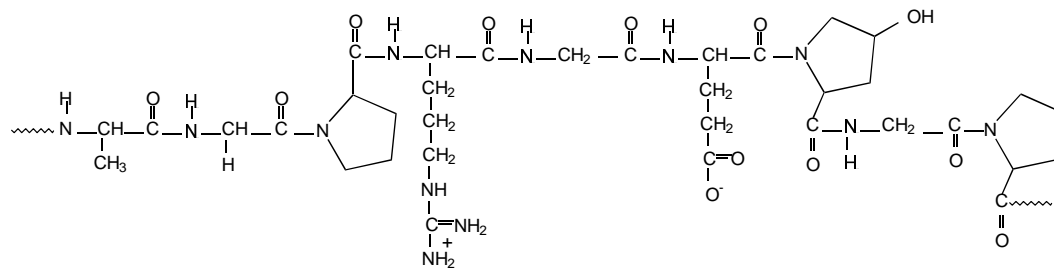


Figura 1.3.1: Esquema de la secuencia aminoacídica típica de la gelatina:
-Ala-Gly-Pro-Arg-Gly-Glu-4Hyp-Gly-Pro-

Modelado Reocinético de la Maduración de Soluciones de Gelatina en Flujo de Corte

Las fibras de colágeno son flexibles y se caracterizan por su estructura ondulada de espesor variable y longitud no determinada (ver, por ejemplo, Ross-Murphy *et al.*, 1992; Djabourov *et al.*, 1993). Están compuestas por un haz o haces de subunidades filamentosas delgadas, denominadas fibrillas colagénicas, como se observa en las Figuras 1.3.2 (A) y (B). Las fibrillas colagénicas presentan una secuencia de bandas transversales que se repite cada 64 nm. Las bandas son un reflejo de la disposición estructural de las subunidades, específicamente del tamaño y la forma de las moléculas de colágeno que forman la fibra. En efecto, para formar una fibrilla, las moléculas de tropocolágeno se alinean cabeza-cola en hileras que se superponen. En este sentido, es interesante mencionar, que la resistencia de la fibrilla se debe a los enlaces covalentes que se crean entre las moléculas de colágeno de las filas adyacentes, no por la unión cabeza a cola de las moléculas en hilera. El tropocolágeno, tiene la forma de una varilla rígida con un peso aproximado de 300 KDa, un largo de 300 nm y un diámetro de 1,4 nm (ver, por ejemplo, Djabourov *et al.*, 1988, 1993; Ross-Murphy *et al.*, 1992). Cada una de las varillas está formada por tres cadenas polipeptídicas de aproximadamente 95 KDa, las cuales se enrollan en una triple hélice dextrógira, con 3 residuos por vuelta. Estas hélices se colocan paralelas entre sí, de forma tal que si se las observa desde uno de sus extremos están ubicadas formando un triángulo equilátero, con lados de 0,5 nm (Ledward, 1986). Al enrollarse estas tres hélices alrededor de un eje común, dan origen a la triple hélice dextrógira de tropocolágeno, como se observa en la Figura 1.3.2(C). La existencia de la triple hélice colagénica se debe a la composición aminoacídica de la cadena polipeptídica y a su

Modelado Reocinético de la Maduración de Soluciones de Gelatina en Flujo de Corte

estructura. En efecto, como se mencionó anteriormente, debido al alto contenido de residuos pirrolidínicos (prolina e hidroxiprolina) presentes en el colágeno, se impone un elevado impedimento estérico a la rotación de los enlaces peptídicos de las cadenas proteicas que se traduce en la aparición de la poli-L-prolina II, como se observa en la Figura 1.3.2(D).

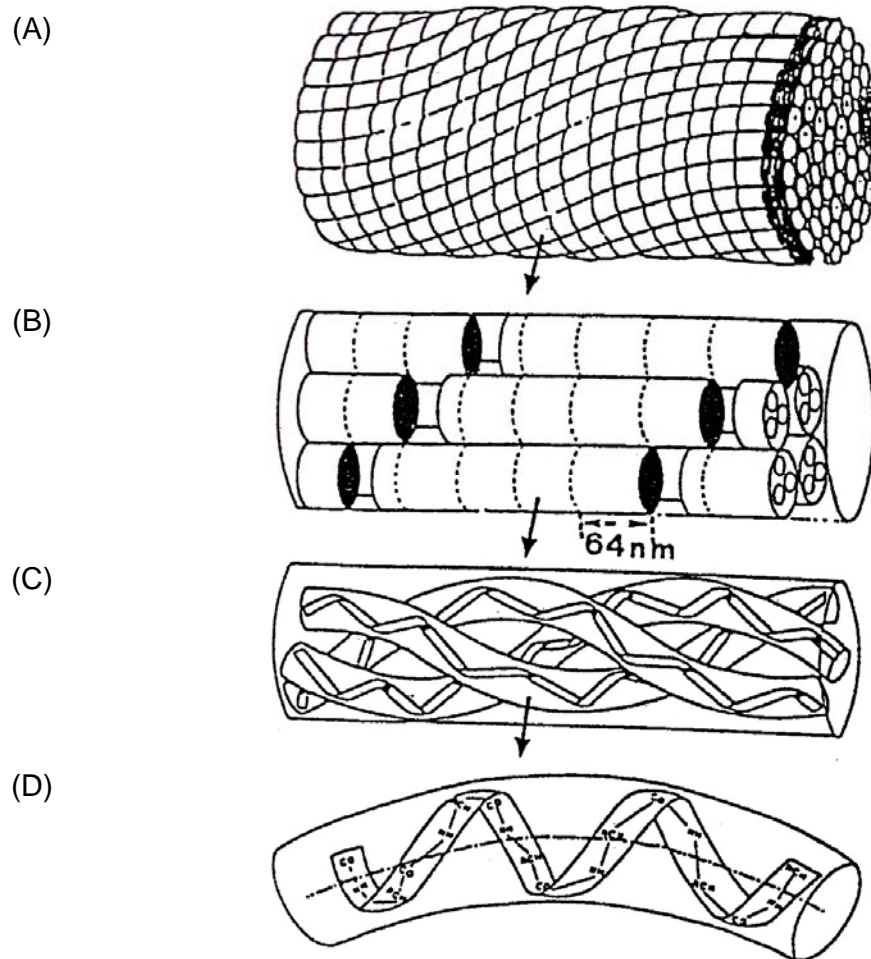


Figura 1.3.2: Estructura del colágeno tipo I. (A) Fibras de colágeno; (B) Estructura de una fibrilla; (C) Triple hélice de colágeno (tropocolágeno); (D) Hélice aislada (rotación levógira) (extraído de Djabourov *et al.*, 1993).

Diferentes combinaciones de las tres cadenas peptídicas del tropocolágeno generan distintos tipos de colágenos. Por ejemplo, en el

Modelado Reocinético de la Maduración de Soluciones de Gelatina en Flujo de Corte

colágeno Tipo I dos de estas cadenas son iguales, mientras en el Tipo II y III las tres cadenas son diferentes. La composición del colágeno Tipo IV y V se encuentra menos definida, pero se cree que en el tipo IV también podrían intervenir tres cadenas iguales (ver, por ejemplo, Ledward, 1986).

Es interesante mencionar que aunque las proteínas del colágeno son principalmente helicoidales, en los extremos C-terminal (cabeza) y N-terminal, (cola) existen regiones desestructuradas llamadas telopéptidos. Precisamente por estos extremos están unidas las moléculas de tropocolágeno. En la práctica industrial, esta estructura del colágeno se destruye para obtener las cadenas aisladas de gelatinas α , β y γ , las cuales al rehidratarse tienen la propensión a volver a su estado natural tropocolagénico. Es claro que debido al desorden molecular conferido a las cadenas en la fabricación de la gelatina, resulta imposible que se regenere el tropocolágeno totalmente y muchos menos las fibrillas, dependiendo este

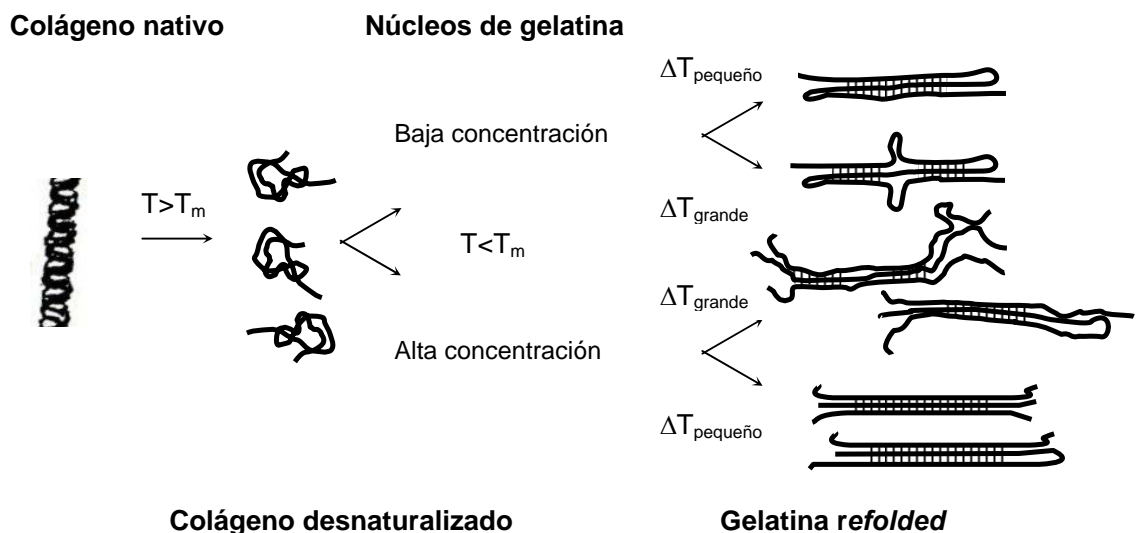


Figura 1.3.3: Esquema sugerido para la formación de las triples hélices de gelatina (Adaptado de Harrington y Rao, 1970).

Modelado Reocinético de la Maduración de Soluciones de Gelatina en Flujo de Corte

proceso fuertemente de la velocidad de enfriamiento, ver Figura 1.3.3 (ver, por ejemplo, Harrington y Rao, 1970; Ledward, 1986). No obstante en esta tendencia de regeneración de la triple hélice se fundamenta el poder de gelificación que tiene la gelatina en la práctica industrial. Es relevante aclarar que este proceso es termo-reversible y debe ser estudiado contemplando la cinética de generación de uniones físicas a cada temperatura, como se explica posteriormente en la Sección 1.5.

1.4 Descripción del proceso de elaboración de la gelatina

Como se mencionó anteriormente, la gelatina se obtiene mediante una hidrólisis controlada de la proteína fibrosa insoluble del colágeno. En este sentido, tanto la materia prima, como el tipo de pretratamiento y las condiciones de extracción, afectan la distribución de peso molecular de los polipéptidos de gelatina que se obtienen durante su fabricación. Las gelatinas comerciales son una mezcla proteica heterogénea de cadenas polipeptídicas. La polidispersidad de las macromoléculas producidas posee una gran influencia sobre las propiedades físicas de la gelatina y afecta especialmente la viscosidad y la fuerza de gel, y por lo tanto a su comportamiento reológico. Se realiza a continuación una breve descripción del proceso de extracción de la gelatina.

Primeramente para garantizar la seguridad y calidad del producto final para consumo humano, es necesario seleccionar cuidadosamente las materias primas utilizadas en la elaboración de gelatina. En efecto, la materia prima que se utiliza debe provenir de cerdos, ganado vacuno, pescado o aves sanos y sometidos a estricto control veterinario. La

Modelado Reocinético de la Maduración de Soluciones de Gelatina en Flujo de Corte

producción industrial de gelatina consiste en un proceso de múltiples etapas. Como se mencionó arriba, la materia prima proviene de cerdos, ganado vacuno, aves o pescado, de los que se extrae el colágeno que se transforma en gelatina. El producto final, la gelatina, es una proteína pura de alta calidad (ver, por ejemplo, Ward y Courts, 1977).

Tratamiento previo

Para producir gelatina primeramente se desgrasan y desmineralizan las materias primas. A continuación, se emplean, según el tipo de materia prima (pieles, huesos o cueros), dos métodos diferentes de tratamiento previo. Es relevante mencionar que la composición aminoacídica de las gelatinas obtenidas en estos procesos no es la misma. En general, las gelatinas producidas con tratamiento alcalino poseen mayor contenido de hidroxiprolina y menor contenido de tirosina que las producidas por tratamiento ácido. La causa más probable es que las materias primas procesadas alcalinamente pierden péptidos pobres en hidroxiprolina y ricos en tirosina (Ward y Courts, 1977).

En el procedimiento alcalino (gelatina tipo B) se usan huesos o cueros, los cuales debido a su naturaleza altamente reticulada (*crosslinked network*), deben ser sometidos a un tratamiento preliminar con álcalis durante varias semanas. De esta forma se logra una desnaturalización gradual del colágeno. El colágeno desnaturalizado es soluble en agua caliente y puede ser extraído de la materia prima. Durante el proceso alcalino las proteínas pierden nitrógeno y como resultado de esta pérdida también se eliminan grupos amida. El *pI* de las gelatinas producidas con este procedimiento puede ser hasta 4,8.

Modelado Reocinético de la Maduración de Soluciones de Gelatina en Flujo de Corte

En el procedimiento ácido (gelatina tipo A), debido a la naturaleza menos reticulada de la materia prima empleada (pieles), la digestión ácida a pH 4 dura alrededor de tres días para luego realizar una neutralización seguida de un intenso lavado. Muchas de las proteínas no-colagénicas y mucoproteínas de los tejidos tienen un pI coincidente con este pH, siendo por lo tanto menos solubles y coagulan fácilmente en las condiciones de extracción. Sin embargo, corresponde mencionar que el grado de extracción de estas impurezas es función de la naturaleza de la materia prima utilizada en el proceso. En general la composición química de las gelatinas producidas con este procedimiento difiere muy poco de la materia prima utilizada. En este sentido, cuando los grupos amida permanecen intactos, se pueden encontrar gelatinas con pI de hasta 9,4.

Etapas de extracción

En la etapa de extracción el material pre-tratado se sumerge en agua caliente y se inicia un proceso de extracción en múltiples etapas. La temperatura del agua de extracción es un parámetro que mide la estabilidad de la gelatina (ver, por ejemplo, Ward y Courts, 1977; Fernández-Díaz *et al.*, 2003; Gomez-Guillen *et al.*, 2005). Cuanto más baja sea la temperatura del agua más alta será la estabilidad de la gelatina extraída. Cuando el tratamiento es efectivo, muy poco material de interés queda en el sustrato inicial después de la extracción.

Etapas de purificación

La solución obtenida previamente se libera de residuos grasos y fibras que pueden estar presentes mediante separadores de alto rendimiento. Una pre-purificación se obtiene pasando la solución a través de filtros de tierra de

Modelado Reocinético de la Maduración de Soluciones de Gelatina en Flujo de Corte

diatomea los cuales son capaces de retener partículas extremadamente finas. Luego, la solución pasa a través de filtros de placas de celulosa. El líquido purificado es enviado a través de columnas que contienen resinas de intercambio iónico donde la gelatina es liberada de iones calcio, sodio, residuos ácidos y otras sales presentes en el líquido gelatinoso.

Etapas de concentración

Para concentrar el líquido gelatinoso obtenido en la etapa previa se usan evaporadores de múltiple efecto. Dichos evaporadores cuentan a su vez con equipamientos de precalentado para esterilizar la solución de gelatina. Adicionalmente se elimina el agua hasta lograr una consistencia similar a la miel.

Etapas de secado

En esta etapa la solución de gelatina concentrada es esterilizada usando esterilizadores de alta velocidad y temperatura. Luego se enfría para producir la solidificación bajo rígidas condiciones de higiene. Este proceso produce tiras (similares a los fideos) de gelatina que van a un secador de bandejas donde aire filtrado, lavado, pre-secado y libre de gérmenes se pone en contacto para extraer la humedad requerida. A la salida del secador, la gelatina dura y frágil, se rompe y se reduce en un molino a un tamaño de partícula estandarizado. Luego se almacena para continuar con su uso. Lotes individuales se someten a análisis químico, físico y bacteriológico antes de enviar el producto a otras etapas.

Etapas de molienda, tamizado y mezclado

Esta etapa es crucialmente importante, debido a que en ésta se mezclan las distintas gelatinas a obtener de acuerdo a las necesidades del comprador. Con este fin, se usan diferentes molinos y mezcladores.

1.5 Mecanismo y cinética de gelificación de la gelatina

En función de la temperatura, del tiempo de maduración y de la concentración de las soluciones, las cadenas de gelatina se pueden encontrar como entidades aisladas *random coil*, como triple hélice o formando redes macromoleculares. En este sentido, corresponde mencionar que aún a temperaturas superiores a la temperatura crítica de gel, en algunas porciones de la macromolécula, se produce la transición de cadena aleatoria a hélice de poliprolina. Los segmentos de hélice así generados, se estabilizan mediante la formación de zonas de triple hélice que inducen la agregación inter e intramolecular de cadenas. En la literatura es posible encontrar estudios referidos a este fenómeno, los cuales se encaran principalmente dividiéndolo en zonas o rangos de concentración y temperatura. En este sentido, empleando la temperatura de gelificación T_g , la temperatura crítica de gelificación T_g^* y la concentración de gelificación C_g es posible en principio encontrar cinco zonas: la primera comprende $C > C_g$ y $T < T_g$ (ver, por ejemplo, Ledward, 1986; Clark y Ross-Murphy, 1987; Bohidar y Jena, 1993; Olivares *et al.*, 2006), en estas condiciones, para tiempos de maduración t es posible observar la transición sol-gel; la segunda también comprende $C > C_g$, pero para $T > T_g$ por consiguiente en

Modelado Reocinético de la Maduración de Soluciones de Gelatina en Flujo de Corte

esta zona no se produce gelificación aunque se observan otros fenómenos conformacionales (ver, por ejemplo, Pezron *et al.*, 1991; Bohidar y Jena, 1993; Olivares *et al.*, 2006); la tercera se define para $C < C_g$ y $T > T_g^*$ y comprende la formación de *clusters* (ver, por ejemplo, Pezron *et al.*, 1991; Bohidar y Jena, 1994; Olivares *et al.*, 2006); la cuarta comprende $C_c < C < C_g$ y $T < T_g^*$, a estas temperaturas, en principio, es posible la transición *coil*-hélice considerando que $T_g < T_{ch}$ (ver, por ejemplo, Harrington y von Hippel, 1961; Harrington y Rao, 1970; Harrington y Karr, 1970; Bohidar y Jena, 1993; Olivares *et al.*, 2006) y la quinta se define para soluciones muy diluidas, $C < C_c$ y $T < T_g^*$, donde es de esperar la ausencia de *refolding* intramolecular (ver, por ejemplo, Harrington y Rao, 1970; Busnel y Ross Murphy, 1989; Olivares *et al.*, 2006).

Actualmente existen varios modelos que explican los mecanismos asociados a la unión de estas cadenas entre sí. Por ejemplo, el trabajo de Harrington y Rao (1970) aborda este aspecto suponiendo dos cinéticas de maduración para soluciones de gelatina. Una cinética es de primer orden respecto a la concentración y corresponde a un proceso de *refolding* intramolecular, es decir, diferentes segmentos de una misma cadena molecular interactúan entre sí para formar al menos una unión de triple hélices. En esta situación, la concentración y la temperatura son factores altamente influyentes (ver, también, Flory y Weaver, 1960; Busnel y Ross Murphy, 1989). La otra cinética es de segundo orden. En este caso se producen plegamientos de las cadenas generando zonas intramoleculares de doble hélices, las cuales luego se unen a otras cadenas completando en

Modelado Reocinético de la Maduración de Soluciones de Gelatina en Flujo de Corte

forma inter-molecular la unión típica de triple hélices (ver, también, Busnel y Ross Murphy, 1989; Benguigui *et al.*, 1991; Ross-Murphy, 1997; Normand *et al.*, 2000). Adicionalmente, aunque con menor probabilidad, la agregación de tres cadenas distintas para dar origen a núcleos de triple hélices, no puede ser excluida. En éste sentido, es posible encontrar en la literatura trabajos que proponen ordenes cinéticos mayores que dos. Te Nijenhuis (1981, partes I y II) sugiere que la cinética de formación de la triple hélice es de tercer orden, y menciona que tres cadenas aisladas se unen generando así dicha unión. Sin embargo, es importante remarcar que en la literatura existen autores que opinan que este mecanismo es menos probable (Busnel y Ross Murphy, 1989; Ledward, 1992; Guo *et al.*, 2003). Adicionalmente, Guo *et al.* (2003) consideran que la cinética de maduración de soluciones de gelatina se puede modelar a través de la combinación de mecanismos primero y segundo orden. Estos autores observaron la validez de dichas combinaciones para un rango de concentración comprendido entre 0,25 y 12 % y un rango de temperaturas comprendido entre 3 y 30 °C. En este sentido, del análisis de Guo *et al.* (2003), se desprende que a bajas concentraciones predominaría la cinética de primer orden y a altas concentraciones la de segundo, validando esto las observaciones obtenidas previamente por otros autores.

Dentro de este contexto de análisis, se puede concluir que existe una larga historia de discusión respecto a la cinética de formación de la triple hélice. Actualmente, no existe acuerdo respecto a este tema. Sin embargo, la mayoría de los autores consideran que el mecanismo de regeneración de la triple hélice depende fundamentalmente del rango de concentraciones

Modelado Reocinético de la Maduración de Soluciones de Gelatina en Flujo de Corte

ensayado y de la propiedad usada para cuantificar la evolución de la maduración (como ser el índice de rotación óptica, las uniones disponibles con distintos estados de referencia, el módulo de almacenamiento, etc.). En efecto, en la literatura se encuentran trabajos relevantes que estudian la cinética de gelificación a través de los datos experimentales involucrando principalmente ensayos de rotación óptica (ver, por ejemplo, Djabourov *et al.*, 1985; Djabourov *et al.*, 1988; Busnel y Ross Murphy, 1989; Guo *et al.*, 2003) y mediciones del módulo dinámico de almacenamiento (ver, por ejemplo, Te Nijenhuis, 1981 partes I y II; Ross-Murphy, 1997; Braidot y Deiber, 1999; Normand *et al.*, 2000) en un amplio rango de tiempos de maduración, para una concentración dada, cuando los valores de frecuencia y temperatura se mantienen constantes.

Estudios recientes (Deiber *et al.*, 2006) demuestran que la cinética de gelificación basada en la evolución del modulo elástico presenta una ley de escala con relación al logaritmo natural de la fracción de sitios disponibles para el *crosslink*. Esta relación se encontró previamente en forma empírica en los procesos de coagulación de la leche con cuajo (Lapasin y Pricl, 1995).

1.6 Usos de la gelatina

La gelatina es un biopolímero muy estudiado debido al amplio rango de aplicaciones que posee en la industria como espesante, ligante de agua (impidiendo el fenómeno de sinéresis), emulsificante, estabilizante, espumante, adhesivo, etc. (ver, por ejemplo, Ward y Courts, 1977; Poppe, 1999). Este producto genera permanentemente nuevas aplicaciones con

Modelado Reocinético de la Maduración de Soluciones de Gelatina en Flujo de Corte

implicancias relevantes para nuestro país donde las materias primas para su obtención están disponibles en gran cantidad.

En la **industria alimenticia** se emplea, por ejemplo, para la elaboración de golosinas, productos lácteos, jaleas, productos a base de carne y confituras. En este sentido, se puede mencionar que entre las golosinas gelificadas se incluye una gran variedad de productos. En general, se producen mediante el depósito de una base saborizada y coloreada de jarabe azucarado, jarabe de glucosa y agentes gelificantes en moldes de almidón preformados usando máquinas especiales. Estos productos se diferencian en lo que respecta a claridad, textura y tratamiento final y están enfocados a distintos sectores del mercado. En estos tipos de productos, la gelatina se usa como agente gelificante y provee texturas que varían desde suave y elástica hasta corta y dura, dependiendo del *Bloom* (esta medición se explica más adelante en la Sección 1.7), de la concentración y de la formulación utilizada. En este sentido, la gelatina sirve también para proveer una excelente sensación al paladar y crear una textura elástica y masticable. Las modificaciones de la textura en golosinas gelificadas pueden ser fácilmente obtenidas variando la concentración de gelatina o usando gelatinas de distintos *Bloom*. En términos generales, cuanto mayor sea el *Bloom* de la gelatina utilizada mayor será la dureza del producto. Asimismo, al aumentar el contenido de gelatina, el producto presentará una textura más dura y gomosa. En la elaboración de golosinas aireadas, la propiedad más importante de la gelatina es su habilidad para producir y mantener una espuma, produciendo una solidificación rápida en la interfase aire/líquido, mediante la formación de una película alrededor del aire atrapado en las

Modelado Reocinético de la Maduración de Soluciones de Gelatina en Flujo de Corte

burbujas. En efecto, la gelatina actúa como un agente superficial o tensioactivo, permitiendo la producción y estabilización de espumas aireadas, y es así como puede ser catalogada como un agente de batido. La gelatina actúa en las golosinas aireadas principalmente en las siguientes formas: a) disminuyendo la tensión superficial en la interfase aire/líquido, permitiendo así el batido del producto; b) estabilizando la espuma producida mediante el aumento de viscosidad, reduciendo las posibilidades de pérdida de la espuma; c) las propiedades gelificantes de la gelatina le dan estructura a la espuma; d) el comportamiento de “coloide protector” que posee la gelatina previene la cristalización de la sacarosa, brindándole al producto una textura suave, así como también mayor vida útil.

Por otra parte, la propiedad ligante de la gelatina se utiliza en la elaboración de pastillas, las cuales son una mezcla de azúcar fino con una solución de gelatina que posteriormente es moldeada y secada. La pasta básica se prepara en mezcladoras especiales, luego de lo cual se estira la masa para su posterior impresión y cortado. Las tabletas así elaboradas contienen partículas de azúcar con elementos saborizantes, lubricantes y ligantes, los cuales han sido comprimidos bajo presión con el objetivo de lograr la forma y dureza adecuadas para obtener una confitura compacta. Asimismo, las soluciones de la gelatina se utilizan para sellar los centros vacíos de las golosinas antes de recubrir con chocolate o azúcar evitando la migración de aceite o la humedad desde el centro hacia la carcasa exterior.

En la elaboración de productos lácteos, la compatibilidad de la gelatina con las proteínas de la leche es muy apropiada para utilizarla como ingrediente funcional en la elaboración de un amplio rango de productos

Modelado Reocinético de la Maduración de Soluciones de Gelatina en Flujo de Corte

lácteos. En este sentido, la gelatina contribuye en la textura global de diversos productos lácteos, proveyendo una consistencia suave y pareja, como así también una palatabilidad cremosa. En la actualidad, con el reciente crecimiento del mercado de productos lácteos descremados o de bajo tenor graso, las gelatinas contribuyen con la textura, cuerpo y sabor de los mismos. Conjuntamente con su característica de derretimiento, las propiedades funcionales de la gelatina se utilizan para simular la textura de los productos enteros. Algunas de las ventajas de la gelatina en la elaboración de productos lácteos se indican a continuación: a) es inodora e insípida; b) se dispersa e hidrata fácilmente; c) se adapta muy bien a métodos de procesamiento térmico; d) minimiza los efectos del maltrato térmico durante la distribución; e) es compatible con otros hidrocoloides usados en productos lácteos (por ejemplo, cuando en las formulaciones alimenticias se emplean polisacáridos aniónicos tales como la carragenina, a fin de evitar la separación de fases se debe utilizar gelatina del tipo B, debido a que a pH neutros, esta gelatina, se encuentra cargada negativamente); f) en los productos cultivados con microorganismos, la gelatina puede ser incorporada a la mezcla antes de la inoculación del fermento (por ejemplo, fermento láctico), sin perjudicar la posterior fermentación; g) la baja viscosidad de la gelatina a elevadas temperaturas, mejora la transferencia de calor durante la pasteurización en intercambiadores de placas así como el bombeo de las mezclas.

La gelatina es ampliamente utilizada en productos cárnicos para generar productos salados decorativos, patés y para el glaseado y cobertura de jamón y otros productos de carne cocida, brindándoles así una apariencia

Modelado Reocinético de la Maduración de Soluciones de Gelatina en Flujo de Corte

atractiva. Esta capa de gelatina también ayuda a evitar el secado indeseado de la superficie del producto. Además de mejorar la apariencia, la gelatina, en virtud de su habilidad gelificante, también mejora las características de rebanado, rellenando y penetrando en las cavidades del tejido de la carne, especialmente cuando se ha quitado el hueso. La gelatina también es ampliamente utilizada en la elaboración de productos enlatados con carne, donde absorbe los jugos liberados durante el proceso. El criterio de selección utilizado en procesos de enlatado, es el uso de una gelatina de poder gelificante alto para que ésta pueda resistir el tratamiento térmico aplicado durante el proceso de esterilización. Dependiendo del nivel de esterilización y el poder gelificante seleccionado, los niveles de gelatina varían entre 0,5-5,0 % p/p. Los productos típicos enlatados incluyen jamón, pollo, pasteles de carne, *corned beef* y lengua. La gelatina se utiliza también en productos emulsificados derivados de la carne tales como los paté, en los que ayuda a estabilizar la emulsificación de la grasa y a fijar los jugos. Mejora también la estructura y cuerpo del producto, evitando el desmenuzamiento en el momento del corte.

La gelatina se utiliza también como estabilizante en la elaboración de diversos tipos de coberturas y pastas de azúcar, que sirven de base de confites (*fondants*). La estabilización de estos productos mediante la utilización de gelatina se basa en: a) la propiedad de gelificación se utiliza para suspender la fase sólida, estabilizando el *fondant* y evitando su rotura; b) la propiedad de fijar agua, evita la evaporación y posterior condensación de la misma en el packaging; c) la habilidad de “coloide protector” inhibe el desarrollo de cristales de sacarosa, evitando la formación de una textura

Modelado Reocinético de la Maduración de Soluciones de Gelatina en Flujo de Corte

dura y arenosa con poco gusto. Otros *fondants* de repostería que hacen uso de las habilidades estabilizantes de la gelatina son los que se hierven o aquellos cremosos y con manteca, cuyas mezclas de azúcar y grasa son parcialmente aireadas y batidas a distintas densidades. Cuando la gelatina se utiliza como agente estabilizador de un *fondant*, provee un brillo atractivo a la superficie del producto, como así también una sensación muy agradable al paladar. Las gelatinas de alto *Bloom* son las más recomendadas para estabilizar *fondants* y coberturas, con niveles de uso en el rango 0,5-1,0 % p/p, aproximadamente. La capacidad de la gelatina como estabilizante y creadora de películas y su contribución al brillo del producto, se utiliza en la elaboración de glaseados de repostería. Generalmente, la gelatina se combina con otros estabilizantes polisacáridos para evitar la pérdida de agua en el glaseado así como para prevenir imperfecciones en la superficie del producto terminado.

En la **industria farmacéutica** una gran diversidad de propiedades de la gelatina tales como su participación en la formación de películas flexibles, plásticas y duras, la convierten en una de las materias primas más versátiles para la elaboración de cápsulas blandas o duras, tabletas, emulsiones y otros productos farmacéuticos. Para la dosificación de medicamentos, las cápsulas son una de las formas más comunes. El film de la gelatina enmascara completamente el sabor y/o el olor de las drogas incluidas, protegiéndolas también del medio ambiente. Se utilizan cápsulas duras o blandas, dependiendo de la naturaleza de la sustancia que debe ser encapsulada. Las cápsulas blandas son las más adecuadas para rellenarlas

Modelado Reocinético de la Maduración de Soluciones de Gelatina en Flujo de Corte

con líquidos o sustancias oleosas, mientras que las duras son generalmente utilizadas para sólidos (ver, por ejemplo, Ward y Courts, 1977; Poppe, 1999).

En la **industria fotográfica** la gelatina se utiliza desde 1870 como medio para la dispersión coloidal de reactivos. En este sentido, la gelatina obtenida por procesamiento alcalino (gelatina tipo B) es la más empleada para la formación de emulsiones con plata (ver, por ejemplo, Ward y Courts, 1977).

1.7 Acerca del *Bloom* como parámetro de caracterización de las gelatinas comerciales

Dentro de este contexto de análisis, debido a la gran variedad de productos en los cuales se utiliza gelatina, es importante mencionar la relevancia de una buena caracterización de este producto. En la actualidad, la técnica de caracterización más utilizada es la medida del *Bloom*, el cual expresa la capacidad que tiene la gelatina para formar una matriz macromolecular con uniones predominantemente físicas. Este ensayo de laboratorio, consiste en medir la fuerza a aplicar a la superficie de un gel con un pistón de 12,7 mm de diámetro, para producir una depresión de 4 mm de profundidad. Dicho gel debe tener un tiempo de maduración de 16 a 18 horas a 10 °C y una concentración de 6,66 % p/p. El *Bloom* es un parámetro útil para la clasificación gruesa de las gelatinas durante su comercialización. Sin embargo, su valor no puede globalizar todo el comportamiento reológico y la fisicoquímica asociados a los diferentes tipos de gelatina que se producen en los distintos procesos. Es claro que este ensayo normalizado y en cierto sentido muy práctico, no necesariamente se encuadra en los

Modelado Reocinético de la Maduración de Soluciones de Gelatina en Flujo de Corte

ensayos reométricos para estandarizar materiales. Asimismo, tampoco puede brindar los módulos de almacenamiento y disipativo, los cuales son muy relevantes para determinar la funcionalidad de la gelatina en la aplicación. Por consiguiente, en la caracterización de gelatinas, aparte de la medición del *Bloom* se requiere aplicar técnicas reológicas para lograr productos de alta calidad. En este sentido, con el fin de visualizar la ambigüedad en los datos de *Bloom* para una diversidad de productos alimenticios que se obtienen con diferentes gelatinas, se presenta a continuación la Tabla 1.7.1.

Los resultados de *Bloom* expuestos en la Tabla 1.7.1 muestran claramente la importancia de la caracterización y estandarización de la gelatina a partir de otras técnicas. En este sentido, en los últimos años, con el perfeccionamiento de las técnicas reológicas, como la espectrometría mecánica y otros ensayos reométricos, existe consenso en el campo científico-tecnológico y en el ámbito industrial que la caracterización reológica de las soluciones de gelatinas en sus diferentes grados de maduración hasta llegar a la situación de gel, es la forma rigurosa y adecuada para evaluar su poder de gelificación. En efecto, el valor del *Bloom* es solo una medición realizada en el laboratorio de planta y difícilmente a través de sus valores se pueda inferir con precisión las propiedades funcionales relevantes de la gelatina. En un contexto más amplio, la caracterización reológica-reométrica de la gelatina implica evaluar sus propiedades viscoelásticas en función del tiempo de maduración, la temperatura y el pH como variables significativas, entre otras. Al respecto, en el Capítulo II se presentarán los conceptos básicos de la reología-

Modelado Reocinético de la Maduración de Soluciones de Gelatina en Flujo de Corte

reometría y principalmente su aplicación al estudio de la maduración de soluciones de gelatina bajo flujo de corte.

Tabla 1.7.1: Datos de *Bloom* para productos alimenticios (Poppe, 1999)

PRODUCTOS LÁCTEOS					
Aplicación	Características				
	Bloom	Viscosidad Alta	Viscosidad Media	Viscosidad Baja	Porcentaje de Uso
Crema de alta duración	150 - 250		X		0,2 - 0,5
Crema batida	150 - 250		X		0,2 - 0,6
Untado de baja caloría	225 - 250		X		0,5 - 3
Mezcla seca para flan y budín	150 - 250		X		0,2 - 2
Mezcla seca para mousse	150 - 250 hidrolizados		X		0,2 - 2
Mezcla seca para hornear de cremas de rellenos	150 - 250		X		0,2 - 3
Gel de leche (Flan)	150 - 250		X		0,2 - 2
Postres espumados tipo mousse	150 - 250 hidrolizados		X		0,2 - 3
Crema para postres	150 - 250		X		0,2 - 1
Helados	100 - 250		X		0,2 - 1
Productos de Yogures	100 - 150 hidrolizados		X	X	0,2 - 2
Postres ácidos	150 - 250		X		0,2 - 2
Productos coagulados frescos	150 - 250		X		0,2 - 2
PRODUCTOS CÁRNICOS, PESCADOS Y BEBIDAS					
Jaleas para carnes	150 - 250	X	X		3 - 15
Unión de emulsiones cárneas	150 - 250	X	X		0,5 - 3
Jamones y productos en latas	150 - 250	X	X		1 - 2
Recubrimiento de carnes	150 - 250		X		5 - 20
Unión en la formulación de productos de pescados	150 - 250		X		0,5 - 3
Saborizantes de pescados	150 - 250		X		3 - 15
Clarificación de vinos	75 - 125 hidrolizados		X	X	7 - 10

05/02/07

Capítulo II

Reología y Reometría no Lineal de la Maduración de Soluciones de Gelatina

2.1 Introducción

La finalidad de este capítulo es brindar al lector un marco de referencia que facilite la lectura de los contenidos específicos de la tesis. Por consiguiente, se realiza una breve descripción de algunos conceptos básicos de la reología y la reometría. En este sentido, es apropiado mencionar que el objetivo de esta tesis es la caracterización reológica de la maduración de soluciones de gelatina durante su transición sol-gel en flujo de corte. Al respecto, en esta revisión se destaca en particular la importancia de los modelos viscoelásticos en la caracterización de la respuesta mecánica de este tipo de soluciones que forman geles.

En este contexto, considerando que en muchas aplicaciones se requiere del conocimiento de los campos de velocidad y presión de los flujos de soluciones de gelatina durante la maduración, en la Sección 2.2 se presenta una revisión breve del problema fluidodinámico no-Newtoniano. En la Sección 2.3 se describe el flujo de corte básico, el cual se utiliza para caracterizar las muestras reométricamente a través de funciones intrínsecas del material. Se presentan también algunos conceptos elementales asociados a las ecuaciones constitutivas y en particular las ecuaciones de la viscoelasticidad no lineal, las cuales forman parte del modelo reocinético propuesto para modelar la maduración de las soluciones de gelatina bajo flujo de corte.

Modelado Reocinético de la Maduración de Soluciones de Gelatina en Flujo de Corte

En términos generales es interesante mencionar que en 1929, la *American Society of Rheology* definió a la reología como la ciencia que estudia la deformación y la fluidodinámica de materiales complejos. Al presente esta disciplina presenta un marco teórico bien consolidado y en continuo crecimiento, logrando de esta forma producir significativos avances en temas de alto interés tecnológico; como por ejemplo la biorreología, la reología de polímeros y la reología de suspensiones. Asimismo, en las últimas décadas han surgido importantes aplicaciones de la reología en la industria biotecnológica y en la producción de materiales biomédicos (ver, por ejemplo, Barnes *et al.*, 1991).

En la mecánica clásica se distinguen nítidamente dos respuestas mecánicas extremas, la de los sólidos que responden a la Ley de Hooke y la de los líquidos que responden a la Ley de Newton. También se sabe que existen muchos materiales que no se pueden describir con estos modelos constitutivos extremos. No obstante, la teoría de la elasticidad (Ley de Hooke) se puede modificar para describir deformaciones finitas y la Ley de Newton también se puede generalizar para describir el comportamiento de líquidos que se suponen viscosos e inelásticos, en los cuales uno de los fenómenos típicos es que la viscosidad varía con la velocidad de corte. Estos fluidos se denominan no-Newtonianos generalizados. En este sentido, estas teorías todavía se pueden considerar como extremos del espectro de comportamiento de los materiales reológicamente complejos. Ciertamente, este contexto es inadecuado para describir el comportamiento de un conjunto importante de materiales denominados viscoelásticos y viscoplásticos (ver también, Bird *et al.*, 1977a; Barnes *et al.*, 1991; Montes y

Modelado Reocinético de la Maduración de Soluciones de Gelatina en Flujo de Corte

White, 1993). Forman parte de este grupo de materiales las mezclas y diferentes biopolímeros como por ejemplo las soluciones de gelatina que se estudian en esta tesis (ver, por ejemplo, Braidot, 2001).

En términos generales, en los fluidos Newtonianos la viscosidad es constante, es decir independiente del esfuerzo de corte al cual se somete el fluido, mientras que en los no-Newtonianos la viscosidad depende del esfuerzo de corte aplicado. Un grafico de esfuerzo de corte o viscosidad en función de la velocidad de corte se conoce como reograma. En la Figura 2.1.1 se presenta el reograma característico de fluidos Newtonianos y no-Newtonianos. En la misma se observa que el reograma para un fluido Newtoniano es una línea recta cuya pendiente es la viscosidad, mientras que para el caso de los fluidos no-Newtonianos los parámetros reológicos pueden variar en función de la velocidad de corte y del tiempo. En este contexto fenomenológico, cuando la viscosidad disminuye al aumentar la velocidad de corte, el material se denomina pseudoplástico (*shear thinning*). En el caso contrario, es decir cuando la viscosidad se incrementa al aumentar la velocidad de corte, el material se denomina dilatante (*shear thickening*). Además, cuando la viscosidad disminuye con el tiempo mientras está sometida a una velocidad de corte constante, el material se denomina tixotrópico. Por el contrario, los materiales que presentan una viscosidad que aumenta con el tiempo cuando están sometidos a una velocidad de corte constante, se denominan antitixotrópicos (ver por ejemplo, Barnes *et al.*, 1991 y Walters, 1975).

En este contexto introductorio, resulta práctico señalar también que la reología se divide en tres subáreas bien definidas: reometría (caracterización

Modelado Reocinético de la Maduración de Soluciones de Gelatina en Flujo de Corte

experimental del material), ecuaciones constitutivas (modelado del tensor de tensiones) y fluidodinámica no-Newtoniana (determinación de los campos de velocidades y presión en flujos de interés tecnológico, Huilgol y Phan-Thien, 1997).

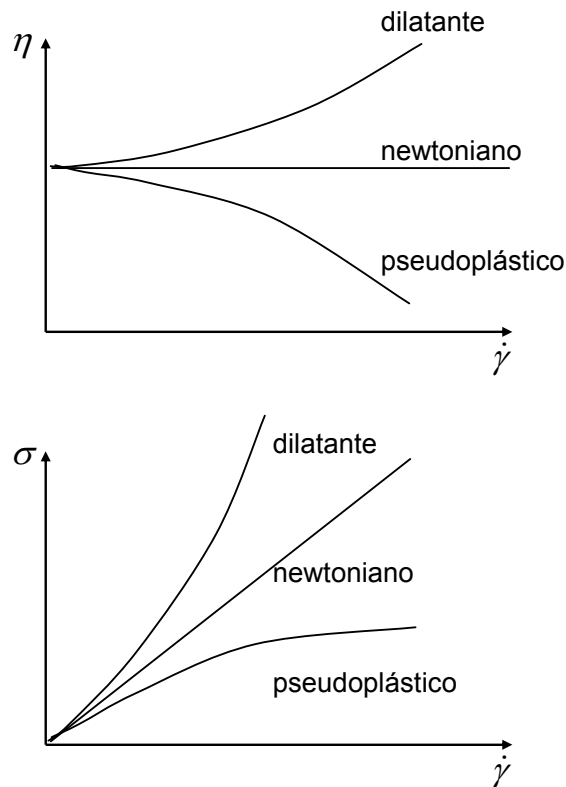


Figura 2.1.1: Reogramas característicos de fluidos Newtonianos y no-Newtonianos.

Para visualizar correctamente estos aspectos es interesante comenzar describiendo brevemente el problema fluidodinámico no-Newtonianos.

2.2 El problema fluidodinámico no-Newtoniano

El problema fluidodinámico no-Newtoniano, en la forma más simple, se formula mediante las ecuaciones de balance de propiedades de medios

Modelado Reocinético de la Maduración de Soluciones de Gelatina en Flujo de Corte

continuos homogéneos. Por consiguiente, el planteo del problema fluidodinámico requiere las ecuaciones de balance de materia, cantidad de movimiento y energía interna, las cuales se expresan respectivamente,

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \underline{\nabla} \cdot (\rho \underline{v}) = 0 \quad (2.2.1)$$

$$\rho \left[\frac{\partial \underline{v}}{\partial t} + \underline{v} \cdot \underline{\nabla} \underline{v} \right] = \underline{\nabla} \cdot \underline{T} + \rho \underline{g} \quad (2.2.2)$$

$$\rho \left[\frac{\partial u}{\partial t} + \underline{v} \cdot \underline{\nabla} u \right] = -\underline{\nabla} \cdot \underline{q} + \underline{T} : \underline{\nabla} \underline{v} \quad (2.2.3)$$

donde ρ es la densidad y \underline{v} es el campo de velocidades. En el caso de fluidos incompresibles, la Ecuación (2.2.1) se reduce a $\underline{\nabla} \cdot \underline{v} = 0$. En la Ecuación (2.2.2), \underline{g} representa un campo vectorial conservativo, típicamente la gravedad, y \underline{T} es un tensor simétrico que comprende los campos de presiones y de tensiones en el material. En la Ecuación (2.2.3) la energía interna u varía debido al flujo calórico \underline{q} y a la generación interna por efecto viscoso, expresada en el segundo término del lado derecho. En el problema físico-matemático asociado a las Ecuaciones (2.2.1) a (2.2.3) se supone que las especies químicas se conservan y que el medio, o fase, es homogéneo.

En particular, el problema fluidodinámico se reduce a las Ecuaciones (2.2.1) y (2.2.2) cuando el sistema es isotérmico. En este sentido, el último término del lado izquierdo de la Ecuación (2.2.3) se considera despreciable en los problemas fluidodinámicos en la medida que la viscosidad η o eventualmente la deformación, sean relativamente pequeñas.

Como se mencionó anteriormente, las tensiones en el material provienen de dos contribuciones, una del estado isotrópico y la otra debida a

Modelado Reocinético de la Maduración de Soluciones de Gelatina en Flujo de Corte

las tensiones extras que se generan como consecuencia de la deformación.

En este sentido el tensor $\underline{\underline{T}}$ se expresa,

$$\underline{\underline{T}} = p\underline{\underline{\delta}} + \underline{\underline{\sigma}} \quad (2.2.4)$$

donde p es la presión, $\underline{\underline{\delta}}$ es el tensor identidad y $\underline{\underline{\sigma}}$ es el tensor extra de tensiones. El tensor $\underline{\underline{\sigma}}$ es función de la deformación del fluido, la cual usualmente se expresa mediante el gradiente de velocidad $\underline{\underline{\nabla v}}$. Para evaluar el campo de tensiones del material que fluye se requiere una ecuación constitutiva. En este sentido, el modelo reológico más simple corresponde al fluido Newtoniano, para el cual se cumple,

$$\underline{\underline{\sigma}} = \mu(\underline{\underline{\nabla v}} + \underline{\underline{\nabla v}}^T) \quad (2.2.5)$$

donde el factor de proporcionalidad μ es la viscosidad de Newton o viscosidad Newtoniana. En este caso, la divergencia del tensor $\underline{\underline{T}}$ resulta,

$$\underline{\underline{\nabla \cdot T}} = -\underline{\underline{\nabla p}} + \mu \underline{\underline{\nabla^2 v}} \quad (2.2.6)$$

Incorporando este resultado en la Ecuación (2.2.2) se obtiene la bien conocida ecuación de Navier-Stokes, que gobierna la mecánica de los fluidos Newtonianos. En cambio, los fluidos no-Newtonianos requieren expresiones más complejas del tensor $\underline{\underline{\sigma}}$, las cuales en general involucran relaciones no lineales entre las tensiones del material y la velocidad a la que el mismo se deforma. En efecto, el estudio reológico comprende desde el análisis experimental de los fluidos, para evaluar su comportamiento bajo diferentes condiciones de flujo, hasta la definición de ecuaciones que modelan apropiadamente el comportamiento reológico.

2.3 Ensayos reométricos

Los ensayos reométricos se realizan considerando el tipo de celda reométrica y la función reométrica a evaluar, la cual está asociada con el tipo de deformación ejercida. A continuación se describe brevemente estos aspectos reométricos.

2.3.1 Tipo de celda reométrica

Para la medición de la viscosidad se utilizan instrumentos denominados reómetros ó viscosímetros. Con dichos instrumentos es posible obtener valores de viscosidad de dos maneras distintas, a deformación/velocidad de corte controlada o a tensión/esfuerzo controlado. La primera consiste en variar la deformación/velocidad de corte midiendo la fuerza resultante, mientras que la segunda consiste en aplicar a la muestra una tensión/esfuerzo controlado y medir la deformación resultante. Asimismo, los reómetros pueden ser divididos en función del tipo de geometría que presenten las celdas reométricas. En la Figura 2.3.1 se muestran algunas de las geometrías tradicionales.

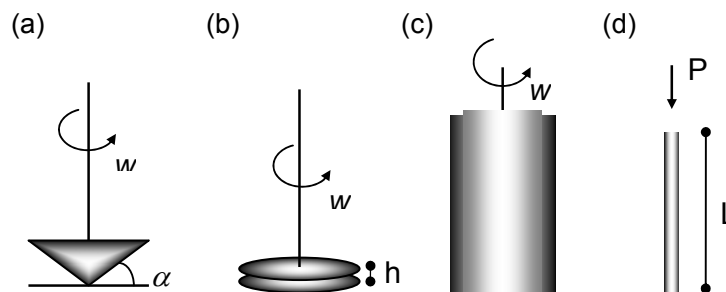


Figura 2.3.1: Celdas reométricas tradicionales: (a) cono-plato; (b) platos paralelos; (c) cilindros concéntricos; (d) capilar.

El cono y plato (Figura 2.3.1(a)) es una de las celdas más usadas y permite aplicar una velocidad de corte uniforme a toda la muestra, mientras

Modelado Reocinético de la Maduración de Soluciones de Gelatina en Flujo de Corte

que los platos paralelos (Figura 2.3.1(b)) presentan una variación de velocidad de corte en la dirección radial. Ambas geometrías pueden sufrir efectos de borde que distorsionan las mediciones de viscosidad. Estos efectos de borde incluyen flujos secundarios en el espacio donde se ubica la muestra y movimientos de la muestra fuera del reservorio donde se encuentra, como consecuencia de fuerzas centrífugas y/o viscoelásticas normales (ver, por ejemplo, Walters, 1975; Bird *et al.*, 1977a; Schowalter, 1978; Tadmor y Gogos, 1979; Ferry, 1980; Barnes *et al.*, 1991; Macosko, 1994). Por esta razón, el diseño de cono y plato se limita a valores bajos y medios de velocidad de corte ($0,1 - 10^3 \text{ s}^{-1}$), mientras que el diseño de platos paralelos permite alcanzar velocidades de corte relativamente mayores ($2 \cdot 10^4 - 3 \cdot 10^4 \text{ s}^{-1}$). En la Figura 2.3.1(c) se presenta la celda de cilindros concéntricos, donde la distancia radial entre ellos es pequeña ($r_1/r_2 > 0,95$). Con esta condición, en esta geometría la velocidad de corte es uniforme a través de toda la muestra, en una primera aproximación. Corresponde mencionar que en este tipo de viscosímetros los efectos de fuerzas centrífugas son menos importantes que en el caso de la geometría de cono y plato. El rango de velocidad de corte cubierto por este tipo de equipos es más amplio ($0,01 - 10^5 \text{ s}^{-1}$). Finalmente, en la Figura 2.3.1(d) se presenta el viscosímetro capilar, el cual gracias a no presentar efectos inerciales radiales permite la determinación de viscosidades a muy altas velocidades de corte ($10^5 - 2 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$). No obstante, en este dispositivo aparecen otros problemas, por distorsión del flujo unidireccional deseado, que se denominan efectos de entrada y salida (ver, por ejemplo, Walters, 1975; Bird *et al.*, 1977a; Tadmor y Gogos, 1979; Macosko, 1994).

2.3.2 Tipos de ensayos y funciones reométricas

Los ensayos reométricos se pueden realizar en el régimen de estado estacionario o transitorio, generando este último funciones reométricas donde el tiempo puede ser una variable relevante. Ejemplos típicos de las funciones reométricas transitorias son la viscosidad de arranque en corte η^+ , la viscosidad de parada en corte η^- y el módulo de relajación $G(t)$ obtenido de ensayos de la viscoelasticidad lineal. Asimismo las funciones reométricas del estado estacionario involucran, por ejemplo, la viscosidad aparente $\eta(\dot{\gamma})$ y la viscosidad elongacional $\eta_e(\dot{\epsilon})$. Un detalle completo de todas las funciones reométricas a ser evaluadas se puede encontrar en los textos básicos del tema (ver, por ejemplo, Walters, 1975; Bird *et al.*, 1977a; Tadmor y Gogos, 1979; Ferry, 1980; Barnes *et al.*, 1991; Macosko, 1994).

En general se concluye que los ensayos más representativos son los del tipo elongacional y de corte. En este sentido, un campo de flujo elongacional es aquel en el cual un material sufre una deformación en la dirección del flujo, mientras que en un campo de flujo de corte la velocidad del material varía en dirección perpendicular al flujo (ver, por ejemplo, Walters, 1975; Bird *et al.*, 1977a; Tadmor y Gogos, 1979; Ferry, 1980; Barnes *et al.*, 1991; Macosko, 1994). A continuación se realiza una breve descripción de los mismos.

2.3.3 Tipo de deformación

Flujo de corte

Para definir el flujo de corte, el cual es relevante para los propósitos de esta tesis, se considera un sistema de coordenadas cartesianas. En la

Modelado Reocinético de la Maduración de Soluciones de Gelatina en Flujo de Corte

Figura 2.3.2 se observa en forma esquemática un plato inferior fijo y un plato superior móvil conteniendo la muestra que se somete a flujo de corte. Se supone que la dimensión de los platos es mucho más grande que la separación d entre ambos.

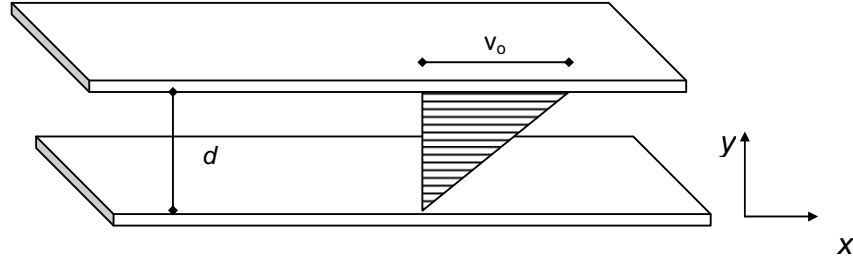


Figura 2.3.2: Flujo de corte entre dos platos paralelos. El plato superior se mueve en la dirección x con una velocidad constante v_0 . d es la distancia entre las placas.

El plato superior se mueve a una velocidad constante v_0 generando un perfil de velocidades unidireccional de acuerdo a,

$$v_x(y) = \frac{\partial v_x}{\partial y} y \quad ; \quad v_y = v_z = 0 \quad (2.3.1)$$

donde $\{x, y, z\}$ son las componentes del sistema de coordenadas cartesianas que se muestra en la Figura 2.3.2. A partir de esta cinemática es sencillo obtener el tensor velocidad de deformación,

$$\underline{\dot{\gamma}} = \begin{pmatrix} 0 & \dot{\gamma}_{xy} & 0 \\ \dot{\gamma}_{yx} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (2.3.2)$$

donde las únicas componentes no nulas se expresan,

$$\dot{\gamma}_{xy} = \dot{\gamma}_{yx} = \frac{\partial v_x}{\partial y} = \dot{\gamma} \quad (2.3.3)$$

La velocidad de corte $\dot{\gamma} = v_0/d$ es constante respecto de la coordenada y , y por la ecuación de continuidad se observa que tampoco

Modelado Reocinético de la Maduración de Soluciones de Gelatina en Flujo de Corte

varía en la coordenada x . Por estas características, en particular, el perfil de velocidad propuesto genera un flujo de corte simple y homogéneo. Cuando el gradiente de velocidad varía punto a punto en el campo de flujo, recibe el nombre de flujo de corte no-homogéneo. A partir de las consideraciones de simetría del flujo de corte (ver por ejemplo, Bird *et al.*, 1977a) se obtiene la forma general del tensor de tensiones,

$$\underline{\underline{\sigma}} = \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & 0 \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{zz} \end{pmatrix} \quad (2.3.4)$$

Las componentes fuera de la diagonal son iguales por la simetría de $\underline{\underline{\sigma}}$ y se denominan tensión de corte $\sigma = \sigma_{xy} = \sigma_{yx}$. A partir del flujo de corte en estado estacionario, donde la velocidad de corte no varía con el tiempo, se obtiene la viscosidad aparente $\eta(\dot{\gamma})$,

$$\eta(\dot{\gamma}) = \frac{\sigma}{\dot{\gamma}} \quad (2.3.5)$$

y los coeficientes de la primera $\Psi_1(\dot{\gamma})$ y segunda $\Psi_2(\dot{\gamma})$ diferencia de tensiones normales, se definen,

$$\Psi_1(\dot{\gamma}) = \frac{N_1}{\dot{\gamma}^2} = \frac{\sigma_{xx} - \sigma_{yy}}{\dot{\gamma}^2} \quad (2.3.6)$$

$$\Psi_2(\dot{\gamma}) = \frac{N_2}{\dot{\gamma}^2} = \frac{\sigma_{yy} - \sigma_{zz}}{\dot{\gamma}^2} \quad (2.3.7)$$

Las ecuaciones (2.3.5) a (2.3.7) representan las tres funciones reométricas básicas del flujo de corte en estado estacionario.

Asimismo, dentro de este contexto teórico también se encuentran los ensayos dinámicos, los cuales son importantes para analizar el comportamiento viscoelástico lineal de materiales sometidos a pequeñas

Modelado Reocinético de la Maduración de Soluciones de Gelatina en Flujo de Corte

velocidades de deformación. Estos experimentos involucran una deformación de corte oscilatorio, usualmente con una forma de onda sinusoidal, que tiene una frecuencia w (rad/s). Por ejemplo, se impone al plato superior de la Figura 2.3.2 una velocidad unidireccional que varía en forma sinusoidal con el tiempo de acuerdo a $v = v_o \text{sen}(wt)$. A partir de estos ensayos dinámicos se obtienen el módulo de almacenamiento G' y el módulo de pérdida G'' . El módulo de almacenamiento es una medida de la resistencia del material, mientras que $\tan \delta = G''/G'$ es una medida de la pérdida de energía a través del flujo y de la energía almacenada. Cualitativamente se puede decir que G' es una medida de la fuerza necesaria para obtener una dada deformación del material. En efecto, cuanto mayor es G' más resistente es el material y mayor es la energía necesaria para deformarlo. Dentro de este contexto teórico se puede decir que los materiales elásticos, los cuales presentan una baja pérdida de energía durante su fluencia presentan valores pequeños de $\tan \delta$. Por otro lado, aquellos materiales con valores grandes de $\tan \delta$ muestran una considerable pérdida de energía por fluencia, reteniendo la geometría del estado deformado.

Las propiedades viscoelásticas lineales de los polímeros dependen de la temperatura y de la frecuencia de la deformación. En este sentido, siguiendo los lineamientos de Aklonis *et al.* (1972) en la Figura 2.3.3 se presenta la curva módulo-temperatura típica para polímeros amorfos, lineales y entrecruzados (*crosslinked*). En la misma se observa las cuatro zonas o regiones que caracterizan el comportamiento viscoelástico de los materiales. A bajas temperaturas, donde el módulo G' es alto y G'' o $\tan \delta$

Modelado Reocinético de la Maduración de Soluciones de Gelatina en Flujo de Corte

son bajos, el polímero es duro y quebradizo. En esta zona, denominada vítrea, la energía térmica es insuficiente para vencer las barreras potenciales que impiden el movimiento de rotación y traslación de los segmentos de polímero. En efecto, las cadenas se encuentran “congeladas” en posiciones fijas de un enrejado desordenado (*disordered quasi-lattice*), vibrando alrededor de posiciones fijas como si se tratara de moléculas de bajo peso molecular en una estructura cristalina. A medida que la temperatura se incrementa, la amplitud de dichas vibraciones se va haciendo mayor y eventualmente la energía térmica se torna comparable con la de las barreras potenciales permitiendo la rotación y traslación de los segmentos. Asimismo, cuando la temperatura se va incrementando, G' disminuye marcadamente y $\tan \delta$ o G'' aumentan, indicando que el polímero se acerca a la región de transición vítrea, la cual se alcanza cuando la $\tan \delta$ tiene el máximo valor (Ferry, 1980).

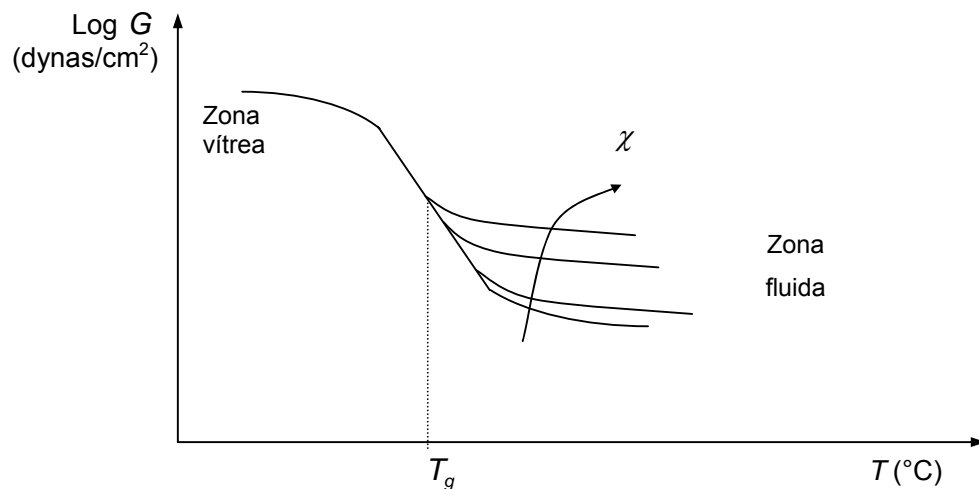


Figura 2.3.3: Zonas o regiones características del comportamiento viscoelástico de los materiales. χ indica grado de uniones covalentes y/o físicas entre cadenas, usualmente designado grado de entrecruzamiento (extraído de Aklonis *et al.*, 1972).

Modelado Reocinético de la Maduración de Soluciones de Gelatina en Flujo de Corte

La temperatura a la cual la $\tan \delta$ alcanza el máximo es conocida como temperatura de transición vítrea del polímero T_g . A medida que la temperatura continua creciendo, G' disminuye pero a una velocidad menor, hasta alcanzar un *plateau*. Este régimen es conocido como región de estado gomoso o cauchutoso. Dependiendo de la estructura molecular del polímero la $\tan \delta$ usualmente alcanza un mínimo y luego comienza a incrementarse lentamente. Para polímeros que carecen de entrecruzamiento, $\chi = 0$, G' comienza a descender rápidamente a medida que la temperatura aumenta. Por otro lado, para polímeros que presentan entrecruzamiento ($\chi > 0$), G' y $\tan \delta$ permanecen relativamente constantes. La magnitud de G a altas temperaturas para $\chi > 0$, se conoce como el módulo de equilibrio G_e y es un reflejo del grado de entrecruzamiento del polímero. Finalmente, si la temperatura continua subiendo, el polímero se transforma en un líquido viscoso, completándose así el análisis de las cuatro regiones del comportamiento viscoelástico de los materiales.

Flujo elongacional

En la Figura 2.3.4 se presenta esquemáticamente una cadena polimérica sometida a un flujo elongacional. En la misma se observa como dicha cadena se extiende en la dirección del flujo. Sin embargo, debido a que en general el estado básico de equilibrio de un polímero en solución es el de un ovillo, las cadenas poliméricas se resisten a ser extendidas por fuerzas aplicadas en el sentido del flujo, causando esto un incremento en la viscosidad elongacional $\eta_e(\dot{\epsilon})$. En este contexto de análisis corresponde señalar que el estado de ovillo que presentan en general las cadenas

Modelado Reocinético de la Maduración de Soluciones de Gelatina en Flujo de Corte

poliméricas es función de la entropía del material, de la presencia de cargas y el tipo de solvente, entre otros factores.

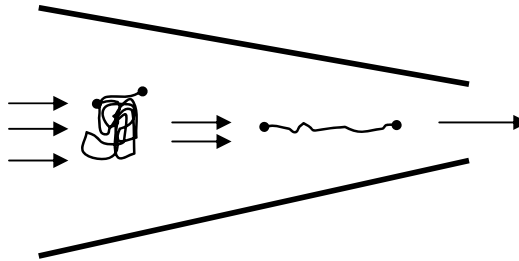


Figura 2.3.4: Comportamiento de una cadena polimérica en flujo elongacional complejo donde también coexiste la deformación por corte.

Para un campo de velocidades uniaxial las componente cartesianas de la velocidad se expresan,

$$v_x = \dot{\epsilon} x \quad v_y = -\frac{\dot{\epsilon}}{2} y \quad v_z = -\frac{\dot{\epsilon}}{2} z \quad (2.3.8)$$

donde $\dot{\epsilon}$ es la velocidad de estiramiento. Este flujo se esquematiza en la Figura 2.3.5. Asimismo, es posible obtener la correspondiente distribución de tensiones, la cual se expresa,

$$\sigma_{xx} - \sigma_{yy} = \sigma_{xx} - \sigma_{zz} = \dot{\epsilon} \eta_{\dot{\epsilon}}(\dot{\epsilon}) \quad (2.3.9)$$

$$\sigma_{yy} = \sigma_{zz}$$

$$\sigma_{xy} = \sigma_{yx} = 0$$

donde la viscosidad elongacional $\eta_{\dot{\epsilon}}$ es función de $\dot{\epsilon}$ de la misma manera que la viscosidad de corte η es función de la velocidad de corte $\dot{\gamma}$. Sin embargo, el comportamiento de la función viscosidad elongacional es cualitativamente diferente que el de la función viscosidad de corte. Por ejemplo, ciertos polímeros de alta elasticidad que presentan un decrecimiento monótonico de la viscosidad en flujo de corte (exhibiendo un

Modelado Reocinético de la Maduración de Soluciones de Gelatina en Flujo de Corte

comportamiento del tipo pseudoplástico) presentan una viscosidad elongacional que aumenta drásticamente con la velocidad de deformación (Barnes *et al.*, 1991).

Asimismo, es interesante mencionar que también existen ensayos dinámicos considerando deformaciones elongacionales, en los cuales se obtiene el módulo de elongación $E(t)$ (también llamado módulo de Young para sólidos elásticos), la función de cedencia elongacional $D(t)$, el módulo dinámico E^* y la cedencia dinámica elongacional D^* .

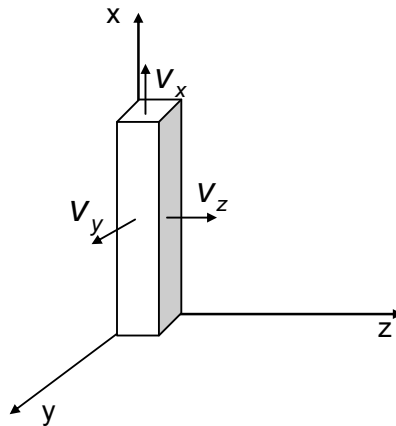


Figura 2.3.5: Flujo elongacional uniaxial.

2.4 Aspectos generales de la viscoelasticidad no lineal

El problema reológico-reométrico de la viscoelasticidad no lineal se encuadra en las ecuaciones de balance de materia, cantidad de movimiento, energía y especies. Como se mencionó en la Sección 2.2, el material que fluye en un sistema tiene una ecuación constitutiva que evalúa el campo de tensiones definido por el tensor extra de tensiones $\underline{\underline{\sigma}}$. Este tensor simétrico es función de la deformación del material, la cual define una cinemática

Modelado Reocinético de la Maduración de Soluciones de Gelatina en Flujo de Corte

compatible con las ecuaciones de balance. En efecto, el tensor de tensiones se puede escribir como un funcional del tensor relativo de Cauchy $\underline{\underline{C}}(t')$ (ver por ejemplo, Deiber, 1983 y 1991),

$$\underline{\underline{\sigma}} = \mathbb{N}_{-\infty}^t(\underline{\underline{C}}_t(t')) \quad (2.4.1)$$

Es claro entonces que t' es un tiempo generalizado comprendido entre el tiempo presente t y el tiempo inicial de reposo del material. Para resolver el problema reológico es necesario dar forma al funcional de la Ecuación (2.4.1) que para el caso de la maduración de las soluciones de gelatinas debe incluir toda la información cinética del grado de maduración. La finalidad de lo que sigue es presentar un modelo constitutivo diferencial, con cierto grado de generalización, de forma tal que se pueda visualizar la metodología a seguir. Con este fin se definen dos tensores adicionales,

$$\underline{\underline{\dot{\gamma}}} = \underline{\underline{\nabla v}} + \underline{\underline{\nabla v}}^T \quad , \quad \underline{\underline{\Omega}} = \underline{\underline{\nabla v}} - \underline{\underline{\nabla v}}^T \quad (2.4.2)$$

Los cuales son el tensor-velocidad de deformación y el tensor-vorticidad, respectivamente. El modelo reológico diferencial en forma espectral se expresa,

$$\lambda^k \underline{\underline{\dot{\sigma}}}_p^k + \underline{\underline{\sigma}}_p^k + \alpha' \underline{\underline{\sigma}}_p^k \cdot \underline{\underline{\sigma}}_p^k = \eta^k \underline{\underline{\dot{\gamma}}} \quad (2.4.3)$$

$$\underline{\underline{\sigma}}_p = \sum_{k=0}^k \underline{\underline{\sigma}}_p^k \quad (2.4.4)$$

$$\underline{\underline{\sigma}} = \eta_s \underline{\underline{\dot{\gamma}}} + \underline{\underline{\sigma}}_p \quad (2.4.5)$$

$$\lambda^k = \lambda^k(II) \quad ; \quad \eta^k = \eta^k(II) \quad ; \quad \alpha' = \alpha'(II) \quad (2.4.6)$$

donde,

$$II = tr(\underline{\underline{\dot{\gamma}}}\cdot\underline{\underline{\dot{\gamma}}}) \quad \text{ó} \quad II = tr(\underline{\underline{\sigma}}\cdot\underline{\underline{\sigma}}) \quad (2.4.7)$$

Modelado Reocinético de la Maduración de Soluciones de Gelatina en Flujo de Corte

además, en la Ecuación (2.4.3), la derivada temporal del tensor de tensiones (Bird *et al.*, 1977) tiene la siguiente expresión,

$$\dot{\underline{\underline{\sigma}}}_p^k = \frac{d\underline{\underline{\sigma}}_p^k}{dt} - \left[\left(1 - \frac{\zeta}{2}\right) \underline{\underline{\nabla}}V^T - \frac{\zeta}{2} \underline{\underline{\nabla}}V \right] \cdot \underline{\underline{\sigma}}_p^k - \underline{\underline{\sigma}}_p^k \left[\left(1 - \frac{\zeta}{2}\right) \underline{\underline{\nabla}}V - \frac{\zeta}{2} \underline{\underline{\nabla}}V^T \right] \quad (2.4.8)$$

donde los parámetros reológicos pueden tomar valores positivos o nulos.

Mediante la asignación de valores adecuados a los parámetros reológicos, se puede comprobar que el modelo constitutivo diferencial propuesto genera los siguientes modelos reológicos: Maxwelliano Contravariante y Covariante, Jeffreys, Johnson-Segalman y Giesekus. Para $\eta_s = 0$ los modelos resultantes se denominan modelos *M* porque responden a la estructura general del modelo Maxwelliano, mientras que para $\eta_s \neq 0$ se designan modelos *J* porque responden a la estructura general del modelo de Jeffreys (ver por ejemplo, Deiber, 1991). En este sentido el modelo reológico de Maxwell, el cual se utiliza para predecir la respuesta viscoelástica de las soluciones de gelatina estudiadas en esta tesis, se obtiene considerando $\alpha' = 0$ en la Ecuación (2.4.3) y $\zeta = 0$ en la Ecuación (2.4.8).

Asimismo, en la Ecuación (2.4.3), la viscosidad aparente η se puede expresar a través de expresiones sencillas, debido a que en flujo de corte simple el modelo viscoelástico tiende al modelo del fluido Newtoniano generalizado. En este sentido, para describir el comportamiento reológico de los fluidos no Newtonianos, se presenta primeramente el modelo de Cross (1965),

$$\frac{\eta_o - \eta}{\eta - \eta_\infty} = (K\dot{\gamma})^m \quad (2.4.9)$$

Modelado Reocinético de la Maduración de Soluciones de Gelatina en Flujo de Corte

donde η_o y η_∞ representan los valores de viscosidad asintótica a muy baja y muy alta velocidad de corte, respectivamente. K es una constante con dimensión de tiempo y m es un parámetro adimensional (ver, por ejemplo, Barnes *et al.*, 1991).

Una alternativa al modelo de Cross es el modelo propuesto por Carreau (1972),

$$\frac{\eta - \eta_\infty}{\eta_o - \eta_\infty} = \frac{1}{(1 + (K_1 \dot{\gamma})^2)^{m_1/2}} \quad (2.4.10)$$

donde K_1 y m_1 tienen un significado similar a K y m del modelo propuesto anteriormente. Haciendo algunas aproximaciones en el modelo de Cross podemos introducir una serie de modelos distintos para la viscosidad. Por ejemplo, para $\eta \gg \eta_\infty$, se obtiene

$$\eta = \frac{\eta_o}{(K \dot{\gamma})^m} \quad (2.4.11)$$

Redefiniendo los parámetros de la Ecuación (2.4.11) se obtiene la siguiente expresión,

$$\eta = K_2 \dot{\gamma}^{n-1} \quad (2.4.12)$$

La Ecuación (2.4.12) es la muy conocida Ley de Potencia, donde n es el índice de potencia y K_2 es un parámetro de consistencia.

En el caso particular que $\eta \ll \eta_o$,

$$\eta = \eta_\infty + \frac{\eta_o}{(K \dot{\gamma})^m} \quad (2.4.13)$$

La Ecuación (2.4.13) da origen al modelo propuesto por Sisko (1958),

$$\eta = \eta_\infty + K_2 \dot{\gamma}^{n-1} \quad (2.4.14)$$

Modelado Reocinético de la Maduración de Soluciones de Gelatina en Flujo de Corte

Asimismo, si n es cero, la Ecuación (2.4.14) se reduce a la siguiente expresión,

$$\eta = \eta_{\infty} + \frac{K_2}{\dot{\gamma}} \quad (2.4.15)$$

Redefiniendo los parámetros de la Ecuación (2.4.14) se obtiene el Modelo de Bingham,

$$\sigma = \sigma_y + \eta_p \dot{\gamma} \quad (2.4.16)$$

donde σ_y es el *yield stress* y η_p es la viscosidad plástica (ambos constantes). La Ecuación (2.4.16) describe la tensión en función de la velocidad de corte de una gran variedad de materiales del tipo *shear thinning* a bajas velocidades de corte cuando n es pequeño y la relación η_o / η_{∞} es grande. Asimismo, la Ecuación (2.4.12) describe de manera más versátil el comportamiento de los materiales *shear thinning*, siempre y cuando las velocidades de corte no sean demasiado altas, donde la viscosidad toma un valor constante (Barnes *et al.*, 1991).

Las Ecuaciones (2.4.1) a (2.4.16) presentan el marco metodológico de referencia para realizar el estudio de la viscoelasticidad no lineal de materiales que no evolucionan microestructuralmente con el tiempo. En el caso contrario es necesario considerar modelos más complejos. En este sentido, los parámetros reológicos de las ecuaciones constitutivas deben contemplar una dependencia funcional con los parámetros microestructurales. Por ejemplo, Liu *et al.* (1981, 1983) propusieron un modelo reocinético el cual se obtiene básicamente a través de dos ecuaciones,

$$\underline{\underline{\sigma}} = \underline{\underline{f}}(\lambda(t), \underline{\underline{\dot{\gamma}}}, T) \quad (2.4.17)$$

$$\frac{d\lambda}{dt} = \underline{\underline{g}}(\lambda(t), \underline{\underline{\dot{\gamma}}}, T) \quad (2.4.18)$$

La Ecuación (2.4.17) es la ecuación constitutiva del tensor de tensiones, la cual es función de un parámetro estructural $\lambda(t)$ que mide la evolución de la microestructura en el tiempo y de las historias mecánica y térmica. Asimismo, la Ecuación (2.4.18) es la cinética que expresa la variación temporal de la microestructura.

2.5 Reología de geles

La transición que sufre un polímero desde un comportamiento líquido viscoelástico hasta un comportamiento sólido elástico cuando se produce una reacción covalente de entrecruzamiento (*crosslinking*) se conoce con el nombre de gelación o gelificación. Sin embargo, otros sistemas como por ejemplo los biopolímeros, también presentan transición sol-gel debido a la formación de uniones de origen físico, tales como puentes de hidrógeno y fuerzas de Van der Waals (ver también el Capítulo I de esta tesis). En este sentido, es interesante mencionar que en algunas soluciones formadas por biopolímeros, el proceso de gelación involucra la regeneración o reformación de una estructura nativa que las macromoléculas han perdido. Este proceso suele denominarse renaturalización o maduración. En esta tesis los términos renaturalización y maduración se utilizan como sinónimos del proceso de transición sol-gel de las soluciones de gelatina. En efecto, para el caso de las soluciones de gelatina, la renaturalización hace referencia a la regeneración parcial de la estructura del colágeno.

Modelado Reocinético de la Maduración de Soluciones de Gelatina en Flujo de Corte

En un proceso de gelación el punto gel se encuentra cuando por medio de enlaces (de naturaleza física o química) entre macromoléculas se puede alcanzar la dimensión macroscópica de la muestra (ver también Braidot, 2001). En este punto la viscosidad de corte es infinita y el módulo elástico de equilibrio es cero (Winter y Chambon, 1986). Esta evolución se observa esquemáticamente en la Figura 2.5.1. En la literatura se presentan diferentes modelos para estimar las variables críticas en el punto de transición sol-gel principalmente basados en las teorías de percolación, las cuales no son el objeto de esta tesis (de Gennes, 1976; Stauffer *et al.*, 1982; Djabourov *et al.*, 1988). En este sentido, en la gelación de biopolímeros las variables independientes que se emplean en el análisis pueden ser la temperatura, la concentración o el tiempo de maduración.

Generalmente, en los experimentos reométricos que determinan el proceso de gelación de geles que se forman por enlaces covalentes entre moléculas, las funciones reométricas obtenidas dependen del tiempo a través de dos fenómenos: 1) la respuesta viscoelástica del material en un ensayo de deformación transitoria y 2) los cambios debidos a la reacción química y/o unión física de gelación. Para realizar las mediciones de las funciones reométricas viscoelásticas, la muestra debe ser estable estructuralmente (no debe sufrir transformaciones microestructurales) durante el experimento. En este sentido, para el caso de geles covalentes, Winter y Chambon (1986) propusieron primero detener la reacción de entrecruzamiento (*crosslinking*), evitando así cambios en la composición química, y luego realizar mediciones reométricas para los diferentes grados de conversión. Sin embargo, en geles que se producen por enlaces físicos,

Modelado Reocinético de la Maduración de Soluciones de Gelatina en Flujo de Corte

como es el caso de las soluciones de gelatina, no es posible detener la gelación sin afectar el propósito del ensayo. En efecto, Ottone *et al.* (2005) propusieron la hipótesis de cinética detenida (*quenching hypothesis*) la cual se basa en la diferencia entre las escalas temporales de medición y del proceso de gelación. Es decir, para periodos cortos de medición la muestra se considera estable estructuralmente sin necesidad de detener la cinética de maduración. Este resultado está asociado con el bajo *mutation number*, definido por Winter y Mours (1997) como $N_m = \frac{\Delta t}{G'} \frac{\partial G'}{\partial t}$, donde G' es el módulo de almacenamiento.

Una de las formas de evaluar el valor t_g de la transición sol-gel es mediante técnicas reométricas en experimentos de corte estacionario y oscilatorio (Winter y Chambon, 1986). En el primer caso, la solución en estado líquido se somete a un flujo de corte en estado estacionario. La viscosidad aumenta con el incremento del grado de avance de la gelación hasta alcanzar un valor límite medible por el instrumento o hasta que el material de ensayo se fractura. Para caracterizar el material luego del punto gel, mediante la determinación de G_e , la muestra se somete a deformación y se registra el módulo elástico de equilibrio para los diferentes tiempos de la gelación. Se obtienen así mediciones confiables en el estado pregel y postgel siempre que las mediciones se adquieran suficientemente lejos del punto gel (Winter y Chambon, 1986). En efecto, la transición se caracteriza por presentar un comportamiento singular ($\eta \rightarrow \infty$) y por lo tanto el punto gel no se puede obtener experimentalmente y se lo obtiene por extrapolación (ver Figura 2.5.1). En este sentido, el método experimental mencionado no

Modelado Reocinético de la Maduración de Soluciones de Gelatina en Flujo de Corte

es válido para obtener el punto gel en forma precisa (Braidot, 2001). No obstante, los ensayos dinámicos presentan la ventaja de medir en forma continua los módulos G' y G'' durante la transición sol-gel. Es decir que los módulos son continuos en todo el proceso de gelación

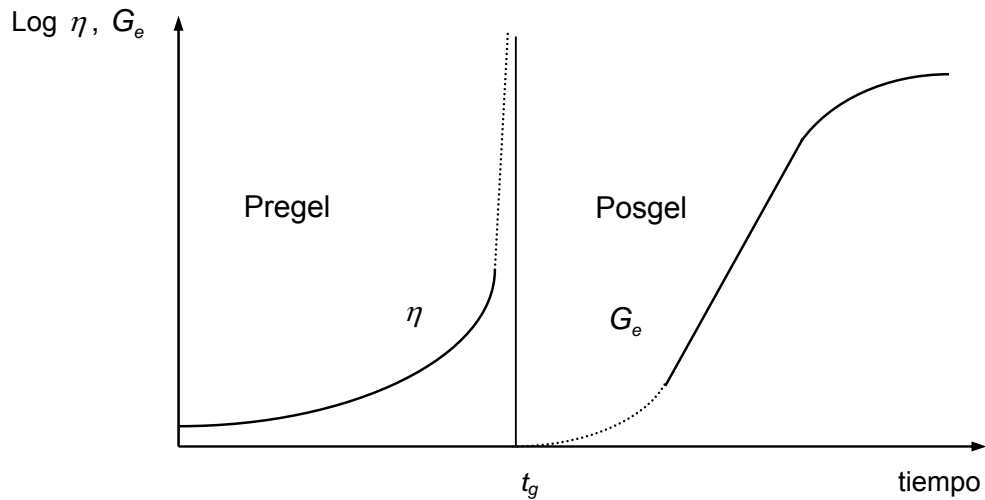


Figura 2.5.1: Grafica esquemática de la viscosidad η y el módulo elástico de equilibrio G_e para la transición sol-gel de soluciones de polímeros que forman una red por enlaces covalentes o físicos. La línea punteada en la cercanía del punto gel muestra la zona donde no se puede obtener datos experimentales confiables para las funciones reométricas (adaptado de Winter y Chambon, 1986).

En este contexto, corresponde señalar que en esta tesis se presentan y analizan ensayos reométricos en flujo de corte, para soluciones concentradas de gelatina en el estado pregel. De esta manera es posible obtener, al final del ensayo, mediciones de tensión de corte con valores menores que el correspondiente al valor crítico en el punto de transición sol-gel.

2.6 Investigación propuesta para la maduración de soluciones de gelatina

2.6.1 Muestra analizada

Las muestras de gelatina comercial, las cuales se obtuvieron a partir de cuero vacuno como materia prima, fueron provistas por la empresa PB Leiner Gelatin (Santa Fe- Argentina). Las mismas tienen un *Bloom* de 266 g, una viscosidad de norma (para la concentración de 6,66 % p/p a 60 °C) de 37 mP y un peso molecular promedio en número de moles $M_n = 140$ kDa.

Para la determinación de la viscosidad se prepararon soluciones acuosa de gelatina con concentraciones que varía entre 3,0 y 6,66 % p/v (ver Capítulos III y IV), siempre al inicio de cada sesión de ensayo con el fin de evitar historias térmicas indeseadas.

Para la obtención de las soluciones de gelatina se realizó primero una hidratación con agua destilada de buena calidad a 50 °C durante 15 minutos. Luego se llevó la solución al volumen final y se la mantuvo en agitación mecánica termostatizada, a 50 °C, otros 15 minutos más.

2.6.2 Celda reométrica

Se utilizó una celda cono-plato en un reómetro digital Brookfield, modelo DV-III, controlado con el programa Rheocalc que se instala en una computadora integrada al transductor de la cupla. Este reómetro permite variar la velocidad de rotación y el transductor mide la cupla necesaria para rotar el cono a una determinada velocidad angular. El programa computacional hace la conversión de las mediciones experimentales directas

Modelado Reocinético de la Maduración de Soluciones de Gelatina en Flujo de Corte

de la cupla y rotación del plato a viscosidad aparente y velocidad de corte, respectivamente. La celda reométrica constituye una cavidad cerrada permitiendo llevar a cabo historias térmicas programadas mediante un baño termostático de control digital, con una precisión de $0,01\text{ }^{\circ}\text{C}$ (ver Figura 2.6.1).

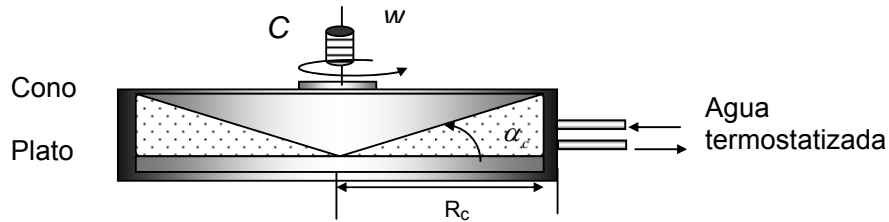


Figura 2.6.1: Esquema del viscosímetro cono-plato.

De acuerdo con Berli y Deiber (1997), durante los ensayos realizados a altas temperaturas con esta celda reométrica, la evaporación de la muestra es despreciable y por lo tanto no afecta los valores de torque medidos. En efecto, la celda reométrica Brookfield permite que la muestra quede aislada del ambiente impidiendo la difusión de agua al medio.

2.6.3 Cálculo de la función viscosidad para la celda cono-plato

Con el fin de interpretar la conversión de las mediciones experimentales a funciones reométricas, en esta sección se analiza el flujo reométrico en corte de una geometría cono-plato. Se presentan las deducciones para la teoría básica de esta reometría en la forma sugerida por Bird *et al.* (1977a) y Barnes *et al.* (1991), describiendo la geometría de flujo con un sistema coordenado esférico $\{r, \phi, \theta\}$. Se resuelve la ecuación de cantidad de movimiento del fluido (Ecuación (2.2.2)) para el caso donde el cono gira a una velocidad angular w . Si el ángulo del cono α_c es

Modelado Reocinético de la Maduración de Soluciones de Gelatina en Flujo de Corte

suficientemente pequeño, el perfil de velocidades en estado estacionario se puede expresar,

$$v_{\phi}(r, \theta) = \frac{w r (\pi/2 - \theta)}{\alpha_c} \quad (2.6.1)$$

Exceptuando las situaciones en las cuales existen flujos secundarios, la velocidad del fluido tiene solo la componente tangencial ϕ (ver, por ejemplo, Walters, 1975), debido a lo cual la única componente no nula del tensor de velocidad de deformación es,

$$\dot{\gamma}_{\phi\theta} = \dot{\gamma}_{\theta\phi} = -\frac{1}{r} \frac{\partial v_{\phi}}{\partial \theta} \quad (2.6.2)$$

Finalmente, a partir de las Ecuaciones (2.6.1) y (2.6.2), es posible obtener la velocidad de corte en la celda,

$$\dot{\gamma} = \frac{w}{\alpha_c} \quad (2.6.3)$$

Debido al hecho de que los conos empleados en este tipo de celdas reométricas presentan la particularidad de tener ángulos pequeños, las velocidades de corte obtenidas son uniformes en la celda, generando un flujo de corte simple. Esto significa una simplificación en el cálculo de la velocidad de corte. En efecto, si $\dot{\gamma}$ depende de la posición dentro de la celda (velocidad de corte no uniforme) el estudio de fluidos no-Newtonianos requiere consideraciones adicionales.

El torque que mide el instrumento se debe a la fuerza viscosa que realiza el fluido sobre el cono. El mismo se puede calcular a partir de la componente de corte $\sigma_{\theta\phi}$ del tensor de tensiones,

Modelado Reocinético de la Maduración de Soluciones de Gelatina en Flujo de Corte

$$C = \pi \int_0^{R_c} \sigma_{\phi\theta} r^2 dr \quad (2.6.4)$$

donde R_c es el radio de la celda.

Luego, para conos de ángulo pequeño, la tensión de corte $\sigma = \sigma_{\theta\phi}$ (ver Ecuación (2.3.4)) en la celda resulta,

$$\sigma = \frac{3C}{2\pi R_c^3} \quad (2.6.5)$$

Las Ecuaciones (2.6.3) y (2.6.5) son válidas para los ensayos involucrando los flujos de corte estacionario, transitorio y dinámico. Asimismo, en condiciones de flujo de corte estacionario (w constante) es posible obtener la viscosidad η a través de la siguiente expresión,

$$\eta = \frac{\sigma}{\dot{\gamma}} \quad (2.6.6)$$

Para el caso particular de la gelatina, la función reométrica expresada a través de la Ecuación (2.6.6) es función de $\dot{\gamma}$ y parámetros fisicoquímicos como la temperatura, el pH, la fuerza iónica, la concentración, etc., es decir es función de las historias mecánica y térmica.

2.6.4 Ensayos reométricos usados para la caracterización de la maduración de soluciones de gelatina

Los ensayos que se realizan en esta tesis a las muestras de gelatina en flujo de corte son los siguientes:

Ensayo a velocidad de corte constante: se mide el torque en función del tiempo a una temperatura fija en la celda. La viscosidad se calcula a partir de valores de torque tomados en el equilibrio, es decir en el estado

Modelado Reocinético de la Maduración de Soluciones de Gelatina en Flujo de Corte

estacionario de la tensión de corte. El procedimiento se repite a diferentes velocidades de corte y temperaturas bien establecidas en la celda reométrica. A partir de este ensayo se obtienen curvas de η en función de t a diferentes $\dot{\gamma}$.

Ensayo a velocidad de corte en escalones crecientes y decrecientes:

se mide el torque en función del tiempo a una temperatura fija en la celda. La historia mecánica consiste en someter el fluido a una velocidad de corte $\dot{\gamma}_1$ durante un tiempo t_1 , requerido para obtener el estado estacionario de tensión de corte. En estas condiciones, $\dot{\gamma}_1$ se cambia súbitamente a un valor $\dot{\gamma}_2$, el cual se mantiene durante un tiempo $t_2 = t_1$. Se realiza la misma operación para otro valor $\dot{\gamma}_3$. Es decir, la variación de la velocidad de corte tiene la forma de escalones. Este ensayo se utiliza para estudiar estados transitorios de tensión de corte en historias simples. Un aspecto a tener en cuenta es que el escalón exacto de velocidad de corte es una idealización, debido a que el instrumento, tiene una demora intrínseca para establecer la nueva velocidad de corte. Esta demora se relaciona con el tiempo de control cinemático del reómetro, que en general, depende de la magnitud del cambio de la velocidad de rotación y de la viscosidad del fluido.

Ensayo a velocidad de corte en rampa creciente y luego decreciente:

se mide el torque en función del tiempo a una temperatura fija en la celda. La historia mecánica es la siguiente: la velocidad de corte se incrementa linealmente desde un valor mínimo $\dot{\gamma}_{min}$ hasta un valor máximo $\dot{\gamma}_{max}$, en un tiempo t_c , luego se disminuye nuevamente al valor $\dot{\gamma}_{min}$ con la misma velocidad de cambio y durante un mismo tiempo t_c . Este ensayo es utilizado

Modelado Reocinético de la Maduración de Soluciones de Gelatina en Flujo de Corte

en reología de alimentos para explorar la tixotropía de los materiales (ver, por ejemplo, Mewis, 1979; Barnes, 1997; Mujumdar *et al.*, 2002).

Con estos ensayos reométricos se estudia en los Capítulos III y IV la evolución de las soluciones de gelatina en el tiempo bajo condiciones de flujo de corte. En este sentido, se cuantificará el efecto de la gelificación sobre la microestructura. Posteriormente con los resultados reométricos obtenidos de estas experiencias se validará el modelo teórico propuesto (ver Capítulo V).

2.7 Modelado de la maduración de soluciones de gelatina

La caracterización reocinética de la maduración de soluciones de gelatina en el estado de pregel es relevante para la industria de los alimentos, principalmente cuando se desea estimar el poder de gelificación de la amplia variedad de gelatinas que se ofrecen en el mercado. La mayor dificultad que se presenta con estos estudios reológicos y cinéticos es el grado de complejidad fenomenológica asociado a los mecanismos de generación y destrucción de la estructura macromolecular durante el proceso de maduración, típicamente en un ensayo involucrando flujo de corte (ver, por ejemplo, Berli y Deiber, 1997, para el caso de desnaturalización de proteínas de soja). En este sentido, el marco general de estudio para el problema reocinético puede ser el mismo que se usa para la reología de fluidos tixotrópicos (ver, por ejemplo, Cheng, 1987, y el contenido conceptual del tema en el trabajo de Mujumdar *et al.*, 2002).

2.7.1 Análisis de la principal bibliografía relacionada con el tema propuesto

Una visión amplia del tema se puede encontrar en los trabajos de Mewis (1979), Barnes (1997) y más recientemente Mujundar *et al.* (2002) los cuales publicaron revisiones exhaustivas arribando a conclusiones críticas sobre el estado de conocimiento del tema. Según estos autores la tixotropía puede ser definida a través de diferentes contextos fenomenológicos (un aspecto desfavorable) concordando en que este término, generalmente se utiliza para describir la ruptura reversible de estructuras de materiales que están sometidos a esfuerzos de corte. Desde un punto de vista mas amplio es claro que estas estructuras son sensibles a los campos de tensiones expresados a través del tensor de tensiones de Cauchy.

Barnes (1997) postuló que por debajo de un valor límite de tensión de corte (tensión umbral), los materiales presentan un comportamiento elástico. Por el contrario, cuando la tensión supera dicho valor, los materiales fluyen con un comportamiento viscoso, usualmente no lineal, debido a la ruptura de estructuras. Esta ruptura, involucra dos procesos opuestos. En efecto, mientras algunas fuerzas actúan para romper uniones intramoleculares, otras inducen a la colisión de las unidades separadas con el fin de volver a unirlos. Ambos procesos son función de la velocidad de corte a la que se lleva a cabo el ensayo. Asimismo, el proceso de ruptura de enlaces se favorece con el incremento de la velocidad de corte.

La respuesta tixotrópica de distintos fluidos puede modelarse usando un modelo estructural cinético. En este modelo se supone que la respuesta tixotrópica del material tiene asociada la ruptura de estructura por efectos

Modelado Reocinético de la Maduración de Soluciones de Gelatina en Flujo de Corte

mecánicos y la generación de estructura a través de distintos mecanismos, los cuales pueden involucrar procesos difusivos, enlaces químicos, enlaces físicos, etc.

De acuerdo con Barnes (1997), los parámetros reológicos fundamentales de los modelos más simples que describen correctamente la tixotropía cambian instantáneamente con la velocidad de corte y/o la tensión de corte. En el trabajo desarrollado por Mujundar *et al.* (2002) se presenta una breve descripción acerca de como fueron avanzando los estudios en este tema. En este sentido las teorías que describen la tixotropía se pueden dividir, en principio, en tres grupos denominados: 1) modelos fenomenológicos, 2) modelos que realizan una descripción directa de los cambios microestructurales (como el número de uniones) y 3) modelos que usan una descripción muy general de la microestructura de manera indirecta, a través de parámetros estructurales. Siguiendo esta clasificación algunos conceptos y reseñas cronológicas pueden aportar información de interés para los fines de esta tesis:

Modelos fenomenológicos:

Estos modelos no consideran la microestructura y tampoco las mesofases de los materiales y predominantemente abordan el estudio de las tensiones a partir de la mecánica del continuo material. Los primeros en aplicarlos a la tixotropía fueron Slibar y Paslay (1956) para grasas lubricantes, usando la ecuación de Bingham en un campo de tensiones no constante. En 1964, estos mismos autores expresaron el campo de tensiones como una función de la velocidad de corte y del tiempo. Elliott y Ganz (1971) y luego Elliot y Green en 1972, modificaron las ecuaciones de

Modelado Reocinético de la Maduración de Soluciones de Gelatina en Flujo de Corte

Silbar y Paslay, considerando un modelo elástico del tipo Hookeano para bajas velocidades de corte. Asimismo, Elliot y Ganz (1977), modelaron el comportamiento pseudoplástico que presentan la mayoría de los productos alimenticios a altas velocidades de corte. Suetsugu y White (1984), fueron los primeros en introducir una expresión universal para el campo de tensiones en estado transitorio. Suponiendo que el fluido tiene un comportamiento elástico lineal por debajo de la tensión de umbral y un comportamiento viscoso no lineal luego de este, los autores pudieron describir el flujo tixotrópico de polímeros fundidos altamente cargados. Posteriormente, Powel (1995) usó el concepto de cedimiento irreversible o *yielding* para explicar la histéresis observada en la curva de tensión/velocidad de deformación de sistemas tixotrópicos. Mas recientemente, Phan-Thien *et al.* (1997) propusieron un modelo para analizar la tixotropía de masas de uso panadero, el cual contiene dos términos fundamentales que consideran separadamente los comportamientos elástico y viscoso.

Generalmente los modelos fenomenológicos involucran una estructura matemática rigurosa desde el punto de vista reológico. Aunque estos modelos fenomenológicos son útiles, no están conectados directamente a los procesos básicos responsables de los cambios estructurales. Una conexión de este tipo proveería un mejor entendimiento en el modelado de este fenómeno tixotrópico. En este sentido, los modelos directos e indirectos miden la evolución de la microestructura a través de ecuaciones cinéticas.

Modelos directos:

Modelado Reocinético de la Maduración de Soluciones de Gelatina en Flujo de Corte

En el trabajo de Barnes (1997), se re-define este grupo con el término “cinética de los cambios estructurales” debido a que los cambios estructurales de los materiales se representan mediante ecuaciones cinéticas que involucran directamente el número de uniones presentes en la formación de microestructuras. La metodología seguida para este estudio, se basa en la evaluación temporal de las uniones que conforman la red (*network*), las cuales junto con las constantes cinéticas del sistema, controlan las condiciones del flujo. La ecuación del número de uniones o nexos entre moléculas, se puede expresar,

$$\frac{dn}{dt} = a(n_o - n)\dot{\gamma}^b - c\lambda\dot{\gamma}^d \quad (2.7.1)$$

donde n_o es el número de uniones presentes en la microestructura inicial y n es el número de uniones activas (sin romper) a cualquier tiempo. Es decir, al tiempo t se destruyen $n_o - n$. Además b y d son los exponentes asociados a la velocidad de formación y ruptura, respectivamente. Esta ecuación fue formulada por Goodeve (1939), y desde entonces fue utilizada por muchos otros autores. Storrey y Cerril (1958) argumentaron que esta ecuación, puede ser insuficiente para explicar la gran variedad de propiedades reológicas observadas en los experimentos. Además, emplearon la tensión de corte como parámetro de control en vez de la velocidad de corte. De Kee y Chan Man Fong (1993) usaron una expresión diferente para la cinética estructural, la cual considera que cuando existen n_p puntos estructurales de unión, el sistema es demasiado denso para fluir y el flujo sólo puede ocurrir cuando el número de puntos estructurales decrece hasta n_o .

Modelado Reocinético de la Maduración de Soluciones de Gelatina en Flujo de Corte

De los modelos estructurales directos se concluye la importancia de la Ecuación (2.7.1) la cual considera los dos mecanismos fundamentales de la tixotropía, la generación y la destrucción de microestructura. No obstante, es claro también que aparecen limitaciones cuando detalles adicionales son requeridos. En este contexto es que aparecen la necesidad de analizar los problemas desde un punto de vista más fenomenológico.

Modelos indirectos:

A diferencia de los modelos directos, los modelos indirectos consideran un parámetro escalar que mide la evolución de la microestructura en el tiempo. Este parámetro λ se denomina estructural y representa la concentración de unidades estructurales, su forma, tamaño, distribución, etc. En particular $\lambda = 1$ cuando la microestructura está completamente formada y $\lambda = 0$ cuando está completamente destruida. En este contexto Cheng y Evans (1965) plantean un modelo relativamente simplificado el cual expresa la evolución de $\lambda(t)$ en función de la velocidad de corte de acuerdo con la siguiente expresión,

$$\frac{d\lambda}{dt} = a(1 - \lambda)^b - c\lambda\dot{\gamma}^d \quad (2.7.2)$$

donde el primer y segundo término de la igualdad consideran la formación y la ruptura de la microestructura, respectivamente. En esta ecuación, a y c son las constantes cinéticas, b es el orden de la reacción de formación de estructura y d es un parámetro cinético que indica la intensidad con la que la velocidad de corte participa en la rotura de estructura. En el estado estacionario, esta ecuación muestra que las velocidades de formación y ruptura de microestructura son las mismas como se expresa a continuación,

Modelado Reocinético de la Maduración de Soluciones de Gelatina en Flujo de Corte

$$a(1-\lambda)^b = c\lambda\dot{\gamma}^d \quad (2.7.3)$$

El concepto de parámetro estructural, λ , fue introducido primeramente por Moore (1959) para explicar el flujo de pastas cerámicas, y posteriormente fue estudiado por Worrall y Tuliani (1964) incorporando la historia mecánica para analizar suspensiones de cenizas. Cheng y Evans (1965) generalizaron este modelo y describieron las condiciones para el estudio de la tixotropía y la antitixotropía. Este último modelo fue usado por Alessandrini *et al.* (1985) para analizar la reología de minerales de cemento (Yeso de Paris) y por Baravian *et al.* (1996) para explicar el modelo de flujo de productos alimenticios. La aplicación de la cinética estructural empleando principalmente la Ecuación (2.7.2), ha sido empleada frecuentemente para estudiar una gran variedad de sistemas tixotrópicos.

En su trabajo de 1997, Barnes relata la evolución de la Ecuación (2.7.2). Primeramente se considera que los parámetros b y d deberían ser iguales a la unidad dando origen al modelo de Moore (1959). Posteriormente Cheng y Evans (1965) propusieron $b=1$ y consideraron que d puede tomar cualquier valor distinto a la unidad. Finalmente se desarrolló el modelo de Mewis, donde las constante b y d pueden ser distintas de la unidad. El paso siguiente en este campo de investigación consistió en correlacionar el parámetro estructural λ con la tensión de corte σ o con la viscosidad η a través de diferentes expresiones matemáticas.

Más recientemente Baravian *et al.* (1996) propusieron una modificación al modelo de Cheng y Evans (1965), la cual considera la relación entre la viscosidad y la microestructura a través de las siguientes ecuaciones,

Modelado Reocinético de la Maduración de Soluciones de Gelatina en Flujo de Corte

$$\eta(\dot{\gamma}, t) = \eta(\lambda) = \frac{\eta_{\infty}}{(1 - K\lambda)^2} \quad (2.7.4)$$

$$K = 1 - \sqrt{\frac{\eta_{\infty}}{\eta_o}} \quad (2.7.5)$$

donde η_{∞} y η_o son las viscosidades límites a muy baja y muy alta velocidad de corte. Combinando las Ecuaciones (2.7.4) y (2.7.5) se obtiene la siguiente expresión,

$$\lambda = \left(1 - \sqrt{\frac{\eta_{\infty}}{\eta}}\right) / \left(1 - \sqrt{\frac{\eta_{\infty}}{\eta_o}}\right) \quad (2.7.6)$$

donde η es el valor de la viscosidad a un dado λ . En este contexto teórico, conociendo de manera experimental el valor de η_{∞} y η_o , se puede obtener el valor de K a partir de la Ecuación (2.7.5) y además los valores de λ a partir de los valores de η con la Ecuación (2.7.6).

Asimismo, Liu *et al.* (1981 y 1983) encontraron una nueva relación entre éste parámetro y la viscosidad, la cual fue obtenida considerando la Ecuación (2.7.3) y definiendo $\frac{\eta(\dot{\gamma})}{\eta_o} \triangleq \frac{\lambda(\dot{\gamma})}{\lambda_o}$. En este sentido se expresa,

$$\frac{\lambda(\dot{\gamma})}{\lambda_o} = \frac{\eta(\dot{\gamma})}{\eta_o} = \frac{1}{1 + h\dot{\gamma}} \quad (2.7.7)$$

donde los subíndices cero indican el estado de reposo y $h = c/a$ es la relación entre las constantes cinéticas del modelo.

Corresponde mencionar que los modelos antes mencionados son útiles para una amplia variedad de sistemas reológicos, pero no considera la contribución viscoelástica. Por consiguiente, dentro de este contexto teórico y considerando los modelos propuestos por Cheng, (1987), Baravian *et al.*

Modelado Reocinético de la Maduración de Soluciones de Gelatina en Flujo de Corte

(1996) y Mujundar *et al.* (2002) para fluidos tixotrópicos, en esta tesis se propone utilizar el modelo codeformacional de Maxwell (ver por ejemplo, Deiber, 1991) en el cual los parámetros reológicos varían con la microestructura del material (se toma como ejemplo el caso particular de la gelatina). Este modelo modificado, considera a través de parámetros reocinéticos, la evolución de la microestructura de las soluciones de gelatina durante su maduración. Las predicciones numéricas obtenidas con el modelo propuesto se presentan en el Capítulo V.

2.7.2 Modelo reocinético propuesto para la maduración de soluciones de gelatina

Se presenta en esta sección el modelo reocinético propuesto para la cuantificación de los resultados experimentales obtenidos y expuestos en los Capítulos III y IV de esta Tesis. El mismo, describe bien el comportamiento reológico de soluciones de gelatina madurando en flujo de corte, para distintas historias térmicas y mecánicas (ver Capítulo V). Este modelo considera la formación y ruptura de la microestructura en forma indirecta a través del parámetro estructural λ . En este sentido, se propone una función que vincula el parámetro estructural λ con la viscosidad η (Ecuación (2.7.8)), la cual, es una modificación de la ecuación propuesta por Baravian *et al.* (1996) y se expresa,

$$\lambda = 1 - \sqrt{\eta_s / \eta} \quad (2.7.8)$$

donde η_s es la viscosidad inicial de la solución, es decir para $t = 0$. Corresponde mencionar que la Ecuación (2.7.8) satisface las siguientes condiciones: a) cuando $\eta \rightarrow \eta_s$ el parámetro estructural λ tiende a cero,

Modelado Reocinético de la Maduración de Soluciones de Gelatina en Flujo de Corte

$\lambda \rightarrow 0$; b) cuando $\eta \gg \eta_s$ el parámetro estructural λ tiende a uno, $\lambda \rightarrow 1$. Esta última condición se verifica cuando la viscosidad toma un valor infinitamente grande a tiempos largos mientras la velocidad de corte se mantiene asintóticamente nula. Asimismo, se verificó experimentalmente a través de distintos ensayos reométricos que el parámetro estructural varía con la temperatura T , la concentración C , el pH y la velocidad de corte $\dot{\gamma}$ (ver Capítulos III y IV de esta tesis). Además se sabe, a través de distintos estudios presentados en la literatura, que este parámetro también es función de la fuerza iónica ρI (ver, por ejemplo, Mujumdar *et al.*, 2002).

La evolución en el tiempo del parámetro estructural λ se expresa en forma general en función del segundo invariante del tensor velocidad de deformación $II_{\dot{\gamma}}$, debido a que para fluidos incompresibles el primer invariante de este tensor $I_{\dot{\gamma}} = \nabla \cdot \underline{v}$ es nulo y el tercer invariante $III_{\dot{\gamma}} = \det \underline{\underline{\dot{\gamma}}}$ es nulo para flujo de corte y se estima que es despreciable para otros tipos de flujos relativamente sencillos (Bird *et al.*, 1960). En este sentido, la cinética para el caso en que se considera maduración, se expresa,

$$\frac{d\lambda}{dt} = k_1(1-\lambda)^n - k_2 \lambda \left(\sqrt{\frac{\dot{\gamma} : \dot{\gamma}}{2}} \right)^m \quad (2.7.9)$$

donde k_1 y k_2 son constantes cinéticas que dependen de la temperatura, n es el orden cinético de formación y m es un parámetro que mide la intensidad de ruptura mecánica a través de la velocidad de corte.

Modelado Reocinético de la Maduración de Soluciones de Gelatina en Flujo de Corte

En flujo de corte, $\left(\sqrt{\frac{\underline{\dot{\gamma}} : \underline{\dot{\gamma}}}{2}} \right)^m = \dot{\gamma}^m$, lo cual se obtiene a partir de la

definición del segundo invariante $II_{\dot{\gamma}} = tr(\underline{\dot{\gamma}} \cdot \underline{\dot{\gamma}})$ siendo $|\dot{\gamma}| = \sqrt{\frac{1}{2} II_{\dot{\gamma}}} \geq 0$ la norma de $\underline{\dot{\gamma}}$ en este flujo.

Asimismo, el comportamiento viscoelástico de la maduración de soluciones de gelatina se evalúa a través del modelo de Maxwell modificado. Este modelo en forma tensorial se expresa,

$$\underline{\underline{\sigma}} + \lambda_M \frac{\delta}{\delta t} \underline{\underline{\sigma}} = \eta \underline{\underline{\dot{\gamma}}} \quad (2.7.10)$$

donde $\underline{\underline{\sigma}}$ es el tensor de tensiones, $\underline{\underline{\dot{\gamma}}} = \underline{\underline{\nabla v}} + \underline{\underline{\nabla v}}^T$ es el tensor velocidad de deformación y $\delta/\delta t$ es la derivada contravariante de Oldroyd, la cual se reduce a $\frac{\delta \underline{\underline{\sigma}}}{\delta t} = \left(\frac{\partial \underline{\underline{\sigma}}}{\partial t} - \underline{\underline{\sigma}} \cdot \underline{\underline{L}} - \underline{\underline{L}}^T \cdot \underline{\underline{\sigma}} \right)$ en flujo de corte unidireccional (ver Apéndice 2.8). La incorporación de la cinética estructural en el modelo viscoelástico de Maxwell se realiza aquí en la forma sugerida por Liu *et al.* (1981, 1983) a través de la siguiente ecuación,

$$\lambda_M = \lambda_M^0 \lambda(t, \dot{\gamma}) \quad (2.7.11)$$

donde λ_M^0 es el tiempo de relajación para $\lambda \rightarrow 1$. En este sentido, los coeficientes η y λ_M se expresan en función del parámetro estructural a través de las Ecuaciones (2.7.8) y (2.7.11).

Sabiendo que para fluidos viscoelásticos $\eta = \lambda_M G_M$, se puede expresar G_M combinando las Ecuaciones (2.7.8) y (2.7.11),

Modelado Reocinético de la Maduración de Soluciones de Gelatina en Flujo de Corte

$$G_M = \frac{\eta_s}{(1-\lambda)^2 \lambda_M} = \frac{\eta_s}{\lambda(1-\lambda)^2 \lambda_M^o} \quad (2.7.12)$$

Asimismo, resolviendo tensorialmente el modelo de Maxwell modificado en flujo de corte (Ecuación (2.7.10)) es posible obtener las siguientes componentes del tensor de tensiones (ver Apéndice 2.8),

$$\sigma_{xx} + \lambda_M \left(\frac{\partial \sigma_{xx}}{\partial t} - 2\sigma \frac{\partial v_x}{\partial y} \right) = 0 \quad (2.7.13)$$

$$\sigma_{yy} + \lambda_M \left(\frac{\partial \sigma_{yy}}{\partial t} \right) = 0 \quad (2.7.14)$$

$$\sigma_{zz} + \lambda_M \left(\frac{\partial \sigma_{zz}}{\partial t} \right) = 0 \quad (2.7.15)$$

$$\sigma + \lambda_M \left(\frac{\partial \sigma}{\partial t} - \sigma_{yy} \frac{\partial v_x}{\partial y} \right) = \eta \frac{\partial v_x}{\partial y} \quad (2.7.16)$$

Corresponde también mencionar que considerando $\lambda_M = 0$ el modelo reológico viscoelástico tiende asintóticamente al modelo inelástico. Por otro lado, las componentes del tensor de tensiones obtenidas a partir de la evaluación del modelo de Maxwell modificado en flujo elongacional se expresan (ver Apéndice 2.8),

$$\sigma_{xx} + \lambda_M \left(\frac{\partial \sigma_{xx}}{\partial t} - 2\sigma_{xx} \dot{\epsilon} \right) = 2\dot{\epsilon} \eta \quad (2.7.17)$$

$$\sigma_{yy} + \lambda_M \left(\frac{\partial \sigma_{yy}}{\partial t} - \sigma_{yy} \dot{\epsilon} \right) = -\dot{\epsilon} \eta \quad (2.7.18)$$

$$\sigma_{zz} + \lambda_M \left(\frac{\partial \sigma_{zz}}{\partial t} - \sigma_{zz} \dot{\epsilon} \right) = -\dot{\epsilon} \eta \quad (2.7.19)$$

2.8 Apéndice: Tensores y productos escalares de tensores para el modelo codeformacional de Maxwell modificado

2.8.1 Tensores utilizados

En este apéndice se expresan los distintos tensores del modelo reológico en coordenadas cartesianas para flujo de corte y flujo elongacional.

Flujo de corte

- Tensor de tensiones $\underline{\underline{\sigma}}$,

$$\underline{\underline{\sigma}} = \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & 0 \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{zz} \end{pmatrix} \quad (2.8.1)$$

- Tensor-velocidad de deformación $\underline{\underline{\dot{\gamma}}}$,

$$\underline{\underline{\dot{\gamma}}} = \begin{pmatrix} 0 & \dot{\gamma}_{xy} & 0 \\ \dot{\gamma}_{yx} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (2.8.2)$$

- Tensor-gradiente de velocidad $\underline{\underline{L}} = \underline{\underline{\nabla v}}$,

$$\underline{\underline{L}} = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ \frac{\partial v_x}{\partial y} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (2.8.3)$$

- Tensor-gradiente de velocidad transpuesto $\underline{\underline{L}}^T = (\underline{\underline{\nabla v}})^T$,

$$\underline{\underline{L}}^T = \begin{pmatrix} 0 & \frac{\partial v_x}{\partial y} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (2.8.4)$$

Flujo elongacional

- Tensor de tensiones $\underline{\underline{\sigma}}$,

Modelado Reocinético de la Maduración de Soluciones de Gelatina en Flujo de Corte

$$\underline{\underline{\sigma}} = \begin{pmatrix} \sigma_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{zz} \end{pmatrix} \quad (2.8.5)$$

- Tensor-velocidad de deformación $\underline{\underline{\dot{\gamma}}}$,

$$\underline{\underline{\dot{\gamma}}} = \begin{pmatrix} 2\dot{\epsilon} & 0 & 0 \\ 0 & -\dot{\epsilon} & 0 \\ 0 & 0 & -\dot{\epsilon} \end{pmatrix} \quad (2.8.6)$$

- Tensor-gradiente de velocidad $\underline{\underline{L}} = \underline{\underline{\nabla v}}$,

$$\underline{\underline{L}} = \begin{pmatrix} \dot{\epsilon} & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2}\dot{\epsilon} & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{1}{2}\dot{\epsilon} \end{pmatrix} \quad (2.8.7)$$

- Tensor-gradiente de velocidad transpuesto $\underline{\underline{L}}^T = (\underline{\underline{\nabla v}})^T$,

$$\underline{\underline{L}}^T = \begin{pmatrix} \dot{\epsilon} & 0 & 0 \\ 0 & -\frac{1}{2}\dot{\epsilon} & 0 \\ 0 & 0 & -\frac{1}{2}\dot{\epsilon} \end{pmatrix} \quad (2.8.8)$$

2.8.2 Obtención de los productos escalares correspondientes a la derivada contravariante de Oldroyd

La derivada contravariante de Oldroyd es,

$$\frac{\delta \underline{\underline{\sigma}}}{\delta t} = \left(\frac{\partial \underline{\underline{\sigma}}}{\partial t} + \underline{\underline{v}} \cdot \underline{\underline{\nabla}} \underline{\underline{\sigma}} - \underline{\underline{\sigma}} \cdot \underline{\underline{L}} - \underline{\underline{L}}^T \cdot \underline{\underline{\sigma}} \right) \quad (2.8.9)$$

donde,

$$\underline{\underline{v}} \cdot \underline{\underline{\nabla}} \underline{\underline{\sigma}} = 0 \quad (2.8.10)$$

debido a que las tensiones no varían respecto a la coordenada x . En este sentido, los distintos productos escalares para flujo corte se expresan,

Modelado Reocinético de la Maduración de Soluciones de Gelatina en Flujo de Corte

$$\underline{\underline{\sigma}} \cdot \underline{\underline{L}} = \begin{pmatrix} \sigma_{yx} \frac{\partial v_x}{\partial y} & 0 & 0 \\ \sigma_{yy} \frac{\partial v_x}{\partial y} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (2.8.11)$$

$$\underline{\underline{L}}^T \cdot \underline{\underline{\sigma}} = \begin{pmatrix} \sigma_{yx} \frac{\partial v_x}{\partial y} & \sigma_{yy} \frac{\partial v_x}{\partial y} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (2.8.12)$$

Las componentes de la tensión de corte fuera de la diagonal son iguales y se denominan $\sigma = \sigma_{xy} = \sigma_{yx}$.

Asimismo, para un flujo elongacional se obtienen las siguientes expresiones,

$$\underline{\underline{\sigma}} \cdot \underline{\underline{L}} = \begin{pmatrix} \sigma_{xx} \dot{\epsilon} & 0 & 0 \\ 0 & -\sigma_{yy} \frac{\dot{\epsilon}}{2} & 0 \\ 0 & 0 & -\sigma_{zz} \frac{\dot{\epsilon}}{2} \end{pmatrix} \quad (2.8.13)$$

$$\underline{\underline{L}}^T \cdot \underline{\underline{\sigma}} = \begin{pmatrix} \sigma_{xx} \dot{\epsilon} & 0 & 0 \\ 0 & -\sigma_{yy} \frac{\dot{\epsilon}}{2} & 0 \\ 0 & 0 & -\sigma_{zz} \frac{\dot{\epsilon}}{2} \end{pmatrix} \quad (2.8.14)$$

05/02/07

Capítulo III

Ensayos a Velocidad de Corte Constante

3.1 Introducción. Protocolo de medición.

En este capítulo de la tesis se presentan y analizan los ensayos reométricos de soluciones de gelatina (ver Capítulo II) en estado de maduración a distintas velocidades de corte constantes. Es apropiado señalar aquí, que en los ensayos en flujo de corte se genera una competencia entre la formación de uniones, por regeneración parcial del tropocolágeno, y la destrucción mecánica de la microestructura. En este sentido, la finalidad de estos ensayos es estudiar los fenómenos particulares que aparecen durante la maduración de soluciones de gelatina en flujo de corte. Asimismo, en estos ensayos, se analiza el efecto de las variaciones de temperatura, concentración y pH, los cuales generan cambios microestructurales durante el proceso de gelificación.

El protocolo utilizado para las mediciones reométricas fue formulado considerando el efecto de la gelificación de las soluciones de gelatina. Para estos ensayos, la gelificación es promovida mediante la disminución de la temperatura de las soluciones desde el valor de disolución a 50 °C (ver Sección 2.6.1 del Capítulo II) hasta temperaturas inferiores a 30 °C. Se observa que cuanto menor es la temperatura de ensayo más rápido es el proceso de gelificación. Por consiguiente, mediante la selección adecuada de una temperatura de gelificación, es posible estudiar reológicamente la evolución del proceso de maduración en el tiempo.

Modelado Reocinético de la Maduración de Soluciones de Gelatina en Flujo de Corte

La Figura 3.1.1 presenta un esquema del protocolo de ensayo, el cual comienza desde el instante en que se coloca la muestra en el reómetro hasta el tiempo final de medición. En este sentido, los primeros 30 segundos representan el tiempo de acondicionamiento de la muestra, cuando la temperatura de ésta disminuye de 50 °C (temperatura de disolución) a la temperatura de ensayo ($T < 30$ °C). Se encontró experimentalmente que este tiempo de equilibración térmica es suficiente para lograr una temperatura constante en todas las reometrías realizadas en esta tesis. En general, a medida que la temperatura de ensayo disminuye, la viscosidad de la muestra aumenta más rápidamente en el tiempo debido al proceso de gelificación. En este capítulo se presentan y analizan ensayos a distintas velocidades de corte constantes comprendidas en el rango $3 < \dot{\gamma} < 800$ s⁻¹. Se obtuvieron así valores de viscosidad en función del tiempo de maduración.

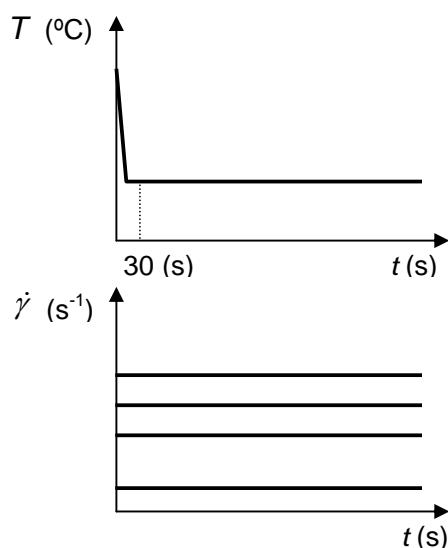


Figura 3.1.1: Esquema del protocolo para las variaciones de la temperatura de muestra y la velocidad de corte en función del tiempo de maduración.

3.2 Ensayos a distintas temperaturas

Es importante recordar aquí que los geles de gelatina son ejemplos típicos de geles termorreversibles (ver, por ejemplo, te Nijenhuis, 1997). Asimismo, en el equilibrio una solución de gelatina con una concentración de proteína igual o superior al 1,0 % p/p comienza a gelificar cuando la temperatura disminuye por debajo de los 30 °C aproximadamente. Reversiblemente el estado de solución se recupera cuando el gel se calienta alrededor de los 40 °C (Djabourov *et al.*, 1988). Como se observa en la Figura 3.2.1, el proceso de gelificación de la gelatina es inducido por una recuperación parcial de la estructura nativa de las cadenas, formando triple hélices. En este sentido, la concentración de gelatina y la temperatura a la cual ocurre este proceso están sumamente relacionadas (ver, por ejemplo, Carvalho y Djabourov, 1997).

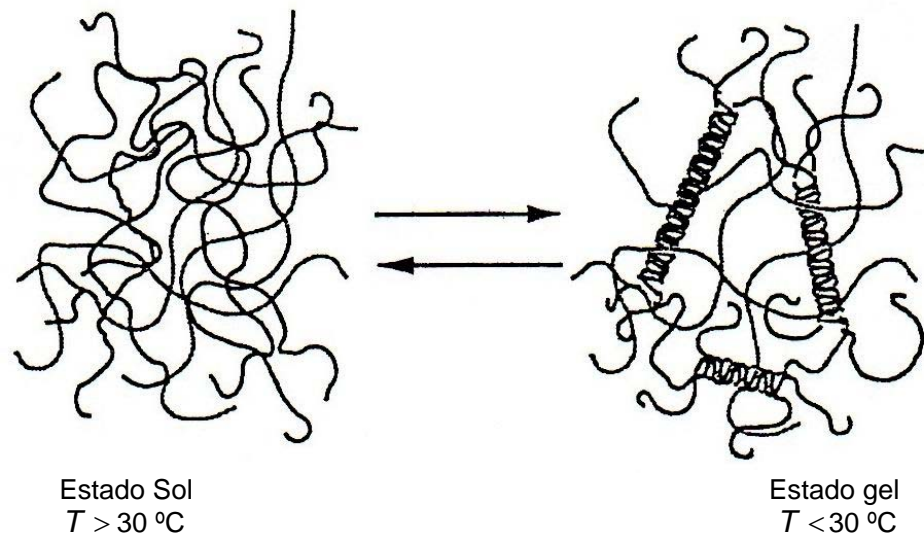


Figura 3.2.1: Mecanismo de formación del gel de gelatina mediante la transición *coil*-hélice formando triple hélices de tres cadenas y/o dos cadenas que incluyen el pliegue tipo *hair pin* (Carvalho y Djabourov, 1997).

Modelado Reocinético de la Maduración de Soluciones de Gelatina en Flujo de Corte

Con el fin de observar la influencia térmica en el proceso de gelificación, se presentan en esta sección ensayos a distintas temperaturas. Las soluciones acuosas de gelatina empleadas se preparan al 6,66 % p/v, siguiendo la metodología expuesta en el Capítulo II, Sección 2.6.1. Los resultados experimentales obtenidos en esta tesis indican consistentemente con los reportados en la literatura (ver, por ejemplo, Carvalho y Djabourov, 1997) que a medida que la temperatura de maduración disminuye, el tiempo de gelificación t_g esperado es menor (ver Figura 3.2.2). Es importante mencionar en esta etapa de análisis de la maduración de soluciones de gelatina en flujo de corte, que el valor de t_g se puede inferir solamente desde la tendencia que presenta la curva η en función de t . En efecto, el verdadero valor de t_g corresponde al valor asintótico $\eta \rightarrow \infty$, el cual corresponde: (a) al punto de percolación de la matriz de cadenas en estado de reposo y en proceso de maduración por uniones físicas; (b) al punto de bloqueo de *clusters* suspendidos en estado de flujo y en un proceso de crecimiento por oclusión de solvente y unión física de macromoléculas. Estos aspectos relevantes asociados al t_g se analizan a lo largo de este capítulo y principalmente en las conclusiones relacionadas con el trabajo de otros autores.

En la Figura 3.2.2 se presentan los resultados experimentales de la viscosidad η en función del tiempo de maduración t para diferentes temperaturas de maduración $T = 24, 25, 26$ y 27 °C. Las velocidades de corte, las cuales se mantienen constantes durante el ensayo, son 152, 190, 228 y 266 s^{-1} . En esta figura se observa que cuando la temperatura

Modelado Reocinético de la Maduración de Soluciones de Gelatina en Flujo de Corte

disminuye, para un mismo tiempo de maduración, la viscosidad aumenta significativamente. Analizando comparativamente los resultados presentados en las Figuras 3.2.2 (a), (b), (c) y (d), se concluye que para una misma temperatura los valores de viscosidad aumentan a medida que la velocidad de corte disminuye, debido a que en principio existe menor ruptura de microestructura en formación por la acción mecánica (ver Sección 3.3 de este Capítulo).

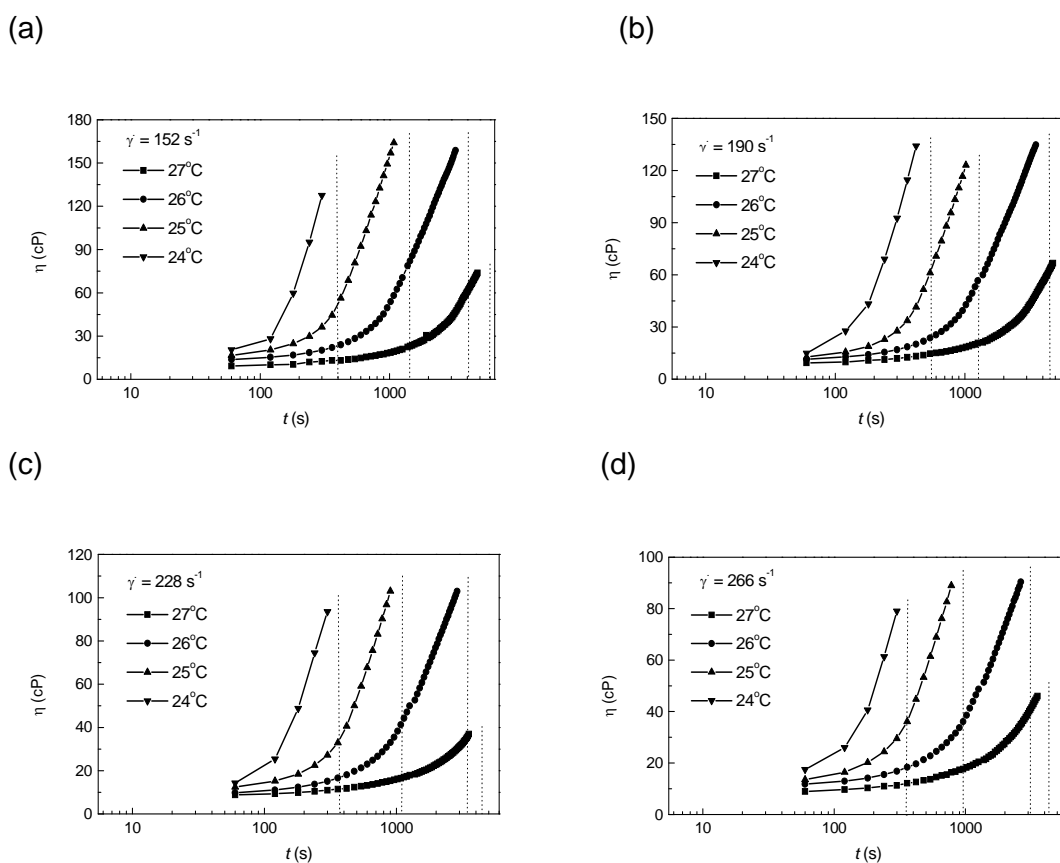


Figura 3.2.2: Viscosidad en función del tiempo de maduración para diferentes temperaturas de maduración (24, 25, 26 y 27 °C). Las mediciones se obtuvieron cada 60 segundos para un tiempo total de ensayo de 18 minutos. Los datos experimentales se obtienen en ensayos a velocidad de corte constante: (a) $\dot{\gamma} = 152 \text{ s}^{-1}$; (b) $\dot{\gamma} = 190 \text{ s}^{-1}$; (c) $\dot{\gamma} = 228 \text{ s}^{-1}$ y (d) $\dot{\gamma} = 266 \text{ s}^{-1}$. Las líneas verticales de puntos indican la trocha asintótica estimada de t_g .

Modelado Reocinético de la Maduración de Soluciones de Gelatina en Flujo de Corte

Es importante mencionar que el protocolo de ensayo propuesto no involucra evolución/cambios de la historia mecánica impuesta durante la maduración (ver Figura 3.1.1 y Capítulos IV y V). Se observa que en todos los ensayos realizados de esta forma, la viscosidad aumenta continuamente con el tiempo de maduración debido a que la construcción de microestructura siempre supera al proceso de destrucción mecánica que impide el crecimiento de los *clusters*.

Efecto de la temperatura sobre la viscosidad de las soluciones de gelatina madurando bajo flujo de corte

Para poder medir el efecto de la temperatura sobre la viscosidad de las soluciones de gelatina madurando bajo flujo de corte, es necesario primeramente interpretar algunos aspectos de la teoría cinética de los líquidos. En un líquido en reposo las moléculas están constantemente en movimiento, pero debido al empaquetamiento compacto de las mismas, el movimiento queda reducido prácticamente a la vibración de cada molécula dentro de una “jaula” formada por las moléculas más próximas. Esta “jaula” está representada por la barrera de energía potencial $\Delta G_0 / N_A$, donde ΔG_0 es la energía libre de activación molar del fluido en estado estacionario y $N_A = 6,023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ es el número de Avogadro. Un líquido en reposo sufre reordenamientos continuos, durante los cuales una molécula salta de una “jaula” a un “hueco” adyacente. Asimismo, cuando el líquido está fluyendo a una determinada velocidad de corte, la frecuencia de los reordenamientos moleculares es mayor. Este efecto se debe a que la barrera de energía potencial se distorsiona debido a la acción de la tensión de corte aplicada (Bird *et al.*, 1960). Dentro de este contexto teórico Eyring y

Modelado Reocinético de la Maduración de Soluciones de Gelatina en Flujo de Corte

colaboradores (Glasstone *et al.*, 1941) propusieron un modelo para estimar la viscosidad de los líquidos en función de la temperatura de acuerdo a,

$$\ln \eta = \ln A + \left(\frac{\Delta G}{R} \right) \frac{1}{T} \quad (3.2.1)$$

donde ΔG es la energía libre de activación molar del fluido en flujo de corte, $R = 8,314 \text{ J/mol K}$ es la constante universal de los gases, A es el factor pre-exponencial y T es la temperatura absoluta. En la Ecuación (3.2.1) A es proporcional a $N_A h / \tilde{V}$, donde $h = 6,624 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$ es la constante de Planck y \tilde{V} es el “volumen de un mol de líquido puro en la teoría básica” (Bird *et al.*, 1960). Esta ecuación indica que la viscosidad disminuye exponencialmente con la temperatura, lo que está de acuerdo con el comportamiento de la mayoría de los líquidos. En este sentido, en esta tesis se utiliza la Ecuación (3.2.1) para estimar empíricamente la influencia de la temperatura sobre la viscosidad de soluciones de gelatina que maduran a distintos tiempos y bajo la acción de una velocidad de corte constante $\dot{\gamma} = 152 \text{ s}^{-1}$. Para realizar el ajuste de los datos experimentales $\ln \eta$ en función de $1/T$ se supone como una primera aproximación, que estas curvas (ver Figura 3.2.3) son conformales para diferentes valores paramétricos de $\dot{\gamma}$. En la Figura 3.2.3 se presentan los datos experimentales (símbolos) obtenidos con el reómetro cono-plato descrito en la Sección 2.6 del Capítulo II y las predicciones numéricas (líneas llenas) generadas a partir de la Ecuación (3.2.1).

Modelado Reocinético de la Maduración de Soluciones de Gelatina en Flujo de Corte

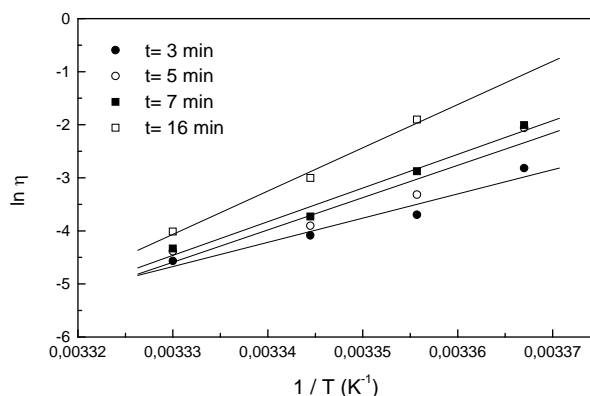


Figura 3.2.3: Viscosidad en función de la temperatura. Los símbolos representan los datos experimentales para una velocidad de corte constante $\dot{\gamma} = 152 \text{ s}^{-1}$ a diferentes tiempos de maduración. Las líneas continuas representan las predicciones numéricas obtenidas con la Ecuación (3.2.1) para las mismas condiciones de ensayo.

Los valores de los parámetros de la Ecuación (3.2.1), obtenidos del ajuste de los datos experimentales, se presentan en la Tabla 3.2.1 para tiempos de maduración $t \leq 16$ minutos, donde la solución de gelatina es prácticamente Newtoniana. Se observa que el parámetro A disminuye cuando el tiempo de maduración crece. Asimismo se observa que ΔG toma un valor diferente para cada tiempo de maduración (como es de esperar debido a cambios microestructurales) y aumenta con el mismo. Esto indica un aumento de la barrera de energía potencial, debido al requerimiento de mayor energía, para hacer fluir la solución de gelatina madurando a medida que transcurre el tiempo de maduración. Es decir, se generan mayores valores de viscosidad, incorporando el efecto de la creación de uniones físicas entre cadenas.

De los resultados obtenidos se puede concluir que aunque en general la Ecuación (3.2.1) se usa para estimar la viscosidad de los líquidos simples

Modelado Reocinético de la Maduración de Soluciones de Gelatina en Flujo de Corte

a una determinada temperatura, también es útil para estimar el efecto de la temperatura sobre la viscosidad de las soluciones de gelatina madurando bajo flujo de corte. Sin embargo, a medida que el tiempo de maduración aumenta la predicción de la Ecuación (3.2.1) no es aplicable en la proximidad del punto gel, como es de esperar. En este sentido corresponde mencionar que la Ecuación (3.2.1) se utiliza aquí en forma empírica, debido a que la microestructura del sistema agua-gelatina no responde de manera análoga a la microestructura de los sistemas de moléculas chicas.

Tabla 3.2.1: Parámetros de ajuste obtenidas con la Ecuación (3.2.1).

t (min)	ln A	A (Pa s)	$\frac{\Delta G}{R}$ (K)	ΔG (J/mol)	r^2
3	-117,36	$1,11 \cdot 10^{-68}$	$4,56 \cdot 10^4$	$1,3 \cdot 10^{-2}$	0,949
5	-182,12	$8,45 \cdot 10^{-91}$	$6,09 \cdot 10^4$	$2,0 \cdot 10^{-2}$	0,920
7	-203,59	$2,07 \cdot 10^{-94}$	$6,34 \cdot 10^4$	$2,3 \cdot 10^{-2}$	0,979
16	-268,56	$\rightarrow 0$	$8,15 \cdot 10^4$	$2,9 \cdot 10^{-2}$	0,990

3.3 Ensayos a distintas velocidades de corte

En los ensayos que se presentan a continuación, la variable en estudio es la velocidad de corte manteniendo constante la temperatura. Es apropiado recordar aquí que las soluciones acuosas de gelatina utilizadas tienen una concentración del 6,66 % p/v y se prepararon siguiendo la metodología descrita en la Sección 2.6.1 del Capítulo II.

Con la finalidad de observar la evolución microestructural durante el proceso de maduración de las soluciones de gelatina, la cual se infiere a través del comportamiento del parámetro estructural λ (ver Ecuación (2.7.8) del Capítulo II), en la Figura 3.3.1 se presentan gráficas de λ en función de t , para los ensayos realizados a distintas velocidades de corte constantes. Para una mejor comprensión de los fenómenos observados, estos ensayos se

Modelado Reocinético de la Maduración de Soluciones de Gelatina en Flujo de Corte

dividieron en dos grupos que corresponden a altas y bajas velocidades de corte. En este sentido, en la Figura 3.3.1(a) se muestran resultados para $50 < \dot{\gamma} < 420 \text{ s}^{-1}$ y $T = 26 \text{ }^\circ\text{C}$. Se observa que cuando disminuye $\dot{\gamma}$ las asíntotas de las curvas de λ en función del tiempo tienden lentamente a valores asintóticos más grandes. Estos resultados indican que a medida que las velocidades de corte disminuyen se favorece la formación de zonas de triple hélices, mientras que a altas velocidades de corte la destrucción de la mismas es relevante. Sin embargo, en la Figura 3.3.1(b) se observa que cuando $\dot{\gamma} < 50 \text{ s}^{-1}$ esta tendencia no se cumple, principalmente a tiempos de maduración relativamente cortos (ver también Carvalho y Djabourov, 1997 en relación a la detección experimental del fenómeno) produciéndose “ruidos” experimentales a pesar de que $\dot{\gamma}$ es constante.

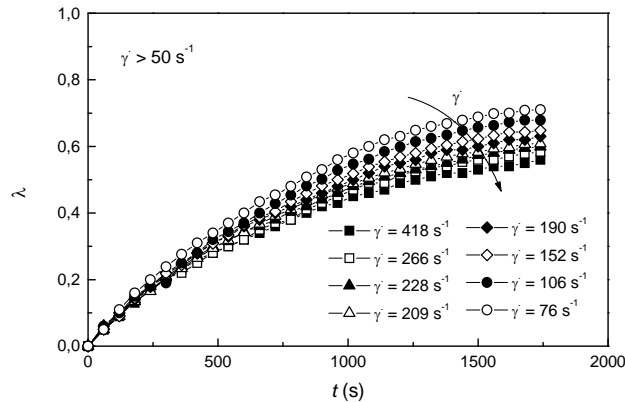
Con el objetivo de analizar la fenomenología observada en la Figura 3.3.1(b), se define aquí el número de Deborah microestructural De^M , en analogía con la reología de fluidos viscoelásticos, de la siguiente manera,

$$De^M = \frac{\theta_{reo}}{\theta_{mad}} \quad (3.3.1)$$

donde θ_{mad} y θ_{reo} son los tiempos característicos de maduración y reométrico, respectivamente. El tiempo característico de maduración θ_{mad} está asociado cinéticamente al proceso macromolecular de desorden \rightarrow orden. Por el contrario, el tiempo característico reométrico θ_{reo} involucra un proceso microestructural de orden \rightarrow desorden, el cual a su vez compite directamente con el movimiento browniano cuya escala energética característica es $k_B T$. En efecto, en fluidos sin maduración, la

Modelado Reocinético de la Maduración de Soluciones de Gelatina en Flujo de Corte

(a)



(b)

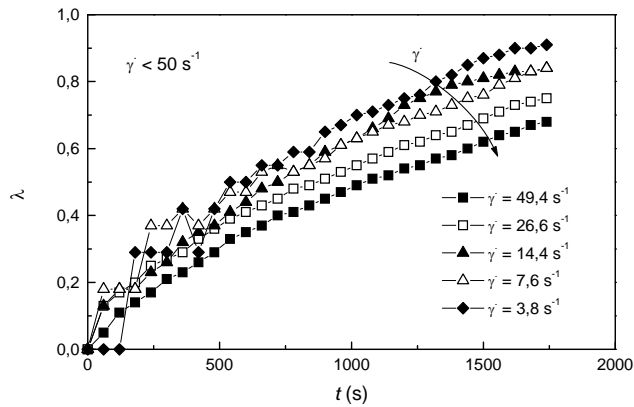


Figura 3.3.1: Parámetro estructural λ en función del tiempo de maduración. La temperatura de maduración es $T = 26\text{ }^{\circ}\text{C}$. Los datos experimentales se obtuvieron para un intervalo de tiempo de 30 minutos en ensayos a velocidades de corte constantes seleccionadas en el rango: (a) $\dot{\gamma} = 76 - 418\text{ s}^{-1}$, (b) $\dot{\gamma} = 3,8 - 49,4\text{ s}^{-1}$.

reometría en corte mide la energía browniana que tiende a restaurar el desorden molecular. El tiempo característico reométrico se expresa

$\theta_{reo} \propto 1/\dot{\gamma}$ y reordenando la Ecuación (2.7.9), se estima también que

$\theta_{mad} \propto 1/k_1$. Por consiguiente se puede expresar $De^M \propto k_1/\dot{\gamma}$. En este

contexto de análisis, uno espera que para la transición observada en los

Modelado Reocinético de la Maduración de Soluciones de Gelatina en Flujo de Corte

resultados experimentales ilustrados en la Figura 3.3.1, al pasar de la parte (a) a la (b), se cumpla que De^M crezca para valores bajos de $\dot{\gamma}$. Por consiguiente para valores de velocidad de corte $\dot{\gamma} < 50 \text{ s}^{-1}$ se obtienen valores de De^M relativamente altos, indicando complejidad en la respuesta reológica del sistema. Asimismo, es claro que para $\dot{\gamma} > 50 \text{ s}^{-1}$ el De^M decrece con $\dot{\gamma}$, de forma tal que es posible hacer mediciones reométricamente estables (Figura 3.3.1(a)). Carvalho y Djabourov (1997) validaron experimentalmente este fenómeno.

Efecto de la velocidad de corte sobre la viscosidad de las soluciones de gelatina madurando bajo flujo de corte.

En la Figura 3.3.2 se presentan los resultados experimentales de la viscosidad η en función del tiempo de maduración t para diferentes velocidades de corte constantes ($\dot{\gamma} > 50 \text{ s}^{-1}$). La temperatura de maduración se fija en $T = 26 \text{ }^\circ\text{C}$. Se observa aquí que cuando la velocidad de corte disminuye, para un mismo tiempo de maduración, la viscosidad aumenta significativamente. En estas instancias del análisis es pertinente recordar que el aumento de la viscosidad en las soluciones de gelatina es una consecuencia de la unión de las cadenas proteicas (ver Capítulo I). En este sentido, si la solución está en reposo, la agregación da lugar a la formación de una red espacial (*network*) y la solución desarrolla estructura interna. Si la solución se somete a un flujo de corte, los débiles enlaces físicos se destruyen y la red se rompe en agregados moleculares (*clusters*). Después de cierto tiempo a una determinada velocidad de corte, se puede establecer un equilibrio dinámico entre la destrucción y la formación de *clusters* que

Modelado Reocinético de la Maduración de Soluciones de Gelatina en Flujo de Corte

continúan creciendo en el tiempo. Por consiguiente, el aumento de la viscosidad de soluciones de gelatina que maduran bajo flujo de corte, depende del valor de las velocidades de corte aplicadas.

En esta tesis, para describir el efecto de la velocidad de corte sobre la viscosidad de soluciones de gelatina se define la fracción volumétrica de *clusters* $\phi(\dot{\gamma}, t)$ formando la fase discreta de la siguiente manera,

$$\phi(\dot{\gamma}, t) = \frac{V_c}{(V_c + V_s)} \quad (3.3.2)$$

donde $V_c = n_c v_c$ es el volumen de *clusters* (solvente ocluido y macromoléculas unidas físicamente), el cual es función del número n_c y del volumen promedio v_c de *clusters*; es decir volumen promedio por *cluster*. Además, V_s es el volumen de solvente libre y macromoléculas disueltas, no incorporadas en los *clusters* al tiempo t . Este valor V_s puede variar en parte, dependiendo de cuanto solvente ocluyen los *clusters* a una velocidad de corte y tiempo de maduración especificados.

Asimismo, la viscosidad de las soluciones de gelatina $\eta(\phi)$ se puede definir en función de la fracción volumétrica de *clusters* de acuerdo a (Quemada, 1977),

$$\eta = \frac{\eta_s}{\left(1 - \frac{\phi(\dot{\gamma}, t)}{\phi_m}\right)^2} \quad (3.3.3)$$

donde η_s es la viscosidad de la solución a $t = 0$ y ϕ_m es la fracción volumétrica máxima de *clusters* que se suponen esféricos (esferas blandas),

Modelado Reocinético de la Maduración de Soluciones de Gelatina en Flujo de Corte

la cual se consigue en las cercanías del punto gel, o sea cuando $\eta \rightarrow \infty$ en el punto de bloqueo y $\dot{\gamma} \rightarrow 0$.

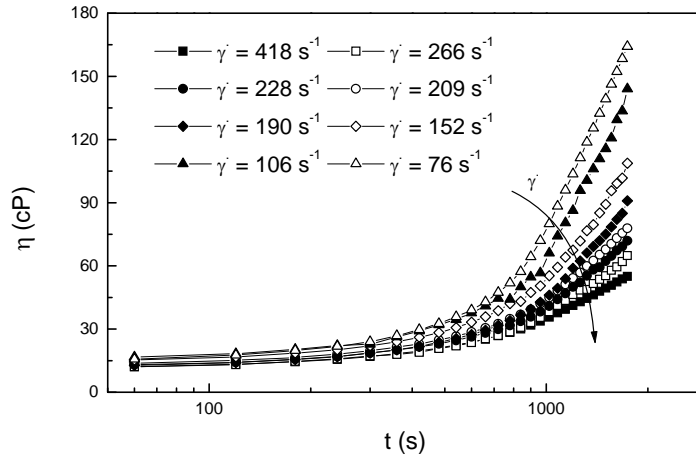


Figura 3.3.2: Viscosidad en función del tiempo de maduración. La temperatura de maduración es $T = 26 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Los datos experimentales se obtuvieron para un intervalo de tiempo de 30 minutos en ensayos a velocidades de corte constantes $\dot{\gamma} > 50 s^{-1}$.

La Figura 3.3.2 indica que a bajos tiempos de maduración $n_c v_c$ es aproximadamente constante, obteniéndose una viscosidad que varía poco con $\dot{\gamma}$. En efecto, para valores altos de velocidad de corte n_c aumenta y v_c disminuye, manteniendo ϕ relativamente constante en relación a $\dot{\gamma}$, en la medida que la solución no haya madurado significativamente. En este sentido, el volumen de solución libre V_s también se mantiene relativamente constante. Por el contrario cuando los tiempo de maduración son más grandes $n_c v_c$ decrece con incrementos de $\dot{\gamma}$. Es decir, ϕ es menor para valores grandes de $\dot{\gamma}$. Este efecto claramente visualizado en la Figura 3.3.2 indica que valores grandes de velocidad de corte, a elevados tiempos de maduración, producen un alto número de núcleos generadores de *clusters*

Modelado Reocinético de la Maduración de Soluciones de Gelatina en Flujo de Corte

con poco crecimiento (poco solvente ocluido y poca variación de ϕ). Por el contrario, para valores más pequeños de velocidad de corte y elevados tiempos de maduración, la nucleación es baja y el crecimiento de *clusters* es significativo, generándose así valores de ϕ relativamente más grandes (η toma valores mayores). Estas fenomenologías, también observadas en los procesos de cristalización, se manifiestan para tiempos de maduración significativos por debajo del punto gel. Finalmente, por analogía con los procesos de cristalización (ver, por ejemplo, Belter *et al.*, 1988; Cabe y Smith, 1969), se puede mencionar que las zonas lábil (nucleación pura), intermedia (nucleación y crecimiento) y metaestable (crecimiento) están ligadas a la magnitud creciente de velocidad de corte en el proceso de formación de *clusters*, asociado a la maduración de gelatinas debajo del punto gel.

En la Figura 3.3.2 se observa que para $\dot{\gamma} > 50 \text{ s}^{-1}$ y $t < 4$ minutos aproximadamente, la viscosidad η incrementa levemente con t y varía levemente con $\dot{\gamma}$, indicando un comportamiento Newtoniano. Es decir, $\phi(\dot{\gamma}, t) \cong \phi(t)$, $n_c(\dot{\gamma}) \cong \text{constante}$ y $v_c(\dot{\gamma}, t)$ crece suavemente, por lo tanto $n_c v_c \cong \text{constante}$. Adicionalmente se observa que para $\dot{\gamma} > 50 \text{ s}^{-1}$ y $t > 4$ minutos aproximadamente, la viscosidad η incrementa notablemente con t y es sensible a los valores de $\dot{\gamma}$, indicando un comportamiento ligeramente pseudoplástico a cada t (ver también Figura 3.3.3). Es decir, $\phi(\dot{\gamma}, t)$ varía con t y con $\dot{\gamma}$, por lo tanto $n_c(\dot{\gamma})$ y $v_c(\dot{\gamma}, t)$ varían de acuerdo con: (a) dado un tiempo $t_i > t$ para $\dot{\gamma}_i > \dot{\gamma}$, se espera $n_c(\dot{\gamma})$ ligeramente mayor y una marcada disminución de $v_c(\dot{\gamma}, t)$, y por lo tanto, menor $n_c v_c$ y $\phi(\dot{\gamma}, t)$, y

Modelado Reocinético de la Maduración de Soluciones de Gelatina en Flujo de Corte

consecuentemente valores menores de η ; (b) dado un tiempo $t_i > t$ para $\dot{\gamma}_i < \dot{\gamma}$, se espera un suave decrecimiento de $n_c(\dot{\gamma})$ y un marcado incremento de $v_c(\dot{\gamma}, t)$, y consecuentemente valores crecientes de $n_c v_c$, $\phi(\dot{\gamma}, t)$ y η .

El mecanismo de variación de η en términos de $\dot{\gamma}$, $\Delta\dot{\gamma}$, n_c , v_c y ϕ se ilustra de manera resumida en la Tabla 3.3.1, donde las flechas simples indican aumento/disminución, y las flechas dobles indican lo mismo con mayor intensidad.

Tabla 3.3.1: Variación de η en términos de $\dot{\gamma}$, $\Delta\dot{\gamma}$, n_c , v_c y ϕ .

Cambio mecánico	$\dot{\gamma}$	$\Delta\dot{\gamma}$	n_c	v_c	$n_c v_c$	ϕ	η
$t_i > 4$ minutos	↑	> 0	↑	↓	↓	↓	↓
$t_i > 4$ minutos	↓	< 0	↓	↑↑	↑	↑	↑
$t_i < 4$ minutos	↑	> 0	↑	↓	≅	≅	≅
$t_i < 4$ minutos	↓	< 0	↓	↑	≅	≅	≅

De lo expuesto en la Tabla 3.3.1 se concluye que a t elevados para $\dot{\gamma}$ constante, si $\dot{\gamma}$ es alto, n_c es más grande que para $\dot{\gamma}$ bajos. Es decir, a $\dot{\gamma}$ altos se obtiene una alta nucleación con crecimiento. Por el contrario, a t grandes para $\dot{\gamma}$ bajos se observa una baja nucleación con crecimiento. Adicionalmente se concluye que a t bajos, no es posible observar lo que ocurre para t elevados, debido a que las variaciones de v_c son pequeñas. Es decir, el fenómeno se enfatiza a t grandes.

Con la finalidad de analizar la respuesta reológica de las soluciones ensayadas en esta tesis, es necesario considerar que la *network* de cada *cluster* está formada por enlaces físicos cuyo tiempo de vida (*lifetime*)

Modelado Reocinético de la Maduración de Soluciones de Gelatina en Flujo de Corte

excede el tiempo reométrico característico ($De^M \ll 1$, *short time mechanical response*) (ver por ejemplo, Ottone *et al.*, 2005). Para obtener estrictamente esta información reológica es necesario detener el proceso de entrecruzamiento que se genera durante la maduración de las soluciones de gelatina (incorporación de cadenas a los *clusters*). El proceso para detener una reacción de entrecruzamiento (*crosslink*) solo es posible en forma aproximada para algunos materiales, por ejemplo, para aquellos materiales en los cuales la reacción se produce químicamente (*chemical crosslinking*). En este sentido, se utiliza un catalizador que envenena la muestra y la reacción química se detiene, por un período de tiempo mucho menor que el necesario para alcanzar algún cambio apreciable en el grado de *crosslink*. Por otra parte para el caso de materiales en los cuales la reacción se produce físicamente (*physical crosslinking*), el proceso de detención es más dificultoso o prácticamente imposible (ver por ejemplo Djabourov *et al.*, 1988, donde se describe el método de *quenching*). Por lo tanto, para resolver este problema en forma aproximada (designado *mutation problem* por Winter y Mours, 1997) es necesario la utilización de un modelo reológico que considere la historia de *crosslinking* de las soluciones de gelatina en estado de maduración. En este sentido, en esta tesis se considera la *quenching hypothesis* para el modelado reocinético de la maduración de soluciones de gelatina en flujo de corte. Esta hipótesis ha sido validada para el sistema gelatina-agua (Ottone *et al.*, 2005) donde se reportan valores bajos de *mutation number*.

Modelado Reocinético de la Maduración de Soluciones de Gelatina en Flujo de Corte

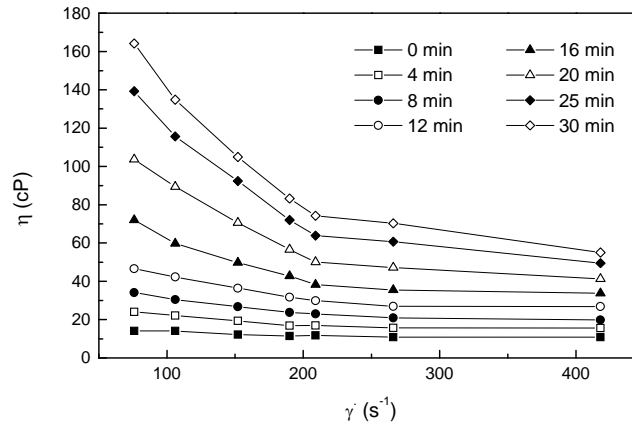


Figura 3.3.3: Viscosidad en función de la velocidad de corte para distintos tiempos de maduración. La temperatura de maduración es $T = 26^\circ\text{C}$.

En la Figura 3.3.3 se presentan las curvas de viscosidad aparente en función de la velocidad de corte para distintos tiempos de maduración. Se observa que para $t < 16$ minutos aproximadamente la solución de gelatina ensayada muestra un comportamiento prácticamente Newtoniano. Este resultado también se desprende del análisis de la Ecuación (3.3.3) y de la Figura 3.3.2, es decir que se cumple para $\phi \approx$ constante y t bajos. Asimismo, para $t > 16$ minutos aproximadamente se observa un comportamiento ligeramente pseudoplástico, donde el proceso de nucleación/crecimiento es relevante (ver también Carvalho y Djabourov, 1997). Es decir, la viscosidad de la solución de gelatina, en un estado de maduración dado, decrece con la velocidad de corte para tiempos de maduración relativamente grandes.

3.4 Ensayos a distintas concentraciones de gelatina

La viscosidad de soluciones concentradas de gelatina es el resultado de las interacciones entre las moléculas proteicas, y al igual que para el caso de soluciones diluidas, la temperatura, el pH y la adición de sales son las variables principales de las cuales depende (ver, por ejemplo, Ward y Courts, 1977; Horsky y Svantner, 1993).

Asimismo, las soluciones concentradas de gelatinas de alto peso molecular, por encima de la temperatura de gel son viscoelásticas. Las muestras presentan un comportamiento más Newtoniano en la medida que decrece el peso molecular, aumenta la temperatura, disminuye la concentración, o cualquier combinación de estas variables. Para estudiar las propiedades reológicas de soluciones de gelatina concentradas es necesario una técnica reométrica sensible al comportamiento microestructural. En este sentido, se realizaron ensayos con soluciones de gelatina a distintas concentraciones de proteína y se analizó la correlación que existe entre éstas y las condiciones del ensayo reométrico. Al respecto corresponde mencionar que el rango de concentración limita el rango de temperaturas de maduración. Debido a que la temperatura de gelificación T_g es función de la concentración, para entrar en la zona de maduración de la solución, el rango de concentración debe cumplir condiciones cuantitativas desde el punto de vista fisicoquímico. En adición, desde el punto de vista reológico, el rango de velocidad de corte depende en cierto grado de las características del viscosímetro utilizado y de la sensibilidad de detección, típica de la reometría convencional. En este caso se usa un viscosímetro Brookfield modelo DV-III,

Modelado Reocinético de la Maduración de Soluciones de Gelatina en Flujo de Corte

el cual para el sistema en estudio abarca típicamente el rango comprendido entre 50 y 500 s^{-1} .

En la Figura 3.4.1 se presentan los rangos de concentración, temperatura y velocidad de corte ensayados. En este sentido se observa que para cada concentración estudiada, existe un rango de temperatura admisible de ensayo. En efecto, el rango de concentración ensayado (5 a 8 % p/v) se encuentra en una zona de temperaturas comprendido entre 24 y $28 \text{ }^\circ\text{C}$ y es la zona que permite una mayor combinación de las variables temperatura-concentración para el análisis reométrico en corte. También se identificaron dos zonas adicionales, designadas A y B en la Figura 3.4.1. En la zona A la maduración es muy rápida para ser evaluada en general con reómetros comerciales y en la zona B no se produce maduración.

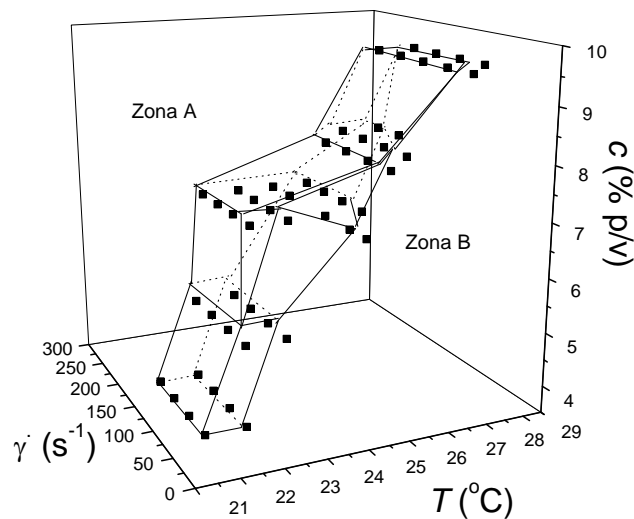


Figura 3.4.1: Rangos de concentración, temperatura y velocidad de corte que permiten analizar reométricamente las soluciones de gelatina mediante el viscosímetro Brookfield (modelo DV-III). Los símbolos representan los experimentos realizados para la determinación de la zona de ensayo y admisible de medición.

Modelado Reocinético de la Maduración de Soluciones de Gelatina en Flujo de Corte

Corresponde señalar que aunque estos aspectos no están descriptos en la bibliografía, el valor estándar de concentración que se utiliza en la industria para caracterizar a través del *Bloom* y la viscosidad a 40 °C las distintas gelatinas, es de 6,66 % p/v. En este sentido se elige esta concentración para la mayoría de los ensayos realizados en esta tesis con los rangos óptimos de temperatura de maduración y velocidad de corte (24-27 °C y 76-766 s⁻¹, respectivamente).

3.5 Ensayos a distintos pH

Como se mencionó en el Capítulo I, las moléculas de gelatina poseen en su secuencia primaria aminoácidos básicos y ácidos, y cada uno de ellos poseen una constante de disociación de protones diferente (Fennema, 1993; Dickinson y Stainsby, 1982). Por consiguiente, estos polianfolitos en solución diluida pueden adoptar distintas conformaciones las cuales dependen del ambiente fisicoquímico en el que se encuentran disueltas. Asimismo, las interacciones intermoleculares (es decir, entre cadenas de gelatina diferentes) que se producen cuando éstas se encuentran formando parte de soluciones concentradas, están condicionadas por el estado de carga que poseen estas moléculas y por la composición electrolítica de la solución.

Debido a que en esta tesis se estudia la maduración de soluciones concentradas de gelatina, resulta relevante analizar las distintas interacciones que se producen en este tipo de soluciones, como consecuencia de los estados de valencias total Z_T y neta Z , las cuales varían en función del pH de la solución. En efecto, el estudio de esta fenomenología es importante para el diseño de muchos procesos

Modelado Reocinético de la Maduración de Soluciones de Gelatina en Flujo de Corte

tecnológicos donde se utiliza esta macromolécula. Entre otras aplicaciones, en la industria alimenticia por ejemplo, la gelatina se emplea en productos donde las macromoléculas se mezclan con compuestos cargados como, por ejemplo, otras proteínas, carbohidratos y lípidos. En consecuencia, la interacción eléctrica que se lleva a cabo entre la gelatina y estos compuestos resulta relevante.

A partir de la secuencia peptídica de una cadena de gelatina de vaca (*Bos taurus*) reportada en el *Protein Data Bank* (PDB), la cual posee 779 aminoácidos y un peso molecular de una cadena α de alrededor de 71 kDa, se realizó el cálculo del estado de carga que posee la misma a los diferentes pH (Olivares, 2007). Es pertinente aclarar, que aunque dicha cadena no posee el mismo peso molecular que la utilizada para los estudios presentados en esta tesis (140 kDa), el estado de cargas de ambas, a los diferentes pH, presenta las mismas proporciones debido a que poseen la misma naturaleza aminoacídica, determinada por el material colagénico de la especie de la cual se obtienen. En este sentido, el análisis del estado de cargas a los diferentes pH permite interpretar los fenómenos macroscópicos observados en los ensayos reométricos realizados. La Tabla 3.5.1 muestra el número de aminoácidos cargados en un total de 779 aminoácidos de la cadena peptídica.

Considerando el número y la composición de aminoácidos de la cadena de gelatina y haciendo uso de los datos de pK_a reportados en la Tabla 1.2.1 del Capítulo I, se calculó la valencia neta $Z = |z^+ - z^-|$ y la valencia total $Z_T = z^+ + z^-$ de la cadena proteica para pH comprendidos

Modelado Reocinético de la Maduración de Soluciones de Gelatina en Flujo de Corte

entre 2 y 12, donde z^+ y z^- son las valencias totales de grupos positivos y negativos, respectivamente. Este procedimiento se llevó a cabo considerando el número de cada residuo de aminoácido cargado presente en la cadena (ver Tabla 3.5.1) y considerando, además, los pK_a de los grupos amino (pK_{NH_3}) y carboxilo (pK_{COOH}) terminales de la misma.

Tabla 3.5.1: Composición de aminoácidos cargados de una gelatina de vaca extraída mediante el proceso alcalino.

Aminoácido	Número sobre un total de 779 aminoácidos
Asparagina (Asn)	7,00
Glutamina (Gln)	22,01
Tirosina (Tyr)	5,00
Arginina (Arg)	38,01
Histidina (His)	3,00
Lysina (Lys)	29,01
Ácido Aspártico (Asp)	26,01
Ácido Glutámico (Glu)	34,02
Asx = Asp + Asn	2,00
Glx = Glu + Gln	4,00

En efecto, la carga neta de una molécula de gelatina es (Piaggio *et al.*, 2005 y 2006),

$$eZ = \sum_{i=1}^N eZ_i \quad (3.5.1)$$

siendo eZ_i la carga de los i -grupos cargados presentes en la molécula y e la carga elemental. Asimismo, el valor de Z_i se puede obtener de la siguiente manera,

$$Z_i^\pm = \pm \frac{n_i}{1 + 10^{\mp(pK_{ai} - pH)}} \quad (3.5.2)$$

donde los signos (+) y (-) se definen de acuerdo a las propiedades ácidas o básicas de los grupos cargados. Asimismo, la Ecuación (3.5.2) considera el

Modelado Reocinético de la Maduración de Soluciones de Gelatina en Flujo de Corte

pH de la solución donde se encuentran disueltas las cadenas de gelatina. Luego, la valencia neta Z se obtiene considerando la cantidad n_i de cada uno de los aminoácidos con residuos cargados eléctricamente (ver Tabla 3.5.1) y los grupos amino y carboxilo terminales (Piaggio et al., 2005 y 2006),

$$Z = \sum_{i=1}^7 \frac{\pm n_i}{1 + 10^{\mp(\text{p}K_{a_i} - \text{pH})}} + \frac{1}{1 + 10^{-(\text{p}K_{\text{NH}_3} - \text{pH})}} - \frac{1}{1 + 10^{+(\text{p}K_{\text{COOH}} - \text{pH})}} \quad (3.5.3)$$

La Figura 3.5.1 muestra los resultados obtenidos con la Ecuación (3.5.3). Se observa que la valencia neta Z disminuye bruscamente desde el pH 2 hasta el pH 4,5 aproximadamente, donde se alcanza un mínimo de carga neta eZ . Luego, la valencia neta aumenta hasta un valor relativamente constante desde pH 6. En efecto, a partir de este valor de pH y hasta un valor de pH 9 el aumento de la valencia neta es menos pronunciado. Resulta relevante destacar, que en este rango de pH se encuentra el pH fisiológico en el cual las moléculas de colágeno (material histológico de donde se obtiene la gelatina) cumplen su función natural de sostén estructural. A partir de pH 9 la valencia neta aumenta en forma más pronunciada hasta pH 12.

En este marco de trabajo cuantitativo, la variación de la valencia total Z_T de la cadena se muestra en la Figura 3.5.2 donde se observa que Z_T aumenta desde pH 2 hasta pH 6, a partir del cual Z_T se mantiene aproximadamente constante hasta pH 9. Finalmente, a partir del pH 10, Z_T desciende nuevamente hasta el último valor de pH calculado (pH 12).

Modelado Reocinético de la Maduración de Soluciones de Gelatina en Flujo de Corte

De las Figuras 3.5.1 y 3.5.2 se observa que al variar el pH de la solución las moléculas de gelatina varían simultáneamente la carga total eZ_T y la carga neta eZ .

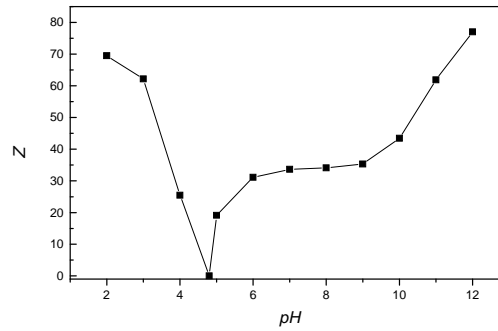


Figura 3.5.1: Valencia neta Z en función del pH de una cadena de gelatina en solución diluida considerando la secuencia de aminoácidos reportada en la Tabla 3.5.1.

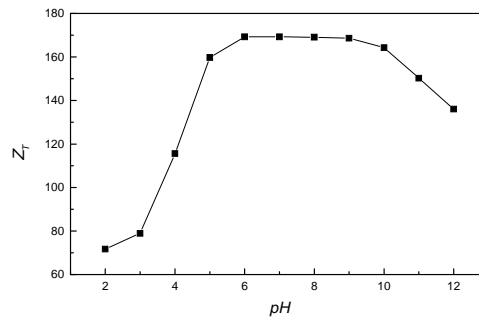


Figura 3.5.2: Valencia total Z_T en función del pH para una cadena de gelatina en solución diluida con la composición de aminoácidos reportada en la Tabla 3.5.1.

Resultados experimentales de los ensayos a distintos pH

Para el análisis del efecto del pH en la maduración de las soluciones concentradas de gelatina se realizaron ensayos reométricos a velocidad de corte constante ($\dot{\gamma} = 76, 152$ y 228 s^{-1}). Las soluciones de gelatina se

Modelado Reocinético de la Maduración de Soluciones de Gelatina en Flujo de Corte

ensayaron a una concentración de 3 % p/v y a una temperatura de maduración de $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ para diferentes valores de pH comprendidos entre 4 y 10. Para estos ensayos las soluciones de gelatina se prepararon con agua desionizada, siguiendo la metodología expuesta en la Sección 2.6.1 del Capítulo II. Para modificar el pH de las soluciones se utilizó NaOH (1M) o ClH (1M), de acuerdo al valor de pH requerido.

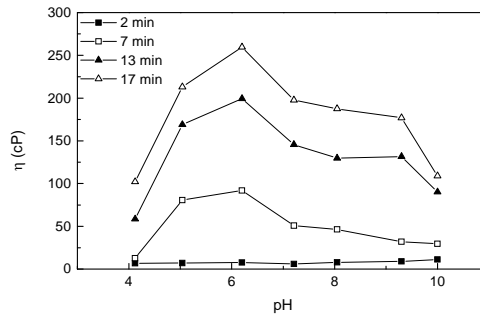
Como se mencionó anteriormente, el pH, y consecuentemente, el estado de cargas afectan la formación de triple hélices intermoleculares en soluciones concentradas de gelatina. Con el fin de visualizar este efecto se presenta en la Figura 3.5.3 los resultados experimentales de viscosidad en función del pH a tiempos de maduración constantes. Se observa que la viscosidad presenta un máximo en la zona de pH comprendido entre 5,5 y 6,5. En este sentido, es pertinente mencionar que en dicho entorno de pH las cadenas de gelatina poseen tanto cargas positivas como negativas (ver Figura 3.5.2) y, de esta forma, la atracción electrostática entre cargas opuestas favorece la generación por partes de las zonas de triple hélices. Por consiguiente, es esperable que en esta zona de pH la viscosidad sea mayor que en las zonas de pH donde predominan cargas de igual signo, en las cuales se produce repulsión entre las cadenas desfavoreciendo, de este modo, la formación de zonas de triple hélices intermoleculares.

En este contexto del análisis corresponde señalar que aunque el pI de la gelatina estudiada se encuentra comprendido en el rango de pH 4 y 5 (el cual es el pI esperado para gelatinas obtenidas por procesamiento alcalino; ver Capítulo II), los máximos de viscosidad observados se

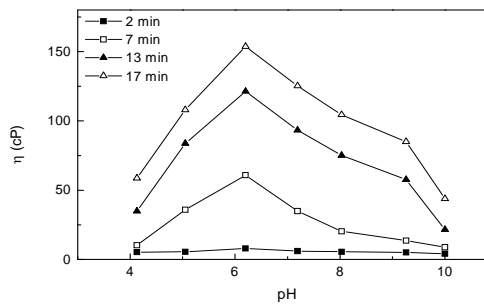
Modelado Reocinético de la Maduración de Soluciones de Gelatina en Flujo de Corte

encuentran desplazados hacia pH mayores, y no necesariamente al valor de pI .

(a)



(b)



(c)

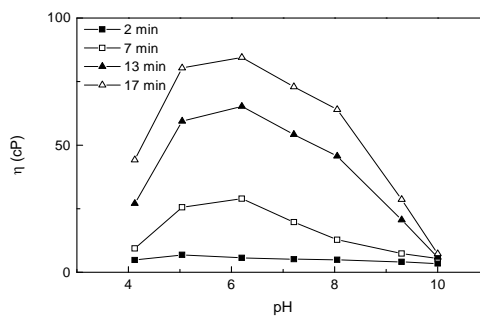


Figura 3.5.3: Efecto del pH en la maduración de soluciones de gelatina. Ensayos a distintas velocidades de corte constantes, con una concentración de 3 % p/v y una temperatura de maduración $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Las velocidades de corte ensayadas son: (a) 76 s^{-1} , (b) 152 s^{-1} y (c) 228 s^{-1} .

Modelado Reocinético de la Maduración de Soluciones de Gelatina en Flujo de Corte

Una posible explicación para este efecto podría ser el hecho de que a valores de pH próximos al pI la valencia neta total Z_T es menor que a pH 6 donde se alcanza el valor máximo de Z_T (ver Figura 3.5.2). Por consiguiente, a pH 6 habría un mayor número de grupos cargados positivos y negativos que intervendrían en la estabilización de las zonas de triple hélices intermoleculares. Adicionalmente en la Figura 3.5.3 se observa que en la zona de pH comprendida entre 6,5 y 8 la disminución de viscosidad se torna menos pronunciada que para pH mayores. En este sentido, es interesante observar que en este rango de pH tanto la valencia neta Z (ver Figura 3.5.1) como la valencia total Z_T (ver figura 3.5.2) mantienen un valor aproximadamente constante. Por consiguiente, en esa zona de pH la posible estabilización de las estructuras a través de las interacciones entre cargas sería semejante.

Por otro lado analizando comparativamente las Figuras 3.5.3 (a), (b) y (c), con lo reportado en la Sección 3.3 de este Capítulo, se observa consistentemente que a medida que la velocidad de corte aumenta se favorece la destrucción de la microestructura frente a su formación.

3.6 Obtención de curvas maestras

Con el fin de estudiar de manera integral el comportamiento de las soluciones de gelatina a distintas temperaturas y velocidades de corte, se propone a continuación construir una serie de curvas maestras. Estas curvas maestras se logran mediante la superposición de los datos reométricos presentados en las Secciones 3.2 y 3.3 de este capítulo.

Curva maestra de temperatura para distintas velocidades de corte

En la Figura 3.6.1(a) se presentan las viscosidades obtenidas a una velocidad de corte $\dot{\gamma} = 152 \text{ s}^{-1}$ y a distintas temperaturas de ensayo. En estas curvas, a diferencia de aquellas que se reportan en la de la Figura 3.2.2, la viscosidad está normalizada con la viscosidad de referencia siendo $\eta_{ref} = \eta_{inicial}$, es decir el valor de viscosidad a $t = 0$ para cada T y $\dot{\gamma}$. En la Figura 3.6.1(b) se presenta la curva maestra obtenida a través de la superposición de las curvas de viscosidad a distintas temperaturas, mediante el factor de corrimiento térmico, a_T (Ecuación (3.6.1)), para una temperatura de referencia $T_{ref} = 26 \text{ }^\circ\text{C}$. Se observa que, a través de a_T se elimina significativamente la dependencia de la viscosidad con la temperatura. Las curvas maestras reométricas para $\dot{\gamma} = 190, 228$ y 260 s^{-1} , las cuales se construyen con el mismo procedimiento descrito arriba, no se muestran en esta tesis debido a la similitud gráfica que presentan con la Figura 3.6.1.

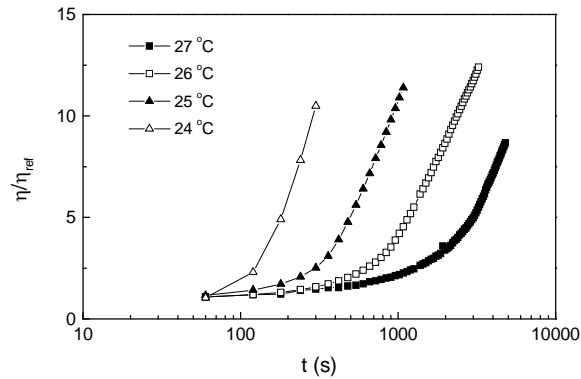
El factor de corrimiento térmico a_T utilizado en la construcción de la Figura 3.6.1(b) se expresa,

$$a_T = \exp \left[a + \frac{b}{T(^{\circ}\text{C})} \right] \quad (3.6.1)$$

donde $a = 32,51$ y $b = -777,13$ son parámetros de ajuste para las distintas velocidades de corte estudiadas.

Modelado Reocinético de la Maduración de Soluciones de Gelatina en Flujo de Corte

(a)



(b)

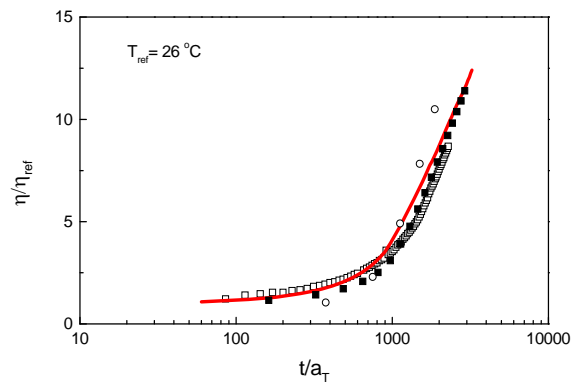


Figura 3.6.1: η/η_{ref} en función del tiempo, para $\dot{\gamma} = 152 \text{ s}^{-1}$ y un intervalo de tiempo de maduración de 30 minutos; a) a distintas temperaturas de ensayo; b) curva maestra de temperatura utilizando el factor de corrimiento a_T de la Ecuación (3.6.1).

Curva maestra de velocidad de corte y temperatura

La Figura 3.6.2 presenta la curva maestra obtenida mediante la superposición de las curvas maestras en temperatura a distintas velocidades de corte. Esta superposición se logra a través de un factor de corrimiento de velocidad de corte, $a_{\dot{\gamma}}$, para $T_{ref} = 26 \text{ }^\circ\text{C}$ y $\dot{\gamma}_{ref} = 152 \text{ s}^{-1}$. Se observa que $a_{\dot{\gamma}}$ independiza sustancialmente la dependencia de la viscosidad con la velocidad de corte del ensayo (ver Ecuación (3.6.2)).

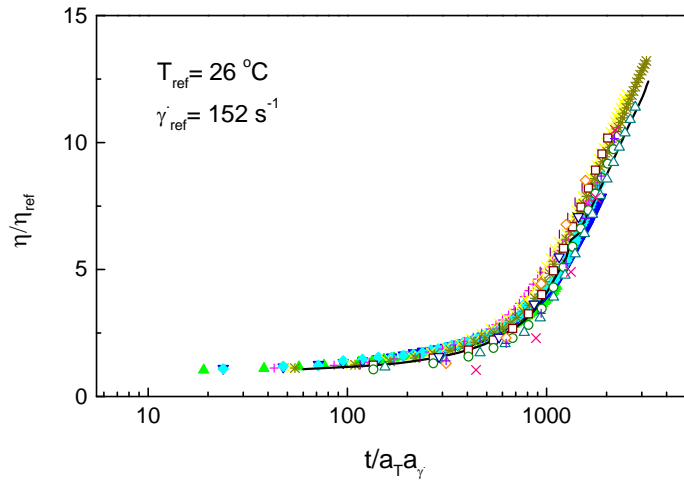


Figura 3.6.2: Curva maestra obtenida a $\dot{\gamma}_{ref} = 152 \text{ s}^{-1}$ y $T_{ref} = 26 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Los datos experimentales se presentan gráficamente con distintos símbolos y se obtienen en ensayos a velocidad de corte constante ($\dot{\gamma} = 152, 190, 228$ y 266 s^{-1}). En esta figura se logra la superposición de 16 ensayos experimentales.

El factor de corrimiento $a_{\dot{\gamma}}$ utilizado en la construcción de la Figura 3.6.2 se expresa a través de la siguiente ecuación,

$$a_{\dot{\gamma}} = \exp\left(c + \left[\frac{d}{\dot{\gamma}}\right]\right) \quad (3.6.2)$$

donde $c = 1,12$ y $d = -153,22$ son los parámetros de ajuste válidos para $T_{ref} = 26 \text{ }^{\circ}\text{C}$ y $\dot{\gamma}_{ref} = 152 \text{ s}^{-1}$.

Curva maestra del parámetro estructural λ

Para estudiar el parámetro estructural λ en un rango apropiado de velocidades de corte, se construye a continuación una curva maestra considerando diferentes velocidades de corte constantes. En éste sentido, en la Figura 3.6.3 se grafican las curvas λ en función de t para distintas velocidades de corte en el rango $152 \text{ s}^{-1} < \dot{\gamma} < 418 \text{ s}^{-1}$ para $T = 26 \text{ }^{\circ}\text{C}$. En

Modelado Reocinético de la Maduración de Soluciones de Gelatina en Flujo de Corte

estas curvas, a diferencia de aquellas ilustradas en la Figura 3.3.1(a), el parámetro estructural está normalizado con un parámetro estructural de referencia λ_{ref} , el cual corresponde al valor de la asíntota a t grandes, de la curva λ en función del tiempo para cada una de las velocidades de corte ensayadas. Se presenta en esta figura la curva maestra generada por la superposición de las curvas de λ a distintas velocidades de corte, mediante el factor de corrimiento, a_λ (ver Ecuación (3.6.3)). En este sentido, a través de a_λ se elimina sustancialmente la dependencia de λ con la velocidad de corte.

El factor de corrimiento a_λ usado en la construcción de la Figura 3.6.3 se expresa a través de siguiente ecuación,

$$a_\lambda = \exp\left(e + \left[\frac{f}{\dot{\gamma}}\right]\right) \quad (3.6.3)$$

donde $e = 0,51$ y $f = -108,54$ son los parámetros de ajuste.

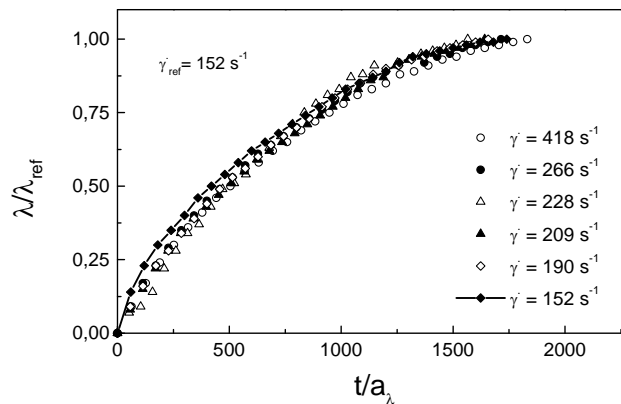


Figura 3.6.3: Curva maestra de λ para $\dot{\gamma}_{ref} = 152 \text{ s}^{-1}$ y $T = 26 \text{ }^\circ\text{C}$. Los datos experimentales representados gráficamente por distintos símbolos, se obtienen en ensayos a velocidad de corte constante ($\dot{\gamma} = 152, 190, 228$ y 266 s^{-1}).

Modelado Reocinético de la Maduración de Soluciones de Gelatina en Flujo de Corte

Los resultados expuestos en esta sección estarían indicando la posibilidad de estudiar reométricamente soluciones de gelatina a través de diferentes curvas maestras. En este sentido es apropiado mencionar la factibilidad de ampliar el rango experimental de temperaturas y velocidades de corte. Asimismo, corresponde señalar que las Ecuaciones (3.6.1) a (3.6.3), las cuales describen los factores de corrimiento a_T , $a_{\dot{\gamma}}$ y a_{λ} , respectivamente, siguen la misma función exponencial.

Se estima que en la medida que $De^M \ll 1$ (lo cual equivale a *maturation number* pequeño), es posible estudiar como primera aproximación, el flujo de corte de soluciones de gelatina en maduración en el marco del concepto “termoreológicamente simple”, en el mismo contexto teórico que aquel de la viscoelasticidad de soluciones poliméricas de cadenas no cargadas eléctricamente y sin cambios estructurales (Bird *et al.*, 1960 ; Ferry, 1980).

3.7 Discusión de los resultados obtenidos en este capítulo y comparación con los expuestos en la literatura

Al presente existen pocos trabajos que abordan científicamente el tema de la maduración de soluciones de gelatina en flujo de corte. En este sentido, los trabajos de Huang y Sorensen (1996) y Carvalho y Djabourov (1997) son relevantes en relación a los resultados experimentales descriptos en este capítulo.

El primer trabajo compara la maduración de soluciones de gelatina (120 kDa y 3 % p/v) sometidas a esfuerzos de corte ($\dot{\gamma}$ constante y variable)

Modelado Reocinético de la Maduración de Soluciones de Gelatina en Flujo de Corte

con la maduración de soluciones de gelatina en reposo. Al respecto Huang y Sorensen (1996) concluyen que el comportamiento *shear thinning* observado en las soluciones de gelatina sometidas a distintas velocidades de corte, se debe a la formación de una red microestructural frágil (*network*) indicada como Zona I en la Figura 3.7.1, la cual se genera entre los *clusters* (Zona II en dicha figura). La Zona I es similar a la red que forman las soluciones concentradas de polímeros sintéticos sin cargas, presentando una respuesta reológica pseudoplástica. Para el caso particular de soluciones de gelatina sometidas a deformación por corte, los autores plantean que las interacciones entre cadenas son más fuertes en el interior de los *clusters* (*physical bonds*) que las que se forman en la solución libre. En base a este razonamiento proponen que aunque la deformación por corte no rompe las conexiones intermoleculares formadas durante el proceso de agregación en los *clusters*, esta deformación afecta las interacciones entre *clusters* moleculares en crecimiento, lo cual genera un mecanismo de flujo pseudoplástico. Finalmente, concluyen que la viscosidad de las soluciones de gelatina a una velocidad de corte específica no depende de la historia mecánica previa (*shear rate history independence viscosity*).

Como se mencionó anteriormente, a diferencia de lo que Huang y Sorensen (1996) observaron, los ensayos presentados en esta tesis muestran una marcada dependencia de la viscosidad con la historia mecánica, evaluada a través de la velocidad de corte (*shear rate history dependence viscosity*). En éste sentido, con el objetivo de apreciar el efecto de la historia mecánica sobre la maduración de soluciones de gelatina, se

Modelado Reocinético de la Maduración de Soluciones de Gelatina en Flujo de Corte

muestra a continuación ensayos equivalentes a los expuestos por dichos autores, donde se validan las conclusiones de esta tesis.

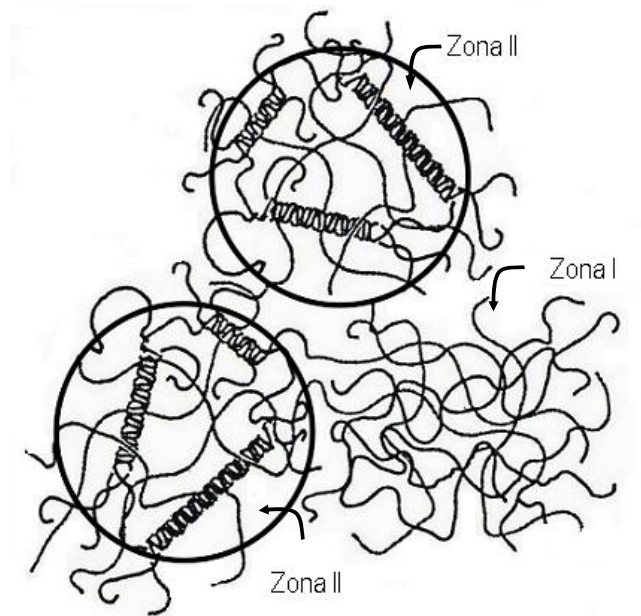


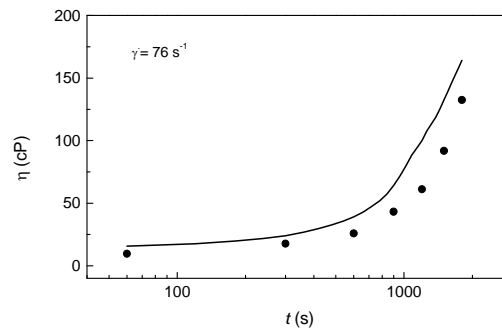
Figura 3.7.1: Esquema de la formación de redes macromoleculares, donde se observa la red microestructural frágil (*network*) formada con la solución de gelatina (Zona I) y las uniones físicas formadas en el interior de los *clusters* (Zona II).

En la Figura 3.7.2 se presenta la viscosidad en función del tiempo de maduración para ensayos realizados a diferentes velocidades de corte constantes (línea llena) para ensayos con historia mecánica previa, y en reposo (símbolos) para ensayos sin historia mecánica previa. Para los ensayos a velocidad de corte constante se siguió una metodología experimental análoga a la empleada en la Sección 3.3, mientras que para los ensayos en reposo, la metodología experimental empleada fue diferente, la cual se detalla seguidamente. A fin de permitir la maduración de la solución de gelatina a temperatura controlada ($T = 26\text{ }^{\circ}\text{C}$) pero en reposo, se colocó la muestra sin historia previa en la celda reométrica. Al tiempo t_1 súbitamente se somete la muestra a una velocidad de corte $\dot{\gamma}_1$ durante 60 segundos, se

Modelado Reocinético de la Maduración de Soluciones de Gelatina en Flujo de Corte

obtiene de esta manera una medición de la viscosidad de la muestra en reposo al tiempo de maduración t_1 . Luego se cambia de muestra por otra sin historia previa y se repite el procedimiento antes descrito, pero a un tiempo $t_2 > t_1$. Luego, se repite el procedimiento con otra muestra también sin historia previa, pero a un tiempo $t_3 > t_2$ y así sucesivamente hasta llegar a los 30 minutos de ensayo.

(a)



(b)

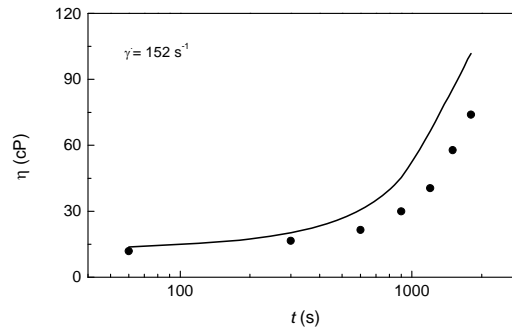


Figura 3.7.2: Efecto de la historia mecánica durante la maduración de soluciones de gelatina. La concentración es de 6,66 % p/v y la temperatura de maduración es $T = 26$ °C. Los símbolos representan los resultados de muestras sin historia mecánica previa (maduración en reposo), la línea llena indica que la solución de gelatina madura bajo acción de una velocidad de corte. Las mediciones se realizaron cada 60 s para un tiempo total de ensayo de 30 minutos. Las velocidades de corte ensayas son: (a) $\dot{\gamma} = 76 \text{ s}^{-1}$ y (b) $\dot{\gamma} = 152 \text{ s}^{-1}$.

Modelado Reocinético de la Maduración de Soluciones de Gelatina en Flujo de Corte

En la Figura 3.7.2 es posible observar la diferencia en los valores de viscosidad que existe entre las soluciones de gelatina que maduran en reposo con las que maduran en flujo de corte. En efecto se observa que aunque la velocidad de corte rompe estructuras (pasaje de la parte (a) a la parte (b) en la Figura 3.7.2) la viscosidad de la suspensión de *clusters* es mayor, que la viscosidad de la red macromolecular generada en reposo, ambas a un mismo tiempo de maduración. Es decir para $t > 100$ segundos es evidente que η depende sustancialmente de la historia mecánica previa a la cual la solución de gelatina maduró hasta el tiempo genérico t . Se observa que punto a punto las viscosidades en reposo son menores que las obtenidas en el ensayo a velocidad de corte constante (*shear rate history dependence viscosity*). En este contexto corresponde recordar que las soluciones de gelatina empleadas en esta tesis tienen una concentración de 6,66 % p/v y un peso molecular 140 kDa los cuales son valores mayores que los reportados por Huang y Sorensen (1996) en sus experimentos.

En contraposición Carvalho y Djabourov (1997) trabajaron con soluciones de gelatina de mayor concentración (6,6 %) pero menor peso molecular (100 kDa). Carvalho y Djabourov (1997) indican que existe una competencia entre la formación de *clusters* por *crosslink* físico y la ruptura de los mismos por efectos mecánicos. En efecto, estos autores expresan que los *clusters* de cadenas se forman desde el comienzo de la maduración tan pronto se disminuye la temperatura, y que en esta instancia, la solución se comporta como un fluido Newtoniano. A medida que el tiempo de maduración aumenta a la velocidad de corte impuesta, la cinética de maduración de la gelatina, hace crecer el tamaño de los *clusters*

Modelado Reocinético de la Maduración de Soluciones de Gelatina en Flujo de Corte

manifestándose pseudoplasticidad (ver también la Figura 3.3.3). Es decir, la solución de gelatina se comporta como una suspensión de *clusters* (también denominados microgeles) rodeados por una solución de macromoléculas entramadas (*entanglements*). Dicha solución constituye una fuente de provisión de cadenas para el crecimiento de los *clusters*, formándose así nuevas hélices (otras cadenas se fijan a los *clusters*). Consecuentemente, la fracción volumétrica de *clusters* ϕ aumenta con el tiempo de maduración. Por consiguiente, existe un ϕ crítico al cual se produce la transición sol-gel (en este caso se trata del bloqueo de esferas blandas).

Adicionalmente, Carvalho y Djabourov (1997) mencionan que para las soluciones de gelatina que maduran a $\dot{\gamma} > 50 \text{ s}^{-1}$, la fracción volumétrica de *clusters* no alcanza el valor crítico necesario para que se produzca la transición sol-gel. En efecto, los autores pueden medir el progreso de la viscosidad sobre períodos de tiempo largos, para los cuales la viscosidad medida corresponde a $t > t_g$. Sorprendentemente, Carvalho y Djabourov (1997) no mencionan los efectos de fractura que pueden existir cuando una solución de gelatina cerca del punto gel se somete a corte (ver esquemas de la Figura 3.7.3).

En la Figura 3.7.3 se presentan esquemas de la viscosidad en función del tiempo de maduración. En este sentido la Figura 3.7.3(a) muestra los resultados obtenidos por Carvalho y Djabourov (1997) y la Figura 3.7.3(b) muestra, en el mismo sentido, los resultados obtenidos en esta tesis (ver también Figura 3.3.1). Se observa que para ambas figuras al inicio del ensayo, para $t < t_g$, la solución tiene un comportamiento Newtoniano en

Modelado Reocinético de la Maduración de Soluciones de Gelatina en Flujo de Corte

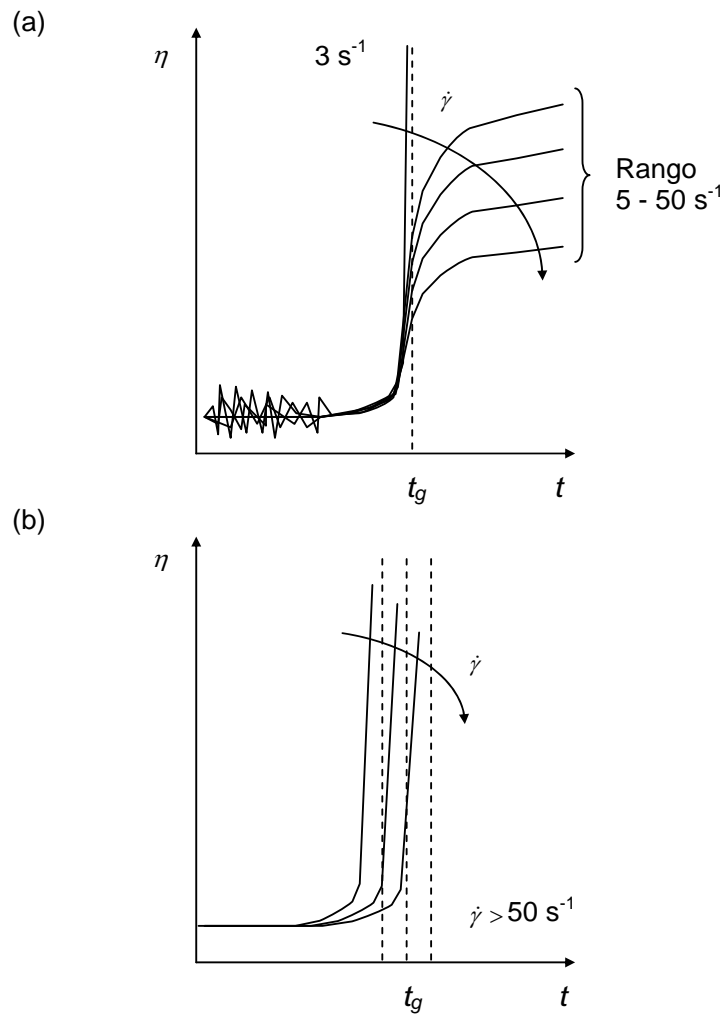


Figura 3.7.3: Esquema de la viscosidad en función del tiempo para ensayos a velocidad de corte constante. (a) Esquema de la maduración de geles de gelatina (adaptado de Carvalho y Djabourov, 1997); (b) Esquema de la maduración de soluciones de gelatina inferido en esta tesis.

ambos experimentos. Adicionalmente en la Figura 3.7.3(a) es posible apreciar que para velocidades de corte muy bajas y tiempo $t < t_g$ aparece el “ruido” experimental indicado previamente. Asimismo, para valores de velocidad de corte entre $5 < \dot{\gamma} < 50 \text{ s}^{-1}$, la viscosidad aumenta rápidamente hasta que se presenta un brusco cambio, alrededor de t_g , el cual de

Modelado Reocinético de la Maduración de Soluciones de Gelatina en Flujo de Corte

acuerdo con Carvalho y Djabourov (1997) se debe a la “ruptura” del frágil gel formado con la suspensión de *clusters*.

Es interesante mencionar aquí que los resultados expuestos por dichos autores para tiempos menores a t_g se asemejan a los presentados en esta tesis (ver Figura 3.7.3(b)). Sin embargo, en este contexto del análisis corresponde recordar que los ensayos presentados en este capítulo se realizaron siempre para soluciones en el estado pregel ($t < t_g$) y para $\dot{\gamma} > 50 \text{ s}^{-1}$, mientras que los presentados por Carvalho y Djabourov (1997) se concentran principalmente en el estado posgel ($t > t_g$) y preferentemente para $5 < \dot{\gamma} < 50 \text{ s}^{-1}$.

3.8 Conclusiones

En este capítulo se estudió el efecto de distintas variables fisicoquímicas (temperatura, concentración y pH) durante la maduración de las soluciones de gelatina bajo flujo de corte, a velocidades de corte constantes. De los resultados experimentales obtenidos se puede concluir que la Ecuación (3.2.1) es útil para estimar el efecto de la temperatura sobre la viscosidad de las soluciones de gelatina madurando en flujo de corte, a tiempos relativamente cortos. Asimismo, las mediciones reométricas de viscosidad a diferentes velocidades de corte indican que para tiempos de maduración cortos la gelatina presenta un comportamiento reológico aproximadamente Newtoniano, el cual comienza a ser ligeramente pseudoplástico a medida que el tiempo de maduración aumenta por encima de los 16 minutos aproximadamente. Por otra parte, en este capítulo se verificó que a medida que aumenta la concentración proteica se favorece la

Modelado Reocinético de la Maduración de Soluciones de Gelatina en Flujo de Corte

formación de zonas de triple hélices. Asimismo se determinó los rangos experimentales de trabajo dentro de los cuales es posible evaluar reométricamente la maduración de soluciones de gelatina. Adicionalmente se observó de manera experimental que el pH, y consecuentemente, el estado de cargas afectan la formación de triple hélices en las soluciones concentradas de gelatina. Se observa que la viscosidad presenta un máximo en la zona de pH comprendido entre 5,5 y 6,5. En este entorno de pH las cadenas de gelatina poseen tanto cargas positivas como negativas y, de esta forma, la atracción electrostática entre cargas opuestas favorece la generación de las zonas de triple hélices formando *clusters*.

Finalmente es relevante mencionar también que los resultados expuestos en este capítulo indicaría la posibilidad de estudiar reométricamente soluciones de gelatina a través de diferentes curvas maestras. A pesar de la complejidad reocinética del sistema gelatina-agua, este fluido madurando es aproximadamente “termoreológicamente simple”, aún en condiciones del ensayo reométrico no-lineal como lo es el flujo de corte. Es decir, las teorías reológicas-reométricas de las soluciones poliméricas de cadenas no cargadas eléctricamente y sin maduración, generan un marco de referencia apropiado para abordar la investigación de la reocinética de soluciones de gelatina en flujo de corte y bajo maduración a temperaturas menores de la temperatura de gelificación.

05/02/07

Capítulo IV

Ensayos a Velocidad de Corte Variable

4.1 Introducción. Protocolo de medición.

En éste capítulo de la tesis, a diferencia del Capítulo III, se presentan ensayos a velocidad de corte variable. Se analiza la evolución de la viscosidad para determinadas historias mecánicas aplicadas a la solución de gelatina. En este sentido, se estudia la imposición de escalones y ciclos de velocidad de corte (rampas), por ser estos ensayos muy utilizados en reometría para el análisis de materiales que evolucionan con el tiempo. La expectativa general de lo que se propone aquí, es continuar elucidando el comportamiento de las soluciones de gelatina en maduración bajo flujo de corte, donde la microestructura formada indicaría que el modelo de suspensión de *clusters* narrado anteriormente es adecuado.

El protocolo utilizado para las mediciones reométricas fue formulado considerando la gelificación de las soluciones de gelatina. De la misma forma que en los ensayos presentados en el Capítulo III, la gelificación se genera aquí mediante la disminución de la temperatura de la solución desde el valor de disolución a 50 °C (ver Sección 2.6.1 del Capítulo II) hasta temperaturas inferiores de 30 °C. En este sentido se esquematiza en las Figuras 4.1.1 a 4.1.3 los protocolos de ensayo, comenzando con el instante en que se coloca la muestra en el reómetro y finalizando con la medición al tiempo final seleccionado. En estas figuras, los primeros 30 segundos representan el tiempo de acondicionamiento de la muestra, cuando la temperatura de ésta disminuye de 50 °C a la temperatura de ensayo.

Modelado Reocinético de la Maduración de Soluciones de Gelatina en Flujo de Corte

Se realizaron dos historias mecánicas distintas involucrando ensayos de escalón de velocidad de corte. En la primer serie (Figura 4.1.1) se sometió la muestra a un $\dot{\gamma}_1$ durante un tiempo t_1 y luego se aplicó una velocidad de corte $\dot{\gamma}_2$, $\dot{\gamma}_3$ o $\dot{\gamma}_4$ durante un tiempo $t_2 - t_1$. El tiempo correspondiente a cada escalón fue de 10 minutos ($t_1 = 10$ minutos y $t_2 = 20$ minutos). Los escalones de velocidad de corte se realizaron en pares de valores creciente y decreciente, Figuras 4.1.1 (a) y (b), respectivamente, para las distintas muestras de la gelatina estudiada.

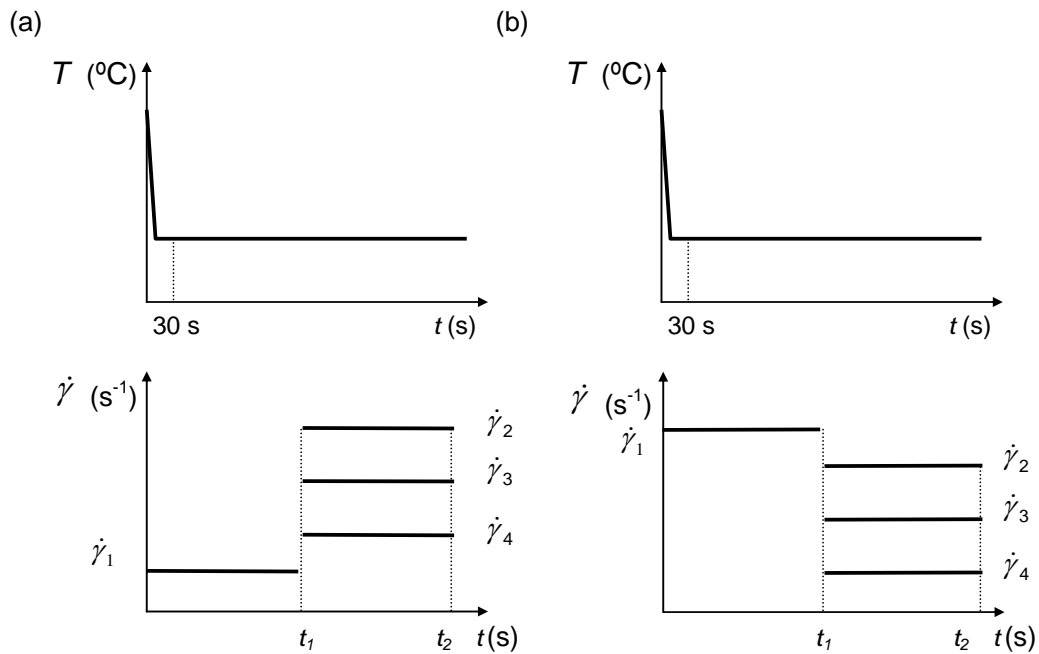


Figura 4.1.1: Esquema del protocolo para la variación de temperatura de la muestra y la velocidad de corte, en función del tiempo de maduración. Ensayos en escalones dobles de velocidad de corte: (a) pares de valores crecientes y (b) pares de valores decrecientes.

En la segunda serie de ensayos (Figura 4.1.2) las muestras fueron sometidas a escalones triples de velocidad de corte con valores crecientes o decrecientes. La historia mecánica fue la siguiente: se sometió la solución a una velocidad de corte $\dot{\gamma}_1$ durante un tiempo $t_1 = 10$ minutos. En estas

Modelado Reocinético de la Maduración de Soluciones de Gelatina en Flujo de Corte

condiciones, $\dot{\gamma}_1$ se cambió súbitamente a un valor $\dot{\gamma}_2$ y luego a otro valor $\dot{\gamma}_3$, ambas se ensayaron con el mismo intervalo de tiempo. El ensayo se realizó a una temperatura constante $T = 26$ °C.

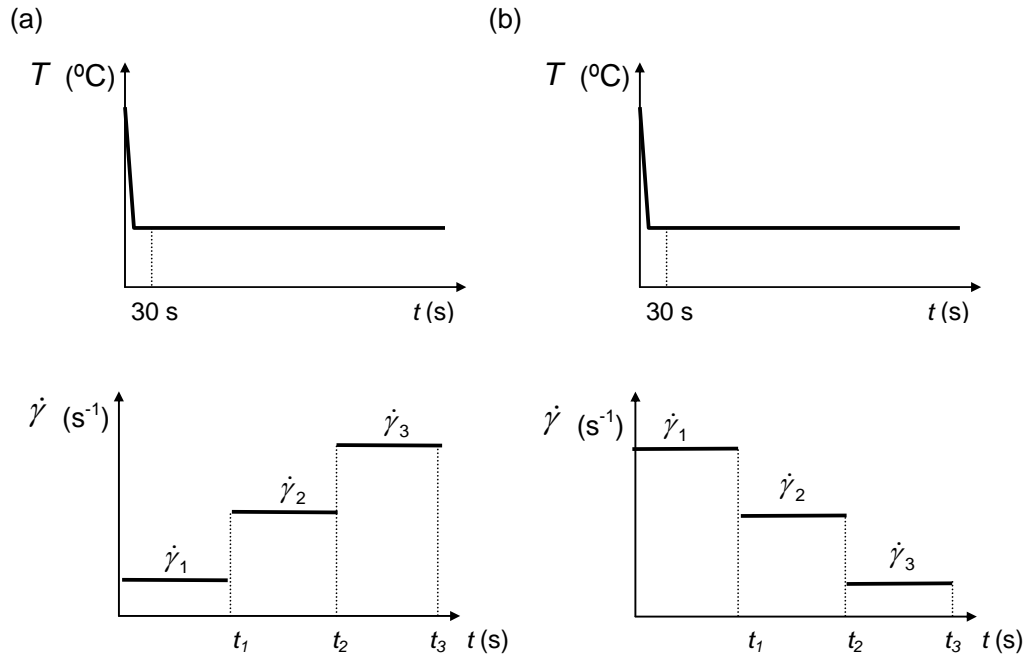


Figura 4.1.2: Esquema del protocolo para la variación de temperatura de la muestra y la velocidad de corte, en función del tiempo de maduración. Ensayos en escalones triples de velocidad de corte: (a) valores crecientes y (b) valores decrecientes.

Por otra parte, con el fin de evaluar la respuesta reológica de las soluciones de gelatina mediante ensayos con rampas de velocidad de corte, se llevaron a cabo también dos series distintas de experimentos (ver Figura 4.1.3). En la primera serie, los barridos de velocidad de corte se realizaron partiendo del mismo valor de $\dot{\gamma}_{min}$ y arribando a valores distintos de $\dot{\gamma}_{max}$, mientras que en la segunda serie, el ensayo terminó a distintos tiempos de medición, manteniendo siempre constantes $\dot{\gamma}_{min}$ y $\dot{\gamma}_{max}$.

Modelado Reocinético de la Maduración de Soluciones de Gelatina en Flujo de Corte

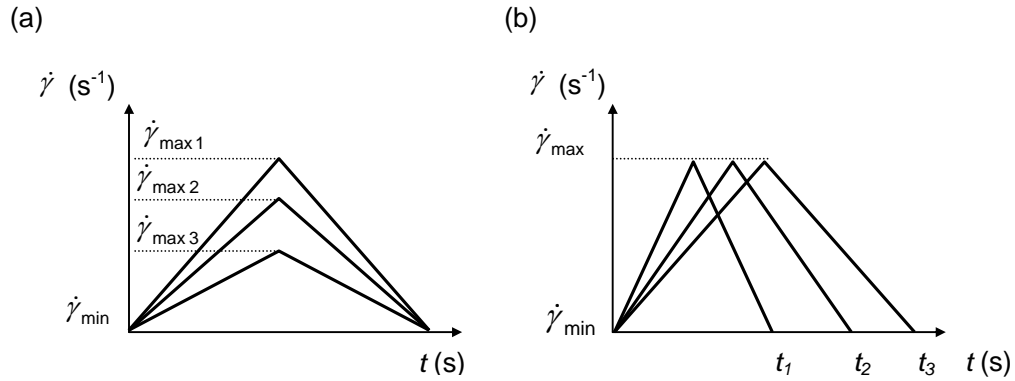


Figura 4.1.3: Esquema del protocolo para la variación de la velocidad de corte en función del tiempo de maduración. Ensayos en rampa de velocidad de corte.

4.2 Resultados experimentales de los ensayos de escalón de velocidad de corte

Ensayos de escalones dobles de velocidad de corte

En las Figuras 4.2.1 y 4.2.2 se presentan los resultados obtenidos en los ensayos realizados para escalones dobles de velocidad de corte con pares de valores creciente y decreciente, respectivamente. En cada una de estas figuras se muestra que las soluciones de gelatina estudiadas tienen aproximadamente la misma viscosidad aparente para la velocidad de corte $\dot{\gamma}_1$ (76 y 228 s^{-1} , respectivamente), superponiéndose sustancialmente los resultados experimentales. Además, en la Figura 4.2.1, se observa que cuando disminuye la velocidad de corte del segundo escalón, la viscosidad aumenta indicando esto que a menores velocidades de corte se favorece la formación de estructuras con crecimiento (menor nucleación). Sin embargo, para el caso de escalones de velocidad de corte con pares de valores decrecientes, en la Figura 4.2.2 se muestra un resultado diferente. Para este caso, la formación de estructuras con crecimiento es inversamente

Modelado Reocinético de la Maduración de Soluciones de Gelatina en Flujo de Corte

proporcional a la magnitud del salto de velocidad de corte $\Delta\dot{\gamma}$. Esto estaría indicando que al someter una muestra a una velocidad de corte grande, con una disminución abrupta de velocidad de corte, la formación de microestructuras por crecimiento disminuye presentando una respuesta con mayor nucleación.

Adicionalmente, corresponde señalar que al pasar de un valor de velocidad de corte a otro, no solo es relevante la magnitud del salto de velocidad de corte $\Delta\dot{\gamma}$ sino que se obtiene un efecto “randomizante” variando el estado de orden-desorden, el cual aparece como una competencia entre la organización macroscópica molecular y el movimiento browniano, que es proporcional a la magnitud del salto. Asimismo el $\Delta\dot{\gamma}$ afecta tanto la distribución como la morfología de los *clusters*. Como se mencionó en las Secciones 3.3 y 3.7 del Capítulo III, la viscosidad de las soluciones de gelatina madurando en flujo de corte está relacionada con el número de núcleos de *clusters* y con el crecimiento de los mismos a través de la fracción volumétrica de *clusters* ϕ (ver Ecuación 3.3.2). En este sentido, se observa que a medida que aumenta la velocidad de corte se favorece la formación de núcleos de *clusters* de menor tamaño y el aumento de la viscosidad de la solución que madura se genera por un aumento progresivo de la fracción volumétrica de *clusters*, ocasionada por el crecimiento de n_c (ver Ecuación 3.3.3). En efecto, el $\Delta\dot{\gamma}$ genera una reestructuración de los *clusters*, la cual para el caso del ensayo en escalones crecientes de velocidad de corte, es de naturaleza mecánica (nucleación) y para el caso de escalones de velocidad de corte decrecientes, es de naturaleza difusiva (agregación).

Modelado Reocinético de la Maduración de Soluciones de Gelatina en Flujo de Corte

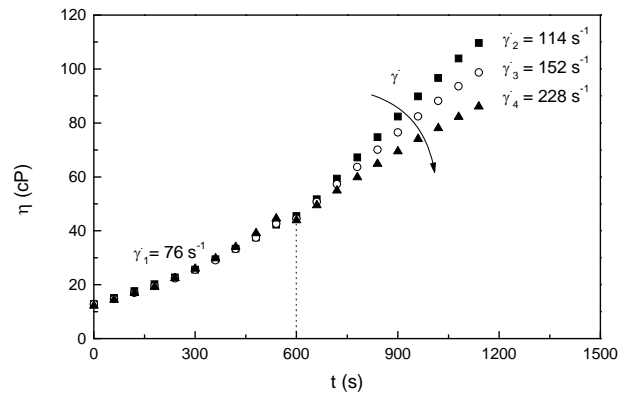


Figura 4.2.1: Ensayos en escalón creciente de velocidades de corte para la temperatura de maduración $T = 26\text{ }^{\circ}\text{C}$. El primer escalón se realizó a $\dot{\gamma}_1 = 76\text{ s}^{-1}$ y el segundo para $\dot{\gamma}_2 = 114\text{ s}^{-1}$, $\dot{\gamma}_3 = 152\text{ s}^{-1}$ y $\dot{\gamma}_4 = 228\text{ s}^{-1}$. La línea punteada señala el inicio del segundo escalón de velocidad de corte.

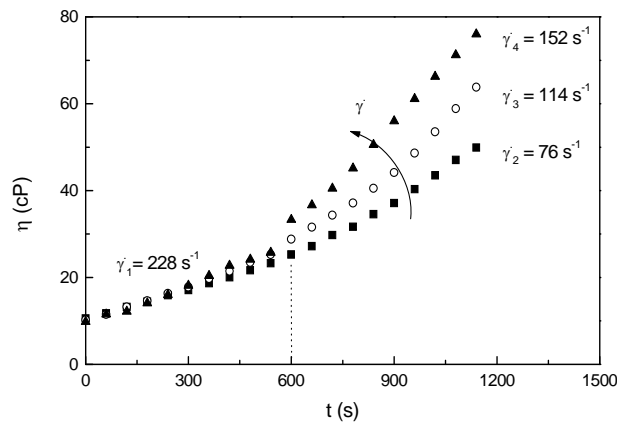


Figura 4.2.2: Ensayos en escalón decreciente de velocidades de corte para la temperatura de maduración $T = 26\text{ }^{\circ}\text{C}$. El primer escalón se realizó a $\dot{\gamma}_1 = 228\text{ s}^{-1}$ y el segundo para $\dot{\gamma}_2 = 76\text{ s}^{-1}$, $\dot{\gamma}_3 = 114\text{ s}^{-1}$ y $\dot{\gamma}_4 = 152\text{ s}^{-1}$. La línea punteada señala el inicio del segundo escalón de velocidad de corte.

Es decir, un salto $\Delta\dot{\gamma} > 0$ implica disminución relativa de v_c con aumento de n_c de forma tal que $n_c v_c$ disminuye. Este efecto de

Modelado Reocinético de la Maduración de Soluciones de Gelatina en Flujo de Corte

“atomización” implica luego un crecimiento pausado de los nuevos *clusters* así formados. Es entonces evidente que para $\Delta\dot{\gamma} > 0$ relativamente pequeños el crecimiento de los *clusters* al nuevo valor de $\dot{\gamma}$ se inicia con tamaños comparativamente más grandes. En el caso de $\Delta\dot{\gamma} > 0$ se hace aquí referencia a un control mecánico de “atomización” de *clusters* que se acentúa para $\Delta\dot{\gamma}$ grandes. Por el contrario, para un salto $\Delta\dot{\gamma} < 0$ la dinámica reológica requiere súbitamente *clusters* de tamaños más grandes, indicando esto que el proceso súbito de imposición de $\Delta\dot{\gamma}$ requiere la agregación (en contraposición a la “atomización”) generando así un proceso controlado por la difusión de *clusters* con ayuda mecánica. Este control es más preciso cuando el $\Delta\dot{\gamma} < 0$ es menor en valor absoluto (requerimiento de *clusters* más grandes); de allí el efecto invertido al comparar las Figuras 4.2.1 y 4.2.2. Estos experimentos validan la Tabla 3.3.1 del capítulo anterior.

Ensayos de escalones triples de velocidad de corte

En la Figura 4.2.3 se presenta los resultados obtenidos en los ensayos realizados para escalones triples ascendentes de velocidad de corte. Los resultados experimentales indican que la formación de microestructura se favorece a velocidades de corte menores. Estos resultados son compatibles con aquellos reportados en la Figura 4.2.1. En la Figura 4.2.4, sin embargo no se observa una concordancia total con los experimentos reportados en la Figura 4.2.2. En efecto, en este caso de saltos triples descendentes, la secuencia de los valores de $\Delta\dot{\gamma}$ decrecientes son más pequeños y el efecto de control difusivo de agregación parece menos intensivo. La respuesta reométrica indicaría que la aplicación de

Modelado Reocinético de la Maduración de Soluciones de Gelatina en Flujo de Corte

escalones triples descendentes con cambios de velocidad de corte más pequeños elimina el efecto inverso encontrado en relación a la Figura 4.2.2. La fenomenología que hace este mecanismo complejo es el hecho de que los *clusters* deben reacomodarse a un crecimiento abrupto, cuando $\dot{\gamma}$ disminuye considerablemente, regulado por la cinética de maduración (fenómeno de relajación).

Los resultados de las Figuras 4.2.3 y 4.2.4 muestran que cuando se realiza el ensayo en escalones descendentes de velocidad de corte los valores de viscosidad alcanzados son mayores que para el escalón ascendente. Además, si se comparan escalones ascendentes con escalones descendentes formados por las mismas velocidades de corte (106-209-418 s^{-1} y 418-209-106 s^{-1}) se observa que existe una diferencia significativa en la formación de estructuras recién en el segundo escalón, debido a que en el primer escalón los valores de la viscosidad son aproximados. En este sentido, es importante señalar que a bajos tiempos de ensayos, la solución de gelatina presenta un comportamiento Newtoniano (ver también Figura 3.3.2 del Capítulo III).

Es claro entonces que para historias mecánicas del tipo $\dot{\gamma}(t)$, la respuesta reométrica en flujo de corte de las soluciones de gelatina en maduración, presenta una alta complejidad microestructural en lo que respecta a la interpretación de la evolución de la viscosidad para saltos $\Delta\dot{\gamma}$ mayores o menores que cero. Se concluye que la nucleación y crecimiento de los *clusters* suspendidos en la solución libre tienen una dinámica compleja de agregación y/o atomización cuando $\dot{\gamma}$ varía en el tiempo.

Modelado Reocinético de la Maduración de Soluciones de Gelatina en Flujo de Corte

Especial énfasis debería ser puesto en esta dirección con investigaciones futuras de este tema reológicamente complejo.

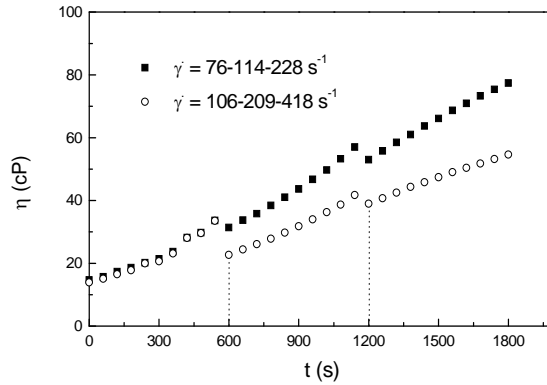


Figura 4.2.3: Ensayos en escalones triples de velocidades de corte ascendente para la temperatura de maduración de $T = 26$ °C. Los saltos de velocidades de corte se hicieron a los 10 minutos de duración para cada escalón. Los escalones ensayados fueron: $\dot{\gamma} = 76-114-228$ s^{-1} y $\dot{\gamma} = 106-209-418$ s^{-1} . Las líneas punteadas señalan el inicio del segundo y tercer escalón de velocidad de corte.

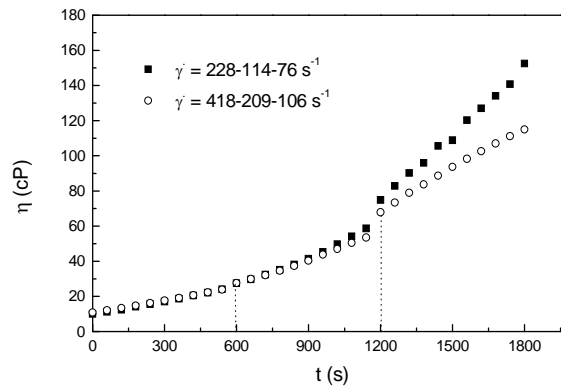


Figura 4.2.4: Ensayos en escalones triples de velocidades de corte decreciente para la temperatura de maduración de $T = 26$ °C. Los saltos de velocidades de corte se hicieron a los 10 minutos de duración para cada escalón. Los escalones ensayados fueron: $\dot{\gamma} = 228-114-76$ s^{-1} y $\dot{\gamma} = 418-209-106$ s^{-1} . Las líneas punteadas señalan el inicio del segundo y tercer escalón de velocidad de corte.

4.3 Resultados experimentales de ensayos de velocidad de corte en rampa

En el procesamiento de productos industriales, el flujo de fluidos poliméricos se caracteriza por presentar deformaciones extremadamente rápidas y complejas. En la literatura se sugieren ensayos de rampa de velocidad de corte como alternativas viables para estudiar el comportamiento de esta clase de fluidos (Cheng, 1987; Greener y Connelly, 1986; Barnes, 1997). En este sentido, con el fin de evaluar la respuesta reológica de las soluciones de gelatina madurando en este tipo de ensayos, se llevaron a cabo dos series distintas de experimentos (ver Figura 4.1.3).

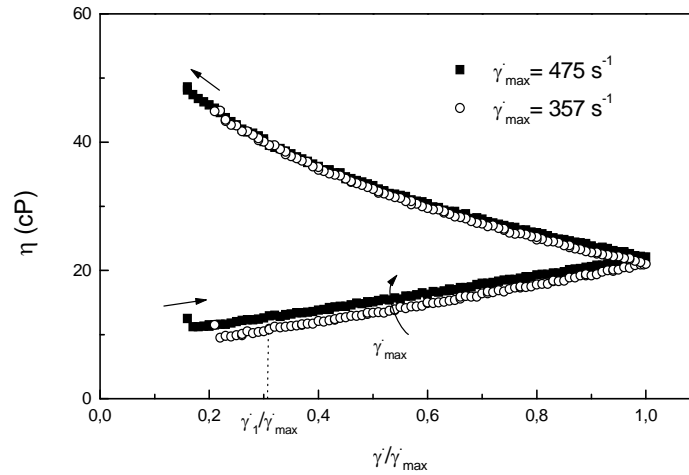
En la Figura 4.3.1 se presentan los resultados obtenidos en ensayos de rampa de velocidades de corte de acuerdo a la Figura 4.1.3(a). Estos se realizaron a velocidades de corte comprendidas entre un valor de $\dot{\gamma}_{min}$ y distintos valores de $\dot{\gamma}_{max}$, para diferentes tiempos de duración, es decir para ensayos cortos y largos, respectivamente. En la Figura 4.3.1 se grafican los resultados experimentales de viscosidad en función de $\dot{\gamma}/\dot{\gamma}_{max}$ con la finalidad de observar el efecto que tiene diferentes valores de $\dot{\gamma}_{max}$ en los ensayos de rampa de velocidad de corte. Estos ensayos permiten analizar la evolución de la microestructura al someter la muestra a distintos estímulos de velocidad de corte que varían en forma continua, para tiempo cortos y prolongados.

Comparando las Figuras 4.3.1 (a) (ensayos cortos) y (b) (ensayos prolongados), se observa que en los ensayos prolongados las soluciones forman más estructura en contraposición con los ensayos realizados a

Modelado Reocinético de la Maduración de Soluciones de Gelatina en Flujo de Corte

tiempos cortos, reflejándose este resultado en un aumento de los valores de viscosidad promedio obtenidos (ver Ecuación 4.3.1).

(a)



(b)

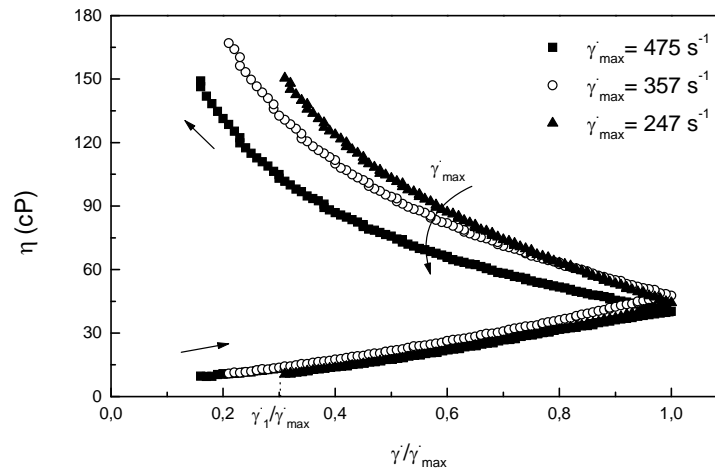


Figura 4.3.1: Efecto de $\dot{\gamma}_{\max}$ en el ensayo de rampa de velocidad de corte. Los ensayos se realizan a $T = 26 \text{ }^{\circ}\text{C}$ y $\dot{\gamma}_{\min} = 76 \text{ s}^{-1}$. Las flechas rectas indican el sentido en el que se realiza la rampa de velocidad de corte. El tiempo total de duración de la rampa es: (a) 12 minutos, (b) 30 minutos.

Modelado Reocinético de la Maduración de Soluciones de Gelatina en Flujo de Corte

En este sentido, para interpretar el comportamiento reocinético de estas muestras se calcula el área entre las curvas de viscosidad generadas por las rampas de $\dot{\gamma}(t)$. Este procedimiento fue utilizado en forma similar por varios autores para medir el grado de tixotropía que presentan diferentes materiales (Green y Weltman, 1946; Bauer y Collins, 1967; Barnes, 1997). Se define aquí una viscosidad promedio $\bar{\eta}$ a través de la siguiente expresión,

$$\bar{\eta} = \frac{\int_0^1 \eta d(\dot{\gamma}/\dot{\gamma}_{\max})}{(1 - \dot{\gamma}_1/\dot{\gamma}_{\max})} \quad (4.3.1)$$

donde $\dot{\gamma}_1/\dot{\gamma}_{\max} = 0,3$. Este valor, el cual es común a todas las curvas, se considera como el mínimo valor de $\dot{\gamma}/\dot{\gamma}_{\max}$ para evaluar la viscosidad promedio de la soluciones de gelatina en todos los ensayos presentados en las Figuras 4.3.1 y 4.3.2.

En la Tabla 4.3.1 se presentan los resultados de $\bar{\eta}$, obtenidos a partir de la Ecuación (4.3.1), para los ensayos de la Figura 4.3.1(a). Se observa que los valores de viscosidad promedio son similares. Esto indica que para ensayos cortos de rampa de velocidad de corte, $\dot{\gamma}_{\max}$ no presenta un efecto marcado sobre η debido a la poca estructura formada.

Tabla 4.3.1: Valores de $\dot{\gamma}_{\max}$ y $\bar{\eta}$ para los ensayos de rampa de velocidad de corte presentados en la Figura 4.3.1(a).

$\dot{\gamma}_{\max}$ (s ⁻¹)	$\bar{\eta}$ (cP)
357	24,8
475	25,2

Modelado Reocinético de la Maduración de Soluciones de Gelatina en Flujo de Corte

Sin embargo, cuando los experimentos se realizan a tiempos prolongados, como es el caso de la Figura 4.3.1(b), la variación de $\dot{\gamma}_{\max}$ genera diferencias en los valores de la viscosidad promedio (ver Tabla 4.3.2). En la Tabla 4.3.2 se observa que la viscosidad promedio de la solución disminuye con el aumento de la velocidad de corte máxima. Estos resultados indican que para un mismo tiempo de maduración el proceso de ruptura de estructura, el cual se favorece con las altas velocidades de corte, tiene mayor influencia sobre la viscosidad promedio de la solución que el proceso de formación de estructura.

Tabla 4.3.2: Valores de $\dot{\gamma}_{\max}$ y $\bar{\eta}$ para los ensayos de rampa de velocidad de corte presentados en la Figura 4.3.1(b).

$\dot{\gamma}_{\max}$ (s ⁻¹)	$\bar{\eta}$ (cP)
247	120,2
357	101,4
475	76,5

Finalmente para visualizar el efecto del tiempo total t_{total} de maduración en los ensayos de rampa de velocidad de corte, se presenta a continuación la segunda serie de experimentos realizados (ver Figura 4.1.3(b)). Una fenomenología similar a la que se observa en la Figura 4.3.2(b) se encontró en las soluciones tixotrópicas donde el comportamiento reológico se modifica con el tiempo a través de los cambios estructurales donde predomina la destrucción microestructural (ver, por ejemplo, Barnes, 1997; Bauer y Collins, 1967; Mewis, 1979; Cheng, 1987). Asimismo, en la Tabla 4.3.3 se presentan los resultados de viscosidad promedio obtenidos a través de la Ecuación (4.3.1) para los ensayos presentados en la Figura 4.3.2. Se observa que el tiempo total de maduración $t_{total} = 4,5$ minutos no

Modelado Reocinético de la Maduración de Soluciones de Gelatina en Flujo de Corte

permite un crecimiento suficiente de los *clusters* formados y por lo tanto el valor de la viscosidad promedio de la solución en este ensayo es relativamente pequeño.

Tabla 4.3.3: Valores de t_{total} y $\bar{\eta}$ para los ensayos de rampa de velocidad de corte presentados en la Figura 4.3.2.

t_{total} (min)	$\bar{\eta}$ (cP)
30	76,5
12	25,2
4,5	5,5

Corresponde señalar que la técnica que propone calcular el área comprendida por la curva η en función $\dot{\gamma} / \dot{\gamma}_{max}$, en los ensayos del tipo rampa de velocidad de corte, es una herramienta útil para determinar el poder de gelificación de muestras distintas de soluciones de gelatinas.

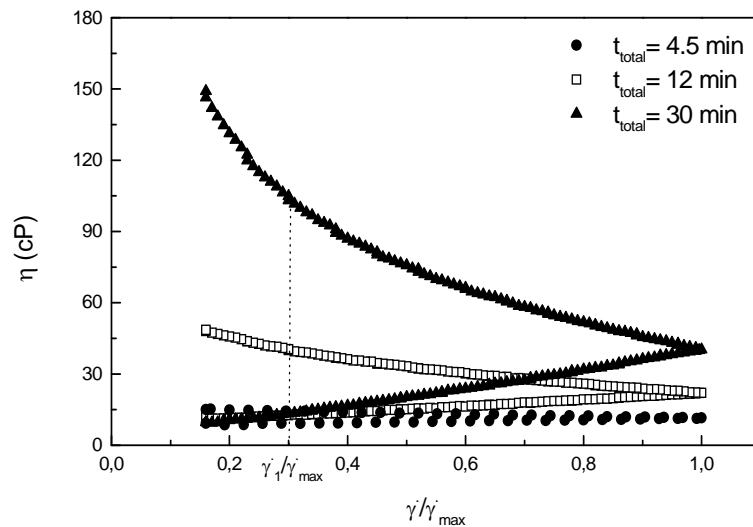


Figura 4.3.2: Efecto del tiempo total de maduración t_{total} para rampas de velocidades de corte comprendidas entre $\dot{\gamma}_{min} = 76 \text{ s}^{-1}$ y $\dot{\gamma}_{max} = 475 \text{ s}^{-1}$. La temperatura de maduración es $T = 26 \text{ }^{\circ}\text{C}$.

4.4 Discusión de los resultados obtenidos en este capítulo y comparación con los expuestos en la literatura

Como se mencionó anteriormente, en la literatura existen pocos trabajos que abordan el tema de la maduración de soluciones de gelatina en flujo de corte. En este sentido al igual que en el Capítulo III (ensayos a velocidad de corte constante) los resultados experimentales obtenidos en ensayos a velocidad de corte variable se comparan con los presentados en los trabajos de Huang y Sorensen (1996) y Carvalho y Djabourov (1997).

En el primero de dichos trabajos, estudiando soluciones de gelatina al 3 % p/v y peso molecular 120 kDa, los autores indican ciertamente que la viscosidad evoluciona creciendo a medida que avanza el tiempo de maduración. Además mencionan para las soluciones de gelatina bajo uso nuevamente, que comparando los resultados de viscosidad en ensayos a velocidad de corte constante con aquellos obtenidos para ensayos en escalones, es posible observar que la maduración de la solución de gelatina es independiente de la historia mecánica previa (*shear rate history independence*). En relación a este aspecto en particular, se presenta a continuación ensayos demostrando que para el caso de las soluciones de gelatina estudiadas en esta tesis (concentración 6,66 % p/v y 140 kDa), la conclusión de Huang y Sorensen (1996) no se cumple estrictamente. Se observa aquí que la variación de concentración y peso molecular pueden generar distintas fenomenologías que relacionen la viscosidad con el tiempo de maduración.

Modelado Reocinético de la Maduración de Soluciones de Gelatina en Flujo de Corte

En la Figura 4.4.1 se comparan ensayos a velocidad de corte constante (línea llena) y escalonados (símbolos) para la gelatina usada en esta tesis. Los ensayos a velocidad de corte constante presentados en dicha figura se obtuvieron de manera análoga a los expuestos en la Figura 3.3.1 del Capítulo III, mientras que los realizados en escalones de velocidad de corte presentan una metodología experimental diferente a la de los expuestos en este capítulo como se detalla seguidamente. En este sentido, la historia mecánica consistió en someter el fluido a una velocidad de corte $\dot{\gamma}_1$ durante un tiempo t_1 , a partir del cual, $\dot{\gamma}_1$ se cambia súbitamente a un valor $\dot{\gamma}_2$ mayor. Esta velocidad de corte se mantiene durante un tiempo $t_2 = t_1$, para luego retomar de manera súbita la velocidad de corte $\dot{\gamma}_1$. Es decir, la historia mecánica definida por la velocidad de corte se compone de un escalón ascendente y luego uno descendente. Por consiguiente, en la Figura 4.4.1 se muestran comparativamente los resultados que se obtienen a partir del ensayo con escalones creciente y decreciente involucrando la secuencia de velocidad de corte $106-209-106 \text{ s}^{-1}$ y los ensayos correspondientes a velocidades de corte constantes ($\dot{\gamma} = 106 \text{ s}^{-1}$ y $\dot{\gamma} = 209 \text{ s}^{-1}$). Es así posible observar que la dependencia de la viscosidad con la historia mecánica previa (*shear rate history dependence*) puede llegar a ser significativa para las soluciones de gelatina estudiadas en esta tesis.

Con el fin de profundizar los alcances de esta conclusión conviene separar el análisis por escalones. En efecto, se observa que en los primeros 10 minutos (primer escalón) se produce para ambos ensayos la misma respuesta para η mostrando esto consistencia (ambos ensayos tienen igual historia mecánica, arrancando con la muestra en reposo) y un alto grado de

Modelado Reocinético de la Maduración de Soluciones de Gelatina en Flujo de Corte

reproducibilidad de los resultados experimentales. En los siguientes 10 minutos (segundo escalón) se observa que la muestra sometida al ensayo escalonado presenta valores de viscosidad menores que aquellos correspondientes al ensayo de velocidad de corte constante (incidencia de la historia mecánica previa). Una explicación para este fenómeno podría ser que al introducir el salto de velocidad de corte de 106 a 209 s^{-1} la muestra sufre una reorganización estructural súbita (ver análisis previos en la Sección 4.2), la cual debe ser compensada en cierto grado con aquella que presenta la muestra en un ensayo a velocidad de corte constante de 209 s^{-1} . En adición, se observa que el fenómeno es irreversible debido a que transcurrido el tiempo t_2 los valores de viscosidad permanecen distintos. Por otra parte en los 10 minutos finales (tercer escalón) se observa que el ensayo escalonado presenta punto a punto viscosidades significativamente menores que el ensayo correspondiente a velocidad de corte constante. Nuevamente la explicación de este fenómeno es similar a la que se mencionó anteriormente. Teniendo en cuenta además un incremento de la irreversibilidad estructural que se presenta en el ensayo escalonado. Es interesante entonces remarcar aquí que tanto la concentración, como el peso molecular y su distribución de pesos moleculares pueden llegar a afectar significativamente la evolución microestructural de las soluciones de gelatina bajo diferentes historias mecánicas. Esta conclusión se verifica cuando se analizan los resultados teóricos y experimentales de Huang y Sorensen (1996), Carvalho y Djabourov (1997) y los reportados en esta tesis.

Modelado Reocinético de la Maduración de Soluciones de Gelatina en Flujo de Corte

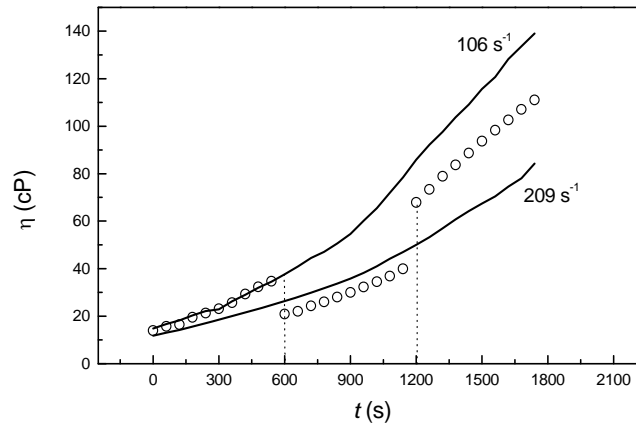


Figura 4.4.1: Viscosidad en función del tiempo. Los círculos representan un ensayo en escalones de velocidad de corte creciente y decreciente ($\dot{\gamma} = 106\text{-}209\text{-}106 \text{ s}^{-1}$). Las líneas llenas representan ensayos a velocidades de corte constantes ($\dot{\gamma} = 106$ y 209 s^{-1}). Las líneas punteadas indican el inicio del segundo y tercer escalón.

En la Figura 4.4.2 se presentan tres ensayos, dos a velocidad de corte constante ($\dot{\gamma} = 76 \text{ s}^{-1}$ y $\dot{\gamma} = 228 \text{ s}^{-1}$) y uno en escalones dobles descendentes ($\dot{\gamma} = 228\text{-}76 \text{ s}^{-1}$). En este sentido, se presenta comparativamente los resultados experimentales obtenidos con escalones dobles decreciente de velocidades de corte (símbolos) con los obtenidos en ensayos a velocidades de corte constantes (líneas llenas). Los ensayos a velocidad de corte constante se obtuvieron de manera análoga a los expuestos en la Figura 3.3.1 del Capítulo III, mientras que los realizados en escalones decrecientes de velocidad de corte se generan con una metodología experimental similar a la presentada en los expuestos en la Figura 4.1.1(b), como se detalla seguidamente. En este sentido se fue variando el tiempo de duración del primer escalón t_1 , sometiendo así las soluciones de gelatina a una velocidad de corte de $\dot{\gamma}_1 = 228 \text{ s}^{-1}$ durante 5,

Modelado Reocinético de la Maduración de Soluciones de Gelatina en Flujo de Corte

10 o 15 minutos, para luego súbitamente bajar la misma a $\dot{\gamma}_2 = 76 \text{ s}^{-1}$. En este sentido se muestra el efecto que produce el tiempo de duración del primer escalón sobre la microestructura.

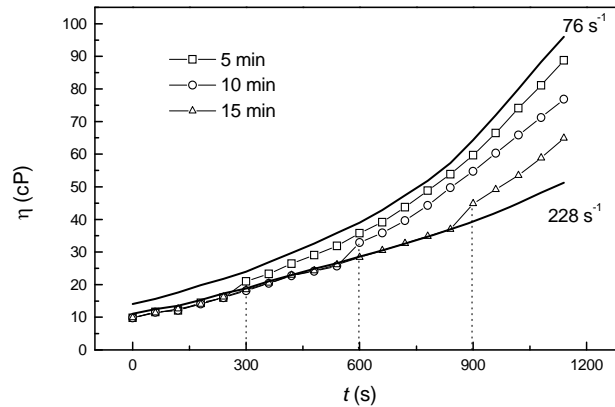


Figura 4.4.2: Viscosidad en función del tiempo. Las líneas llenas representan ensayos a velocidades de corte constantes ($\dot{\gamma} = 76 \text{ s}^{-1}$ y $\dot{\gamma} = 228 \text{ s}^{-1}$). Los símbolos representan los ensayos en escalones dobles decrecientes de velocidad de corte ($\dot{\gamma} = 228-76 \text{ s}^{-1}$). Las líneas punteadas marcan el inicio de los segundos escalones de velocidades de corte.

En la Figura 4.4.2 se observa que cuanto mayor es la duración del primer escalón a una velocidad de corte de 228 s^{-1} , el segundo escalón se aleja más del correspondiente al ensayo a velocidad de corte constante, mostrando esto una vez más la influencia de la historia mecánica previa en la maduración de las soluciones de gelatina estudiadas en esta tesis.

4.5 Conclusiones

De lo observado en los ensayos a velocidad de corte variable presentados en este capítulo se puede concluir, que para el caso de soluciones de gelatina madurando en flujo de corte, se produce una ruptura

Modelado Reocinético de la Maduración de Soluciones de Gelatina en Flujo de Corte

de las estructuras de *clusters* en formación la cual es función de la velocidad de corte y de la historia mecánica previa. En adición, se observa que dicho flujo provoca en la solución madurando una competencia entre el proceso de agregación, que tiene lugar cuando la solución de gelatina evoluciona al estado gel, y el de ruptura de estructuras de *clusters*. En este sentido, se concluye que el grado de ruptura de zonas de triple hélices en las soluciones de gelatina madurando bajo flujo de corte es función de las distintas historias mecánicas aplicadas. Asimismo, se verificó experimentalmente mediante distintos ensayos tipo rampa que la ruptura de estructura es irreversible, debido a que presenta un *hysteresis loop* en su comportamiento reológico. Adicionalmente, se observó a través de los distintos ensayos a velocidad de corte constante y variables realizados, que la viscosidad siempre aumenta debido al proceso de maduración de la gelatina.

05/02/07

Capítulo V

Análisis de los Resultados Numéricos Obtenidos a partir del Modelo Reocinético Propuesto

5.1 Introducción

En este capítulo se presentan los resultados numéricos obtenidos con el modelo reocinético propuesto en la Sección 2.7.2 del Capítulo II, el cual describe la evolución de la viscosidad η a través del parámetro estructural λ en el proceso de maduración de soluciones de gelatina en flujo de corte. Como se mencionó anteriormente este modelo se propone en el marco de las teorías tixotrópicas (ver, por ejemplo, Mewis, 1979; Baravian *et al.*, 1996, Barnes, 1997; Mujundar *et al.*, 2002). En este sentido, la ecuación cinética (Ecuación (2.7.9)), propuesta por Baravian *et al.* (1996), es relevante. En adición el comportamiento viscoelástico de las soluciones de gelatina se describe en forma simple a través del modelo codeformacional de Maxwell modificado, el cual se acopla a la cinética de maduración a través de los parámetros reológicos.

En la Sección 5.2 se presentan los métodos resolutivos utilizados para evaluar numéricamente el modelo propuesto, considerando las diferentes historias mecánicas realizadas experimentalmente en los Capítulos III y IV. En las Secciones 5.3 a 5.5 se muestran y analizan los resultados numéricos que cuantifican el parámetro estructural λ , la tensión de corte σ y la primera diferencia de tensiones normales N_1 a lo largo del tiempo de maduración. Además, se estudia el comportamiento que presentan las

soluciones de gelatina en ensayos transitorios, involucrando escalones y rampas de velocidad de corte.

5.2 Resolución numérica del modelo reocinético propuesto

5.2.1 Discretización del modelo

Para resolver numéricamente el modelo propuesto, se discretizan las ecuaciones diferenciales del modelo continuo (Ecuaciones (2.7.9) y (2.7.13) a (2.7.16)), generando así un conjunto de ecuaciones algebraicas, el modelo discreto (Deiber, 1991). Estas ecuaciones se resuelven por métodos clásicos del álgebra para obtener valores numéricos de la solución deseada en puntos discretos del dominio del sistema. En este sentido, se reemplazan las derivadas temporales de primer orden de las Ecuaciones (2.7.9) y (2.7.13) a (2.7.16) en diferencias finitas adelantadas, las cuales se expresan,

$$\frac{d\lambda}{dt} = \frac{\lambda^{j+1} - \lambda^j}{\Delta t} \quad (5.2.1)$$

$$\frac{d\sigma}{dt} = \frac{\sigma^{j+1} - \sigma^j}{\Delta t} \quad (5.2.2)$$

$$\frac{d\sigma_{xx}}{dt} = \frac{\sigma_{xx}^{j+1} - \sigma_{xx}^j}{\Delta t} \quad (5.2.3)$$

$$\frac{d\sigma_{yy}}{dt} = \frac{\sigma_{yy}^{j+1} - \sigma_{yy}^j}{\Delta t} \quad (5.2.4)$$

$$\frac{d\sigma_{zz}}{dt} = \frac{\sigma_{zz}^{j+1} - \sigma_{zz}^j}{\Delta t} \quad (5.2.5)$$

Modelado Reocinético de la Maduración de Soluciones de Gelatina en Flujo de Corte

donde el paso temporal $\Delta t = t_{j+1} - t_j$ y $j = 1, \dots, M\Delta t$, donde $M = \frac{t_f}{\Delta t}$ siendo t_f el tiempo final de ensayo, indica el nodo donde se evalúa la función. Este método explícito posee como ventaja principal una simpleza algorítmica debido a que los valores de las funciones λ , σ , σ_{xx} , σ_{yy} y σ_{zz} en la posición $j+1$ quedan expresados explícitamente en función de los valores en la posición j . El cálculo de las derivadas tiene un error de discretización el cual es proporcional a la distancia del paso temporal Δt .

Las derivadas expresadas en diferencias finitas se reemplazan en las ecuaciones del modelo continuo obteniéndose así el modelo discreto. Este modelo se resuelve a través del algoritmo numérico de Euler (Carnahan *et al.*, 1969) utilizando las siguientes ecuaciones,

$$\lambda^{j+1} = \lambda^j + \Delta t \left(k_1(1-\lambda)^n - k_2\lambda\dot{\gamma}^m \right)_j \quad (5.2.6)$$

$$\sigma^{j+1} = \sigma^j + \Delta t \left(\frac{\eta_M \dot{\gamma}}{\lambda_M} - \frac{\sigma}{\lambda_M} + \sigma_{yy} \dot{\gamma} \right)_j \quad (5.2.7)$$

$$\sigma_{xx}^{j+1} = \sigma_{xx}^j + \Delta t \left(-\frac{\sigma_{xx}}{\lambda_M} + 2\sigma \dot{\gamma} \right)_j \quad (5.2.8)$$

$$\sigma_{yy}^{j+1} = \sigma_{yy}^j + \Delta t \left(-\frac{\sigma_{yy}}{\lambda_M} \right)_j \quad (5.2.9)$$

$$\sigma_{zz}^{j+1} = \sigma_{zz}^j + \Delta t \left(-\frac{\sigma_{zz}}{\lambda_M} \right)_j \quad (5.2.10)$$

Alternativamente las Ecuaciones (2.7.9) y (2.7.13) a (2.7.16) se pueden resolver también mediante el método de Runge-Kutta (Carnahan *et*

Modelado Reocinético de la Maduración de Soluciones de Gelatina en Flujo de Corte

al., 1969). Aunque este método usualmente se sugiere para sistemas de ecuaciones diferenciales relativamente complejas, en el caso particular del modelo propuesto en esta tesis se adopta el método numérico de Euler como más apropiado por su simpleza algorítmica. Esta decisión está condicionada a que se tomen incrementos temporales Δt lo suficientemente pequeños para garantizar una adecuada invariancia numérica de los resultados obtenidos.

5.2.2 Algoritmos numéricos de resolución

En esta sección se describen los algoritmos numéricos utilizados en la resolución del modelo para cada historia mecánica considerada. Por razones prácticas estos algoritmos se designan A, B y C. El algoritmo A (ver diagrama de bloques en el Apéndice 5.7) resuelve las ecuaciones del modelo para velocidades de corte constantes. Este algoritmo considera un intervalo de tiempo $\Delta t = 10^{-4}$ s, el cual asegura la invariancia numérica adecuada.

El algoritmo B (ver diagrama de bloques en el Apéndice 5.7) resuelve las ecuaciones del modelo para escalones de velocidad de corte. En este caso a diferencia del anterior, es necesario aplicar el algoritmo numérico A a cada escalón imponiendo como condición inicial el primer valor experimental disponible. Esta estrategia resolutoria evita el problema de discontinuidad que existe en los datos experimentales de este tipo de ensayo, los cuales se generan con una historia mecánica que involucra saltos súbitos de velocidad de corte.

Modelado Reocinético de la Maduración de Soluciones de Gelatina en Flujo de Corte

Finalmente el algoritmo C (ver diagrama de bloques en el Apéndice 5.7) resuelve las ecuaciones del modelo para rampas de velocidad de corte. Este algoritmo tiene como información el tiempo al cual se concreta la rampa creciente para poder así iniciar la rampa decreciente. En particular es relevante mencionar aquí que las mediciones experimentales se realizan en intervalos de tiempo $\Delta t_{\text{exp}} \leq 10$ s para poder simular esta historia mecánica con el viscosímetro disponible.

Con el fin de analizar la precisión de las predicciones numéricas, se definen errores relativos porcentuales, E_{σ} , E_{λ} y E_{η} , los cuales están asociados a las diferencias entre los valores numéricos y experimentales involucrando las tensiones, el parámetro estructural y la viscosidad, respectivamente. Estos errores se definen,

$$E_{\sigma} = \sum_{\mu=1}^N \left(\frac{\sigma_{\text{exp}}^{\mu} - \sigma_{\text{teor}}^{\mu}}{\sigma_{\text{exp}}^{\mu}} \right) \cdot \frac{100}{N} \quad (5.2.11)$$

$$E_{\lambda} = \sum_{\mu=1}^N \left(\frac{\lambda_{\text{exp}}^{\mu} - \lambda_{\text{teor}}^{\mu}}{\lambda_{\text{exp}}^{\mu}} \right) \cdot \frac{100}{N} \quad (5.2.12)$$

$$E_{\eta} = \sum_{\mu=1}^N \left(\frac{\eta_{\text{exp}}^{\mu} - \eta_{\text{teor}}^{\mu}}{\eta_{\text{exp}}^{\mu}} \right) \cdot \frac{100}{N} \quad (5.2.13)$$

donde N es el número de puntos experimentales disponibles de cada variable.

5.3 Predicciones numéricas obtenidas en ensayos de velocidad de corte constante y comparación con datos experimentales

En esta sección, primeramente se estiman los parámetros cinéticos de las soluciones de gelatina con concentraciones del 6,66 % p/v, a partir de la evaluación numérica de las Ecuaciones (2.7.8) y (2.7.9) para diferentes velocidades de corte constantes. En la Figura 5.3.1 se presentan las predicciones numéricas de λ en función del tiempo para $76 \leq \dot{\gamma} \leq 418 \text{ s}^{-1}$ y un rango de temperaturas comprendido entre 24 y 27 °C. En esta figura los valores experimentales del parámetro estructural se calculan a partir de la Ecuación (2.7.8) del Capítulo II, y el ajuste numérico se obtiene evaluando la cinética de maduración en forma discreta (Ecuación (5.2.6)). Se observa que el ajuste de los datos experimentales es apropiado principalmente para las temperaturas de 26 y 27 °C, donde es posible usar información experimental en un rango amplio de tiempos de maduración (hasta 3500 y 4500 s, respectivamente), lo cual permite una diferenciación nítida de las curvas paramétricas. En efecto, para las temperaturas de maduración de 24 y 25 °C los datos experimentales no presentan una resolución suficientemente adecuada de las curvas paramétricas, quedando todas ellas comprendidas en la franja de *scattering*. Como consecuencia de esta precisión (propia del inicio de la maduración de las soluciones de gelatina) las predicciones numéricas, como es de esperar, se superponen. No obstante es interesante observar que a bajas temperaturas la cinética de maduración es más rápida, promoviendo esto una baja sensibilidad de las mediciones reométricas; por el contrario a temperaturas más altas la sensibilidad incrementa. Asimismo,

Modelado Reocinético de la Maduración de Soluciones de Gelatina en Flujo de Corte

los resultados numéricos obtenidos indican que durante el ensayo de corte, la gelatina presenta formación ($k_1 \neq 0$) y destrucción ($k_2 \neq 0$) de la estructura macromolecular para las velocidades de corte estudiadas. Además, se comprueba que el valor experimental asintótico del parámetro estructural tiende al valor del punto gel ($\lambda \rightarrow 1$), donde las velocidades de formación y ruptura se igualan. Es importante observar la invariancia apropiada de los parámetros cinéticos con el cambio de la velocidad de corte, dentro del error experimental esperado. Asimismo, en el marco del modelo formulado, los parámetros cinéticos k_1 y k_2 son los únicos parámetros que varían cuando se modifica la temperatura de maduración, mientras que el orden de la reacción de formación n y el parámetro cinético que afecta a la velocidad de corte m , se mantienen constantes en el rango de temperaturas y velocidades de corte ensayadas. Es decir el efecto de la historia mecánica sobre la microestructura que se forma está incluido en la Ecuación (2.7.9). Este aspecto es probablemente uno de los más desafiantes en el estado del arte del presente tema.

Del estudio reométrico realizado se puede concluir que la caracterización reocinética de las soluciones de gelatina, a partir del modelo propuesto, requiere la estimación de cuatro parámetros: n , m , k_1 y k_2 . Además, las predicciones numéricas obtenidas presentan un error relativo porcentual E_λ (ver Ecuación (5.2.12)), que no excede el 11 % para todas las temperaturas ensayadas.

Modelado Reocinético de la Maduración de Soluciones de Gelatina en Flujo de Corte

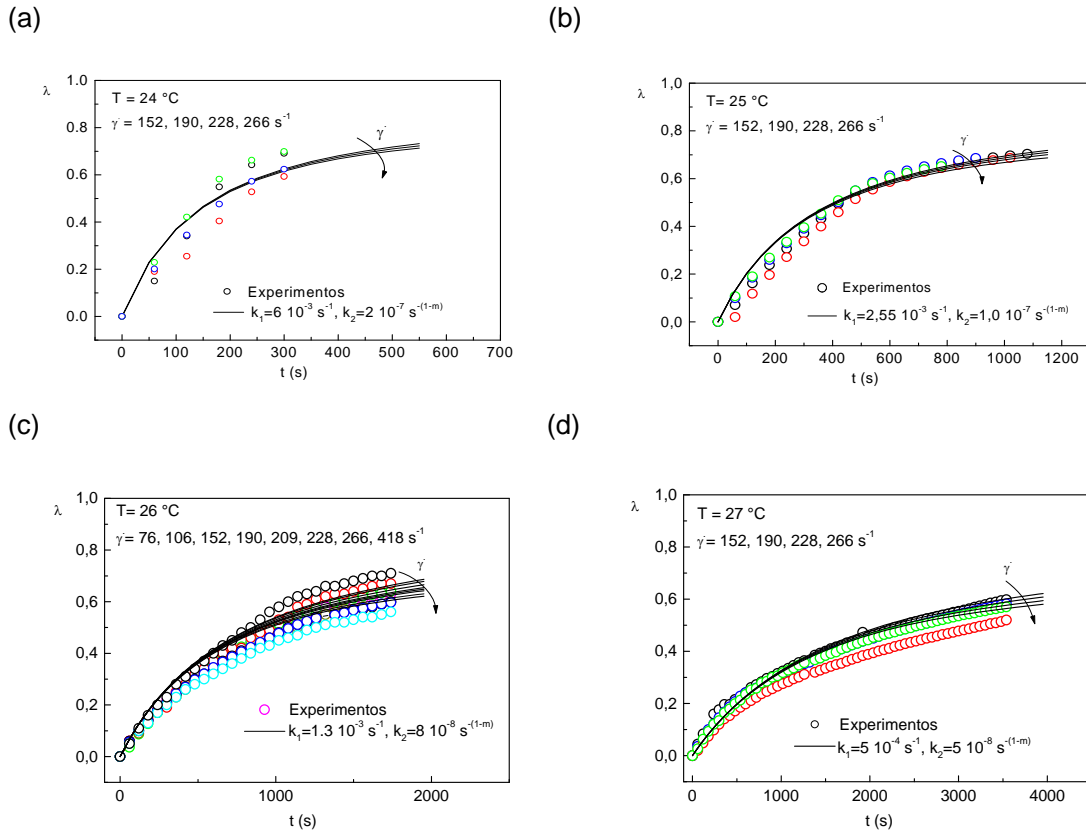


Figura 5.3.1: Parámetro estructural en función del tiempo. Los datos experimentales (símbolos) se obtuvieron en ensayos a distintas velocidades de corte constante a las siguientes temperaturas de maduración: (a) $T = 24\text{ }^{\circ}\text{C}$, (b) $T = 25\text{ }^{\circ}\text{C}$, (c) $T = 26\text{ }^{\circ}\text{C}$ y (d) $T = 27\text{ }^{\circ}\text{C}$. Siendo η_s función de la temperatura y de la velocidad de corte. Las líneas llenas indican las predicciones numéricas obtenidas mediante la Ecuación (5.2.6). Los parámetros cinéticos de ajuste son: $n = 2$ y $m = 1,37$.

Evaluando las Ecuaciones (2.7.8) y (5.2.6) a (5.2.10) mediante el algoritmo A (ver Apéndice 5.7), en la Figura 5.3.2 se presenta la tensión de corte en función del tiempo para $\dot{\gamma} = 152\text{ s}^{-1}$ y a la temperatura $T = 26\text{ }^{\circ}\text{C}$ (ver Figura 5.3.1(c)). En esta figura se observa que el modelo codeformacional de Maxwell modificado describe consistentemente la evolución transitoria de la tensión en flujo de corte, indicando que la misma crece asintóticamente con una tendencia a alcanzar el valor del estado estacionario. Asimismo, a partir del ajuste de estos datos experimentales se

Modelado Reocinético de la Maduración de Soluciones de Gelatina en Flujo de Corte

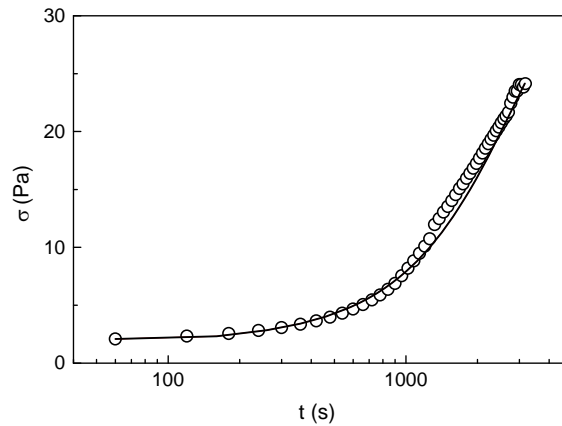


Figura 5.3.2: Tensión de corte en función del tiempo. Los datos experimentales (símbolos) se obtuvieron en un ensayo realizado a $\dot{\gamma} = 152 \text{ s}^{-1}$ y $T = 26 \text{ }^{\circ}\text{C}$. $\eta_{s, 26 \text{ }^{\circ}\text{C}} = 10,8 \cdot 10^{-3} \text{ Pa s}$. La línea llena indica la predicción numérica obtenida mediante el algoritmo A. Los parámetros de ajuste son: $n = 2$, $m = 1,37$, $k_1 = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, $k_2 = 8 \cdot 10^{-8} \text{ s}^{-(1-m)}$, $\lambda_M^0 = 10 \text{ s}$.

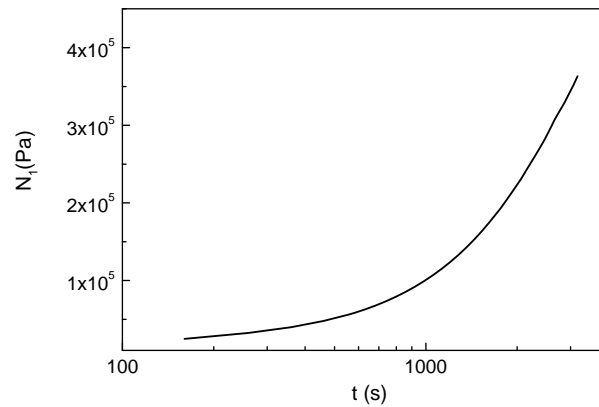


Figura 5.3.3: Predicción numérica de N_1 en función del tiempo para un ensayo realizado a $\dot{\gamma} = 152 \text{ s}^{-1}$ y a $T = 26 \text{ }^{\circ}\text{C}$. $\eta_{s, 26 \text{ }^{\circ}\text{C}} = 10,8 \cdot 10^{-3} \text{ Pa s}$. Los parámetros de ajuste son: $n = 2$, $m = 1,37$, $k_1 = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, $k_2 = 8 \cdot 10^{-8} \text{ s}^{-(1-m)}$, $\lambda_M^0 = 10 \text{ s}$.

obtiene el parámetro reológico λ_M^0 , el cual relaciona el tiempo de relajación de Maxwell con el parámetro estructural según la Ecuación (2.7.11) del Capítulo II. Resultados similares se obtienen para otras velocidades de corte

Modelado Reocinético de la Maduración de Soluciones de Gelatina en Flujo de Corte

y temperaturas, los cuales producen errores relativos porcentuales E_σ menores al 10 % (Ecuación (5.2.11)). Además, este modelo reológico predice una diferencia de tensiones normales $N_1 = (\sigma_{xx} - \sigma_{yy}) > 0$ y $N_2 = (\sigma_{yy} - \sigma_{zz}) = 0$ para diferentes historias mecánicas. En la Figura 5.3.3 se presenta la predicción numérica de N_1 para el ensayo a velocidad de corte constante $\dot{\gamma} = 152 \text{ s}^{-1}$ y a la temperatura $T = 26 \text{ }^\circ\text{C}$ (ver Figura 5.3.1(c)).

5.4 Predicciones numéricas obtenidas para ensayos en escalones de velocidad de corte y comparación con datos experimentales

En las Figuras 5.4.1 y 5.4.2, se presentan ensayos en escalones triples de velocidad de corte decrecientes ($418\text{-}209\text{-}106 \text{ s}^{-1}$) y crecientes ($106\text{-}209\text{-}418 \text{ s}^{-1}$), respectivamente, a la temperatura $T = 26 \text{ }^\circ\text{C}$. Cada escalón tiene una duración de 600 segundos. En estas figuras se presentan las predicciones numéricas del parámetro λ y la tensión de corte en función del tiempo, obtenidas a partir del modelo propuesto evaluado con el algoritmo B (ver Apéndice 5.7) y los parámetros reocinéticos estimados en la Sección 5.3. Las predicciones numéricas del modelo ajustan adecuadamente los resultados experimentales. Cuando se comparan las Figuras 5.4.1(a) y 5.4.2(a) se observa que, a medida que el tiempo de maduración aumenta, se favorece el proceso de formación de estructuras frente al que involucra la destrucción de la misma. Sin embargo estructura para un mismo tiempo de maduración $t = 1800 \text{ s}$, correspondiente al último

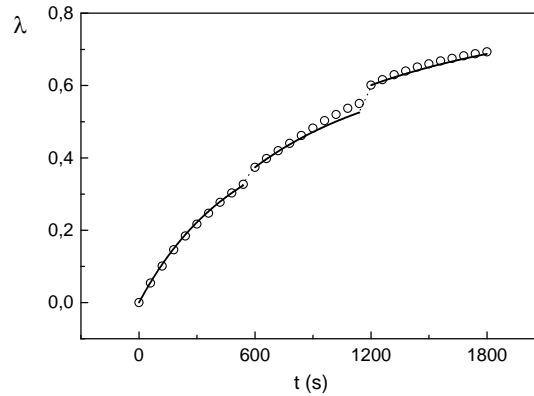
Modelado Reocinético de la Maduración de Soluciones de Gelatina en Flujo de Corte

escalón de velocidad de corte, el valor de λ es mayor en el caso de escalones decrecientes (ver Figura 5.4.1(a)) debido a que en esta historia mecánica la ruptura de microestructura tiene un efecto menor. Por otra parte, esta fenomenología puede ser observada también a través del estado de tensiones.

En efecto, cuando se compara la evolución de la tensión de corte σ (ver Figuras 5.4.1(b) y 5.4.2(b)) se observa que aunque la misma siempre aumenta en el tiempo, existe una significativa diferencia entre las tensiones, dependiendo esta de la historia mecánica aplicada. En este sentido, en el ensayo decreciente la curva presenta una evolución tipo serrucho, indicando que cuando la muestra se somete a un nuevo escalón, con menor velocidad de corte, la tensión de deformación también disminuye. En el ensayo de escalones crecientes la tensión de corte siempre aumenta, tomando mayores valores en los escalones siguientes. El aumento de tensión de corte, observado en cada escalón para una determinada velocidad de corte, demuestra que el proceso de generación de microestructura siempre supera al de destrucción de la misma; es decir que el aumento de la viscosidad se debe a la maduración parcial de las soluciones de gelatina sometidas a flujo de corte, en el rango de deformación usado. No obstante, en forma consistente a como se analizó con anterioridad la evolución de λ , se observa que a un tiempo de maduración $t = 1800$ s el valor numérico de la viscosidad para el ensayo de escalones crecientes es aproximadamente la mitad del valor de la viscosidad correspondiente al ensayo de escalones decrecientes.

Modelado Reocinético de la Maduración de Soluciones de Gelatina en Flujo de Corte

(a)



(b)

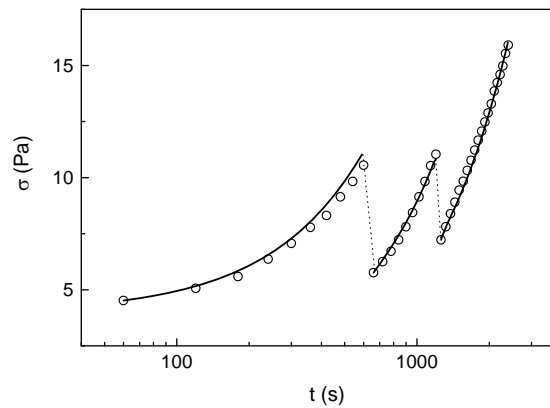


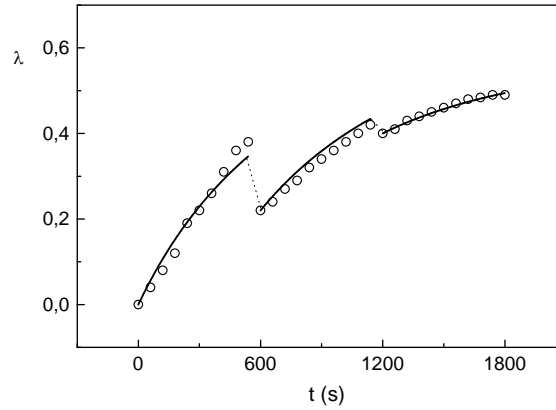
Figura 5.4.1: Ensayo en escalones triples decrecientes de velocidad de corte. Los datos experimentales (símbolos) se obtuvieron en un ensayo a $\dot{\gamma} = 418\text{-}209\text{-}106 \text{ s}^{-1}$, $T = 26 \text{ }^{\circ}\text{C}$ y $\eta_{s\ 26\text{ }^{\circ}\text{C}} = 10,8 \cdot 10^{-3} \text{ Pa s}$. Las líneas llenas representan las predicciones numéricas obtenidas con el algoritmo B. Los parámetros de ajuste son: $n = 2$, $m = 1,37$, $k_1 = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, $k_2 = 8 \cdot 10^{-8} \text{ s}^{-(1-m)}$, $\lambda_M^0 = 10 \text{ s}$. λ (a) y σ (b) en función del tiempo. Las líneas de puntos representan discontinuidades experimentales.

En la Figura 5.4.3 se presentan las predicciones numéricas del modelo reocinético de Maxwell modificado para las tensiones normales N_1 involucrando los dos tipos de escalones triples estudiados anteriormente. En este sentido, N_1 muestra una evolución en el tiempo similar a la que presenta la tensión de corte, es decir, una respuesta tipo serrucho para el

Modelado Reocinético de la Maduración de Soluciones de Gelatina en Flujo de Corte

ensayo de escalones decrecientes y una respuesta monotónicamente ascendente para el ensayo de escalones crecientes.

(a)



(b)

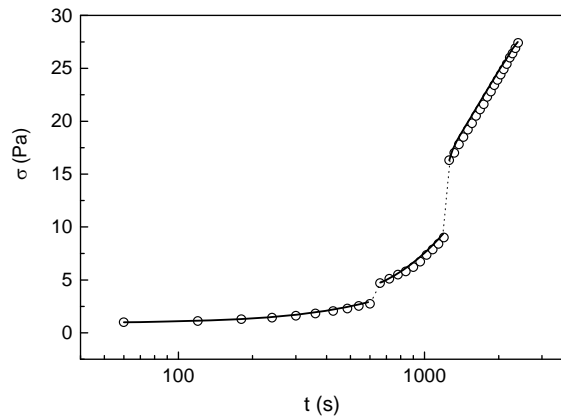
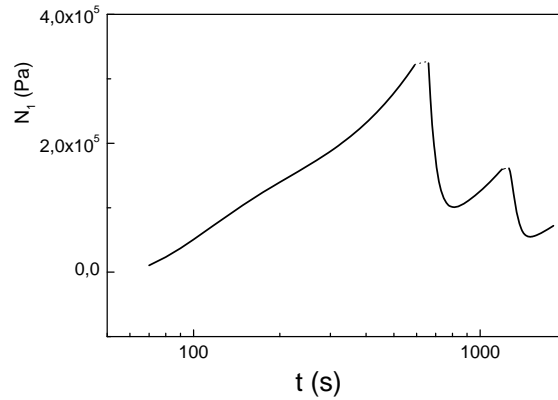


Figura 5.4.2: Ensayo en escalones triples crecientes de velocidad de corte. Los datos experimentales (símbolos) se obtuvieron en un ensayo a $\dot{\gamma} = 106\text{-}209\text{-}419 \text{ s}^{-1}$, $T = 26 \text{ }^{\circ}\text{C}$ y $\eta_{s\ 26 \text{ }^{\circ}\text{C}} = 10,8 \cdot 10^{-3} \text{ Pa s}$. Las líneas llenas representan las predicciones numéricas obtenidas con el algoritmo B. Los parámetros de ajuste son: $n = 2$, $m = 1,37$, $k_1 = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, $k_2 = 8 \cdot 10^{-8} \text{ s}^{-(1-m)}$, $\lambda_M^0 = 10 \text{ s}$. λ (a) y σ (b) en función del tiempo. Las líneas de puntos representan discontinuidades experimentales.

Modelado Reocinético de la Maduración de Soluciones de Gelatina en Flujo de Corte

(a)



(b)

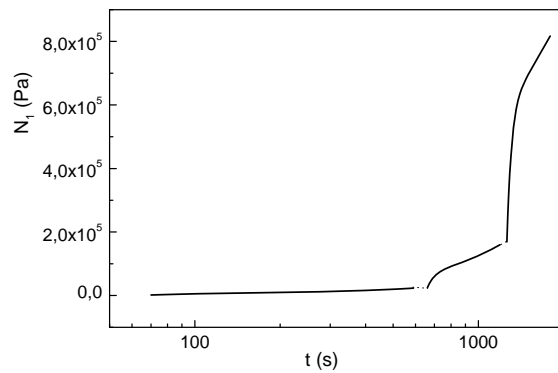


Figura 5.4.3: Predicción numérica de N_1 en función del tiempo para ensayos en escalones triples de velocidad de corte a $T = 26\text{ }^\circ\text{C}$ y $\eta_{s\ 26\text{ }^\circ\text{C}} = 10,8 \cdot 10^{-3}\text{ Pa}\cdot\text{s}$. Los parámetros de ajuste son: $n = 2$, $m = 1,37$, $k_1 = 1,3 \cdot 10^{-3}\text{ s}^{-1}$, $k_2 = 8 \cdot 10^{-8}\text{ s}^{-(1-m)}$ y $\lambda_M^0 = 10\text{ s}$. (a) Escalones decrecientes ($418\text{-}209\text{-}106\text{ s}^{-1}$) y (b) escalones crecientes ($106\text{-}209\text{-}418\text{ s}^{-1}$). Las líneas de puntos representan discontinuidades.

Las predicciones numéricas obtenidas en esta sección indican que el modelo propuesto describe adecuadamente la maduración de soluciones concentradas de gelatina cuando se les impone una historia mecánica relativamente compleja (escalones de velocidad de corte del tipo doble y triple). En efecto, los errores relativos porcentuales (ver Ecuaciones (5.2.11) y (5.2.12)) medidos para el ensayo en escalones decrecientes son $E_\sigma = 2\%$

Modelado Reocinético de la Maduración de Soluciones de Gelatina en Flujo de Corte

y $E_\lambda = 4\%$ y para el ensayo en escalones crecientes son $E_\sigma = 5\%$ y $E_\lambda = 3\%$. En el mismo contexto de análisis también se modeló la respuesta viscoelástica de las soluciones sometidas a ensayos en escalones dobles crecientes y decrecientes de deformación. Con estos resultados se observaron respuestas similares con respecto a las deformaciones de triple escalón, presentando errores relativos menores a 6% y 10% para E_σ y E_λ , respectivamente.

5.5 Predicciones numéricas obtenidas en ensayos en rampa de velocidad de corte y comparación con datos experimentales

La Figura 5.5.1 muestra la viscosidad en función de la velocidad de corte para el ensayo de rampa ($\dot{\gamma} = 76-475-76 \text{ s}^{-1}$) a la temperatura de maduración de $T = 26 \text{ °C}$. El incremento de tiempo Δt_{exp} entre dos lecturas consecutivas de viscosidad, es de 10 segundos. En la Figura 5.5.1 la predicción numérica de viscosidad (línea llena) se obtiene a partir del modelo propuesto evaluado con el algoritmo C (ver Apéndice 5.7) y los parámetros reocinéticos estimados en la Sección 5.3. Se observa que el modelo describe adecuadamente el tramo de velocidades de corte crecientes (rampa ascendente) y se aleja de los datos experimentales a medida que las velocidades de corte decrecen (rampa descendente), mostrando un suave crecimiento de la viscosidad debido a la formación de estructura durante la maduración. Este resultado numérico demuestra claramente que los puntos de discontinuidad que presentan las historias mecánicas del tipo escalón y rampa no se pueden describir con modelos continuos. En este sentido, en

Modelado Reocinético de la Maduración de Soluciones de Gelatina en Flujo de Corte

esta tesis se adoptó como estrategia resolutive la imposición de condiciones iniciales, en cada escalón y cúspide de rampa, correspondientes al primer valor experimental disponible. Esta estrategia resolutive es más eficiente para el caso de historias mecánicas del tipo escalón, donde los errores relativos porcentuales no superan el 10 % para todas las predicciones numéricas realizadas (ver Sección 5.4). Sin embargo, la predicción numérica de viscosidad presentada en la Figura 5.5.1 tiene un error relativo porcentual $E_\eta = 12 \%$ entre los valores numéricos y experimentales (Ecuación (5.2.13)).

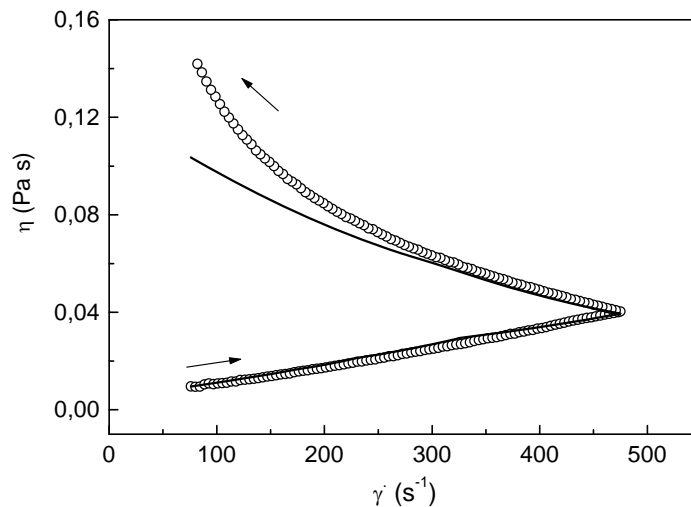


Figura 5.5.1: Viscosidad en función de la velocidad de corte. Los datos experimentales (símbolos) se obtuvieron en un ensayo de rampa ($\dot{\gamma} = 76\text{-}475\text{-}76 \text{ s}^{-1}$) a $T = 26 \text{ }^\circ\text{C}$ y $\eta_{s, 26 \text{ }^\circ\text{C}} = 10,8 \cdot 10^{-3} \text{ Pa s}$. La línea llena representa la predicción numérica obtenida con el algoritmo C. Los parámetros de ajuste son: $n = 2$, $m = 1,37$, $k_1 = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, $k_2 = 8 \cdot 10^{-8} \text{ s}^{-(1-m)}$ y $\lambda_M^0 = 10 \text{ s}$.

En las Figuras 5.5.2 y 5.5.3 se presentan los resultados numéricos de tensión de corte y diferencia de tensiones normales, respectivamente, obtenidos para el ensayo presentado en la Figura 5.5.1. Corresponde

Modelado Reocinético de la Maduración de Soluciones de Gelatina en Flujo de Corte

mencionar, que para todas las rampas estudiadas en esta tesis el ajuste de tensiones obtenido es bueno, con un error relativo $E_\sigma < 5\%$ (Ecuación (5.2.11)). En la Figura 5.5.2 se observa que a medida que aumenta la velocidad de corte (rampa ascendente) el modelo de Maxwell modificado describe adecuadamente el aumento de la tensión, el cual favorece la ruptura de estructura (ver primer tramo de la Figura 5.5.1). En contraposición, a medida que disminuye la velocidad de corte (rampa descendente) los resultados numéricos de tensión se alejan un poco de los datos experimentales provocando una diferencia entre los valores numéricos y experimentales de la viscosidad (ver segundo tramo de la Figura 5.5.1).

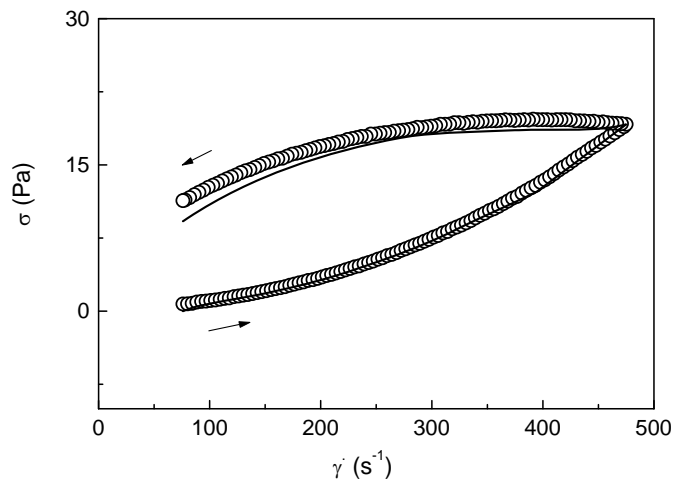


Figura 5.5.2: Tensión de corte en función de la velocidad de corte. Los datos experimentales (símbolos) se obtuvieron en un ensayo de rampa ($\dot{\gamma} = 76-475-76 \text{ s}^{-1}$) a $T = 26 \text{ }^\circ\text{C}$ y $\eta_{s, 26 \text{ }^\circ\text{C}} = 10,8 \cdot 10^{-3} \text{ Pa s}$. La línea llena representa la predicción numérica obtenida con el algoritmo C. Los parámetros de ajuste son: $n = 2$, $m = 1,37$, $k_1 = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, $k_2 = 8 \cdot 10^{-8} \text{ s}^{-(1-m)}$ y $\lambda_M^0 = 10 \text{ s}$.

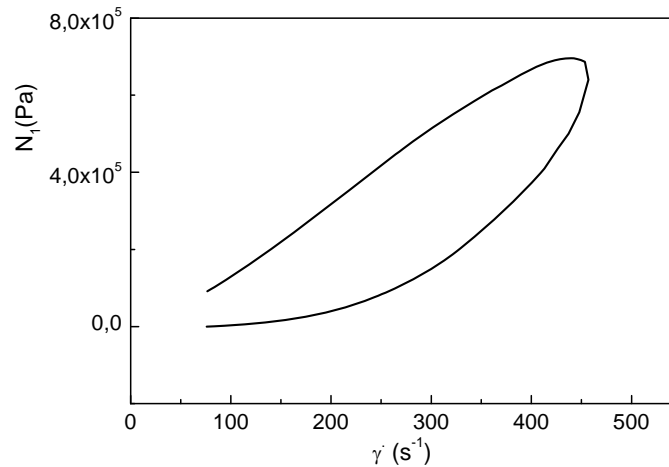


Figura 5.5.3: Predicción numérica de N_1 en función de la velocidad de corte para un ensayo de rampa ($\dot{\gamma} = 76-475-76 \text{ s}^{-1}$) a $T = 26 \text{ }^\circ\text{C}$ y $\eta_{s 26 \text{ }^\circ\text{C}} = 10,8 \cdot 10^{-3} \text{ Pa s}$. Los parámetros de ajuste son: $n = 2$, $m = 1,37$, $k_1 = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ s}^{-1}$, $k_2 = 8 \cdot 10^{-8} \text{ s}^{-(1-m)}$ y $\lambda_M^0 = 10 \text{ s}$.

5.6 Conclusiones

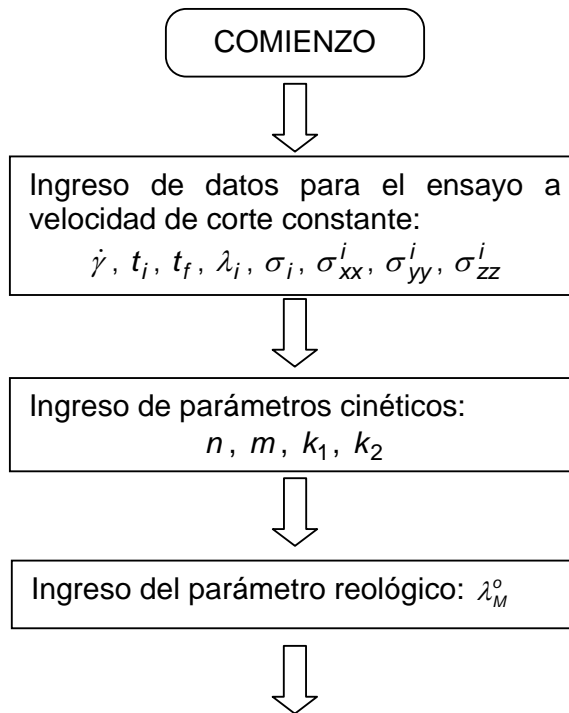
A partir del estudio reométrico-reológico realizado en este capítulo se puede concluir que el modelo reocinético propuesto predice adecuadamente la maduración de la solución de gelatina en el estado pregel, para distintas historias mecánicas y térmicas en flujo de corte. Asimismo, los resultados numéricos obtenidos muestran que los ensayos reométricos realizados en esta tesis podrían ser utilizados para diferenciar gelatinas de diferentes características químicas y *Bloom*, mediante el análisis de los valores que toman los parámetros cinéticos. Adicionalmente, es relevante mencionar la necesidad de utilizar modelos reológicos con parámetros que sean funciones continuas por tramos, con el fin de solucionar el problema de los puntos discontinuos que presentan las historias mecánicas del tipo escalón y rampa.

5.7 Apéndice: Diagramas de bloques para los algoritmos numéricos propuestos

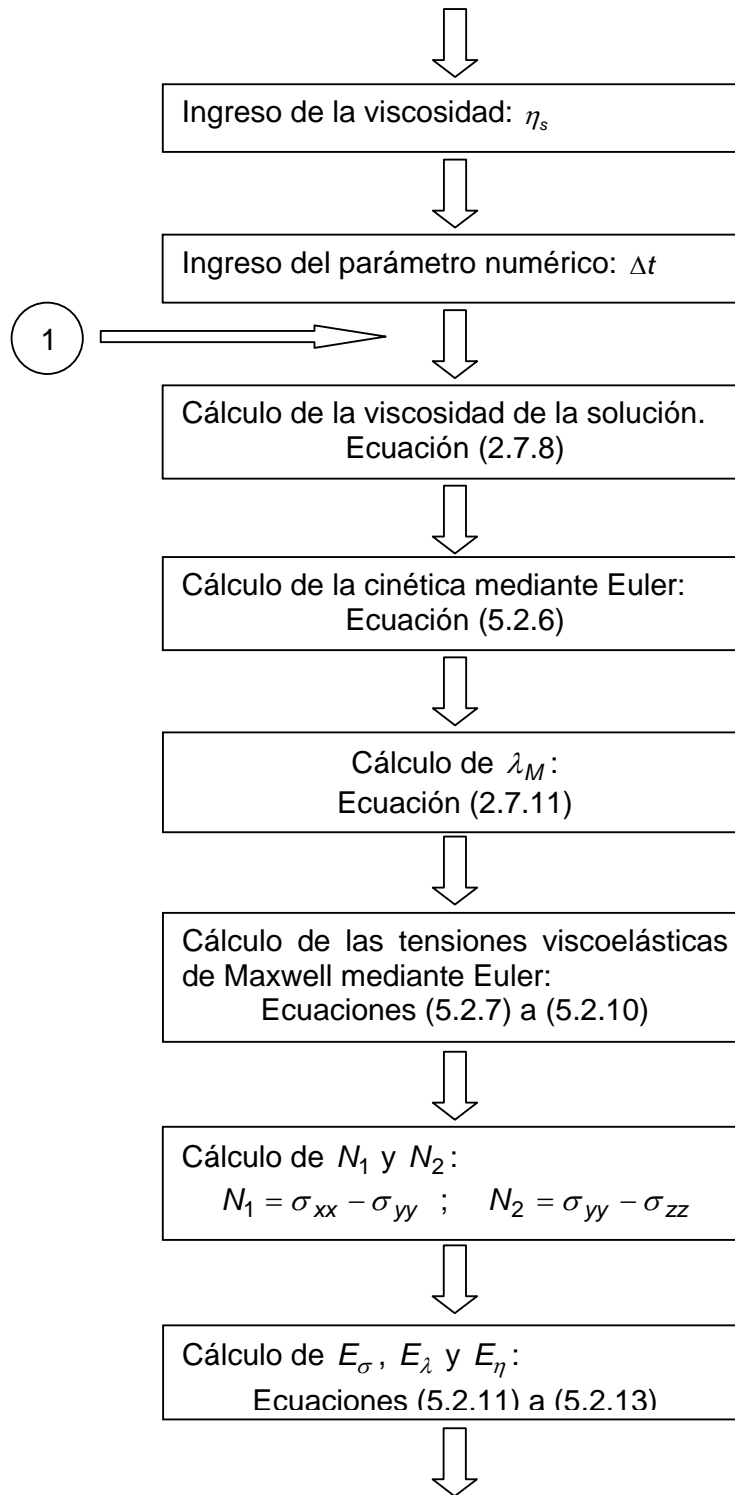
En esta sección se presentan los distintos algoritmos numéricos en forma de diagramas de bloques, utilizados en la resolución del modelo propuesto para las diferentes historias mecánicas utilizadas en esta tesis.

Algoritmo A: Modelado de ensayos a velocidad de corte constante

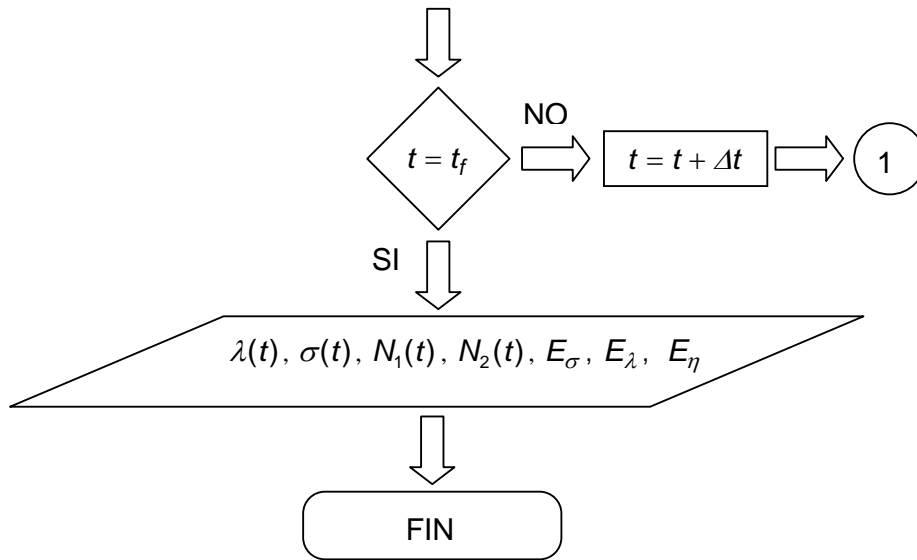
En la nomenclatura utilizada i y f indican inicial y final, respectivamente.



Modelado Reocinético de la Maduración de Soluciones de Gelatina en Flujo de Corte

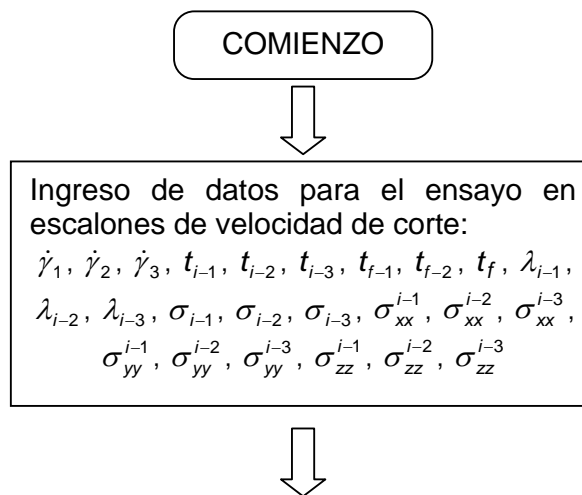


Modelado Reocinético de la Maduración de Soluciones de Gelatina en Flujo de Corte

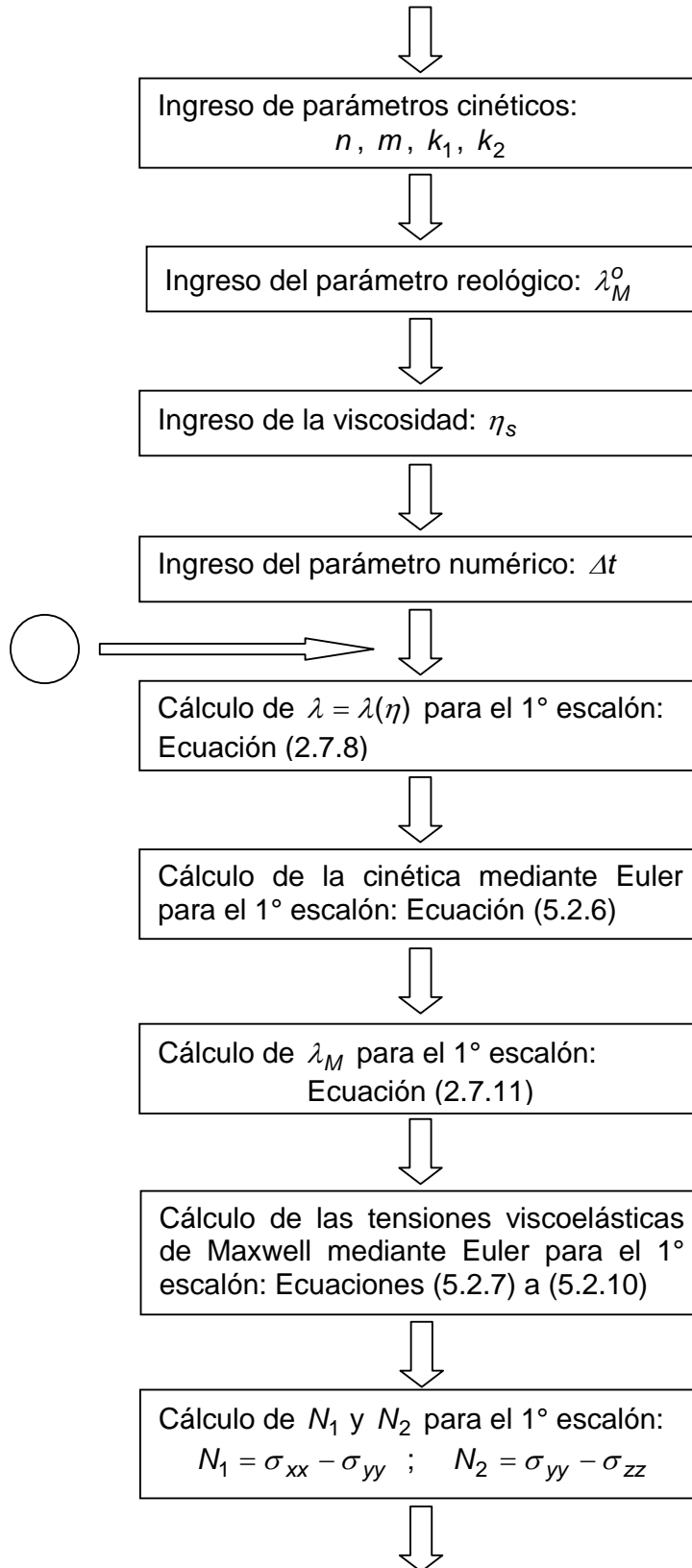


Algoritmo B: Modelado de ensayos en escalones de velocidad de corte

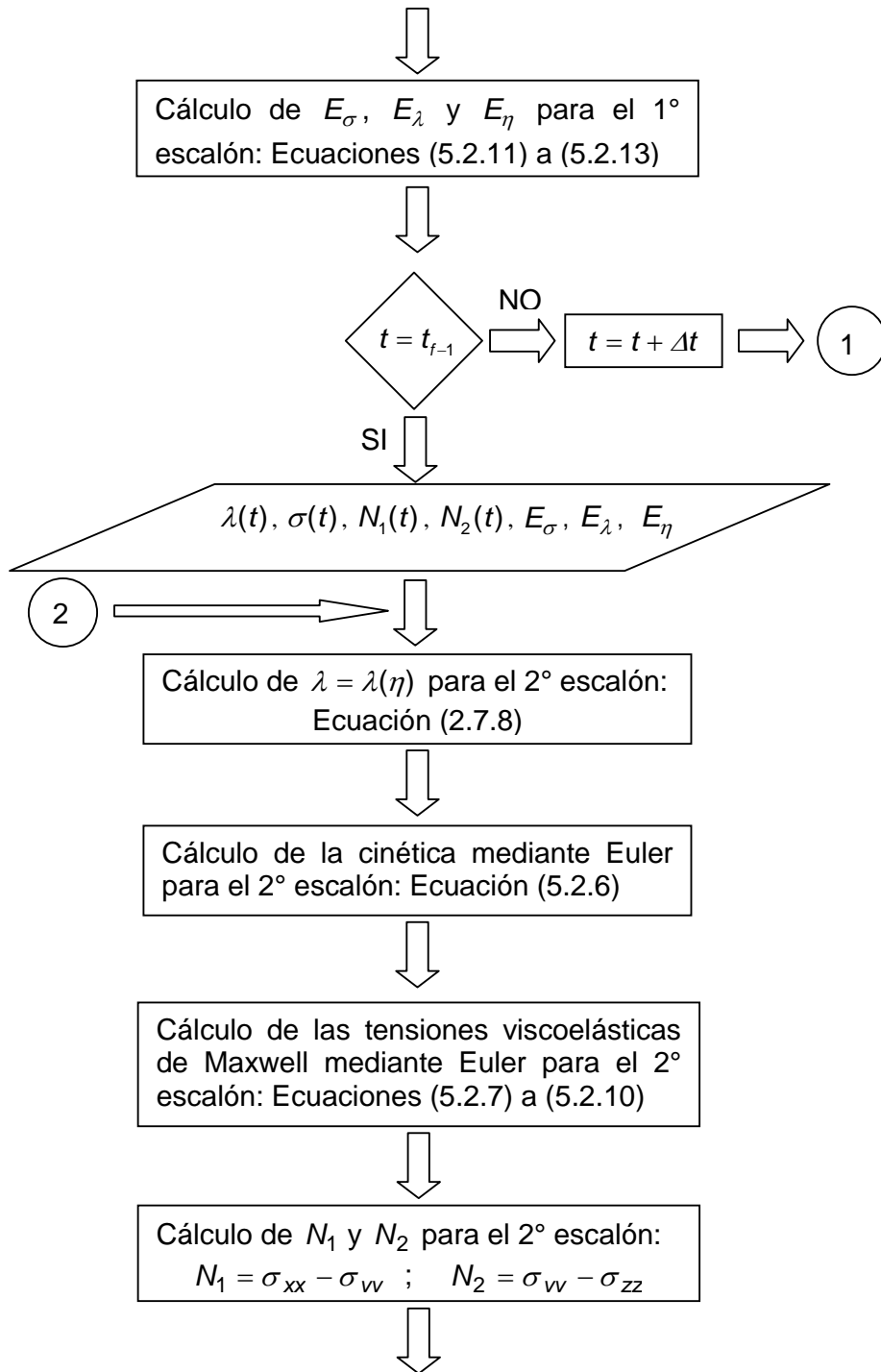
En la nomenclatura utilizada i y f indican inicial y final, respectivamente y 1, 2, 3 el numero de escalón.



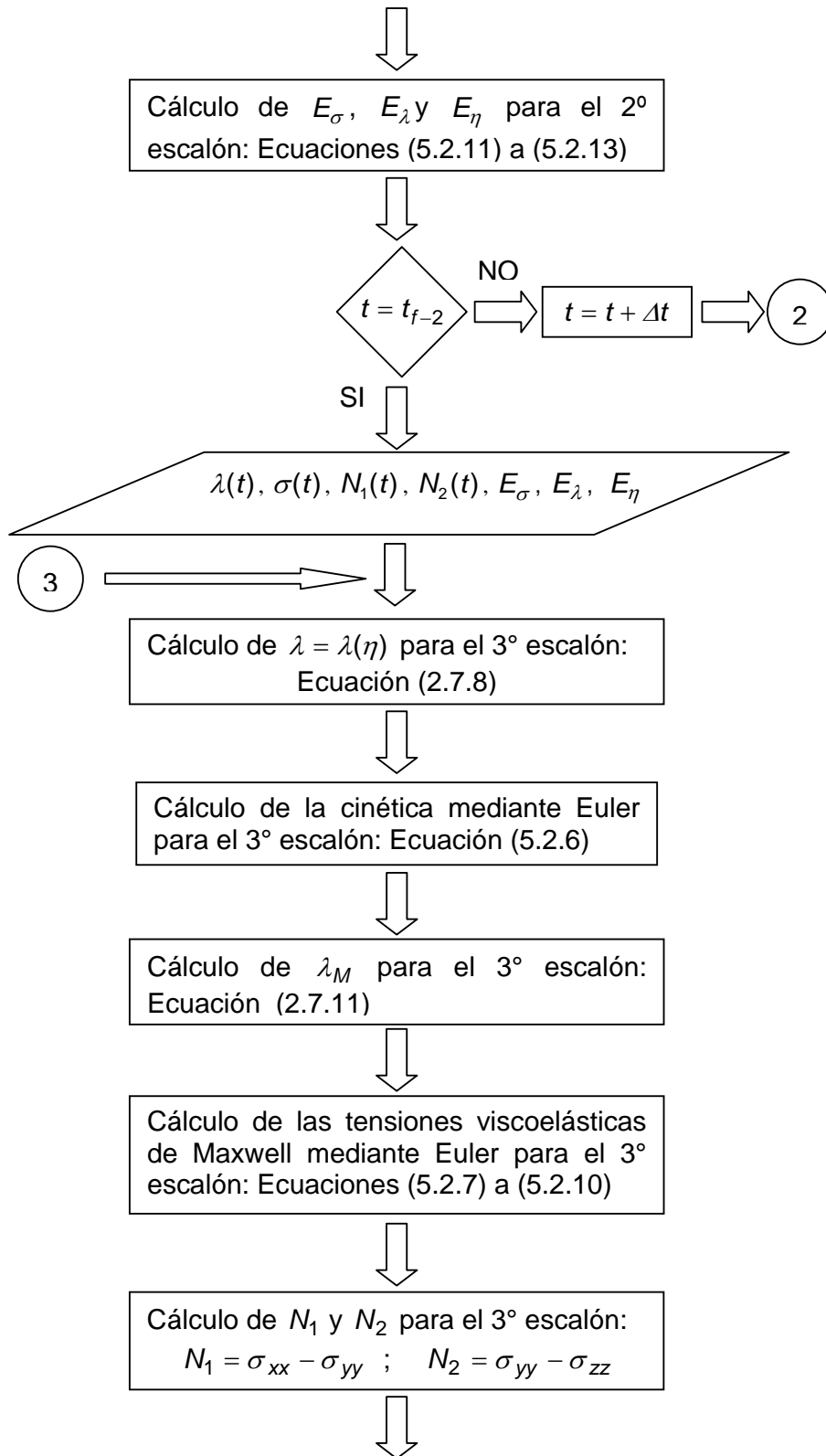
Modelado Reocinético de la Maduración de Soluciones de Gelatina en Flujo de Corte



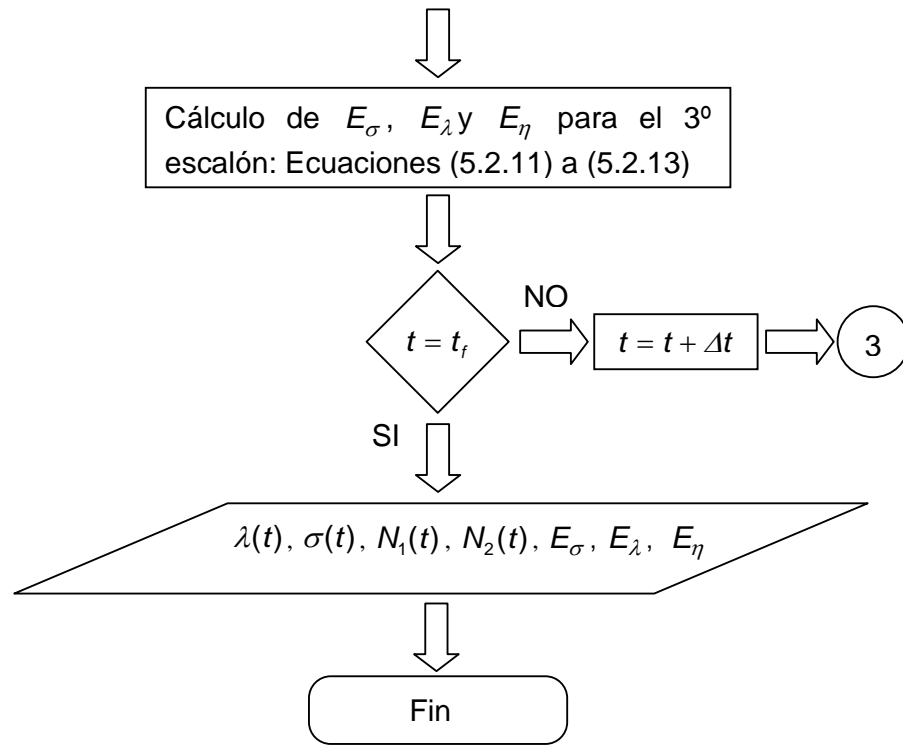
Modelado Reocinético de la Maduración de Soluciones de Gelatina en Flujo de Corte



Modelado Reocinético de la Maduración de Soluciones de Gelatina en Flujo de Corte

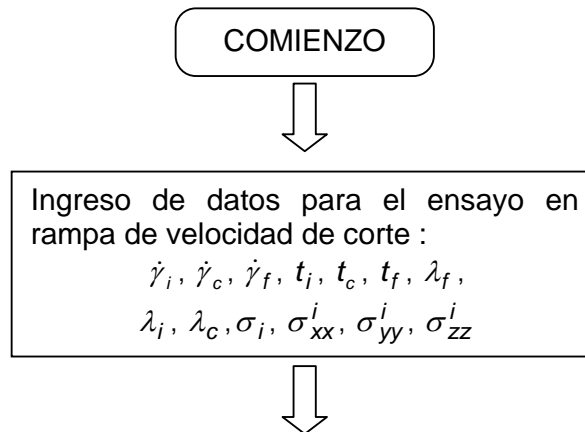


Modelado Reocinético de la Maduración de Soluciones de Gelatina en Flujo de Corte

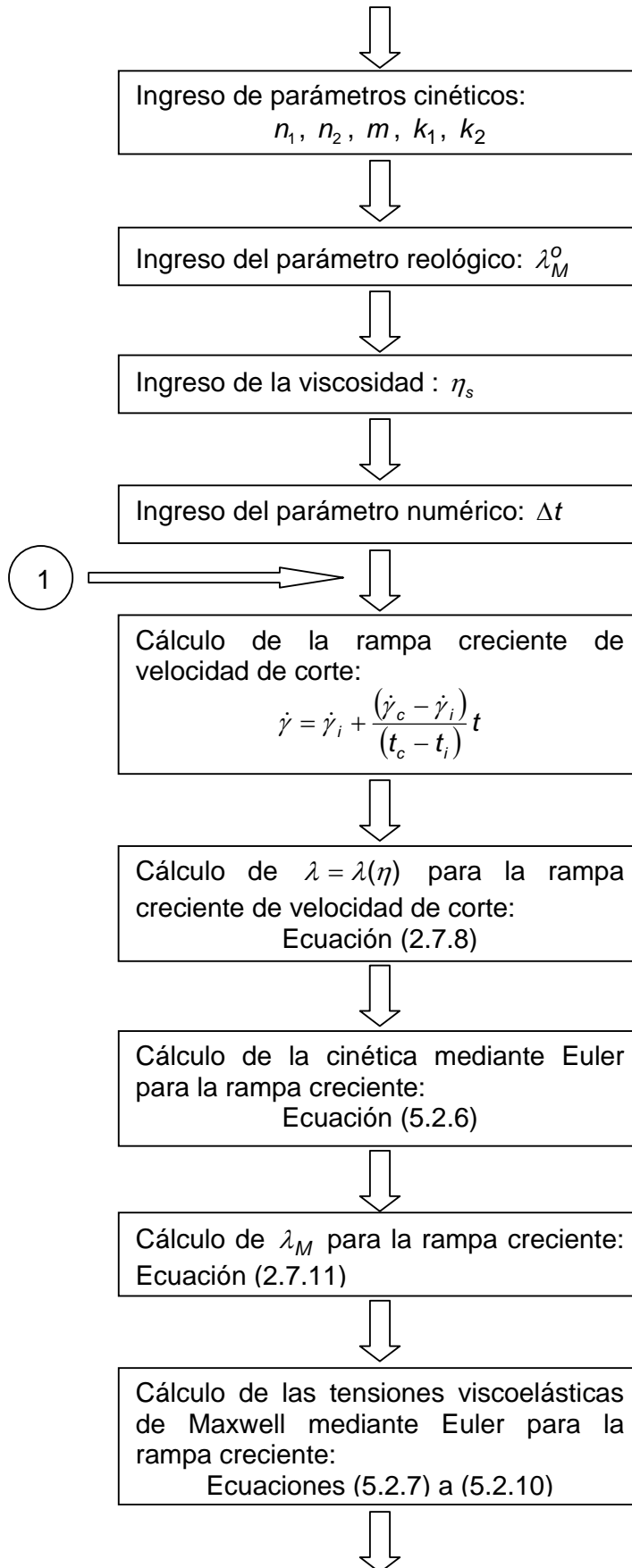


Algoritmo C: Modelado de ensayos en rampa de velocidad de corte

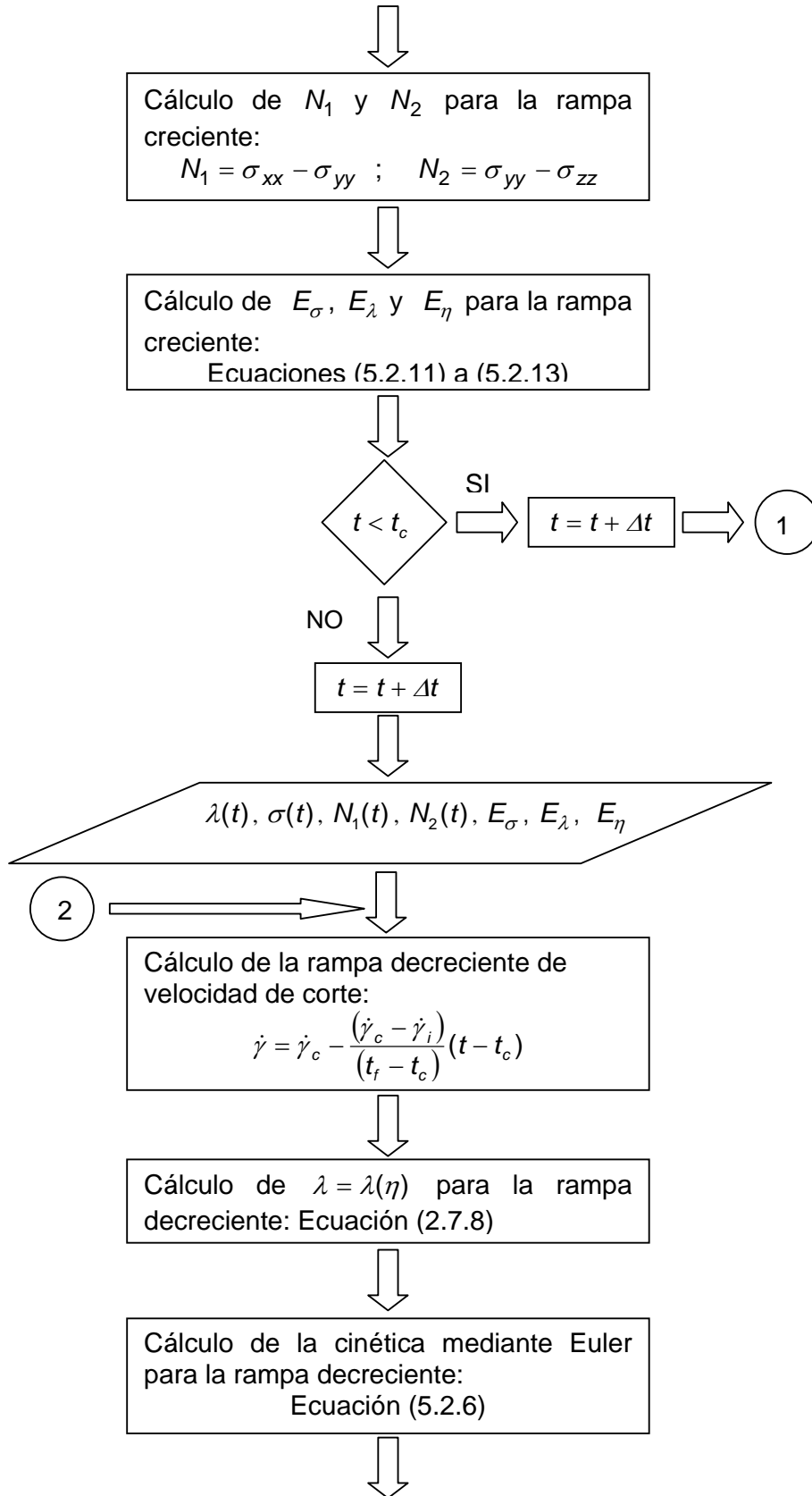
En la nomenclatura utilizada *i*, *c* y *f* indican inicial, cúspide y final, respectivamente.



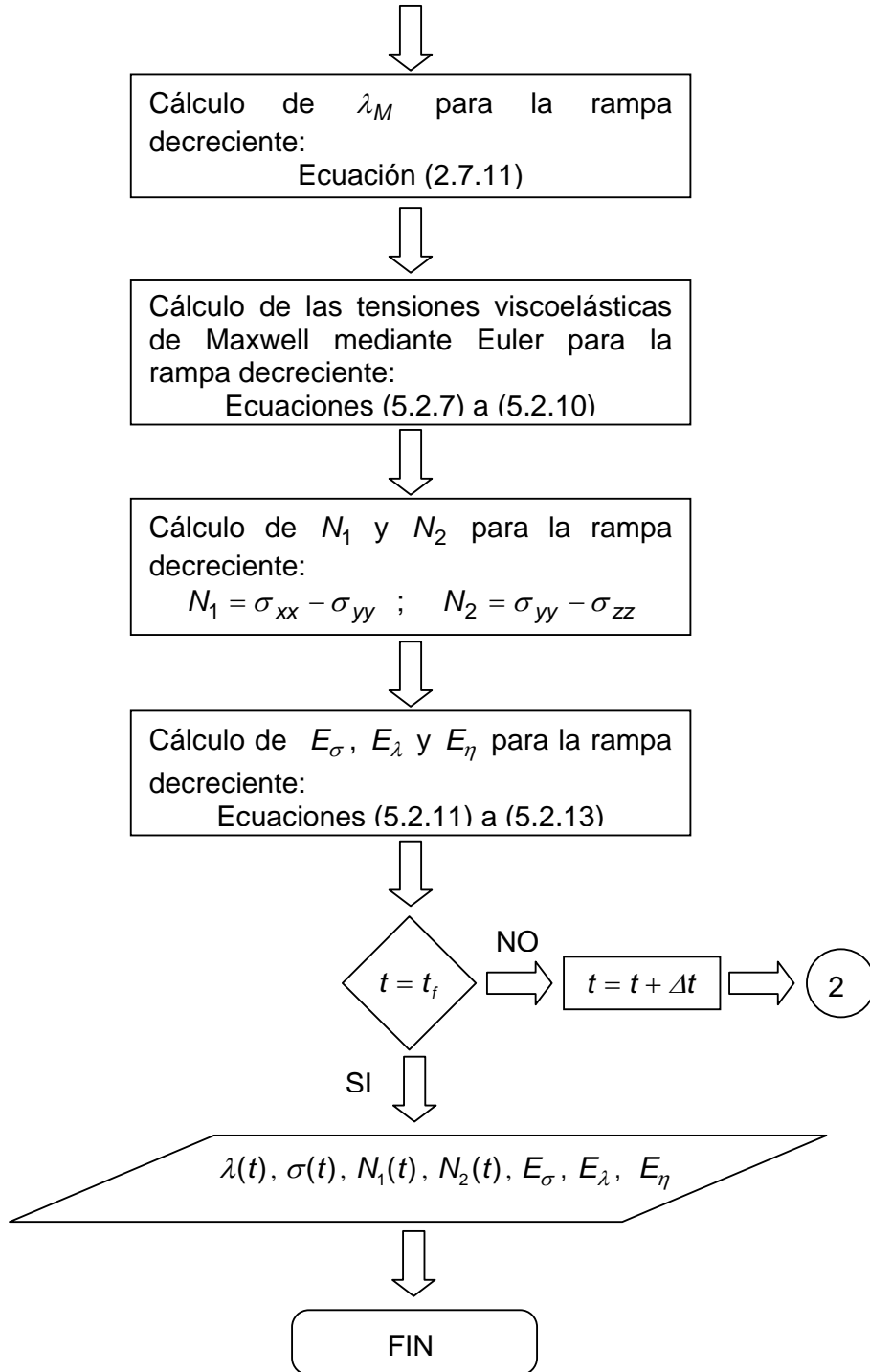
Modelado Reocinético de la Maduración de Soluciones de Gelatina en Flujo de Corte



Modelado Reocinético de la Maduración de Soluciones de Gelatina en Flujo de Corte



Modelado Reocinético de la Maduración de Soluciones de Gelatina en Flujo de Corte



Referencias bibliográficas

- Aklonis J. J., Macknight W. Y. y Mitchel S. (1972); "Introduction to polymer viscoelasticity". John Wiley & Sons, New York.
- Baravian C., Quemada D. y Parker A.; "Modeling thixotropy using a novel structural kinetics approach: basis and application to a solution of iota carrageenan", J. of Texture Studies (1996) 27, 371-390.
- Barnes H. A., Hutton J. F. y Walters K. (1991); "An introduction to rheology". Elsevier, Amsterdam.
- Barnes H. A.; "Thixotropy – A review", J. Non Newtonian Fluid Mech. (1997) 70, 1-33.
- Batchelor G. (1974); "An introduction to fluid dynamics". Cambridge University Press, Cambridge.
- Bauer W. H. y Collins E. A. (1967); "Thixotropy and dilatancy". En: Rheology 4, ed. Eirich F., Academic Press, London.
- Belter P. A., Cussler E. L. y Hu W-S (1988); "Bioseparations", En: Downstream processing for biotechnology. Ed. A. Wiley-Interscience publication, John Wiley & Sons, New York-Chichester-Brisbane-Toronto-Singapore, 273-305.
- Benguigui L., Busnel J. P. y Durand D.; "Study of junction zones in gelatin gels through selective enzymatic digestion", Polymer (1991) 32(14) 2680-2685.
- Berli C. L. A. y Deiber J. A.; "Rheokinetic inelastic model for whey protein suspensions", Latin American Applied Research (1997) 27(4) 219-227.
- Bird R. B., Armstrong R. y Hassager O. (1977a); "Dynamic of polymeric liquid". Vol. I. John Wiley & Sons, New York.
- Bird R. B., Armstrong C., Hassager O. y Curtiss C. (1977b); "Dynamic of polymeric liquids". Vol. II. John Wiley & Sons, New York.
- Bird R. B. y Turian R. M.; "Viscous heating effects in a cone and plate viscometer", Chem. Eng. Sci. (1962) 17, 331-334.
- Bird R. B., Steward W. y Lightfoot E. (1960); "Transport phenomena". John Wiley & Sons, New York.
- Bohidar H. B. y Jena S. S.; "Study of sol-state properties of aqueous gelatin solutions", J. of Chem. Phys. (1994) 100(9) 6888-6895.
- Bohidar H. B. y Jena S. S.; "Kinetics of sol-gel transition in thermoreversible gelation of gelatin", J. of Chem. Phys. (1993) 98(11) 8970-8977.
- Braidot A. A. A; "Modelado de la transición sol-gel de biopolímeros a través de la viscoelasticidad lineal y la espectrometría mecánica. maduración de soluciones de gelatina", Tesis doctoral (2001). Facultad de Ingeniería Química. Universidad Nacional del Litoral.

Modelado Reocinético de la Maduración de Soluciones de Gelatina en Flujo de Corte

- Braidot A. A. A. y Deiber J. A.; “Linear viscoelastic model of a maturing gelatin solution”, *Biorheology* (1999) 36, 267-284.
- Busnel J. P. y Ross Murphy S. B.; “Thixotropic behavior of very dilute gelatin solutions”, *Int. J. Biol. Macromol.* (1989) 10, 121-125.
- Cabe W. L. y Smith J. C. (1969); “Operaciones básicas de ingeniería química”. En: *Cristalización*. Ed. Reverté S. A., Barcelona-Buenos Aires-México, Capítulo 4, 781-802.
- Carnahan B., Laither H. y Wilkies J. (1969); “Applied numerical methods”. Wiley, New York.
- Carvalho W. y Djabourov M.; “Physical gelation under shear for gelatin gels”, *Rheol. Acta* (1997) 36(6) 591-609.
- Cheftel J. C., Cuq J. L. y Lorient D. (1989); “Proteínas alimentarias”. Editorial Acribia S. A., Zaragoza (España).
- Cheng D. C. H.; “Thixotropy”, *International Journal of Cosmetic Science* (1987) 9, 151-1991.
- Cheng D. C. H.; “The effects of secondary flow on the viscosity measurement using the cone-plate viscometer”, *Chem. Eng. Sci.* (1968) 23, 895-899.
- Clark A. H. y Ross-Murphy S. B. (1987); “Structural and mechanical properties of biopolymer gels”. En: Dušek K., *Advances in Polym. Sci.*, New York: Springer, Vol. 83, 57-192.
- de Gennes P. G.; “On the relation between percolation theory and the elasticity of gels”, *J. Phys. Lett.* (1976) 37, L1.
- Dee Kee D. y Chan Man Fong C.; “Rheological properties of structured fluids”, *Polym. Eng. and Sci.* (1994) 34(5) 438-445.
- Deiber J. A., Ottone M. L., Peirotti M. B., y Olivares M. L.; “On the gelatin maturation kinetics described through the storage modulus”. *Actas del XXII Congreso Interamericano de Ingeniería Química y V Congreso Argentino de Ingeniería Química*, Bs. As. 1 al 4 de Octubre de 2006.
- Deiber J. A. (2002); “Reología y procesabilidad de gelatinas para la industria de alimentos”. PICT 09-09752.
- Deiber J. A. y Aleanzi M. (1996); “Interacciones moleculares”. Monografía del curso de pregrado para la Cátedra de Fisicoquímica Biológica de la Facultad de Bioquímica y Ciencias Biológicas de la Universidad Nacional del Litoral.
- Deiber J. A. (1991); “Problema del tipo constitutivo-numérico en el modelado del flujo de fluidos viscoelásticos”. *Mecánica computacional*, 10, 199-214.
- Deiber J. A. (1988); “Introducción a las ecuaciones de balance integrales y locales de los fenómenos de transporte”. *Comité argentino de transferencia de calor y materia* (ISSN-0326-2731), cuaderno 1.

Modelado Reocinético de la Maduración de Soluciones de Gelatina en Flujo de Corte

- Deiber J. A. (1983); "Caracterización reológica del procesamiento de polímeros". Comité argentino de transferencia de calor y materia (ISSN-0326-2731), cuaderno 19.
- Dickinson E. y Stainsby G. (1982); "Colloids in foods". Applied Science Publishers, London.
- Djabourov M., Lechaire J. y Gaill F.; "Structure and rheology of gelatin and collagen gels", *Biorheology* (1993) 30(3) 191-295.
- Djabourov M., Maquet J., Theveneau H., Leblond J. y Papon P.; "Kinetics of gelation of aqueous gelatin solutions", *British Polymer Journal* (1985) 17(2) 169-174.
- Djabourov M., Leblond J. y Papon P.; "Gelation of aqueous gelatin solutions. I. Structural investigation". *J. Phys. France* (1988) 49(2) 319-332.
- Djabourov M., Leblond J. y Papon P.; "Gelation of aqueous gelatin solutions. II. Rheology of sol-gel transition". *J. Phys. France* (1988) 49(2) 333-343.
- Fennema O. (1977); "Water and protein hydration". En: *Food Proteins*, eds. Whitaker J. y Tannenbaum S. AVI Publishing, Westport.
- Fennema O. R. (1993); "Química de los alimentos". Editorial Acribia S. A., Zaragoza (España).
- Ferry J. (1980); "Viscoelastic properties of polymers", John Wiley & Sons, New York.
- Flory P. J. y Weaver E. S.; *J. Phys. Chem. Soc.* (1960) 82, 4518-4525.
- Giraudier S., Hellio D., Djabourov M. y Larreta-Garde V.; "Influence of weak and covalent bonds on formation and hydrolysis of gelatin networks", *Biomacromolecules* (2004) 5, 1662-1666.
- Glasstone S., Laidler K. J. y Eyring H. (1941); "Theory of rate processes", McGraw-Hill, New York.
- Green H. y Weltman R. N.; *Colloid Chem.* (1946) 6, 328.
- Greener J. y Connelly R. W.; "The response of viscoelastic liquids to complex strain histories: the thixotropic loop", *J. of Rheol.* (1986) 30(2) 285-300.
- Guo L., Colby R. H., Lusignan C. P. y Whitesides T. H.; "Kinetics of triple helix formation in semidilute gelatin solutions", *Macromolecules* (2003) 36, 9999-10008.
- Guo L., Colby R. H., Lusignan C. P. y Howe A. M.; "Physical gelation of gelatin studies with rheo-optics" *Macromolecules* (2003) 36, 10009-10020.
- Harrington W. F. y Karr G. M.; "Collagen structure in solution. II. Analysis of refolding kinetics in terms of nucleation and growth processes", *Biochemistry* (1970) 9(19) 3725-3733.

Modelado Reocinético de la Maduración de Soluciones de Gelatina en Flujo de Corte

- Harrington W. F. y Rao N. V.; "Collagen structure in solution. I. Kinetics of helix regeneration in single-chain gelatins", *Biochemistry* (1970) 19(19) 3714-3724.
- Harrington W. F. y von Hippel P. T.; "Formation and stabilization of the Collagen-Fold", *Archives of Biochemistry and Biophysics* (1961) 92, 100-113.
- Haug, I. J., Draget, K. I. y Smidsrøv O.; "Physical and rheological properties of fish gelatin compared to mammalian gelatin", *Food Hydrocolloids* (2004) 18, 203-213.
- Hiemenz P. C. (1986); "Principles of colloid and surface chemistry". Library of Congress Cataloging in Publication Data, New York.
- Hoffman K.; "Method for long-term preservation of thin-layer polyacrilamide gels by producing a gelatin coating", *J. of Chromatography* (1991) 538, 504-505.
- Horsky J. y Svantner J.; "Gelatin renaturation and viscosity of dilute gelatin solutions" *Polymer International* (1993) 32(2) 159-164.
- Huang H. y Sorensen C. M.; "Shear effects during the gelation of aqueous gelatin", *The American Physical Society (Physical Review)* (1996) 53(5) 5075-5078.
- Huilgol y Phan-Thien (1997); *Fluids mechanics of viscoelasticity*. Ed. R. R. Huingol y N. Phan-Thien, Elsevier, Amsterdam.
- Israelachvili J. (1992); "Intermolecular & surface forces". New York: Academic Press.
- Lapasin R. y Prici S. (1995); "Rheology of industrial polysaccharides: theory and applications". London: Chapman & Hall.
- Ledward D.; "Gelation", *Food Science and Technology Today* (1992) 6(4) 236-241.
- Ledward D. (1986); "Gelation of gelatin". En: *Functional properties of food macromolecules*, Mitchell J. R. & Ledward D. A., eds. Elsevier Applied Science, London.
- Lehninger A. (1975); "Biochemistry". Worth, New York.
- Liu T. Y., Soong D. y De Kee D.; "A model for structured fluids", *Chem. Eng. Commun.* (1983) 22, 273-285.
- Liu T., Soong D. S. y Williams M.; "Time-dependence rheological properties and transient structural state of entangled polymer liquid. A kinetic network model", *Polym. Eng. and Sci.* (1981) 21(11) 675-687.
- Macosko C. W. (1994); "Rheology principles, measurements and applications", VCH Publishers, Inc. New York.
- Mewis J.; "Thixotropy – a general review", *J. Non Newtonian Fluid Mech.* (1979) 6, 1-20.

Modelado Reocinético de la Maduración de Soluciones de Gelatina en Flujo de Corte

- Meyer M. y Morgentern B.; "Characterization of gelatin and acid soluble collagen by size exclusion chromatography coupled with multi angle light scattering (SEC-MALS)", *Biomacromolecules* (2003) 4, 1727-1732.
- Miyoshi E., Takaya T. y Nishinari K.; "Gel-sol transition in gellan aqueous solutions", *Macromolecules symp.* (1995) 99, 83-91.
- Morrison R. T. y Boyd R. N. (1987); "Química orgánica". Quinta edición. Ed. Addison-Wesley. Iberoam.
- Mujundar A., Beris A. y Metzner A.; "Transient phenomena in thixotropic systems", *J. Non Newtonian Fluid Mech.* (2002) 102, 152-178.
- Normand V., Müller S., Ravey J. y Parker A.; "Gelation kinetics of gelatin: a master curve and network modeling", *Macromolecules* (2000) 33, 1063-1071.
- Olivares M. L.; "Caracterización reológica y reométrica de soluciones macromoleculares eléctricamente cargadas: aplicación a gelatinas comerciales", Tesis doctoral (2007). Facultad de Ingeniería Química. Universidad Nacional del Litoral.
- Olivares M. L., Peirotti M. B. y Deiber J. A. "Analysis of gelatin chain aggregation in dilute aqueous solutions through viscosity data". *Food Hydrocolloids* (2006) 20, 1039-1049.
- Ottone M. L., Peritotti M. B. y Deiber J. A.; "Modeling the rheology of gelatin gels for finite deformations: II. Viscoelastic solid model", *Polymer* (2005) 46, 4938-4949.
- Pezron I., Djabourov M. y Leblond J.; "Conformation of gelatin chains in aqueous solution: 1. A light and small-angle neutron scattering study", *Polymer* (1991) 32(17) 3201-3210.
- Piaggio M. V., Peirotti M. B. y Deiber J. A.; "Exploring the evaluation of net charge and hydrodynamic size and shape of peptides through experimental electrophoretic mobilities obtained from capillary zone electrophoresis", *Electrophoresis* (2006) 27(23) 4631-4647.
- Piaggio M. V., Peirotti M. B. y Deiber J. A.; "Effect of background electrolyte on the estimation of protein hydrodynamic radius and net charge through capillary zone electrophoresis", *Electrophoresis* (2005) 26, 3232-3246.
- Poppe J. (1999); "Gelatin". En: *Thickening and gelling agents for food*. Imenson A. A. Ed. Chapman & Hall Food Science Book. Aspen Publishers, Inc. Gaithersburg.
- Probstein R. (1989); "Physicochemical hydrodynamics". Butterworths, Boston.
- Quemada D.; "Rheology of concentrated disperse systems and minimum energy dissipation principle. I. Viscosity-concentration relationship", *Rheol. Acta* (1977) 16, 82-94.
- Ross M. H., Reith E. J. y Romrell L. J. (1992); "Tejido conectivo". En: *Histología*. Ed. Médica Panamericana, Buenos Aires.

Modelado Reocinético de la Maduración de Soluciones de Gelatina en Flujo de Corte

- Ross-Murphy S. B.; "Structure and rheology of gelatin gels". The Imaging Science Journal (1997) 45, 205-209.
- Ross-Murphy S. B.; "Structure and rheology of gelatin gels: recent progress", Polymer (1992) 33(12) 2622-2627.
- Schowalter W. (1978); "Mechanics of non-newtonian fluids". Pergamon Press, Oxford.
- Stauffer D.; "Gelation in concentrated critically branched polymer solutions", JCS Farad. Trans. (1976) 72, 1354-1364.
- Stevens B. (1970); "Chemical kinetics". Chapman and Hall Ltd. 11 New Fetter Kne, London EC4.
- Tadmor Z. y Gogos C. G. (1979); "Principles of polymer processing". John Wiley & Sons, New York.
- Tandford C. (1961); "Physical chemistry of macromolecules". John Wiley & Sons, New York.
- Te Nijenhuis K. (1997); "Gelatin thermoreversible networks. Viscoelastic properties and structure of gels", En: Dušek. Ed. Adv. Polym. Sci. 130, 1-267. New York: Springer.
- Te Nijenhuis; "Investigation into ageing process in gels of gelatin/H₂O systems by the measurement of their dynamic modulli. I- Phenomenology", Colloid & Polym. Sci. (1981) 259(5) 522-535.
- Te Nijenhuis; "Investigation into ageing process in gels of gelatin/H₂O systems by the measurement of their dynamic modulli. II- Mechanism of the ageing process", Colloid & Polym. Sci. (1981) 259(10) 1017-1026.
- Walters K. (1975); "Rheometry". John Wiley & Sons, New York.
- Ward A. G. y Courts A. (1977); "The science and technology of gelatin". Academic Press, London-New York-San Francisco.
- Winter H. H. y Chambon F.; "Analysis of linear viscoelasticity of a crosslinking polymer at the gel point", J. of Rheol. (1986) 30(2) 367-382.
- Winter H. H. y Mours M. M. (1997); "Rheology of polymer near liquid-solid transition". Dusek K. Editor. Advances in polymer science, New York: Springer, 134, 165-234.

Tabla de símbolos empleados: 05/02/07

N_1	Primera diferencia de tensiones normales
$I_{\dot{\gamma}}$	Primer invariante del tensor velocidad de deformación
N_2	Segunda diferencia de tensiones normales
$II_{\dot{\gamma}}$	Segundo invariante del tensor velocidad de deformación
$III_{\dot{\gamma}}$	Tercer invariante del tensor velocidad de deformación
α_c	Ángulo del cono en el viscosímetro cono-plato
φ y ψ	Ángulos entre enlaces peptídicos
\underline{v}	Campo de velocidades
Z_i	Carga de los i-grupos presentes en una molécula
Z	Carga neta
Z_T	Carga total
D^*	Cedencia dinámica elongacional
$D(t)$	Cedencia elongacional
Ψ_1	Coefficiente de primera diferencia de tensiones normales
Ψ_2	Coefficiente de segunda diferencia de tensiones normales
C	Concentración
C_c	Concentración crítica
C_g	Concentración de gelificación
C	Concentración proteica
k_1	Constante cinética de formación
k_2	Constante cinética de ruptura
k_B	Constante de Boltzman
pK_{aR}	Constante de disociación de grupos R_i
pK_a	Constante de disociación de grupos aminos y carboxilos primarios
h	Constante de Planck
R	Constante universal de los gases
ρ	densidad
r	Distancia de separación entre centros geométricos
u	Energía interna

Modelado Reocinético de la Maduración de Soluciones de Gelatina en Flujo de Corte

ΔG	Energía libre de activación
U	Energía potencial
E_{σ}	Error relativo porcentual de la tensión de corte
E_{η}	Error relativo porcentual de la viscosidad
E_{λ}	Error relativo porcentual del parámetro estructural
b	Exponente asociados a la velocidad de formación
d	Exponente de ruptura
$a_{\dot{\gamma}}$	Factor de corrimiento de velocidad de corte
a_T	Factor de corrimiento térmico
a_{λ}	Factor de del parámetro estructural
A	Factor preexponencial
\underline{q}	Flujo calórico
ϕ	Fracción volumétrica de <i>clusters</i>
ϕ_m	Fracción volumétrica máxima de <i>clusters</i>
χ	Grado de entrecruzamiento
\underline{g}	Gravedad
R_i	Grupos laterales característicos de cada aminoácido
G'	Módulo de almacenamiento
G''	Módulo de pérdida
$G(t)$	Módulo de relajación
E^*	Módulo dinámico
G_e	Módulo elástico de equilibrio
$E(t)$	Módulo elongacional o módulo de Young
N_m	Número de mutación (<i>Mutation number</i>)
$ \dot{\gamma} $	Norma de la velocidad de corte
N_A	Número de Avogadro
n_c	Número de <i>clusters</i>
De^M	Número de Deborah microestructural
N	Número de puntos disponibles de cada variable para evaluar los errores relativos porcentuales
n_c	Número de uniones presentes en la microestructura inicial

Modelado Reocinético de la Maduración de Soluciones de Gelatina en Flujo de Corte

n	Orden cinético de formación
$\lambda(t)$	Parámetro estructural
m	Parámetro que mide la intensidad de la ruptura mecánica ocasionada por la velocidad de corte
Δt	Paso temporal
p	Presión
pI	Punto isoeléctrico
R_c	Radio de la celda
$\Delta\dot{\gamma}$	Salto de velocidad de corte en los ensayos de escalones de velocidades de corte
T	Temperatura
T_g^*	Temperatura crítica de gelificación
T_g	Temperatura de gelificación
T_{ch}	Temperatura de transición <i>coil</i> -hélice
σ	Tensión de corte
$\underline{\underline{\sigma}}$	Tensor extra de tensiones
$\underline{\underline{\delta}}$	Tensor identidad
$\underline{\underline{C}}(t')$	Tensor relativo de Cauchy
$\underline{\underline{T}}$	Tensor simétrico
L	Tensor-gradiente de velocidad de corte
L^T	Tensor-gradiente de velocidad de corte transpuesto
$\underline{\underline{\dot{\gamma}}}$	Tensor-velocidad de deformación
$\underline{\underline{\Omega}}$	Tensor-vorticidad
θ_{mad}	Tiempo característico de maduración
θ_{exp}	Tiempo característico experimental
t_g	Tiempo de gelificación
t	Tiempo de maduración
λ_M^o	Tiempo de relajación
w	Velocidad angular
$\dot{\gamma}$	Velocidad de corte
$\dot{\gamma}_c$	Velocidad de corte crítica

Modelado Reocinético de la Maduración de Soluciones de Gelatina en Flujo de Corte

$\dot{\gamma}_c$	Velocidad de corte en la cúspide de la rampa de velocidades de corte
$\dot{\gamma}_i$	Velocidad de corte inicial de la rampa de velocidades de corte
$\dot{\epsilon}$	Velocidad de estiramiento
v_o	Velocidad del plato superior
$\eta(\dot{\gamma})$	Viscosidad aparente
η_∞	Viscosidad asintótica a muy alta velocidad de corte
η_o	Viscosidad asintótica a muy baja velocidad de corte
η^+	Viscosidad de arranque en corte
η^-	Viscosidad de parada en corte
η_s	Viscosidad del solvente
$\eta_{\dot{\epsilon}}(\dot{\epsilon})$	Viscosidad elongacional
μ	Viscosidad Newtoniana
\tilde{V}	Volumen de un mol de líquido
V_c	Volumen de <i>clusters</i>
V_s	Volumen de solvente
v_c	Volumen específico
σ_y	Tensión de umbral (<i>Yield stress</i>)