



TESIS DOCTORAL
UNIVERSIDAD DE SEVILLA

**REOLOGÍA DE DISPERSIONES ACUOSAS DE
GOMA XANTANA DE PRESTACIONES
AVANZADAS**

FACULTAD DE QUÍMICA
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA

Autor: José Antonio Carmona Gallego

2015

REOLOGÍA DE DISPERSIONES ACUOSAS DE
GOMA XANTANA DE PRESTACIONES
AVANZADAS

Memoria que presenta José Antonio Carmona Gallego, Licenciado en
Ciencias Químicas, para aspirar al grado de Doctor en Ciencias Químicas.

Sevilla, Mayo de 2015



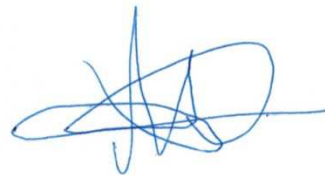
Fdo.: José Antonio Carmona Gallego

La presente Memoria ha sido realizada en el Departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Sevilla, siendo dirigida por los profesores Dr. D. Pablo Ramirez del Amo y Dr. D^a.Nuria Calero Romero.

Sevilla, Mayo de 2015



Fdo.: Pablo Ramirez del Amo



Fdo.: Nuria Calero Romero

D. Alfonso Mazuelos Rojas, Director del departamento de Ingeniería Química de la Universidad de Sevilla

CERTIFICA:

Que la Tesis Doctoral que presenta D. José Antonio Carmona Gallego ha sido realizada dentro del Programa de doctorado Estudios Avanzados en Ingeniería Química y Medioambiental.

Sevilla, Mayo 2015



Fdo.: Alfonso Mazuelos Rojas

La presente Tesis Doctoral ha recibido las ayudas Ministerio de Economía y Competitividad (MINECO) y de la comisión Europea (programa FEDER). Además, forma parte de los resultados del proyecto de Investigación CTQ2011-27371, subvencionado por el Ministerio de Economía y Competitividad. Se agradece a todos los organismos citados por la financiación aportada.



ÍNDICE

INTRODUCCIÓN.....1**Capítulo 1. ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS.****1.1. GOMA XANTANA.**

1.1.1. Introducción.....	9
1.1.2. Estructura.....	9
1.1.3. Producción de la goma xantana.....	12
1.1.4. Preparación de disoluciones de goma xantana.....	12
1.1.5. Reología de la goma xantana.....	13
1.1.6. Propiedades y estabilidad de las disoluciones de goma xantana.....	17
1.1.7. Aplicaciones de la goma xantana.....	19
1.1.7.1. Aderezos y salsas.....	19
1.1.7.2. Productos de panadería.....	20
1.1.7.3. Productos lácteos.....	20
1.1.7.4. Productos instantáneos.....	21
1.1.7.5. Aplicaciones no alimentarias.....	21
1.1.8. Bibliografía.....	22

1.2. REOLOGÍA.

1.2.1. Introducción.....	27
1.2.2. Tipos de Comportamiento de Flujo.....	27
1.2.2.1. Flujo independiente del tiempo (estado estacionario).....	30
1.2.2.2. Comportamiento dependiente del tiempo de cizalla.....	33
1.2.3. Viscoelasticidad.....	35
1.2.3.1. Concepto de viscoelasticidad y tiempo de relajación.....	35
1.2.3.2. Viscoelasticidad lineal.....	36
1.2.3.2.1. Modelos analógicos.....	36
1.2.3.2.2. Ecuaciones constitutivas y ensayos.....	40
1.2.4. Viscoelasticidad no lineal.....	46
1.2.4.1. Introducción.....	46
1.2.4.2. Métodos cuantitativos para el análisis de LAOS.....	47
1.2.4.3. Método de Ewoldt y McKinley para el análisis de la respuesta no lineal.....	48
1.2.5. Bibliografía.....	53

Capítulo 2. RHEOLOGY AND STRUCTURAL RECOVERY KINETIC OF AN ADVANCED PERFORMANCE XANTHAN GUM.

Abstract.....	58
2.1. Introduction.....	59
2.2. Materials and methods.....	60
2.2.1. Materials.....	60
2.2.2. Solution preparation.....	60
2.2.3. Rheological measurements.....	60
2.3. Results and discussion.....	64
2.3.1. Flow behaviour.....	64
2.3.2. Small amplitude oscillatory shear (SAOS).....	71
2.3.3. Recovery after steady state shear stress.....	73
2.4. Conclusions.....	79
2.5. References.....	80

Capítulo 3. NON-LINEAR AND LINEAR VISCOELASTIC PROPERTIES OF ADVANCED PERFORMANCE XANTHAN GUM SOLUTIONS. EFFECT OF XANTHAN GUM CONCENTRATION.

Abstract.....	84
3.1. Introduction.....	85
3.2. Materials and methods.....	87
3.2.1. Materials.....	87
3.2.2. Methods.....	88
3.2.2.1. Solution preparation.....	88
3.2.2.2. Rheological measurements.....	88
3.3. Results and discussion.....	89
3.3.1. Small amplitude oscillatory shear (SAOS)	89
3.3.2. Large amplitude oscillatory shear (LAOS)	96
3.4. Conclusions.....	101
3.5. References.....	102

Capítulo 4. NON-LINEAR AND LINEAR VISCOELASTIC PROPERTIES OF ADVANCED PERFORMANCE XANTHAN GUM SOLUTIONS. INFLUENCE OF NaCl CONCENTRATION.

Abstract.....	107
4.1. Introduction.....	108
4.2. Materials and methods.....	109
4.2.1. Theory.....	109
4.2.2. Materials.....	116
4.2.3. Methods.....	116
4.2.3.1. Solution preparation.....	116
4.2.3.2. Rheological measurements.....	116
4.3. Results and discussion.....	118
4.3.1. Small amplitude oscillatory shear (SAOS)	118
4.3.2. Flow behaviour.....	120
4.3.3. Large amplitude oscillatory shear (LAOS)	121
4.4. Conclusions.....	125
4.5. Appendix.....	126
4.6. References.....	130

Capítulo 5. CONCLUSIONES.....134

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1.1. Estructura primaria de la goma xantana.....10

Figura 1.1.2. Transiciones conformacionales de la goma xantana.....11

Figura 1.1.3. Representación esquemática de la curva de flujo de la goma xantana.....14

Figura 1.1.4. Perfil de viscosidad en función de la concentración para suspensiones acuosas de goma xantana sin NaCl (línea roja) y con 50mM de NaCl (línea negra).....15

Figura 1.2.1. Perfil de velocidad unidimensional.....28

Figura 1.2.2. Fluidos no newtonianos dependientes de la velocidad.....30

Figura 1.2.3. Dispersiones en estado de reposo y al fluir por una tubería.....31

Figura 1.2.4. Representación gráfica de los modelos de Bingham y Herschel-Bulkley.....32

Figura 1.2.5. Curva característica de un ensayo de flujo transitorio a velocidad de cizalla constante.....34

Figura 1.2.6. Comportamiento a) elástico b) viscoelástico y c) viscoso.....35

Figura 1.2.7. Representación del modelo de Maxwell.....38

Figura 1.2.8. Representación del modelo de Voigt.....39

Figura 1.2.9. Esquema del modelo de Maxwell generalizado.....39

Figura 1.2.10. Esquema del modelo de Voigt generalizado.....40

Figura 1.2.11. Fluencia y recuperación.....41

Figura 1.2.12. Modelo de Burger.....43

Figura 1.2.13. Tipos de respuesta según el comportamiento del material.....44

Figura 1.2.14. Espectro mecánico dinámico de un material viscoelástico.....45

Figura 1.2.15. Barrido de deformación a 4 rad/s de una muestra de goma xantana al 0,4% (p/p) a 20°C.....47

Figura 1.2.16. Gráficos Lissajous-Bowditch obtenidos a partir de datos oscilatorios a 1 rad/s para una disolución de goma xantana (0,4% (p/p) sin NaCl).....52

Figure 2.1. Shear rate dependence of steady state viscosity obtained by combining linear creep compliance test (closed symbols) and multistep flow curves (open symbol) for advanced performance xanthan gum solutions with different gum concentration.....66

Figure 2.2. Shear rate dependence of steady state viscosity obtained by combining linear creep compliance test (closed symbols) and multistep flow curves (open symbol) for Advanced performance and a conventional (Keltrol 521) xanthan gum solutions with a gum concentration of 0.4 %(m/m) at 20°C.....68

Figure 2.3. Shear creep compliance versus time for xanthan gum solutions with different gum concentration: 0.15 % (m/m), 0.20 % (m/m), 0.25 % (m/m), 0.30 % (m/m), 0.35 % (m/m), and 0.4 % (m/m) at 20°C.....69

Figure 2.4. Viscoelastic fitting parameters (J_0 , J_e^0 and η_0 , for the six parameters Burgers model for xanthan gum solutions with different gum concentration.....70

Figure 2.5. Values of viscoelastic critical stresses and strain for xanthan gum solutions with different gum concentration at 20°C.....71

Figure 2.6. Mechanical spectra for xanthan gum solutions with different gum concentration at 20°C.....72

Figure 2.7. G' and G'' moduli of advanced performance xanthan gum and two conventional xanthan gums (Keltrol 521 and Keltrol T 622^{ref}) as a function of frequency for 0.4% (m / m) gum content with the same ionic strength at 20°C.....73

Figure 2.8. Viscosity versus time from step shearing until steady state at 8 Pa of xanthan gum with different gum concentration at 20°C.....74

Figure 2.9. Dependence of the linear dynamic viscoelastic functions, G' and G'' , on the rest time after shearing until steady state at 8 Pa of 0.30% (m/m) aqueous xanthan gum solution at 20°C.....75

Figure 2.10. Structural recovery kinetics, G' vs. time for advanced performance xanthan gum solutions at 20°C after shearing until steady state at 8 Pa for gum concentrations.....76

Figure 2.11. Rate constant, K , vs. xanthan concentration.....77

Figure 2.12. Rate constant, K divided by xanthan gum concentration vs. zero shear viscosity.....78

Figure 3.1. Storage (G') and loss (G'') moduli as a function of strain for xanthan gum solutions with different concentrations at 20°C.....90

Figure 3.2. Critical strain (a) and critical shear stress (b) for the different concentrations of APXG at 20°C.....91

Figure 3.3. Normalized G'' as a function of strain for the different concentrations of APXG at 20°C.....92

Figure 3.4. Frequency sweeps as a function of APXG concentration at 20°C.....93

Figure 3.5. Elastic moduli G' (Pa) as a function of frequency for APXG concentration at 20°C.....94

Figure 3.6. G' and G'' moduli of both APXG (symbols) and conventional xanthan gum (lines, from Wyatt et al., 2011) as a function of frequency for 0.4% (m / m) gum content..... 95

Figure 3.7. Frequency dependence of complex viscosity derived from SAOS measurements (open symbols) and shear-rate dependence of steady shear viscosity for xanthan gum solutions at 20°C.....96

Figure 3.8. Oscillatory shear tests of xanthan gum at 4 rad/s analysed by means of LAOS parameters for all the concentrations studied. a) First harmonic (average) elastic modulus G'_1 . b) First harmonic (average) dynamic viscosity η'_198

Figure 3.9. Maximum shear-thickening parameter as a function of xanthan gum concentration at 20°C.....99

Figure 3.10. Strain sweep for 0.15% (m/m) (triangles), 0.25% (m/m) (squares) and 0.40% (m/m) (circles) at 20°C.....100

Figure 4.1. Strain sweep of 0.4 % (m/m) xanthan gum unsalted aqueous solution at a fixed frequency of 4 rad/s at 20°C.....110

Figure 4.2. Lissajous-Bowditch curves obtained from experimental oscillatory tests of aqueous xanthan gum solution at 1 rad/s (0.4 % (m/m) without NaCl) at 20°C.....115

Figure 4.3. Storage (G') and loss (G'') moduli as a function of strain for xanthan gum solutions (0.4 % (m/m)) with different contents of NaCl at 20°C.....118

Figure 4.4. Storage (G') and loss (G'') moduli as a function of frequency for xanthan gum solutions (0.4 % (m/m)) with different contents of NaCl at 20°C.....119

Figure 4.5. Frequency dependence of complex viscosity derived from SAOS measurements for 0.4 % (m/m) xanthan gum solution containing 0.5 % (m/m) NaCl (filled symbols) at 20°C.....120

Figure 4.6. Oscillatory shear tests of xanthan gum at 4 rad/s analysed by means of LAOS parameters (0.4 % (m/m) aqueous with 0 % (m/m), 0.025 % (m/m), 0.1 % (m/m) and 0.5 % (m/m) NaCl. a) First harmonic (average) elastic modulus G'_1 . b) First harmonic (average) dynamic viscosity η'_1 at 20°C.....122

Figure 4.7. Oscillatory shear tests of xanthan gum solutions at 4 rad/s analysed by means of LAOS parameters (0.4 % (m/m) xanthan gum with 0 % (m/m), 0.025 % (m/m), 0.1 % (m/m) and 0.5 % (m/m) NaCl. a) e_3/e_1 . b) v_3/v_1 . c) Strain-stiffening ratio, S . d) Shear-thickening ratio at 20°C.124

Figure A1. Elastic Lissajous-Bowditch curves generated from experimental oscillatory tests of xanthan gum solution (0.4 % (m/m) aqueous with 0% NaCl) at 20°C.....126

Figure A2. Viscous Lissajous-Bowditch curves generated from experimental oscillatory tests of xanthan gum solution (0.4 % (m/m) aqueous with 0% NaCl) at 20°C.....127

Figure A3. Elastic Lissajous-Bowditch curves generated from experimental oscillatory tests of xanthan gum solution (0.4 % (m/m) aqueous with 0.5% NaCl) at 20°C.....128

Figure A5. Viscous Lissajous-Bowditch curves generated from experimental oscillatory tests of xanthan gum solution (0.4 % (m/m) aqueous with 0.5% NaCl) at 20°C.....129

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1.1. Principales aplicaciones industriales de la goma xantana.....19

Tabla 1.2.1. Clasificación general básica de fluidos no newtonianos.....29

Table 2.1. Flow curve and creep compliance viscosities fitting parameters for the Carreau model for xanthan gum solutions at 20°C.....67

Table 2.2. Viscoelastic fitting parameters for the six parameters Burgers model for xanthan gum solutions at 20°C.....70

Table2.3. Structural recovery kinetics parameters for xanthan gum solutions at 20°C.....76



INTRODUCCIÓN

En los últimos años el uso de hidrocoloides de interés alimentario ha crecido notablemente en Europa (Li y col., 2015). Este crecimiento se debe a la necesidad de satisfacer las necesidades de un consumidor cada vez más exigente. Por tanto, la formulación de un alimento requiere una mayor tarea de investigación que en el pasado siglo, ya que no solo se busca el valor nutritivo o el sabor, sino también características sensoriales, textura, consistencia y apariencia. Los hidrocoloides juegan un papel fundamental para conseguir las propiedades deseadas en los alimentos y en el desarrollo de nuevos productos con funcionalidades específicas, como productos con bajo contenido calórico, ricos en fibra, y productos para deportistas, en los que los hidrocoloides son el sustitutivo ideal de las grasas. El término hidrocoloides es comúnmente usado para describir una variedad de polisacáridos y proteínas empleados en diversos sectores industriales como agente espesante y gelificante, estabilizante de espumas, dispersiones y emulsiones, agente anti-cristalización, etc. (William y Phillips, 2009).

Dentro de los hidrocoloides alimentarios uno de los más importantes es la goma xantana. Aparte de su aplicación en la industria alimentaria también se emplea en la industria cosmética, farmacéutica y en la recuperación de petróleo. El mercado global de la goma xantana es de aproximadamente unos 500 millones de dólares y se prevé que siga creciendo en los próximos años (Marcotte y col., 2001; Sworn, 2009).

La goma xantana (XG) es un polisacárido hidrofílico aniónico extracelular de alto peso molecular producido por diversas especies de *Xanthomonas*, siendo la *Xanthomonas Campestris* B-1459 la bacteria utilizada comercialmente para su síntesis (Katzbauer, 1998; Song y col., 2006). La columna vertebral de la cadena del polisacárido se compone de unidades de β -D-glucosa unidas a través de la primera y la cuarta posición. En la tercera posición de la cadena principal se unen de forma alternada cadenas de trisacáridos formados por dos grupos manosa y un ácido glucurónico. Alrededor de la mitad de las unidades de manosa terminales tienen un grupo de ácido pirúvico vinculado a sus posiciones cuarta y sexta. Las unidades de manosa unidas a la cadena principal tienen un grupo acetilo en la sexta posición (Jansson y col., 1975). La XG es un biopolímero no gelificante que subsiste en medios acuosos con una conformación ordenada de cadena rígida (Pelletier y col., 2001), es muy soluble tanto en agua caliente como en agua fría y es capaz de formar disoluciones de alta viscosidad, incluso a bajas

concentraciones. Debido a su estabilidad con la temperatura y el pH, tiene una gran aceptación en la industria (Ahmed y Ramaswamy, 2004; Marcotte y col., 2001).

Las disoluciones acuosas de goma xantana sufren una transición conformacional al aumentar la temperatura, la cual está asociada con un cambio de una estructura rígida y ordenada a una estructura más flexible y desordenada a alta temperatura. Este cambio conformacional fue teorizado/percibido por primera vez mediante la variación sigmoidal en la viscosidad con la temperatura (Jeanes y col., 1961). Medidas de rotación óptica, calorimetría y dicroísmo circular demostraron posteriormente que los cambios en la viscosidad coinciden con los cambios conformacionales (Kawakami y col., 1991; Morris y col., 1977). La temperatura a la que sucede dicha transición conformacional depende de la fuerza iónica de la solución de goma y de los contenidos de ácido pirúvico y acético de la molécula de goma xantana (Baker y col., 1975; Oviatt y col., 1993). Bajos niveles de sal ayudan a mantener la conformación rígida y ordenada de la goma y la hacen más resistente a los cambios producidos por la temperatura (Oviatt y col., 1993). Por debajo de la temperatura de transición, la hélice de goma xantana en disolución puede ser considerada como una cadena rígida y con capacidad de formar asociaciones intermoleculares dando lugar a una estructura tipo gel débil.

La reología permite estudiar que funcionalidades puede aportar de la goma xantana en el alimento y cómo estas pueden verse afectadas por diversos factores como pueden ser las condiciones de formulación y/o almacenamiento. (Cevoli y col., 2013; Dogan y col., 2013; Marcotte y col., 2001; Sahin y Ozdemir, 2004).

De los estudios realizados de las suspensiones acuosas de goma xantana se observa la existencia de un comportamiento en flujo tipo pseudoplástico, caracterizado por una zona plateau a baja velocidad de cizalla seguida por una caída de viscosidad brusca. (Cuvelier y col., 1986; Marcotte y col., 2001; Meyer y col., 1993; Song y col., 2006; Speers y col., 1986). Este comportamiento está relacionado con la formación de un entramado molecular mediante las interacciones intermoleculares entre las cadenas del biopolímero. Por una parte, a bajas velocidades de cizalla la velocidad de ruptura de los entramados es menor que la de la formación de los mismos por lo que la viscosidad permanece constante. Por otra parte, a altas velocidades de cizalla la ruptura de los enlaces débiles que conforman los agregados produce un descenso de la viscosidad y una orientación de las cadenas del polímero en la dirección del flujo. Además, el alto

grado de interacción entre las moléculas provoca que las soluciones de goma xantana presenten un comportamiento viscoelástico típico de un gel débil, dominando la respuesta elástica del material frente a la viscosa (Choppe y col., 2010; Cuvelier y col., 1986; Milas y col., 1990; Pelletier y col., 2001; Rochefort y col., 1987). En términos prácticos, estas características reológicas excepcionales dan lugar a que la goma xantana sea ampliamente usado en alimentos por su capacidad como estabilizante, para hacer los alimentos más agradable a la masticación y como espesante (Sworn, 2009).

Como ya se ha expuesto, existen multitud de estudios reológicos realizados con la goma xantana y otros polímeros mediante diferentes técnicas y en función de distintos parámetros como pueden ser la fuerza iónica, la temperatura, la concentración o la interacción con otros hidrocoloides. Estos estudios se basan en los métodos tradicionales empleados en reología como curvas de flujo, ensayos de cizalla oscilatoria de baja amplitud y/o ensayos transitorios. Poco se ha estudiado acerca de la goma xantana bajo cizalla oscilatoria de larga amplitud (LAOS). Esta técnica se basa en la aplicación de una deformación o esfuerzo oscilatorio, al igual que el SAOS, pero con la principal diferencia que las deformaciones o esfuerzos están fuera de la zona viscoelástica lineal y, por tanto, producen la destrucción de la estructura. Este tipo de ensayos por tanto abre un nuevo campo de estudio de un sistema tan estudiado como la goma xantana. Entre los trabajos más destacado sobre la viscoelasticidad no lineal realizados con la goma xantana cabría destacar. (Ewoldt y col., 2010a; Ewoldt y col., 2010b; Hyun y col., 2002; Hyun y col., 2003; Song y col., 2006).

El objetivo principal de esta tesis fue la caracterización reológica de las suspensiones acuosas de una goma xantana comercial (Keltro Advanced performance) con propiedades mejoradas. El fabricante CP Kelco ha perfeccionado el proceso de obtención de la goma xantana lo cual se traduce en valores de viscosidad y viscoelasticidad mayores que las gomas xantana convencionales incluso a bajas concentraciones, lo cual la hace idónea para ciertas aplicaciones alimentarias (mezclado, emulsificación, extracción, etc). El estudio reológico fue llevado a cabo empleando diferentes tipos de ensayos, haciéndose especial hincapié en la determinación de las propiedades viscoelásticas y más concretamente en las correspondientes a la zona no lineal.

El primer capítulo de la tesis contiene los antecedentes bibliográficos sobre la goma xantana haciendo especial énfasis en los estudio reológicos realizados hasta la fecha. Este primer capítulo ayuda a introducir los conceptos básicos sobre los que trata la tesis doctoral.

En el segundo capítulo se estudia la influencia de la concentración de polímero sobre la reología de la goma xantana. Se realiza la caracterización de las propiedades viscoelásticas en zona lineal, propiedades de flujo y la cinética de recuperación de estructura tras cizalla mediante ensayos en función del tiempo. A su vez se realiza la comparación de las propiedades de una goma xantana convencional frente a la goma de propiedades mejoradas empleada en esta tesis. Los resultados revelan que esta nueva goma xantana presenta valores de viscosidad y viscoelasticidad más altos que aquellos obtenidos con gommas convencionales.

En el tercer capítulo es una ampliación del estudio desarrollando durante el segundo capítulo incluyendo resultados de cizalla oscilatoria de larga amplitud. Dichos resultados complementan a los obtenidos mediante cizalla oscilatoria de baja amplitud y curvas de flujo.

En el cuarto capítulo se estudia la influencia de la fuerza iónica sobre la reología de una suspensión de goma al 0,4% (p/p). En este capítulo queda patente que los resultados de obtenidos a partir de medidas de reología tradicional no detectan diferencias apreciables entre sistemas con sal y sin sal, mientras que el LAOS resulta ser más sensible para detectar pequeñas variaciones causadas por la fuerza iónica.

Finalmente en el quinto capítulo se resumen las conclusiones más relevantes de la tesis.

Referencias

- Ahmed, J. (2004). "Rheological behaviour and colour changes of ginger paste during storage". *International Journal of Food Science and Technology*, 39: 325–330.
- Baker, C. W., & Whistler, R. L. (1975). Distribution of D-galactosyl groups in guaran and locust-bean gum. *Carbohydrate Research*, 45(1), 237-243.
- Cevoli, C., Balestra, F., Ragni, L., & Fabbri, A. (2013). Rheological characterisation of selected food hydrocolloids by traditional and simplified techniques. *Food Hydrocolloids*. 33 (1), 142-150.
- Choppe, E., Puaud, F., Nicolai, T., & Benyahia, L. (2010). Rheology of xanthan solutions as a function of temperature, concentration and ionic strength. *Carbohydrate Polymers*, 82(4), 1228-1235.
- Cuvelier, G., & Launay, B. (1986). Concentration regimes in xanthan gum solutions deduced from flow and viscoelastic properties. *Carbohydrate Polymers*, 6(5), 321-333.
- Dogan, M., Kayacier, A., Toker, Ö. S., Yilmaz, M. T., & Karaman, S. (2013). Steady, dynamic, creep, and recovery analysis of ice cream mixes added with different concentrations of xanthan gum. *Food and Bioprocess Technology*, 1-14.
- Ewoldt, R. H., & McKinley, G. H. (2010a). On secondary loops in LAOS via self-intersection of Lissajous–Bowditch curves. *Rheologica acta*, 49(2), 213-219.
- Ewoldt, R. H., Winter, P., Maxey, J., & McKinley, G. H. (2010b). Large amplitude oscillatory shear of pseudoplastic and elastoviscoplastic materials. *Rheologica acta*, 49(2), 191-212.
- Hyun, K., Kim, S. H., Ahn, K. H., & Lee, S. J. (2002). Large amplitude oscillatory shear as a way to classify the complex fluids. *Journal of non-newtonian fluid mechanics*, 107(1), 51-65.
- Hyun, K., Nam, J. G., Wilhelm, M., Ahn, K. H., & Lee, S. J. (2003). Nonlinear response of complex fluids under LAOS (large amplitude oscillatory shear) flow. *Korea-Aust. Rheol. J.*, 15(2), 97-105.

Jansson, P.E., Kenne, L. y Lindberg, B. (1975). "Structure of extracellular polysaccharide from *Xanthomonas campestris*". *Carbohydrate Research*, 45: 275–282.

Jeanes, A., Pittsley, J. E., & Senti, F. R. (1961). Polysaccharide B-1459: A new hydrocolloid polyelectrolyte produced from glucose by bacterial fermentation. *Journal of Applied Polymer Science*, 5(17), 519-526.

Katzbauer, B. (1998). "Properties and applications of xanthan gum". *Polymer Degradation and Stability*, 59: 81-84.

Kawakami, K., Okabe, Y., y Norisuye, T. (1990). Dissociation of dimerized xanthan in aqueous solution. *Carbohydrate polymers*, 14(2), 189-203.

Li, J. M., & Nie, S. P. (2015). The functional and nutritional aspects of hydrocolloids in foods. *Food Hydrocolloids*. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodhyd.2015.01.035>

Marcotte, M., Taherian Hoshahili, A. R., & Ramaswamy, H. S. (2001). Rheological properties of selected hydrocolloids as a function of concentration and temperature. *Food Research International*, 34(8), 695-703.

Meyer, E. L., Fuller, G. G., Clark, R. C., & Kulicke, W. M. (1993). Investigation of xanthan gum solution behavior under shear flow using rheoptical techniques. *Macromolecules*, 26(3), 504-511.

Milas, M., Rinaudo, M., Knipper, M., & Schuppiser, J. L. (1990). Flow and viscoelastic properties of xanthan gum solutions. *Macromolecules*, 23(9), 2506-2511.

Morris, E. R., Rees, D. A., Young, G., Walkinshaw, M. D., y Darke, A. (1977). Order-disorder transition for a bacterial polysaccharide in solution. A role for polysaccharide conformation in recognition between *Xanthomonas* pathogen and its plant host. *Journal of Molecular Biology*, 110(1), 1-16.

Oviatt Jr, H. W., y Brant, D. A. (1993). Thermal treatment of semi-dilute aqueous xanthan solutions yields weak gels with properties resembling hyaluronic acid. *International journal of biological macromolecules*, 15(1), 3-10.

Pelletier, E., Viebke, C. Meadows, J. y Williams, P.A. (2001). "A rheological study of the order-disorder conformational transition of xanthan gum, *Biopolymers* 59: 339-346.

Rocheffort, W. E., y Middleman, S. (1987). Rheology of xanthan gum: salt, temperature, and strain effects in oscillatory and steady shear experiments. *Journal of Rheology*, 31, 337.

Sahin, H., y Ozdemir, F. (2004). Effect of some hydrocolloids on the rheological properties of different formulated ketchups. *Food Hydrocolloids*, 18(6), 1015-1022.

Song, K.W., Kuk, H.Y. y Chang, G.S. (2006). "Rheology of concentrated xanthan gum solutions: Oscillatory shear flow behavior". *Korea-Australia Rheology Journal*, 18 (2): 67-81.

Speers, R. A., & Tung, M. A. (1986). Concentration and temperature dependence of flow behavior of xanthan gum dispersions. *Journal of Food Science*, 51(1), 96-98.

Sworn, G. "Xanthan gum." *Food stabilisers, thickeners and gelling agents* (2009): 329-331.

Williams, P.A. y Phillips, G.O. (2009). Introduction to food hydrocolloids. In Phillips, G.O. & Williams, P.A. (Eds), *Handbook of hydrocolloids* (2th ed., pp. 1-22), Woodhead Publishing, Cambridge, UK.



CAPÍTULO 1

ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS

1.1. GOMA XANTANA



1.1. GOMA XANTANA.

1.1.1 Introducción.

La goma xantana es un polisacárido extracelular producido por la bacteria *Xanthomonas campestris* (Jeanes y col., 1961). A escala industrial se obtiene mediante procesos de fermentación por etapas en tanques de fermentación con buena oxigenación en presencia de glucosa y otros elementos traza. Cuando el proceso de fermentación finaliza el medio es sometido a un proceso de pasteurización y la goma xantana es entonces recuperada por precipitación con alcohol y posterior secado y molido (Sworn, 2009).

La principal aplicación de la goma xantana es como agente espesante y estabilizante en la industria alimentaria (salsas, helados, yogures) y en productos de cuidado personal (champú, geles, cremas). Entre otras aplicaciones también cabría destacar su uso en la extracción (agente de relleno) del petróleo, industria farmacéutica etc.

La goma xantana es soluble en agua fría dando lugar a disoluciones con un alto carácter pseudoplástico. Su viscosidad resulta bastante estable en un amplio rango de pH y temperatura, siendo además resistente a la degradación enzimática. Además, presenta interacciones sinérgicas con otros hidrocoloides tales como galactomananos (guar y garrofin) (Fernandes, 1995; Morrison y col., 2004) y glucomananos (kojanc) (Annable y col., 1994), que normalmente mejoran las propiedades funcionales de las disoluciones.

Se estima que el mercado global de la goma xantana es de aproximadamente unos 500 millones de dólares y se prevé que siga creciendo en los próximos años (Marcotte y col., 2001; Sworn, 2009).

1.1.2 Estructura.

La estructura primaria de la goma xantana (figura 1.1.1.) descrita por Jasonn and col., 1975 está formada por una cadena principal compuesta de unidades de β -D-glucosa unidas mediante los carbonos de las posiciones 1 y 4, y por cadenas laterales que contienen dos unidades de manosa y una de ácido glucorónico. La mitad de las unidades de manosa tienen un residuo de ácido pirúvico y la otra mitad presentan un grupo acetilo unido al carbono de la posición 6. Las variaciones el proceso de

1.1. Goma xantana.

fabricación de la goma xantana produce diferentes grados de sustitución de las cadenas laterales, lo cual influye en la reología de la goma xantana.

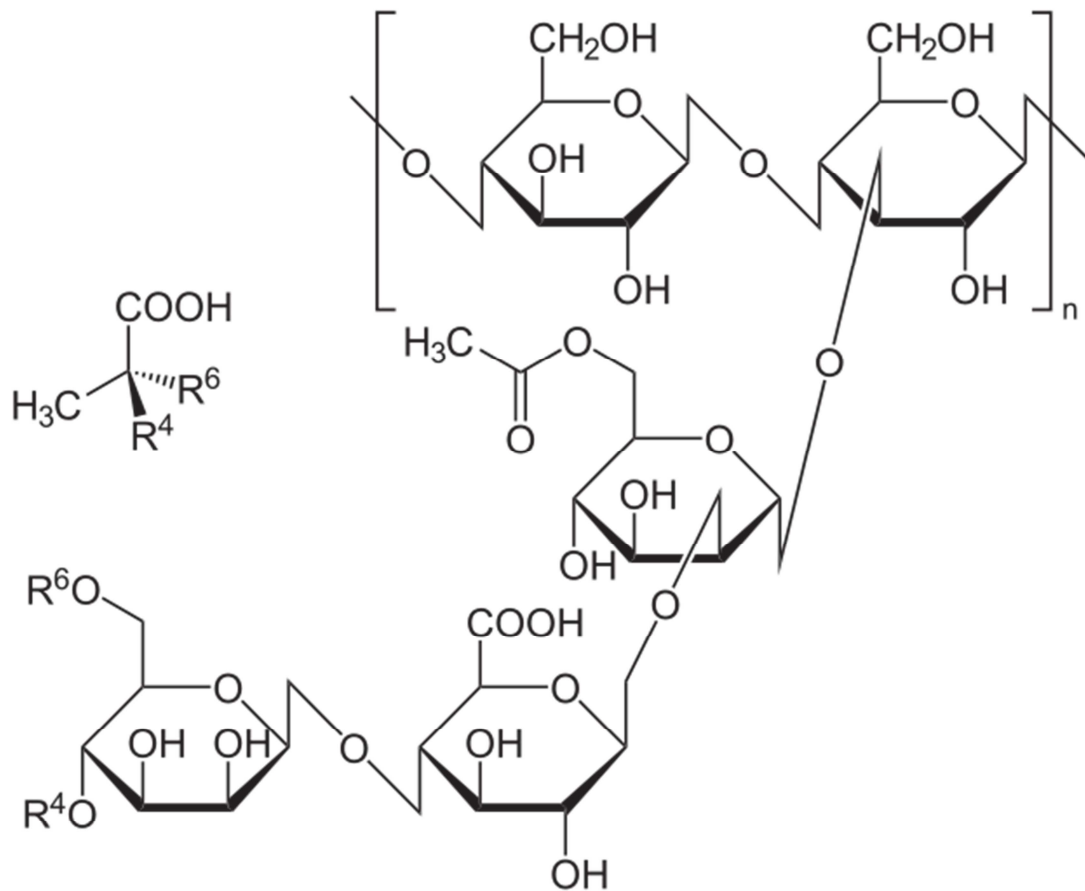


Figura 1.1.1. Estructura primaria de la goma xantana.

En dicha estructura los trisacáridos de las cadenas laterales están alineados con la cadena central estabilizando la estructura mediante interacciones no covalente, principalmente mediante puentes de hidrogeno. En disolución las cadenas laterales envuelven a la cadena principal protegiendo los enlaces más débiles β ($1 \rightarrow 4$). Dicha protección es la responsable de que la goma xantana sea tan estable en disolución. La estructura secundaria y terciaria de la goma xantana no están tan bien caracterizada como la primaria. Algunos autores (Moorhouse y col., 1977) han propuesto una estructura helicoidal sencilla basándose en técnicas de rayos X, mientras otros estudios más recientes proponen una estructura de doble hélice (Camesano y Wilkinson, 2001; Milas y col., 1995; Stokke y col., 1998).

La goma xantana en disolución experimenta cambios conformacionales al aumentar la temperatura, los cuales están asociados a cambios de una estructura rígida y ordenada a una estructura más flexible y desordenada (figura 1.1.2.). La transición con la temperatura depende de varios factores como la concentración de goma, la fuerza iónica y el contenido en ácido pirúvico y acético de las moléculas de goma xantana. Cuando el contenido en sal es bajo la transición se produce entre 50-60°C sin embargo cuando se añade sal a la disolución dicha transición se produce a temperaturas más altas (80-100°C), debido al apantallamiento de las cargas que estabilizan la estructura de la goma (Milas y Rinaudo, 1979; Milas y Rinaudo, 1986; Rochefort y Middleman, 1987). Por debajo de la temperatura de transición la hélice de goma xantana en disolución puede ser considerada como una cadena rígida que forma interacción con otras cadenas formando una estructura tipo gel débil.

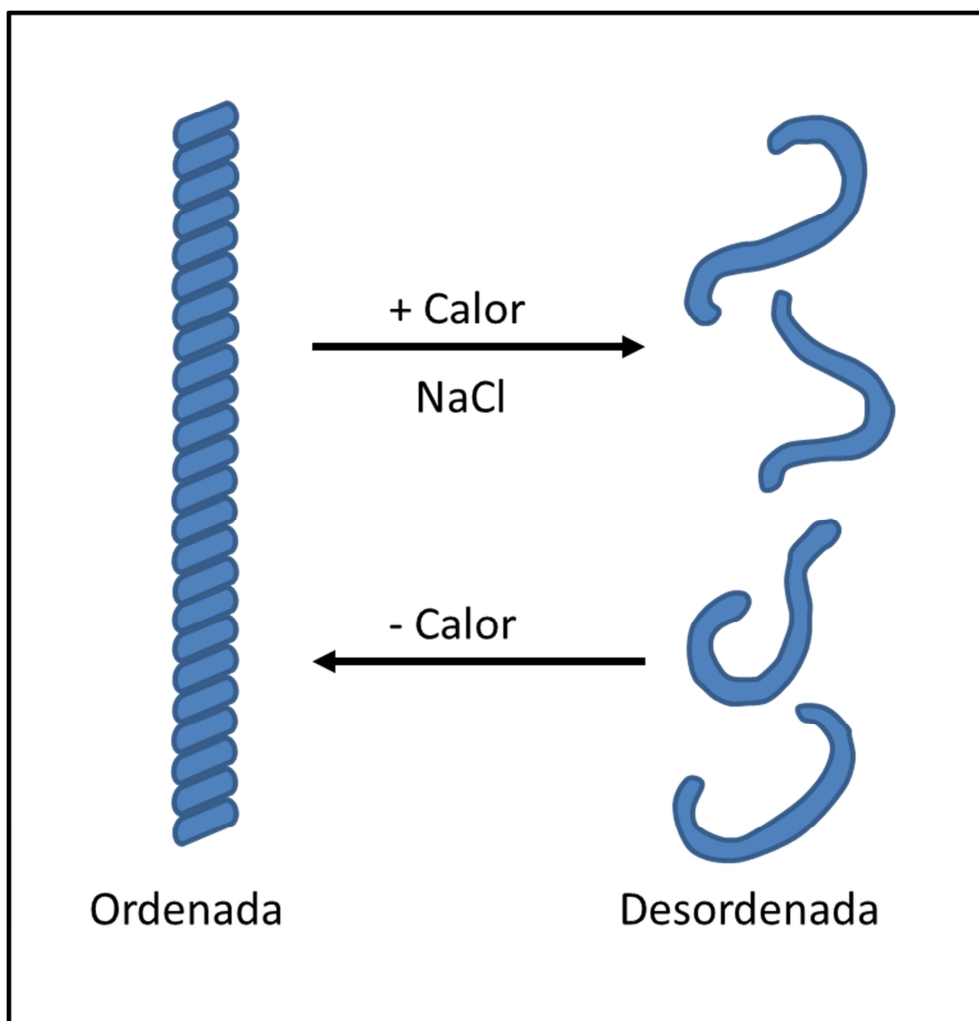


Figura 1.1.2. Transiciones conformacionales de la goma xantana.

1.1.3 Producción de la goma xantana.

La bacteria *Xanthomonas campestris* produce de forma natural en su pared celular el polisacárido mediante un proceso enzimático complejo (Harding y col., 1995). Dicha bacteria se puede encontrar en las hojas de las *Brassicas*, un ejemplo de ellas es la col de jardín. De forma industrial la goma xantana es producida mediante un proceso de fermentación aeróbico empleando bacterias purificadas. Las bacterias son cultivadas en un medio bien oxigenado, el cual contiene glucosa, una fuente de nitrógeno y varios microelementos. Para proporcionar continuidad a la etapa de fermentación, el proceso de inoculación se realiza en varias etapas. Cuando el proceso de fermentación ha finalizado, el proceso de pasteurización del medio mata a la bacteria y la goma xantana es recuperada por precipitación con alcohol isopropílico o etanol. Finalmente, el producto es secado, molido y empaquetado. El crecimiento de las bacterias y la producción de la goma xantana están influenciadas por factores tales como el tipo de biorreactor utilizado, el modo de funcionamiento (por lotes o en continuo), la composición del medio de y las condiciones de cultivo (temperatura, pH, concentración de oxígeno disuelto) (García-Ochoa y col., 2000).

1.1.4 Preparación de disoluciones de goma xantana.

Para obtener la máxima funcionalidad de la goma xantana en disolución esta debe estar bien hidratada. La hidratación depende de varios factores: la dispersión de la goma; la agitación; la composición del disolvente y el tamaño de partícula de la goma.

Una correcta hidratación implica una buena dispersión de las partículas de goma. Ya que una pobre dispersión produce la formación de agregados (microgeles) y una reducción de la funcionalidad de la goma en disolución. Idealmente la goma xantana debería ser dispersa e hidratada bajo condiciones de alta cizalla.

Para mejorar el proceso de dispersión e hidratación de la goma se pueden emplear ciertos dispersantes como son el azúcar, almidón y la sal. La mezcla 10:1 con dispersantes ayuda la separación de las partículas de goma. La dispersión también puede llevarse a cabo empleando disolventes no orgánicos como alcoholes, glicerol y aceites, los cuales forman un slurry con la goma que es fácilmente dispersado en agua.

La reducción del tamaño de partícula mejora la dispersión e hidratación de la goma, otro factor a tener en cuenta es la presencia de sales, ya que se recomienda hidratar la goma en ausencia de sales y su posterior incorporación tras la dispersión (Sworn, 2009).

1.1.5 Reología de la goma xantana.

Las disoluciones de goma xantana se caracterizan por tener un fuerte carácter pseudoplástico, caracterizado por presentar un plateau newtoniano (η_0) a baja velocidad de cizalla seguido por una caída brusca de viscosidad al aumentar la velocidad y finalmente otra zona newtoniana a velocidades altas (η_∞) (figura 1.1.3). Este comportamiento es consecuencia de la asociaciones intermoleculares entre las cadenas de goma xantana que dan lugar a un entramado de moléculas rígidas. A velocidades de cizalla bajas la velocidad de rotura de entramados es menor que la de formación, por lo cual la viscosidad se mantiene constante. Al aumentar la velocidad, los agregados, cuyas uniones son débiles, son rotos lo cual se manifiesta por una pronunciada caída pseudoplástica. En la zona de alta velocidad todos los agregados han sido rotos y las cadenas del biopolímero se alinean en la dirección del flujo obteniéndose unos valores constantes y pequeños de la viscosidad (Morris, 1977; Morrison y col. 2004).

El empleo de la goma xantana como estabilizante de suspensiones y emulsiones es debido en gran medida a la alta viscosidad, incluso a bajas concentraciones. Por otro lado, los valores bajos de viscosidad que se obtiene tras una alta cizalla, así como la rápida recuperación de su estructura una vez terminada la deformación la hacen idónea desde el punto de vista ingenieril y de procesado.

La estructura altamente ordenada de moléculas rígidas de la goma xantana confiere unas propiedades viscoelásticas muy interesantes a las disoluciones de goma, obteniéndose un comportamiento tipo gel débil incluso a bajas concentraciones de goma (Carnali, 1992; Lim y col. 1984; Richardson y Ross-Murphy, 1987; Rocheford y Middleman, 1987).

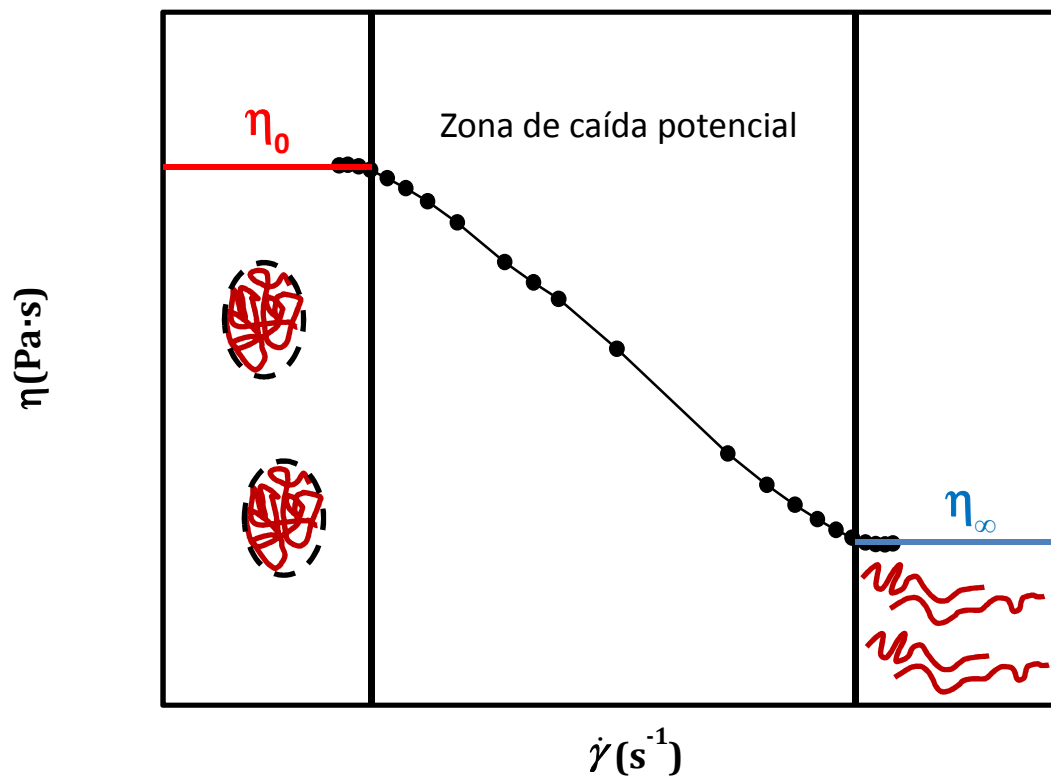


Figura 1.1.3. Representación esquemática de la curva de flujo de la goma xantana (disolución de goma 0,4% (p/p)).

Efecto de la concentración

La relación de la viscosidad con la concentración depende del régimen de concentración de la goma xantana en disolución (Cuvelier y Launay, 1986; Milas y col. 1985). Con niveles bajos de sal cuatro regímenes de concentración pueden ser observados ($C^* \cong 70$ ppm, $C_e \cong 400$ ppm y $C_d \cong 2000$ ppm). Sin embargo, con altos niveles de sal (50mM NaCl), solo se observan tres regímenes de concentración y dos concentraciones críticas ($C^* \cong 200$ ppm y $C_e \cong 800$ ppm). La adición de sal produce el apantallamiento de las cargas provocando que las cadenas de polímeros se plieguen y ocupen menos espacio, resultando valores de viscosidad y concentración crítica menores que aquellos obtenidos con disoluciones sin o con bajos contenidos en sal (Wyatt y Liberatore, 2009; Wyatt y col., 2011).

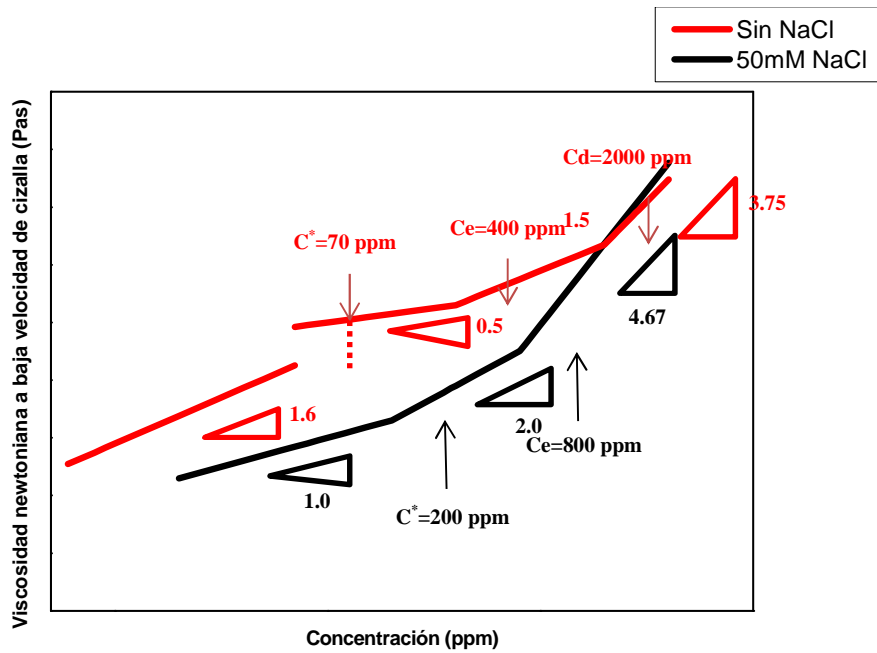


Figura 1.1.4. Perfil de viscosidad en función de la concentración para suspensiones acuosas de goma xantana sin NaCl (línea roja) y con 50mM de NaCl (línea negra). Datos correspondientes al trabajo de Wyatt y col., 2011.

Efecto de los electrolitos

La influencia de los electrolitos sobre la viscosidad de la goma xantana depende de la concentración de goma (Tinland y Rinaudo, 1989). Se ha observado que por debajo de una concentración de 0,15% (p/p), la adición de un electrolito, como NaCl, reduce ligeramente la viscosidad, mientras que a concentraciones mayores causa el efecto opuesto. Para explicar este comportamiento hay que tener en cuenta que la goma xantana presenta dos conformaciones diferentes: una conformación ordenada en forma de hélice y otra desordenada que se suele describir como una hélice rota o imperfecta. La disminución de la viscosidad con la adición de sal se relaciona con el apantallamiento de la repulsión electrostática entre los grupos cargados de las cadenas laterales, dando lugar a que la molécula adopte la estructura ordenada helicoidal. Esto provoca una disminución significativa del tamaño molecular y es la causa del descenso de la viscosidad para las concentraciones bajas de goma xantana.

Por otra parte, el cambio de comportamiento a concentraciones altas de goma xantana, (concentraciones por encima de la concentración crítica de interacción entre moléculas

del polímero) se atribuye a una mayor capacidad de interacción entre las moléculas de la goma en la conformación ordenada aumentando el entrecruzamiento de las cadenas y el carácter tipo gel de las disoluciones de goma (Pastor y col, 1944; Rocheford y Middleman, 1987; Wyatt y col., 2011; Zatz y Knapp, 1984).

Efecto del pH

Los valores de viscosidad de la goma xantana son bastantes insensibles a variaciones del pH. Sin embargo, se observa que las disoluciones de goma xantana disminuyen ligeramente su viscosidad a valores de pH por debajo de 4, siendo dicha reducción de viscosidad es más evidente a bajas velocidades de cizalla. Este es un proceso reversible y si el pH vuelve a aumentar por encima de 4 la disolución recupera su viscosidad original. Dicha reducción de viscosidad podría estar causada por la supresión de las repulsiones electrostática entre las cadenas laterales al pasar los grupos carboxilos de su forma ionizada (COO^{-1}) a la desionizada COOH (Agoub y col. 2007). Según Pastor y col. (1994) el descenso del pH tiene el mismo efecto sobre la viscosidad que la adición de sal, pero su influencia es cuantitativamente menor. Por otro lado a pH superiores a 9, la goma xantana se desacetila gradualmente, sin que esto suponga una gran variación en los valores de viscosidad.

Efecto de la temperatura

El efecto de la temperatura sobre la viscosidad de las disoluciones de goma xantana puede describirse mediante una ecuación tipo Arrhenius, donde la energía de activación depende de la concentración, por lo que es posible cuantificar el efecto combinado de la temperatura y la concentración (Marcotte y col. 2001; Speers y Tung, 1986; Zhang y col. 1996).

Además, a partir de cierta temperatura la viscosidad disminuye drásticamente, pero de manera reversible debido a cambios conformacionales que dan lugar a una transición de una estructura ordenada a otra más desordenada (ver figura 1.1.2). Una variable fundamental en este proceso es la concentración de sal en la disolución. Se ha demostrado que a medida que aumenta la concentración de NaCl lo hace también la temperatura de transición (Rocheford y Middleman, 1987).

1.1.6. Propiedades y estabilidad de las disoluciones de goma xantana.

La mayoría de los alimentos contienen sales, incluso a altas concentraciones, otros tienen pH ácidos y en ocasiones la preparación de alimentos requiere tratamientos térmicos. Dicho motivo implica que los componentes de un determinado alimento sean estables a las condiciones de preparación y a las propiedades del propio alimento.

La estructura secundaria de las moléculas de goma xantana, en las que las cadenas laterales envuelven a la principal, hace que la goma xantana sea uno de los hidrocoloides más estables ante la degradación por pH, temperatura y actividad enzimática.

-Temperatura.

La viscosidad de las disoluciones de goma xantana es estable a bajas concentraciones de sal entre 10 y 90 °C (Lambert y Rinaudo, 1985). Esta propiedad resulta fundamental ya que mucho de los procesados de alimentos requieren de tratamiento térmico a alta temperatura.

-Ácidos y bases.

Tal como se comentó en el apartado anterior las disoluciones de goma son estables en un amplio intervalo de pH (Pastor y col. 1994). Solo condiciones extremas de pH (por debajo de 2,5 y por encima de 11) afectan a las propiedades de la disolución. La resistencia al pH aumenta con la concentración de goma. Las disoluciones de goma se pueden emplear con ácido acético, cítrico o fosfórico.

-Enzimas.

La goma xantana presenta una fuerte resistencia frente a las enzimas, de hecho se puede emplear en formulaciones que contienen en sus ingredientes enzimas o requieren enzimas durante su procesado. Dicha resistencia es debida a la disposición de las cadenas laterales que protegen los enlaces β -(1 \rightarrow 4) (Sworn, 2009).

-Congelación y descongelación.

Hoy día el comercio y consumo de alimentos congelados está muy extendido y por tanto los componentes del alimento debe soportar múltiples procesos de congelación y

1.1. Goma xantana.

descongelación sin que se vea afectada la textura del alimento. Las disoluciones de goma xantana a baja concentraciones, mantienen su viscosidad de los alimentos tras varios ciclos de congelación descongelación (Pongsawatmanit y Srijunthongsiri, 2008).

-Compatibilidad

La goma xantana es compatible con la mayoría de los ingredientes de las formulaciones alimentarias, es decir no provoca la separación de fases. La goma es compatible con ácidos, espesantes (almidón, celulosa), proteínas, altas concentraciones de sal y azúcares. En algunos casos, es posible que se produzca la precipitación de proteínas si el sistema se acidifica o se somete a tratamiento térmico (Sanderson, 1982; Hansen, 1982).

-Solubilidad

La goma xantana es soluble incluso en agua fría y caliente, produciendo disoluciones con viscosidad alta a bajas concentraciones (Charalambous y Doxastakis, 1989). A altas concentraciones puede producirse la formación de microgeles causados por una mala dispersión e hidratación de la goma.

-Gelificación.

La goma xantana no es reactiva como la mayoría de las gomas. Las interacciones con otros ingredientes tales como proteínas y otros hidrocoloides se pueden emplear para conseguir la textura y las características funcionales deseadas.

A concentraciones bajas 0,15%, las dispersiones de goma en agua muestran características de gel débil. Con propiedades elástica dominantes sobre las viscosas. Una causa de este comportamiento puede ser las interacciones atractivas entre las hélices de goma xantana que podrían producir la formación de un entramado débil (Carnali, 1992; Lapasin y Prichl, 1995).

1.1.7. Aplicaciones de la goma xantana.

La tabla 1.1.1. muestra un resumen de las principales aplicaciones y funciones de la goma xantana. Tal como puede verse ella refleja la gran diversidad de aplicaciones tanto alimentarias y como no alimentarias de la goma xantana.

Aplicación	% (p/p)	Función
Aderezos ensaladas	0.1-0.5	Estabilizador de emulsiones, agente de suspensión y dispersante
Mezclas secas, coberturas, condimentos y salsas.	0.05-0.2	Facilitar la dispersión en agua fría o caliente
Bebidas (Zumos y batidos)	0.05-0.2	Espesante, resistencia térmica y modificador de estructura
Productos lácteos	0.5-0.2	Estabilizante y control de viscosidad durante el mezclado
Productos de panadería	0.1-0.4	Estabilizante y facilitar el bombeo
Alimentos congelados	0.05-0.2	Facilita congelación y descongelación
Productos farmacéuticos (Cremas y suspensiones)	0.1-1	Estabilizante y uniformidad en el aspecto de las formulaciones
Cosméticos (champú, lociones, dentífricos)	0.2-1	Espesante y estabilizador
Agricultura (aditivo para piensos y pesticidas)	0.03-0.4	Estabilizador de suspensiones, mejora pulverización, reduce la segregación, adherencia
Tintes y colorantes textiles	0.2-0.5	Control de propiedades de las pasta, evita la migración de los colorantes.
Esmaltes cerámicos	0.3-0.5	Previene aglomeración durante molienda
Explosivos plásticos	0.3-1.0	Espesante y aumenta resistencia térmica (en combinación con goma guar)
Producción de petróleo	0.1-0.4	Disminuye la fricción durante la perforación
Recuperación de aceites	0.05-0.2	Disminuye la movilidad y la permeabilidad del agua por aumento de viscosidad

Tabla 1.1.1. Principales aplicaciones industriales de la goma xantana (Garcia-Ochoa et al., 2000).

1.1.7.1. Aderezos y salsas.

Este es el principal uso de la goma xantana en la industria alimentaria. La estabilidad y las propiedades reológicas de la goma xantana son exactamente lo que se exige en esta clase de producto el fabricante y el cliente. La goma xantana actúa como estabilizante de las emulsiones y ayuda a mantener en suspensión partículas y especias. Las propiedades pseudoplásticas de la goma xantana facilita al consumidor el uso de salsas y ensaladas sin perder capacidad de recubrimiento ni adherencia sobre carnes o ensaladas. Por otro lado, esta propiedad facilita el bombeo y reduce el salpicado durante

1.1. Goma xantana.

la etapa de llenado (Sharma y col., 2006). Además, la estabilidad de la goma xantana frente a la sal, temperatura y pH ayuda a mantener la viscosidad y textura del producto durante ciertos procesos tales como la pasteurización, uperización, cocción en microondas, ciclos de congelado/descongelado así como la durante la vida útil del producto.

El estabilizante ideal para este tipo de aplicación debe proporcionar las propiedades reológicas adecuadas, evitando el cremado, la floculación o la coalescencia (Hennock y col, 1984; Parker y col, 1995). El contenido de goma xantana en el producto final depende del contenido en aceite del producto final (Urlancher y Noble, 1997):

- 0,2-0,3% para emulsiones con alto contenido en aceite (50-60%).
- 0,3-0,4% para emulsiones con contenido medio (30%).
- 0,4-0,6% en salsas con bajo contenido en aceite (10-20%).

1.1.7.2. Productos de panadería.

En pasteles, la alta viscosidad de la goma xantana a baja velocidad ayuda a mejorar la estabilidad en suspensión de las partículas sólidas en la masa, tales como trozos de fruta y chocolate, mediante sus suspensión en la masa antes de la cocción. La goma xantana aumenta la caducidad del producto manteniendo su textura aunque aumenta la capacidad de retención de agua. Esto además ayuda a controlar los procesos de recristalización de la amilosa retardando el enranciamiento Los pasteles que contienen goma xantana muestran más volumen y menos tendencia al desmoronamiento (Sworn, 2009).

1.1.7.3.Productos lácteos.

La goma xantana es muy empleada en postres junto a otros hidrocoloides tales como almidón y carragenatos. Bajos niveles de goma xantana mejoran la textura, aumentando la suavidad y disminuyendo la tendencia a la separación de fases. En postres esponjosos ayuda a la retención de aire y a la estabilidad de las capas, lo cual evita la mezcla de colores entre capas (Sworn, 2009).

1.1.7.4. Productos instantáneos.

La rápida hidratación de la goma xantana la hace ideal para productos deshidratados tales como bebidas, sopas y postres. Su buena dispersión se consigue mediante su mezclado con otros ingredientes tales como azúcar y proteínas. Existe gomas xantana con propiedades mejoradas en hidratación y dispersión. Ellas pueden ser usadas en bebidas light. La goma xantana proporciona viscosidad al producto, dándole cuerpo y ayudando a la suspensión de partículas. La concentración típica de goma xantana suele oscilar entre 0,05 y 0,2% en el producto final (Sworn, 2009).

1.1.7.5. Aplicaciones no alimentarias.

La goma xantana se emplea en pinturas de la industria textil para controlar sus propiedades reológicas durante su aplicación. Además la goma xantana es compatible con barnices, evitando su aglomeración durante el mezclado y permitiendo componentes insolubles en suspensión. La goma xantana también es empleada en formulaciones cosméticas y farmacéuticas y en la extracción del petróleo (Whistler y Bemiller, 1993; Lapasin y Pricl, 1995).

1.1.8. Bibliografía.

Agoub AA, Smith AM, Giannouli P, Richardson RK, & Morris ER. (2007). Melt-in-the-mouth gels from mixtures of xanthan and konjac glucomannan under acidic conditions. A rheological and calorimetric study of the mechanism of synergistic gelation. *Carbohydr Polym.* 69, 713–724.

Annable, P., Williams, P. A., & Nishinari, K. (1994). Interaction in xanthan-glucomannan mixtures and the influence of electrolyte. *Macromolecules*, 27(15), 4204-4211.

BeMiller, J. N., & Whistler, R. L. (Eds.). (1993). *Industrial gums: polysaccharides and their derivatives*. Academic Press.

Camesano, T. A., & Wilkinson, K. J. (2001). Single molecule study of xanthan conformation using atomic force microscopy. *Biomacromolecules*, 2(4), 1184-1191.

Carnali, J. O. (1992). Gelation in physically associating biopolymer systems. *Rheologica acta*, 31(5), 399-412.

Charalambous, G., & Doxastakis, G. (1989). *Food emulsifiers: Chemistry, Technology, Functional properties and Applications*, Elsevier, Amsterdam.

Clark, A. H., & Ross-Murphy, S. B. (1987). Structural and mechanical properties of biopolymer gels. In *Biopolymers* (pp. 57-192). Springer Berlin Heidelberg.

Copetti, G., Grassi, M., Lapasin, R., & Pricl, S. (1997). Synergistic gelation of xanthan gum with locust bean gum: a rheological investigation. *Glycoconjugate journal*, 14(8), 951-961.

Cuvelier, G., & Launay, B. (1986). Concentration regimes in xanthan gum solutions deduced from flow and viscoelastic properties. *Carbohydrate Polymers*, 6(5), 321-333.

Fernandes, P. B. (1995). Influence of galactomannan on the structure and thermal behaviour of xanthan/galactomannan mixtures. *Journal of Food Engineering*, 24, 269–283.

Garcia-Ochoa, F., Santos, V. E., Casas, J. A., & Gomez, E. (2000). Xanthan gum: production, recovery, and properties. *Biotechnology advances*, 18(7), 549-579.

Hansen, P.M.T. (1928). Hydrocolloids-protein interactions: relationship to stabilization of fluid milk products. Gums and stabilizers for the food industry. Royal Society of Chemistry, UK, pp.127-138.

Harding, N. E., Ielpi, L. & Cleary, J. M. (1995) 'Genetics and biochemistry xanthan gum production by *Xanthomonas campestris*' en Food Biotechnology Microorganisms, eds Y. H. Hui and G. C. Khachatourians. VCH Publishers, New York, pp. 495–514.

Hennoek, M., Rahalkar, R. R., & Richmond, P. (1984). Effect of Xanthan Gum Upon the Rheology and Stability of Oil-Water Emulsions. *Journal of Food Science*, 49(5), 1271-1274.

Jansson, P. E., Kenne, L., & Lindberg, B. (1975). Structure of the extracellular polysaccharide from *Xanthomonas campestris*. *Carbohydrate Research*, 45(1), 275-282.

Jeanes, A., Pittsley, J. E., & Senti, F. R. (1961). Polysaccharide B-1459: A new hydrocolloid polyelectrolyte produced from glucose by bacterial fermentation. *Journal of Applied Polymer Science*, 5(17), 519-526.

Lapasin, R., & Prici, S. (1995). Rheology of polysaccharide systems (pp. 250-494). Springer US.

Lambert, F., & Rinaudo, M. (1985). On the thermal stability of xanthan gum. *Polymer*, 26(10), 1549-1553.

Lim, T., Uhl, J. T., & Prud'homme, R. K. (1984). Rheology of Self-Associating concentrated Xanthan solutions. *Journal of Rheology (1978-present)*, 28(4), 367-379.

Marcotte, M., Hoshahili, A. R. T., & Ramaswamy, H. S. (2001). Rheological properties of selected hydrocolloids as a function of concentration and temperature. *Food Research International*, 34(8), 695-703.

Milas, M., & Rinaudo, M. (1979). Conformational investigation on the bacterial polysaccharide xanthan. *Carbohydrate Research*, 76(1), 189-196.

Milas, M., Rinaudo, M., & Tinland, B. (1985). The viscosity dependence on concentration, molecular weight and shear rate of xanthan solutions. *Polymer Bulletin*, 14(2), 157-164.

Milas, M., & Rinaudo, M. (1986). Properties of xanthan gum in aqueous solutions: role of the conformational transition. *Carbohydrate Research*, 158, 191-204.

Milas, M., Rinaudo, M., Duplessix, R., Borsali, R., & Lindner, P. (1995). Small angle neutron scattering from polyelectrolyte solutions: from disordered to ordered xanthan chain conformation. *Macromolecules*, 28(9), 3119-3124.

Moorhouse, R., Walkinshaw, M.D., & Arnott, S. (1977). Xanthan Gum—Molecular Conformation and Interactions. *Extracellular Microbial Polysaccharides*, 90-102.

Morris, E. R. (1977). Molecular origin of xanthan solutions properties. In *Extracellular Microbial Polysaccharides*, eds. PA Sandford and A. Laskin. ACS symposium series no. 45, American Chemical Society, Washington, D.C, pp. 81-89.

Morrison, N.A., Clark, R., Talashek, T. y Yuan, C.R. (2004). New forms of xanthan gum with enhanced properties. In *Gums and stabilisers for the food industry 12*, eds. Williams, P. A., & Phillips, G. O. Cambridge, p.p. 124-130.

Pastor, M. V., Costell, E., Izquierdo, L., & Durán, L. (1994). Effects of concentration, pH and salt content on flow characteristics of xanthan gum solutions. *Food hydrocolloids*, 8(3), 265-275.

Parker, A., Gunning, P.A. and Robins, M.M. (1995). How does Xanthan Stabilize Salad Dressing?. *Food Hydrocolloids*, 9, 333-342.

Pongsawatmanit, R., & Srijunthongsiri, S. (2008). Influence of xanthan gum on rheological properties and freeze-thaw stability of tapioca starch. *Journal of Food Engineering*, 88(1), 137-143.

Rocheffort, W. E., & Middleman, S. (1987). Rheology of xanthan gum: salt, temperature, and strain effects in oscillatory and steady shear experiments. *Journal of Rheology*, 31(4), 337-369.

Sanderson, G. R. (1982). The Interactions of Xanthan Gum in Food Systems. *Progress in Food & Nutrition Science*, 6, 71.

Sharma, B. R., Naresh, L., Dhuldhoya, N. C., Merchant, S. U., & Merchant, U. C. (2006). Xanthan gum-a boon to food industry. *Food promotion chronicle*, 1(5), 27-30.

Shatwell, K. P., Sutherland, I. W., & Ross-Murphy, S. B. (1990). Influence of acetyl and pyruvate substituents on the solution properties of xanthan polysaccharide. *International journal of biological macromolecules*, 12(2), 71-78.

Speers, R. A., & Tung, M. A. (1986). Concentration and temperature dependence of flow behavior of xanthan gum dispersions. *Journal of Food Science*, 51(1), 96-98.

Stokke, B. T., Christensen, B. E., & Smidsrød, O. (1998). Macromolecular properties of xanthan. In S. Dumitriu (Ed.), *Polysaccharides: Structural diversity and functional versatility* (pp. 433–472). New York: Marcel Dekker.

Sworn, G. (2009). Xanthan gum. In Phillips, G.O. & Williams, P.A. (Eds), *Handbook of hydrocolloids* (2th ed., pp. 186-188), Woodhead Publishing, Cambridge, UK.

Tinland, B., & Rinaudo, M. (1989). Dependence of the stiffness of the xanthan chain on the external salt concentration. *Macromolecules*, 22(4), 1863-1865.

Urlacher, B., & Noble, O. (1997). Xanthan gum. In *Thickening and gelling agents for food* (pp. 284-311). Springer US.

Wyatt, N. B., & Liberatore, M. W. (2009). Rheology and viscosity scaling of the polyelectrolyte xanthan gum. *Journal of applied polymer science*, 114(6), 4076-4084.

Wyatt, N. B., Gunther, C. M., & Liberatore, M. W. (2011). Increasing viscosity in entangled polyelectrolyte solutions by the addition of salt. *Polymer*, 52(11), 2437-2444.

Zhang X, Liu X, Gu D, Zhou W, Xie T, Mo Y (1996). Rheological models for xanthan gum. *J Food Eng* 27:203–209

Zatz, J. L., & Knapp, S. (1984). Viscosity of xanthan gum solutions at low shear rates. *Journal of pharmaceutical sciences*, 73(4), 468-471.

CAPÍTULO 1

ANTECEDENTES BIBLIOGRÁFICOS

1.2. REOLOGÍA

1.2. REOLOGÍA.

1.2.1 Introducción.

El primer uso de la palabra reología fue referido por Eugene C. Bingham en 1928, a partir de los trabajos de Heráclito (filósofo pre-Socrático), dándole el significado de “cada cosa fluye”. Actualmente, la reología es la ciencia que estudia la deformación y el flujo de la materia, más concretamente, la forma en la cual los materiales responden a un esfuerzo o tensión aplicada (Barnes y col., 1989). El estudio de las propiedades reológicas de los materiales es muy relevante en numerosos campos como la geología, mecánica de suelos, procesamiento de polímeros y composites, dispersión de pinturas y pigmentos, bioingeniería, procesos interfaciales, cosmética, etc. Con el tiempo la reología ha ido ganando peso en la industria alimentaria debido al aumento de los niveles de exigencia y calidad exigidos. Así, la reología se emplea en la industria alimentaria, entre otras cosas, para:

- (a) Realizar cálculos ingenieriles que implican el diseño de tuberías, bombas, mezcladores, intercambiadores de calor, homogeneizadores, etc.
- (b) Estudiar la influencia de un ingrediente de tipo funcional sobre el desarrollo del producto.
- (c) Controlar de calidad del producto.
- (d) Correlacionar la textura del alimento con datos sensoriales.

En la bibliografía existen algunos libros dedicados a las propiedades reológicas de numerosos alimentos, como los publicados por Rao y Steffe (1992) y por Weipert y colaboradores (1993).

1.2.2 Tipos de Comportamiento de Flujo.

Considérese una capa delgada de fluido contenida entre dos placas planas paralelas separadas una distancia, dy . La placa inferior está fija, mientras que la placa superior se desplaza una velocidad dV_x debido a la aplicación de una fuerza de cizalla, F , tal y como se muestra en la figura 1.2.1. Dicha fuerza estará equilibrada con otra de sentido opuesto que es la resistencia ofrecida por el propio fluido a tal movimiento. A esta

oposición del fluido se le conoce como viscosidad y es una medida de la resistencia interna del mismo a la deformación que se le aplica. Suponiendo además, que el fluido es un líquido incompresible, que se adhiere perfectamente a ambas placas sin deslizamiento y que el flujo resultante es laminar se puede definir al fluido Newtoniano como aquél en el que esfuerzo de cizalla aplicado es directamente proporcional al gradiente de velocidad obtenido.

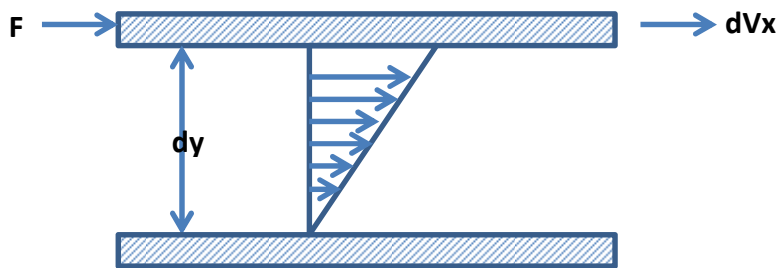


Figura 1.2.1. Perfil de velocidad unidimensional.

Matemáticamente se podría expresar como:

$$\frac{F}{A} = \tau = \eta \left(\frac{-dV_x}{dy} \right) = \eta \dot{\gamma} \quad (1.2.1)$$

donde τ es el esfuerzo de cizalla y se mide en Pa, $\dot{\gamma}$ es la velocidad de cizalla, que se mide en (1/s) y η es la viscosidad del líquido, cuyas unidades son Pa·s. A esta ecuación se le denomina Ley de Newton, y por tanto, todos los materiales que se comportan según esta ecuación se denominan fluidos Newtonianos. En este caso, si se representa la respuesta en esfuerzo del material en función de la velocidad de deformación de cizalla aplicada en estado estacionario, lo que se denomina curva de flujo, se obtendría una línea recta que pasa por el origen de coordenadas y cuya pendiente sería, precisamente, su viscosidad η .

Los fluidos que no cumplen la ley de Newton, y por lo tanto, presentan una curva de flujo que, o bien, es no lineal, o bien, no pasa por el origen, es decir, su viscosidad aparente (el cociente entre el esfuerzo y la velocidad de cizalla aplicadas ($\tau = \eta \dot{\gamma}$) no es constante para una temperatura y presión dadas y depende de las condiciones de flujo (geometría de flujo, velocidad de cizalla, etc.), se dicen que tienen un comportamiento no-newtoniano. En ese caso, las respuestas son muy variadas, pero se pueden clasificar

en tres grandes grupos (Barnes, 1989; Chhabra y Richardson, 1999): comportamientos independientes del tiempo, comportamientos dependientes del tiempo y comportamientos viscoelásticos.

Independientes del tiempo	Dependientes del tiempo
Pseudoplástico	Tixotrópicos
Dilatantes	Reopéxicos Reopécticos/Antitixotrópicos?
Plásticos	

Tabla 1.2.1. Clasificación general básica de fluidos no newtonianos.

En el primer caso, suponiendo que sobre al material se aplica cizalla simple, el comportamiento de flujo del mismo se puede describir por una ecuación constitutiva de la forma:

$$\tau = f(\dot{\gamma}) \quad (1.2.2)$$

Esta ecuación implica que el valor de $\dot{\gamma}$ en cualquier punto dentro del volumen de muestra que se está sometiendo a cizalla está determinado única y exclusivamente por el valor de esfuerzo de cizalla en ese punto y viceversa.

En el segundo caso, la viscosidad aparente, varía con el tiempo y la deformación ejercida, además de con la historia de flujo previa que se haya aplicado a la muestra, dando lugar a fenómenos como la tixotropía. En el tercer grupo se incluyen sustancias características tanto de fluido ideal, como de sólido elástico, mostrando una recuperación elástica parcial después de que se les aplique una determinada deformación.

Esta clasificación es arbitraria, ya que la mayoría de los materiales reales, suelen exhibir la combinación de dos o incluso de los tres tipos de comportamiento no-newtoniano. Sin embargo, generalmente, es posible identificar la característica no-newtoniana dominante y tomar ésta como base para los cálculos y discusiones posteriores.

1.2.2.1. Flujo independiente del tiempo (estado estacionario).

Estos se pueden dividir en tres subgrupos cuyo comportamiento queda esquematizado en la figura 1.2.2.

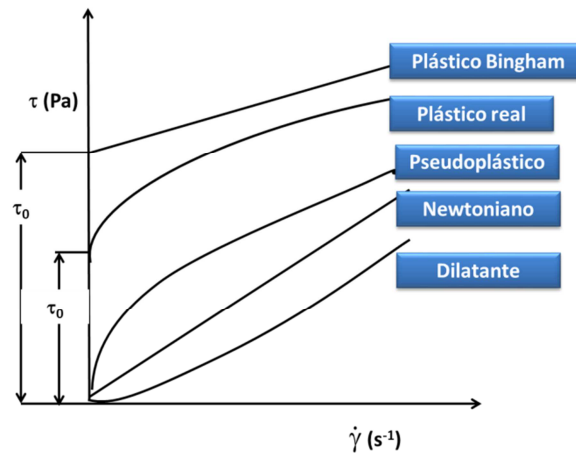


Figura 1.2.2. Fluidos no newtonianos dependientes de la velocidad (Sherman, 1970).

1) Comportamiento Pseudoplástico o de “Shear-thinning”:

La viscosidad aparente (que es la pendiente de la curva de flujo en cada punto) disminuye al aumentar la velocidad de cizalla. Algunos ejemplos de este comportamiento son las fases micelares de disoluciones de tensioactivos, polímeros y sus disoluciones, emulsiones y suspensiones, ect (Hudson y Ferguson, 1994; Madiedo y col., 1994; Martín y col., 1994).

Un ejemplo muy extendido de pseudoplasticidad es el comportamiento estructural relacionado con un cambio en la estructura del material al aumentar $\dot{\gamma}$, caracterizado por tres zonas bien diferenciadas (Reiner, 1960). El comportamiento es newtoniano a bajas velocidades de deformación con una viscosidad constante η_0 en la primera zona. La zona intermedia posee características pseudoplásticas en la que se produce una disminución de viscosidad. A altas velocidades de deformación presenta un comportamiento newtoniano caracterizado por una viscosidad límite η_∞ . Las diferentes regiones se relacionan con cambios en la estructura del material al aumentar la velocidad de deformación.

En la figura 1.2.3 se observa el resultado de aplicar una determinada cizalla a diferentes tipos de dispersiones. Así, las partículas contenidas en el líquido se orientan en la dirección del flujo, mientras que las moléculas en forma de cadena se desenredan, estiran y orientan paralelas a la dirección del flujo. Aquellas partículas que poseen forma esférica pueden deformarse adquiriendo una forma alargada y las que forman agregados pueden separarse.

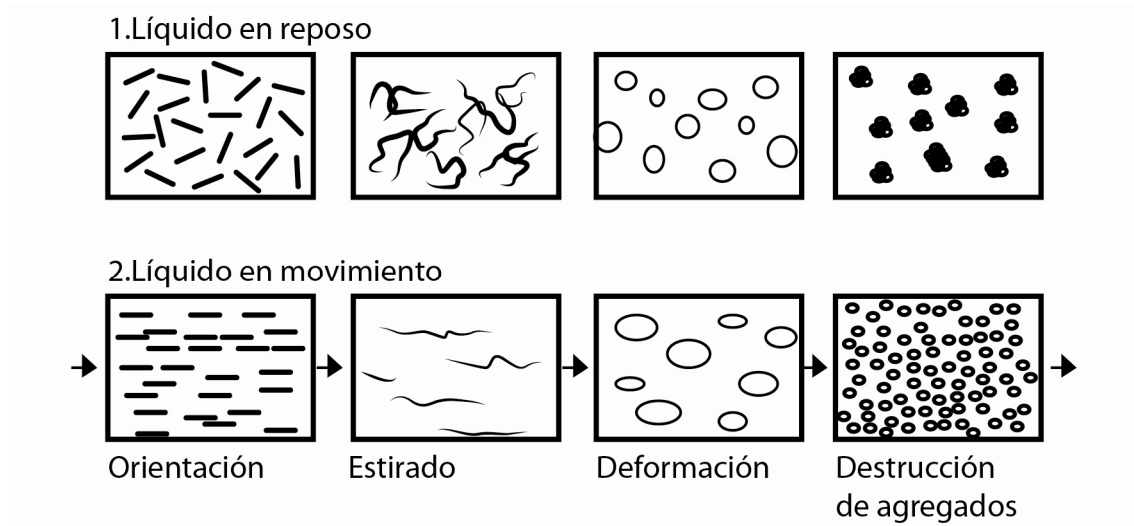


Figura 1.2.3. Dispersiones en estado de reposo y al fluir por una tubería (Schramm, 1994).

2) Comportamiento dilatante o de “Shear – Thickening”:

Este tipo de comportamiento se caracteriza por un aumento de la viscosidad al aumentar la velocidad de cizalla.

Algunas suspensiones concentradas de partículas sólidas, proteínas y ciertas disoluciones de polímeros y detergentes presentan este comportamiento (Ferguson y Kemblowski, 1991).

3) Comportamiento Viscoplastico:

En este caso hace falta alcanzar un cierto valor mínimo de esfuerzo para que el sistema empiece a fluir. A este valor de esfuerzo crítico se le denomina límite de fluencia o “yield stress”. Por debajo de este valor, el material se comporta como un sólido elástico y, una vez superado, empieza a fluir, pudiéndolo hacer siguiendo una ley lineal, caso que se denomina plástico de Bingham (1.2.3), o no, por lo que habría que ajustar la

curva a un modelo que tenga en cuenta la evolución no lineal del sistema, como por ejemplo el modelo Herschel-Bulkley (1.2.4).

donde:

τ : es el esfuerzo en Pa.

τ_0 : es el yield stress o límite de fluencia en Pa.

η_p : es la viscosidad plástica en Pa·s.

$\dot{\gamma}$: es la velocidad de cizalla en s^{-1} .

donde:

τ : es el esfuerzo en Pa

τ_0 : es el yield stress o límite de fluencia en Pa

K : es el índice de consistencia en $Pa \cdot s^n$.

$\dot{\gamma}$: es la velocidad de cizalla en s^{-1} .

n : es un parámetro de ajuste y se denomina índice de flujo. Según su valor:

- $n < 1$ → una vez superado el límite de fluencia el material fluiría con un comportamiento pseudoplástico.
- $n = 1$ → este caso sería igual que el del Plástico de Bingham.
- $n > 1$ → el material fluiría con un comportamiento reo-espesante.

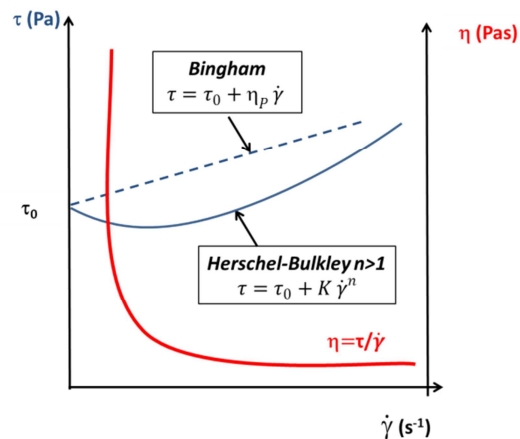


Figura 1.2.4. Representación gráfica de los modelos de Bingham y Herschel-Bulkley.

Como ejemplos de esta situación se encuentran pastas, suspensiones, emulsiones, grasas, pinturas, cristales líquidos, etc. (Cheng, 1986; Van Wazer y col., 1963; Yoshimura y col., 1987).

En 1985 Barnes y Walters cuestionaron la existencia real del umbral de fluencia como propiedad reológica (Barnes y Walters, 1985; Barnes 1992). Se matizó entonces la definición de este concepto como “el esfuerzo de cizalla por debajo del cual no se observa flujo bajo las condiciones experimentales utilizadas”. Si se utilizaran reómetros capaces de medir velocidades de deformación del orden de 10^{-6}s^{-1} podría apreciarse como fluyen materiales aparentemente plásticos. No obstante, la utilidad práctica del umbral de fluencia sigue vigente en la práctica industrial.

1.2.2.2. Comportamiento dependiente del tiempo de cizalla.

Si el ajuste de la estructura del flujo a cambios en la velocidad de deformación requiere un período de tiempo significativo, se encontrará que la viscosidad medida en un experimento en cizalla simple no varía sólo con la velocidad de deformación, sino también con el tiempo (Beneyto y col., 1980; Lapasin, 1980; Quemada y col., 1984; Rizvi, 1981;).

$$\tau = f(\dot{\gamma}, t) \quad (1.2.5)$$

Existen una serie de fenómenos reológicos dependientes del tiempo tales como:

-**Tixotropía**: cuando la viscosidad disminuye con el tiempo de cizalla, pero al cesar la cizalla, la viscosidad recupera su valor inicial (Groves y Ahmad, 1976). Se presenta en pinturas, productos alimentarios y cosméticos, medicamentos, etc.

-**Anti tixotropía**: cuando la viscosidad aumenta con el tiempo de cizalla y tras el cese de la cizalla se recupera con el tiempo la viscosidad inicial.

-**Reopexia**: se produce un aumento de la viscosidad por recuperación estructural del sistema cuando es acelerada por vibraciones de ciertas características.

-**Reodestrucción**: es un descenso de la viscosidad con el tiempo pero sin que se produzca una recuperación completa con el tiempo de la viscosidad inicial al cesar la cizalla.

-**Tixotropía irreversible**: es una disminución de la viscosidad con el tiempo sin que se produzca recuperación de viscosidad alguna tras el cese de la cizalla.

Existen diversas técnicas experimentales para evaluar este tipo de comportamiento reológico, denominadas medidas de flujo transitorio.

La más extendida tradicionalmente consiste en aumentar de forma lineal y progresiva la velocidad de cizalla y posteriormente hacerla descender, también de forma gradual. En los casos en que la muestra presenta un comportamiento dependiente del tiempo las dos curvas no coinciden, originándose un ciclo de histéresis. El área de este ciclo es una medida del grado de tixotropía del sistema.

Actualmente, se emplea mayoritariamente el estudio de la variación del esfuerzo a una velocidad de cizalla constante, finalizando cuando éste alcanza un estado estacionario.

La característica más destacable que presentan los fluidos que exhiben este comportamiento es que aparece un esfuerzo máximo o sobreesfuerzo, seguido de un descenso del esfuerzo hasta alcanzar el estado estacionario (figura 1.2.5) (Kokini y Dickie, 1981).

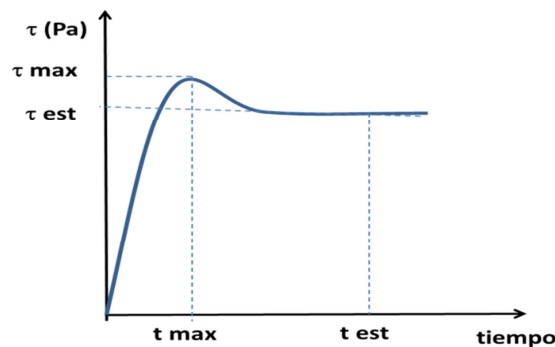


Figura 1.2.5. Curva característica de un ensayo de flujo transitorio a velocidad de cizalla constante.

Esta variación característica del esfuerzo de cizalla con el tiempo, a velocidad de cizalla constante, se puede justificar mediante cambios estructurales en el material (tixotropía), pero también hay autores que lo atribuyen a la viscoelasticidad del material, o a ambos simultáneamente (Gallegos y Franco, 1999).

1.2.3. Viscoelasticidad.

1.2.3.1. Concepto de viscoelasticidad y tiempo de relajación.

Un sólido elástico ideal es aquel que al retirarle el esfuerzo aplicado recupera su forma original. Por el contrario, un líquido viscoso puro disipa toda su energía mecánica en forma de calor. Existen efectos de memoria que se manifiestan principalmente en experimentos en los que el fluido es sometido a tensiones dependientes del tiempo tales como relajación, oscilación, etc. El estudio de estos efectos de memoria característicos de materiales cuyo comportamiento es intermedio entre sólido y líquido se conoce con el nombre de viscoelasticidad (Darby, 1976). Así un fluido viscoelástico es aquel que posee componentes viscosas y elásticas.

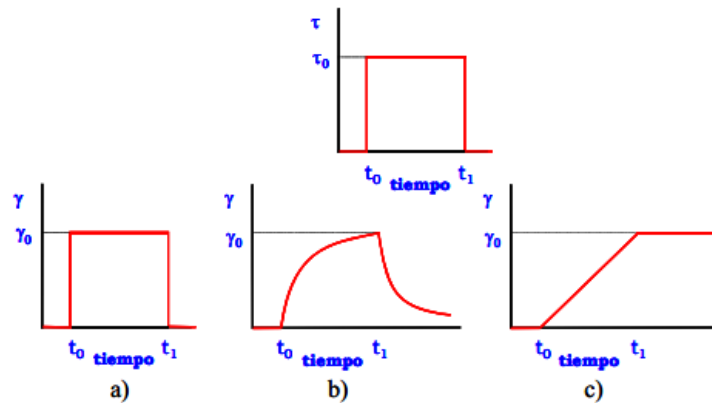


Figura 1.2.6. Comportamiento a) elástico b) viscoelástico y c) viscoso.

De esta forma si se aplica un esfuerzo sobre un sólido elástico éste se deforma (figura 1.2.6 a) hasta que la fuerza cesa y la deformación vuelve a su valor inicial. Por otra parte, si un esfuerzo es aplicado sobre un fluido viscoso (figura 1.2.6 c) éste se deforma, pero no recupera nada de lo que se deforma. Un comportamiento intermedio es el comportamiento viscoelástico (figura 1.2.6 b), en el que el cuerpo sobre el que se aplica el esfuerzo recupera parte de la deformación aplicada y la otra es disipada.

La mayoría de los líquidos estructurales concentrados muestran con fuerza los efectos de la viscoelasticidad a pequeñas deformaciones, y su medida es muy útil como prueba física de la existencia de dicha microestructura. Sin embargo, a grandes deformaciones, tales como las que se producen en el flujo estacionario, la manifestación de los efectos

viscoelásticos, incluso en el caso de sistemas que muestran grandes efectos lineales, pueden ser muy diferentes.

Si los esfuerzos y deformaciones aplicados son relativamente grandes, los efectos temporales serán de naturaleza tixotrópica. La diferencia entre ambas situaciones (viscoelasticidad y tixotropía) es que en la región viscoelástica lineal, la microestructura responde, dentro de una cierta escala de tiempo, al esfuerzo o deformación aplicada sin cambiar. En cambio, en el caso de la tixotropía, la microestructura si cambia debido a los procesos de construcción y destrucción, y dicho cambio lleva un tiempo.

1.2.3.2. Viscoelasticidad lineal.

Los esfuerzos son función, no sólo de la deformación instantánea, sino también de la historia de la deformación (fluidos con memoria). El estudio de la viscoelasticidad implica establecer relaciones entre el esfuerzo, la deformación y el tiempo. Cuando el esfuerzo y la deformación son infinitesimales y las relaciones entre ambas magnitudes en función del tiempo se pueden describir mediante ecuaciones diferenciales lineales de coeficientes constantes, el comportamiento se denomina viscoelástico lineal. La relación entre la deformación y el esfuerzo es sólo función del tiempo y no de la magnitud del esfuerzo (Darby, 1976).

1.2.3.2.1. Modelos analógicos.

Un acercamiento clásico a la descripción de la respuesta de materiales que exhiben propiedades viscosas y elásticas está basado en la analogía existente con la respuesta de ciertos elementos mecánicos (Darby, 1976; Ferry, 1980; Tschoegl, 1989).

Existen modelos viscoelásticos elaborados por combinación de elementos mecánicos que simulan propiedades viscosas y elásticas, representando comportamientos viscoelásticos lineales. Como los materiales reales presentan conducta no lineal para grandes deformaciones, los modelos que a continuación se detallan explican acertadamente situaciones con pequeñas amplitudes de deformación, y no son adecuados para predecir una deformación continua o el flujo de materiales reales.

El muelle representa el comportamiento elástico. La fuerza (esfuerzo) que se aplica sobre él es directamente proporcional al desplazamiento de éste (deformación):

$$\sigma = G \dot{\gamma} \quad (1.2.7)$$

donde G es una constante característica del material denominada módulo de Young.

Análogamente el amortiguador hidráulico representa el comportamiento viscoso. En él, la fuerza (esfuerzo) aplicada es proporcional a la velocidad de extensión (velocidad de deformación):

$$\sigma = \eta \dot{\gamma} \quad (1.2.8)$$

Existe una gran diversidad de modelos que pueden ser descritos a partir de las diferentes combinaciones de los dos elementos mecánicos. A continuación se consideran los más importantes.

Modelo de Maxwell

En este apartado se introduce la ecuación constitutiva de la viscoelasticidad lineal a partir del modelo de Maxwell, un modelo que a pesar de su sencillez, contiene todos los fundamentos conceptuales. Consta de un muelle y un amortiguador hidráulico colocados en serie como se observa en la figura 1.2.7 (Maxwell, 1867).

El esfuerzo en ambos elementos es el mismo, mientras que la deformación total es la suma de la deformación elástica, γ_s , y la deformación del fluido, γ_d :

$$\gamma = \gamma_s + \gamma_d \quad (1.2.9)$$

Diferenciando respecto al tiempo y sustituyendo los valores de las velocidades de deformación elástica y viscosa por sus equivalentes en función del esfuerzo, módulo de elasticidad y viscosidad, se obtiene:

$$\sigma + \lambda \frac{d\sigma}{dt} = \eta \dot{\gamma} \quad (1.2.10)$$

donde λ es el tiempo de relajación y queda definido como: $\lambda = \eta / G$.

Para una situación estacionaria, la ecuación (1.2.10) se transforma en la correspondiente a un fluido newtoniano. Si el esfuerzo varía rápidamente la componente elástica será dominante.

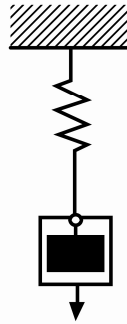


Figura 1.2.7. Representación del modelo de Maxwell (Ferry, 1980).

Modelo de Voigt

Este modelo consta de un amortiguador hidráulico y un muelle colocados en paralelo (Voigt, 1892). El esfuerzo total aplicado es la suma de las componentes elásticas y viscosas:

$$\sigma = \sigma_s + \sigma_d \quad (1.2.11)$$

El modelo queda definido por la ecuación diferencial:

$$\sigma + \lambda \frac{d\sigma}{dt} = \eta \dot{\gamma} \quad (1.2.12)$$

en la cual λ' es el tiempo de retardación y queda definido como: $\lambda' = \eta / G$. El modelo representa el comportamiento de un sólido viscoelástico, ya que después de aplicarle un esfuerzo siempre retornará a la posición inicial de equilibrio.

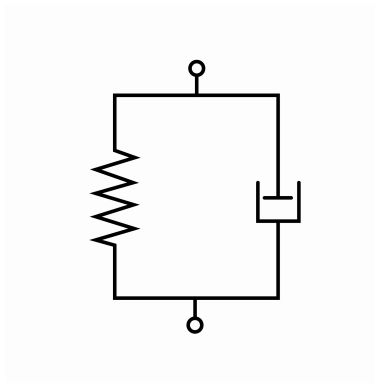


Figura 1.2.8. Representación del modelo de Voigt (Sherman, 1970).

Modelo de Maxwell generalizado

En este caso el material posee una distribución de tiempos de relajación (Thomson, 1888; Wiechert, 1951). Eligiendo una distribución de tiempos de relajación adecuados se puede describir el comportamiento de fluidos reales. Cada elemento de Maxwell está caracterizado por un tiempo de relajación, λ_i y un coeficiente G_i , que indica la densidad o peso relativo de ese elemento de relajación e^{-t/λ_i} .

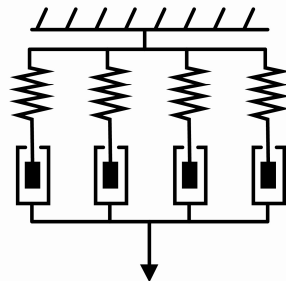


Figura 1.2.9. Esquema del modelo de Maxwell generalizado (Ferry, 1980).

Para uno de los elementos colocados en paralelo:

$$\sigma_i + \lambda \frac{d\sigma_i}{dt} = \eta_i \dot{\gamma} \quad (1.2.13)$$

$$\sigma = \sum_{i=1}^n \sigma_i \quad \text{y} \quad \eta = \sum_{i=1}^n \eta_i = \sum_{i=1}^n \lambda_i G_i$$

n=número de elementos Maxwell.

Modelo de Voigt generalizado

De forma análoga al modelo anterior se pueden tener n elementos de Voigt colocados en serie (figura 1.2.10.) y en lugar de un solo tiempo de retardación se tiene una distribución de tiempos de retardación (Ferry, 1980).

$$\gamma = \sigma_0 \left[\frac{1}{G_0} + \frac{t}{\eta_0} + \sum_i^n \frac{1}{G_i} \left(1 - e^{-\frac{t}{\lambda_i}} \right) \right] \quad (1.2.14)$$

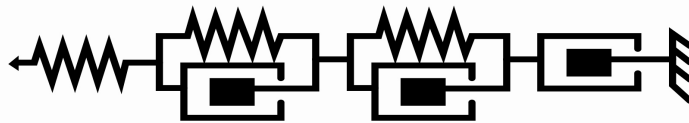


Figura 1.2.10. Esquema del modelo de Voigt generalizado (Ferry, 1980).

Además de los modelos anteriormente citados existen otros modelos que resultan de la combinación de estos. En algunos casos se recurre a modelos basados en un alto número de términos para conseguir un buen ajuste de los resultados experimentales.

1.2.3.2.2. Ecuaciones constitutivas y ensayos.

La ecuación constitutiva puede ser usada para describir la respuesta de los materiales que siguen un comportamiento viscoelástico lineal en distintos tipos de experimentos en cizalla simple. Los experimentos más comunes empleados, basados en la viscoelasticidad lineal para la caracterización de materiales son los siguientes:

- Relajación de esfuerzos.
- Ensayo de fluencia.
- Recuperación elástica.
- Experimentos dinámicos u oscilatorios.
- Relajación del esfuerzo.

El ensayo consiste en la aplicación sobre el material de una deformación constante, y observar la variación del esfuerzo en función del tiempo:

$$G(t) = \gamma(t) / \sigma \quad (1.2.15)$$

donde $G(t)$ es el módulo de relajación en cizalla y describe la relajación del esfuerzo después de la deformación aplicada (Rehage, 1994). La ecuación obtenida es la característica para este tipo de experimentos; para un sólido elástico, $G(t)$ alcanza una situación de equilibrio dada por el módulo de rigidez en equilibrio $G_e = \text{constante}$, mientras que para líquidos newtonianos (o puramente viscosos), el material se relaja muy rápidamente (para el agua, por ejemplo, $t_{\text{relajación}} = 10^{-13}$ s).

- Ensayos de fluencia (Creep) y recuperación.

El ensayo consiste en imponer un esfuerzo de cizalla σ_0 constante durante el tiempo necesario para que la deformación (γ) varíe linealmente con el tiempo. Cuando eso ocurre se alcanza el flujo de cizalla en estado estacionario.

Es decir — , con dicho valor de se puede calcular el valor de viscosidad en el estado estacionario — . Si el esfuerzo aplicado es lo suficientemente bajo como para no alterar la microestructura del material irreversiblemente (viscoelasticidad lineal), la respuesta del material γ vs. t nos daría información sobre el comportamiento viscoelástico del mismo.

El ensayo se puede completar con una segunda etapa de recuperación en la que el esfuerzo aplicado cesa. La respuesta del material entonces depende si el material es un líquido ideal (ley de Newton), un sólido ideal (ley de Hooke), o un material viscoelástico (con un predominio mayor o menor de propiedades líquidas o sólidas).

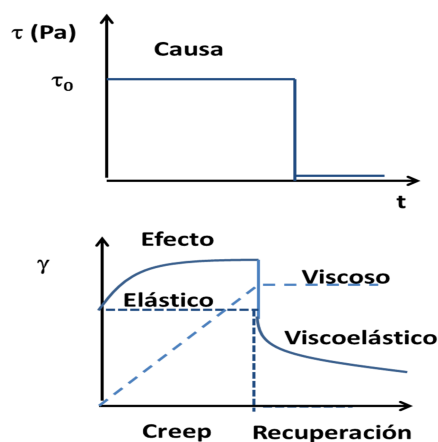


Figura 1.2.11. Fluencia y recuperación (Lakes, 2009).

Normalmente los ensayos se analizan en función de la capacitancia $J(t)$ (ecuación 2.16) (creep compliance función):

$$J(t) = \frac{\gamma(t)}{\sigma} \quad (1.2.16)$$

El ensayo de Creep de la figura 1.2.11 puede ajustarse mediante el modelo de Burgers, el cual consiste en dos elementos Voigt conectados en serie más un muelle y un amortiguador.

$$\frac{\gamma(t)}{\sigma} = J = J_0 + \sum_{i=1}^2 J_i \left(1 - e^{-t/\tau_i}\right) + t/\eta_N \quad (1.2.17)$$

donde J_0 es la capacitancia instantánea, η_N es la viscosidad newtoniana, J_i , son las capacitancias y τ_i los tiempos de retardación asociados con los elementos Voigt . La extrapolación de la línea recta hacia el eje para tiempos largos nos da el parámetro J_e^0 (capacitancia de flujo estacionario), la cual puede relacionarse con los elementos elásticos mediante la expresión:

$$J_e^0 = \frac{\gamma_0}{\sigma} = \frac{1}{G_1} + \frac{1}{G_2} + \frac{1}{G_3} \dots \quad (1.2.18)$$

De hecho, este valor extrapolado corresponde a la elasticidad del muelle, G , de un modelo de Maxwell.

$$J_e^0 = \frac{1}{G_i} + \frac{t}{\eta} \quad (1.2.19)$$

Para la mayoría de las aplicaciones, J_e^0 y η son los parámetros de más interés, siendo la primera la medida de la elasticidad a tiempos cortos y la ultima una medida de la deformación a largos tiempos (estado estacionario) ((Barnes, 2000; Sherman, 1970).

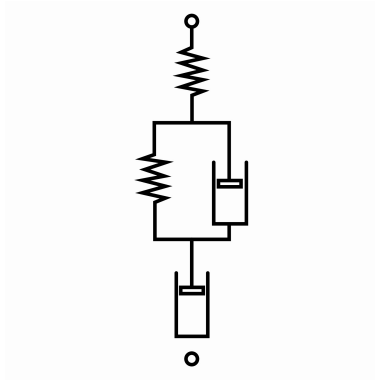


Figura 1.2.12. Modelo de Burger (Sherman, 1970).

- Experimentos dinámicos u oscilatorios.

La forma más extendida actualmente de describir el comportamiento viscoelástico lineal de un material es mediante ensayos dinámicos, en los que la deformación aplicada a la muestra varía sinusoidalmente (Ferry, 1980):

$$\gamma = \gamma_0 \text{sen}(\omega t) \quad (1.2.20)$$

Donde γ_0 es la amplitud de la deformación y ω es la frecuencia angular de la oscilación.

El esfuerzo de cizalla generado por la cizalla oscilatoria será sinusoidal, pero estará desplazado con respecto a la deformación en un ángulo de fase δ (ecuación 1.2.21).

$$\sigma = \sigma_0 \text{sen}(\omega t + \delta) \quad (1.2.21)$$

Este esfuerzo varía con la misma frecuencia, ω , pero existe un desfase δ respecto a la deformación comprendido entre 0 y $\pi/2$ radianes. Para sólidos elásticos ideales el desfase es cero mientras que para líquidos viscosos el desfase es $\pi/2$.

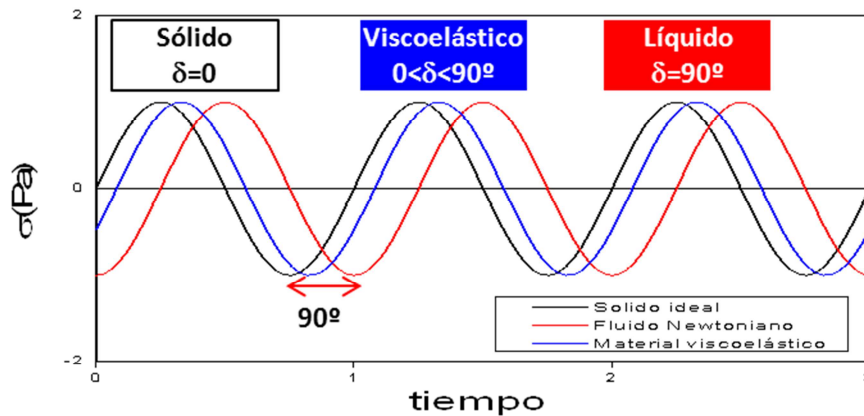


Figura 1.2.13. Tipos de respuesta según el comportamiento del material.

Usando relaciones trigonométricas, se puede descomponer el esfuerzo en dos componentes, uno de ellos en fase y el otro desfasado 90° con respecto a la deformación:

$$(12.22)$$

Se puede escribir la expresión anterior en términos de funciones que definen el comportamiento viscoelástico del material (G' y G''):

$$(1.2.23)$$

Siendo el módulo elástico o de almacenamiento,

$$(1.2.24)$$

Y el módulo viscoso o de pérdidas,

$$(1.2.25)$$

El módulo elástico da información sobre la naturaleza elástica del material, y debido a que el comportamiento elástico implica el almacenamiento de energía de deformación en el sistema, este parámetro también se llama módulo de almacenamiento. El módulo viscoso caracteriza la naturaleza viscosa del material y puesto que la deformación viscosa se debe a la disipación de energía, dicho módulo también es conocido como módulo de pérdidas.

Un material puramente elástico solamente tiene componente elástica y por tanto el módulo de pérdidas es nulo. De igual forma, un material puramente viscoso sólo exhibe componente viscosa y su módulo de almacenamiento es nulo. Para un material viscoelástico, ambos módulos tienen valores finitos.

Para el análisis anterior se asume que las medidas están hechas en régimen viscoelástico lineal del material (Ferry, 1980). Las condiciones para viscoelasticidad lineal son que el esfuerzo sea linealmente proporcional a la deformación impuesta y el esfuerzo respuesta implica solamente al primer armónico. La primera condición implica que ambos módulos son independientes de la amplitud de la deformación. La ausencia de armónicos más grandes en la respuesta del esfuerzo, como se estipula en la segunda condición, asegura que la respuesta permanezca sinusoidal. En este caso, los módulos de pérdidas y almacenamiento serán funciones del material y de la frecuencia angular de oscilación (ω). A la representación gráfica de ambos módulos como función de la frecuencia angular se conoce como espectro mecánico dinámico del material. Tal representación es extremadamente útil porque da información sobre la microestructura del material.

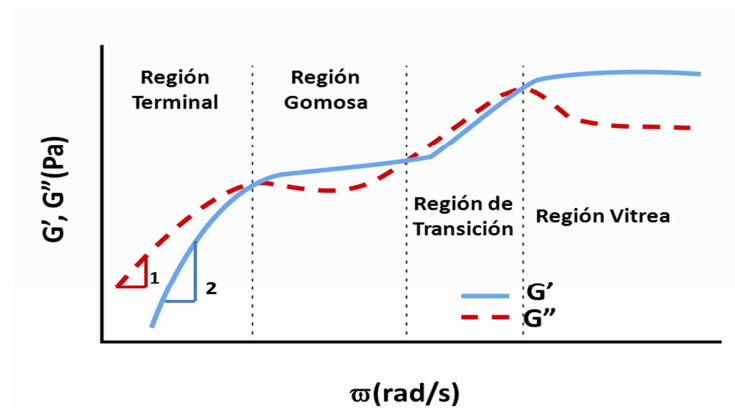


Figura 1.2.14. Espectro mecánico dinámico de un material viscoelástico (Barnes, 2000).

1.2.4. Viscoelasticidad no lineal.

1.2.4.1. Introducción.

En los ensayos de cizalla oscilatoria se analiza la respuesta mecánica de un material con el tiempo tras aplicarle una deformación que varía sinusoidalmente con el tiempo (ecuación 1.2.21). Los ensayos oscilatorios pueden ser divididos en dos regímenes. Uno de los regímenes implica la respuesta viscoelástica lineal del material (Ensayo de cizalla oscilatoria de baja amplitud, SAOS) y el otro una respuesta no lineal (Ensayo de cizalla oscilatoria de gran amplitud, LAOS).

Como ya se ha comentado en el apartado 1.2.3.2.2 en el régimen lineal la viscoelasticidad de la muestra puede ser definida por dos parámetros, uno en fase con la deformación (modulo elástico, $G'(\omega)$) y el otro en desfase 90° (módulo de almacenamiento, $G''(\omega)$). Ambos módulos G' y G'' en el régimen lineal solo dependen de la microestructura de la muestra y de la frecuencia.

Como ya se comentó anteriormente, una de las condiciones de linealidad era que el tensor esfuerzo pudiese describirse por una función sinusoidal simple; es decir que no contenga la contribución de armónicos mayores.

Cuando la deformación aumenta, la contribución de los armónicos mayores al esfuerzo se hace significativa, y por tanto, la función que describe al esfuerzo ya no es una senoide sencilla.

La figura 1.2.15, muestra como el aumento progresivo de la deformación produce la distorsión de la onda respuesta (esfuerzo) debido a la contribución de los armónicos mayores. En la zona viscoelástica no lineal el material ya no puede ser descrito únicamente por G' y G'' , ya que se estaría dando una información incompleta al no tener en consideración la contribución de los armónicos mayores.

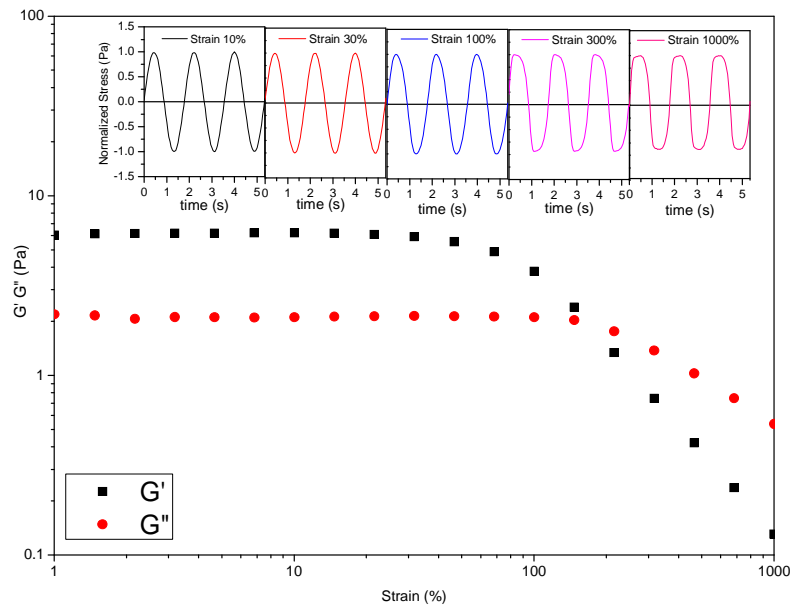


Figura 1.2.15. Barrido de deformación a 4 rad/s de una muestra de goma xantana a 0,4% (p/p) a 20°C. La figura contiene el esfuerzo normalizado del ensayo determinado a partir de los datos brutos. (Carmona y col., 2014).

1.2.4.2. Métodos cuantitativos para el análisis de ensayo de cizalla oscilatoria de gran amplitud, LAOS.

Diferentes métodos han sido propuestos por varios autores para el análisis de los resultados en LAOS entre los que cabría destacar: gráficos de Lissajous (Philippoff, 1966; Tee y Dealy, 1975), transformada de Fourier (Debbaut y Burhin, 2002; Hyun y Wilhelm, 2009; Wilhelm y col. 1998, Wilhelm, 2002,), descomposición del esfuerzo (Cho y col., 2005; Ewoldt y col., 2008; Yu y col., 2009), análisis de las ondas características (Klein y col., 2007) y análisis de parámetros obtenidos mediante transformada de Fourier (Debbaut y Burhin, 2002; Hyun y Wilhelm, 2009).

Una potente y extendida herramienta para el análisis de los resultados de LAOS es el método de la transformada de Fourier, la cual permite determinar la influencia de los armónicos mayores con respecto al primer armónico (Kallus y col., 2001; Wilhelm y col., 1998; Wilhelm, 2002). Considerando que aplicamos una deformación sinusoidal $\gamma = \gamma_0 \sin(\omega t)$, la onda respuesta (esfuerzo) puede ser representado por series de Fourier en dos escalas (elástica y viscosa) (Dealy y Wissbrun, 1990):

$$\sigma(t, \omega, \gamma_0) = \gamma_0 \sum_{n \text{ odd}} \{G'_n(\omega, \gamma_0) \sin n\omega t + G''_n(\omega, \gamma_0) \cos n\omega t\} \quad (1.2.26)$$

$$\sigma(t, \omega, \gamma_0) = \dot{\gamma}_0 \sum_{n \text{ odd}} \{\eta'_n(\omega, \gamma_0) \sin n\omega t + \eta''_n(\omega, \gamma_0) \cos n\omega t\} \quad (1.2.27)$$

Donde γ_0 es la amplitud de la deformación, G'_n y G''_n son los módulos elásticos y viscosos para el armónico n , $\dot{\gamma}_0$ es la velocidad de cizalla máxima (1/s), η'_n y η''_n son la viscosidad aparente en fase y desfase con la deformación aplicada para el armónico n . Solo los armónicos impares contribuyen de manera apreciable a la no linealidad, ya que el esfuerzo tiene simetría impar con respecto a la dirección del esfuerzo o la velocidad de cizalla, es decir la respuesta del material no cambia si se invierte las coordenadas del sistema (Bird y col., 1987). Los armónicos pares están asociados a respuestas transitorias, flujos secundarios (Atalik y Keunings, 2004) y fenómenos de deslizamiento (Graham, 1995).

En la zona viscoelástica lineal, la ecuación (1.2.26) quedaría simplificada al primer armónico $n=1$, y el esfuerzo solo sería función de G'_1 and G''_1 . Cuando la deformación aumenta, el sistema experimenta una transición de régimen lineal a no lineal y los armónicos mayores ganan peso con respecto al primero. La transformada de Fourier permite detectar las no linealidades y determinar los armónicos mayores, sin embargo este método carece de una clara interpretación física.

1.2.4.3. Método de Ewoldt y McKinley para el análisis de la respuesta no lineal.

En el 2008 el Dr. Randy H. Ewoldt y G. McKinley plantean las bases de nuevo método para el análisis de LAOS pero con un claro sentido físico. Este nuevo planteamiento se basa en la representación geométrica y la definición de nuevos parámetros.

El método planteado por (Ewoldt y col., 2008) comienza con la descomposición octogonal de esfuerzo propuesta por (Cho y col., 2005).

$$\sigma(t) = \sigma'(t) + \sigma''(t) \quad (1.2.28)$$

Dicha descomposición del esfuerzo (1.2.28) emplea argumento de simetría para descomponer el esfuerzo en σ' (esfuerzo elástico) y σ'' (esfuerzo viscoso). El σ' tiene simetría impar con respecto a x ($x = \frac{\gamma}{\gamma_0} = \sin \omega t$) e impar con respecto a y ($y = \frac{\dot{\gamma}}{\dot{\gamma}_0} = \cos \omega t$). Por el contrario el esfuerzo viscoso σ'' tiene simetría impar con respecto a X y

par con respecto a Y . usando dicha definición en las ecuaciones 1.2.26 y 1.2.27, estas quedarían:

$$\sigma' = \gamma_0 \sum_{n \text{ odd}} G'_n(\omega, \gamma_0) \sin n\omega t \quad (1.2.29)$$

$$\sigma'' = \dot{\gamma}_0 \sum_{n \text{ odd}} G''_n(\omega, \dot{\gamma}_0) \cos n\omega t \quad (1.2.30)$$

Ajustando las gráficas de $\sigma'(t)$ vs γ_0 y $\sigma''(t)$ vs $\dot{\gamma}_0$ mediante polinomios de Chebyshev de primera clase, se obtendría (Ewoldt y col., 2008):

$$\sigma'\left(\frac{\gamma}{\gamma_0}\right) = \gamma_0 \sum_{n \text{ odd}} e_n(\omega, \gamma_0) T_n\left(\frac{\gamma}{\gamma_0}\right) \quad (1.2.31)$$

$$\sigma''\left(\frac{\dot{\gamma}}{\dot{\gamma}_0}\right) = \dot{\gamma}_0 \sum_{n \text{ odd}} v_n(\omega, \dot{\gamma}_0) T_n\left(\frac{\dot{\gamma}}{\dot{\gamma}_0}\right) \quad (1.2.32)$$

Donde $T_n\left(\frac{\gamma}{\gamma_0}\right)$ y $T_n\left(\frac{\dot{\gamma}}{\dot{\gamma}_0}\right)$ son las n series de los polinomios de Chebyshev de primera clase, siendo $e_n(\omega, \gamma_0)$ y $v_n(\omega, \dot{\gamma}_0)$ los coeficientes de Chebyshev elásticos y viscosos.

La relación entre los coeficientes de Chebyshev y los de Fourier viene dada por:

$$e_n = G'_n(-1)^{(n-1)/2} \quad n: \text{impar} \quad (1.2.33)$$

$$v_n = \frac{G''_n}{\omega} = \eta'_n \quad n: \text{impar} \quad (1.2.34)$$

El comportamiento viscoelástico no lineal de un material puede ser clasificado según los coeficientes de Chebyshev del tercer armónico en cuatro categorías: strain-softening ($e_3 < 0$), strain-hardening ($e_3 > 0$), shear thinning ($v_3 < 0$) and shear thickening ($v_3 > 0$) (Ewoldt y col., 2008).

Los resultados de LAOS pueden ser visualizados en forma de curvas paramétricas denominadas Lissajous Bowditch. En dichas curvas se representa el esfuerzo $\sigma(t)$ vs. la deformación $\gamma(t)$, o el esfuerzo $\sigma(t)$ vs. velocidad de cizalla $\dot{\gamma}(t)$ (Philippoff, 1966). Las curvas del tipo $\sigma(t)$ vs. deformación $\gamma(t)$ son nombradas como Lissajous-Bowditch elásticas y las curvas $\sigma(t)$ vs. $\dot{\gamma}(t)$ son las Lissajous-Bowditch viscosas. En la zona viscoelástica lineal las elipses tienen una forma perfecta, pero cuando la deformación aumenta estas pierden su forma debido al efecto de las no linealidades.

A diferencia de los valores obtenidos en la zona lineal, los valores de G' y G'' son función de la deformación. Por tanto, no se puede definir el comportamiento viscoelástico con dos únicos valores de G' para el comportamiento elástico y de G'' para el viscoso como se hace en la zona lineal. Según Ewoldt y col. (2008) el comportamiento fuera de la zona lineal se puede definir completamente mediante el uso de cuatro parámetros obtenidos a partir de las curvas de Lissajous-Bowditch. Estos se pueden dividir en dos grupos:

1) Parámetros de ciclo completo.

Para obtenerlos se necesitan los datos de un ciclo completo una vez alcanzado el estado estacionario. A partir de estos datos se pueden calcular los módulos viscoelásticos correspondientes a la respuesta del primer armónico: G_1' que representa la energía promedio almacenada en un ciclo y $G_1'' = \eta_1' / \omega$ que representa la energía promedio disipada por ciclo. El problema es que estos parámetros no dan información de la elasticidad y viscosidad dentro del mismo ciclo o a un valor instantáneo de deformación.

2) Parámetros locales.

Ewoldt y col. (2008) definieron a partir de las curvas de Lissajous-Bowditch dos módulos elásticos G'_M y G'_L . El primero representa el módulo elástico a deformación mínima, $\gamma = 0$, mientras que G'_L es el valor del módulo elástico a la mayor deformación dentro del ciclo. Al contrario de lo que ocurre en la zona lineal, a altas deformaciones estos valores no coinciden (ver figura 1.2.16). De igual manera en escala viscosa Ewoldt define los parámetros locales η'_L y η'_M que son las viscosidades instantáneas a la mínima y máxima velocidad de cizalla (Ewoldt y col., 2008).

$$G'_M = \left. \frac{d\sigma}{d\gamma} \right|_{\gamma=0} = \sum_{n \text{ odd}} n G'_n = e_1 - 3e_3 + \dots \quad (1.2.35)$$

$$G'_L = \left. \frac{\sigma}{\gamma} \right|_{\gamma=\pm\gamma_0} = \sum_{n \text{ odd}} G'_n (-1)^{(n-1)/2} = e_1 + e_3 + \dots \quad (1.2.36)$$

$$\eta'_M = \left. \frac{d\sigma}{d\dot{\gamma}} \right|_{\dot{\gamma}=0} = \frac{1}{\omega} \sum_{n \text{ odd}} n G''_n (-1)^{(n-1)/2} = \nu_1 - 3\nu_3 + \dots \quad (1.2.37)$$

$$\eta'_L = \left. \frac{\sigma}{\dot{\gamma}} \right|_{\dot{\gamma}=\pm\dot{\gamma}_0} = \frac{1}{\omega} \sum_{n \text{ odd}} G_n'' = \nu_1 + \nu_3 + \dots (1.2.38)$$

Estos nuevos parámetros pueden ser visualizados en los gráficos Lissajous Bowditch (figura 1.2.16). Los ratios entre estos parámetros constituye un segundo método para definir el comportamiento según la dependencia de la deformación y la velocidad $G'_L/G'_M < 1$ strain stiffening y $G'_L/G'_M > 1$ strain hardening, $\eta'_L/\eta'_M < 1$ shear-thinning y $\eta'_L/\eta'_M > 1$ shear thickening. En la región viscoelástica lineal a bajas deformaciones o velocidades $G'_L = G'_M = G'_1$ y $\eta'_L = \eta'_M = \eta'_1$. (Ewoldt y col., 2008).

Para evitar problemas de valores erróneos cuando $G'_M \rightarrow 0$ o $\eta'_M \rightarrow 0$ estos nuevos parámetros son: strain-stiffening ratio (S) and shear-thickening ratio (T) (Ecuaciones 1.2.39 y 1.2.40).

$$S = \frac{(G'_L - G'_M)}{G'_L} \quad (1.2.39) \quad \begin{array}{l} > 0 \text{ strain stiffening} \\ = 0 \text{ linear elastic} \\ < 0 \text{ Strain softening} \end{array}$$

$$T = \frac{(\eta'_L - \eta'_M)}{\eta'_L} \quad (1.2.40) \quad \begin{array}{l} > 0 \text{ shear thickening} \\ = 0 \text{ linear viscous} \\ < 0 \text{ shear thinning} \end{array}$$

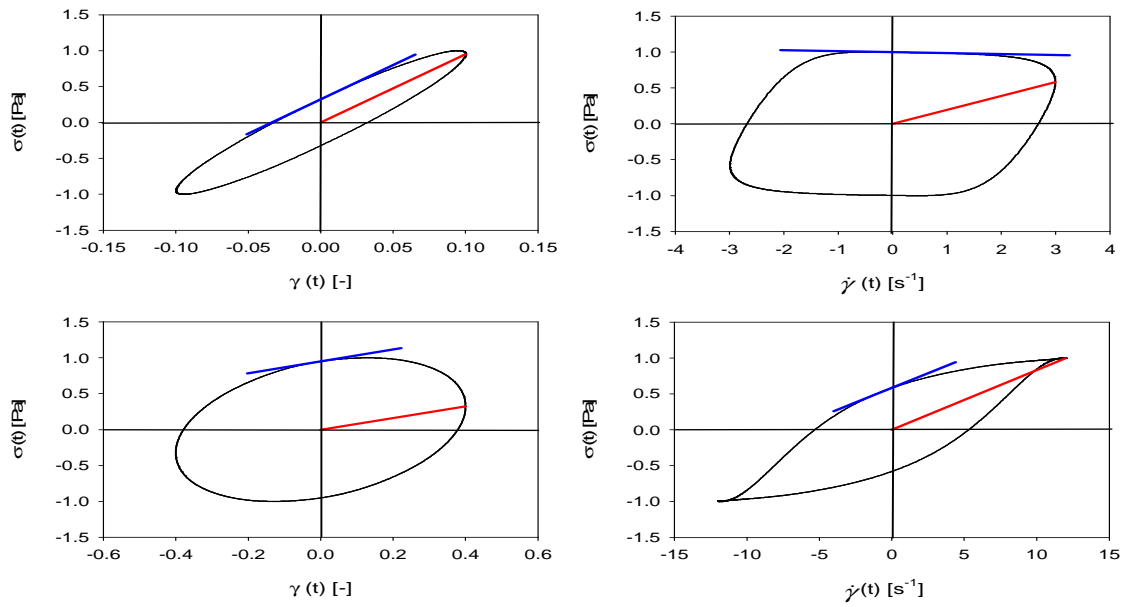


Figura 1.2.16. Gráficos Lissajous-Bowditch obtenidos a partir de datos oscilatorios a 1 rad/s para una disolución de goma xantana (0,4% (p/p) sin NaCl). a) y b) Lissajous-Bowditch elásticos ($\gamma_0 = 10\%$, zona lineal) y ($\gamma_0 = 300\%$, zona no lineal). c) y d) Lissajous-Bowditch viscosos ($\gamma_0 = 10\%$) y ($\gamma_0 = 300\%$). G'_M y η'_M han sido obtenidos de la secante a $\gamma = 0$ y $\dot{\gamma}$, respectivamente (líneas azules), mientras que G'_L y η'_L son el valor de la secante máxima γ y $\dot{\gamma}$, respectivamente (líneas rojas). En la región viscoelástica lineal se cumple que $G'_M = G'_L$ y $\eta'_M = \eta'_L$.

1.2.5. Bibliografía.

Atalik, K. & Keunings, R. (2004). On the occurrence of even harmonics in the shear stress response of viscoelastic fluids in large amplitude oscillatory shear. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 122, 107–116.

Barnes, H. A., & Walters, K. (1985). The yield stress myth? *Rheologica Acta*, 24(4), 323-326.

Barnes H. A., Hutton J.F. & Walters K. (1989), *An Introduction to Rheology* , Ed. Elsevier.

Barnes H.A. (1992). *Theoretical and Applied Rheology*. En *Proceedings of the Xith International Congress On Rheology*. Moldenaers, P., Keunings, R. (eds.), Brussels, Belgium.

Barnes, H. A. (2000). *A handbook of elementary rheology* (pp. 86-88). Aberystyth, England: University of Wales, Institute of Non-Newtonian Fluid Mechanics.

Beneyto, F.J., Lema, J.M. & Sola, C. (1980). Estudio de un modelo para caracterizar el comportamiento de fluidos tixotrópicos *Afinidad*, 37 (368) 306-312.

Bird, R.B., Armstrong, R.C. & Hassager, O. (1987). *Dynamics of Polymeric Liquids: Volume 1 Fluid Mechanics*. (2th ed., pp. 425-466), John Wiley & Sons Inc, New York.

Chhabra, R. P & Richardson, J. F. (1999). *Non-Newtonian flow in the process industries*. Oxford: Butterworth-Heinemann.

Cho, K.S., Hyun, K., Ahn, K.H., & Lee, S.J. (2005). A geometrical interpretation of large amplitude oscillatory shear response. *Journal of Rheology*, 49 (3), 747–758.

Darby, R. (1976). *Viscoelastic Fluids; An Introduction to Their Properties and Behaviour*, Marcel Dekker, Nueva York.

Debbaut, B. & Burhin, H. (2002). Large amplitude oscillatory shear and Fourier transform rheology for a high-density polyethylene: experiments and numerical simulation. *Journal of Rheology*, 46 (5), 1155–1176.

Ewoldt, R.H., Hosoi, A.E. & McKinley, G.H. (2008). New measures for characterizing nonlinear viscoelasticity in large amplitude oscillatory shear. *Journal of Rheology*, 52 (6), 1427–1458.

Ferguson, J. & Kemplowski, Z. (1991). *Applied Fluid Rheology*. Elsevier Science Publishing, Nueva York.

Ferry, J.D. (1980). *Viscoelastic Properties of Polymers*, John Wiley & Sons (eds.) Nueva York.

Gallegos, C., & Franco, J. M. (1999). Rheology of food emulsions. *Rheology Series*, 8, 87-118.

Graham, M.D. (1995). Wall slip and the nonlinear dynamics of large-amplitude oscillatory shear flows. *Journal of Rheology*, 39(4), 697–712.

Groves, M. J., & Ahmad, A. B. (1976). Some rheological properties of lyotropic liquid crystals formed by phosphated polyoxyethylene surfactants, n-hexane and water. *Rheologica Acta*, 15(9), 501-507.

Hyun, K., Kim, S.H., Ahn, K.H. & Lee, S.J. (2002). Large amplitude oscillatory shear as a way to classify the complex fluids. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 107 (1-3), 51-65.

Hyun, K. & Wilhelm, M. (2009). Establishing a new mechanical nonlinear coefficient Q from FT-Rheology: first investigation on entangled linear and comb polymer model systems. *Macromolecules*, 42 (1), 411-422.

Hudson, N.E. & Ferguson, J. (1994). *Progress and Trends in Rheology IV*. (Eds) Gallegos C, (pp 442), Seinkopff, Carmstad.

Kallus S., Willenbacher N., Kirsch S., Distler D., Neidhofer T., Wilhelm, M. & Spiess HW. (2001). Characterization of polymer dispersions by Fourier transform rheology. *Rheologica Acta*, 40 (6), 552–559.

Kokini, J. L., & Dickie, A. (1981). An attempt to identify and model transient viscoelastic flow in foods. *Journal of Texture Studies*, 12(4), 539-557.

Lapasin, R. (1980). Metodi per la caratterizzazione dei materiali tissotropici, L'a industria della Vernice, 34, (5), 16.

Lakes, R. S. (2009). Viscoelastic materials. Cambridge University Press.

Madiedo, J. M., Berjano, M., Guerrero, A., Muñoz, J., & Gallegos, C. (1994). Influence of surfactant concentration and temperature on the flow behaviour of sucrose oleate aqueous systems. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 82(1), 59-69.

Martín, R., Galán, M., Muñoz, M.J. & Rodríguez, M. (1994) en *Progress and Trends in Rheology IV*, Gallegos, C.(ed.), (pp 614). Steinkopft, Darmstad.

Maxwell, J.C. (1867). On the dynamical theory of glasses, *Phil. Trans. Royal. Soc.*, Londres, A157, 49.

Philippoff, W. (1966). Vibrational measurements with large amplitudes. *Transactions of the Society of Rheology*, 10 (1), 317–334.

Quemada, D., Flaud, P. & Jezequel, P.H. (1984). *Proc. IX Intl. Congress on Rheology*, México, 3, 441.

Rao, M. A & Steffe, J. F. (1992) *Viscoelastic properties of foods*. Elsevier Applied Science. New York.

Rehage, H. (1994). Interesting Correlations between the rheology properties of rod-shaped micelles and dye assemblies, en *ACS Symposium Series*, Herb C.A. y R.K. Prudhomme (eds.), 578, 63.

Reiner, M. (1960). *Deformation, Strain and Flow*. (eds) Lewis, Londres.

Schramm, G. (1994). *A practical approach to rheology and rheometry* (p. 121). Karlsruhe: Haake.

Sherman, P. 1970. General terminology for linear viscoelastic behavior. *Industrial Rheology*. In academic press (Ed.). *Industrial Rheology* (pp 13-22), New York.

Tee, T.T. & Dealy, J.M. (1975). Nonlinear viscoelasticity of polymer melts. *Transactions of the Society of Rheology*, 19(4), 595–615.

Tschoegl, N.N. (1989). *The Phenomenological Theory of Linear Viscoelastic Behaviour*, Springer-Verlag, Berlín, (eds.).

Weipert, D., Tscheuschner, H. D., & Windhab, E. (1993). *Rheologie del Lebensmittel*. B. Berh's VerlagGmbH&Co. Hamberg. Germany.

Wiechert, W., J. (1951). *Appl. Mech.*, 18, 293.

Wilhelm M., Maring D. & Spiess, H.W. (1998). Fourier-transform rheology. *Rheologica Acta*, 37 (4), 399–405.

Wilhelm, M. (2002). Fourier-transform rheology. *Macromolecular Materials and Engineering*, 287 (2), 83–105.

Yu, W., Wang, P. & Zhou, C. (2009). General stress decomposition in nonlinear oscillatory shear flow. *Journal of rheology*, 53(1), 215–238.



CAPÍTULO 2

Rheology and structural recovery kinetic of an advanced performance xanthan gum.

Abstract

The overall objective of this work is to explore the rheology of an Advanced Performance xanthan gum. It is able to endure the shear and turbulent flows typically found in high-shear mixers or even homogenizers. A further goal is the development of a rheological experimental setup in order to gain information about the structural recovery after high shear, which are closer to real industrial conditions. A fast recovery after ceasing shearing is essential for a wide range of practical applications. The high zero shear viscosity and strong shear thinning response along with a fast drop of viscosity with shear time and also of structural recovery support the applications of this xanthan gum as thickening agent and stabilizer.

The rheological characterization focused on the influence of xanthan gum concentration (0.15% - 0.40% (m/m)) on the dynamic viscoelastic properties (SAOS), steady shear behavior, thixotropic fall of viscosity and kinetics of structural recovery.

2.1. Introduction.

Many food products contain polysaccharides, which have an essential role as thickening and water-holding agents. In addition, the overall stability and texture of food colloids depend on the functional properties of their ingredients. Formulation and processing must ensure that it shows a suitable overall appearance to fulfil the standard expectations of consumers (ie. Consistency, body, mouthfeel, spreadability, textured and so on) and a long-term stability (Wendin et al., 1997). Food processing operations such as high-shear mixers and homogenizers involved high shear and turbulent flows, these can be able to disrupt the structure of a gum in general and therefore affect its functionality. Xanthan gum is a natural high molecular weight polysaccharide produced by a fermentation process. The backbone of the polysaccharide chain consists of two β -D-glucose units linked through the 1 and 4 positions and the side chain consists of two mannose and one glucuronic acid. The side chain is linked to every other glucose of the backbone at the 3 position. About half of the terminal mannose units have a pyruvic acid group linked to its 4 and 6 positions. The other mannose unit has an acetyl group at the 6 positions (Sworn, 2009). Due to its exceptional rheological properties it is a very effective stabilizer for water-based systems. Its numerous areas of application cover a broad range, from the food industry to oil drilling. Typical food applications of xanthan gum are salad dressings, sauces, gravies, dairy products, desserts, low-calorie foods and convenience foods in general. Xanthan gum is also used in cleaners, coatings, polishes and in agricultural flowables (Katzbauer, 1998).

In recent years the fermentation process has been improved by CP Kelco in order to supplies the market with a xanthan gum sample exhibiting better rheological properties than the standard one. Recently, the influence of the NaCl concentration on the rheological properties in the linear and non-linear viscoelastic regions have been studied (Carmona et al., 2014).

Xanthan dispersions display, even at low polymer concentrations, unusually high viscosities and an important pseudoplastic behavior (Born et al., 2005), both of which are at the base of its attractive functional properties (i.e., suspending and stabilizing effect). The molecular origin of this behavior appears to be related to the molecule's structuration pattern in solution which includes hydrogen bridging between the lateral

chains of adjacent molecules and molecular entanglements to form a loosely bound network (Born et al., 2005; Choppe et al., 2010; Norton et al., 1984).

The overall objective of this work was to explore the rheology (SAOS, steady shear flow and time-dependent properties) of an advanced performance xanthan gum at different concentration with special emphasis in studies of structure recovery after high shear, which expects to simulate real industrial conditions.

2.2. Materials and methods.

2.2.1. Materials.

KELTROL® Advanced Performance and conventional KELTROL® 521, both “Food Grade” xanthan gums, generously donated by CP Kelco, was used to prepare gum solutions. The solutions studied were prepared with ultrapure Milli-Q water. All ingredients were used as received.

2.2.2. Solution Preparation.

First, the gum was slowly added to Milli-Q water under mechanical stirring (Ikavisc MR-D1), which was continued for 3 hours at 25°C. Afterwards, the solution was heated at 70°C for 45 min under continuous stirring. This was sonicated for at least 1 hour to remove the air bubbles within the solution. The solutions were stored for 24 hours at 4°C. The Xanthan gum solutions studied contained a gum concentration ranging from 0.15 to 0.4 % (m/m).

2.2.3. Rheological measurements.

Rheological experiments were carried out by a controlled-stress AR2000 rheometer (TA Instruments) using an aluminium plate & plate geometry of low inertia with smooth surface (60 mm diameter) (gap=1 mm). All tests were performed at 20 °C, using a Peltier system and a solvent trap to inhibit evaporation. The upper plate reached the measuring gap at down speed (20 $\mu\text{m/s}$) at a maximum normal force of 1 N. All measurements were done in triplicate.

Small amplitude oscillatory shear (SAOS).

Stress sweep tests were performed in the stress range from $3 \cdot 10^{-3}$ to 100 Pa at a fixed frequency of 6.283 rad/s. Frequency sweep tests (from 20 to 0.5 rad/s) were performed selecting a stress well within the linear range.

Determination of the equilibrium time before rheological characterization.

Structured materials are likely to be damaged during their loading onto the sensor system of rheometers and when the sensor system reaches the measuring position. In order to obtain meaningful rheological results, which are often used as a probe of the microstructure of the material, it is essential to check that a full structural recovery of the sample is achieved before starting a rheological test. The equilibration time in this study was determined by conducting a time sweep test in SAOS immediately after charging the sample in a plate and plate sensor system. The software of rheometer allowed the conditions charged on sensor system, a maximum of 1N of maximum normal force and a down speed of 20 $\mu\text{m/s}$ were fixed in order to minimize the damaged caused in the sample.

The amplitude of shear stress applied had been checked to be well within the linear viscoelastic region by running preliminary stress sweeps with a equilibration time of 1200 s. The frequency selected to carry out this experiments was 2 Hz in order to obtain a fast response.

G'' values slightly relaxed for about 200 s while G' values increased with the rest time up to a finite time which ranged from 1200 s for a 0.4% (m/m) to 200 s for the lower concentration studied 0.15% (m/m), (data not shown). All measurements in this study were carried out with a rest time of 1200 s.

Steady shear flow curves.

Flow curve tests were carried out from 1 to 50 Pa, following a step-wise protocol: 10 points per decade (log distribution) 5min (maximum time)/point. Cut-off criteria: steady-state approximation: to allow 5% change of shear rate”.

The experimental data fitted the Carreau model (equation 2.1) fairly well ($R^2 > 0.99$).

$$\eta = \frac{\eta_0}{\left(1 + \left(\frac{\dot{\gamma}}{\dot{\gamma}_c}\right)^2\right)^{\frac{1-n}{2}}} \quad (2.1)$$

where $\dot{\gamma}_c$ is the critical shear rate for the onset of the shear-thinning response, n is the flow index, η_0 is the zero-shear viscosity.

Creep test in the linear ranged

Creep experiments were performed for constant shear stresses in the range of 0.005 to 1 Pa depending on concentration of xanthan gum studied for 3600 s. In order to determinate the linear region in creep test, a series of creep curves was obtained by sequentially increasing the applied stress. When the data is re-plotted in terms of creep compliance vs. time, the curves within the linear viscoelastic region overlaps. Above a certain stress the value (critical stress) and slope of $J(t)$ increased (Sherman, 1970).

All the tests were repeated four times for each shear stress value.

The data reported are means of four replicates. The compliance data of xanthan gels from creep experiments were fitted by a Burgers model consisting of two Voigt elements connected in series with a spring and a dashpot element described by the equation (2.2).

$$\frac{\gamma(t)}{\sigma} = J = J_0 + \sum_{i=1}^2 J_i \left(1 - e^{-t/\tau_i}\right) + t/\eta_N \quad (2.2)$$

where J_0 is the instantaneous compliance, η_N is the Newtonian viscosity, J_i is the retarded compliance and τ_i is retardation time associated with the Voigt elements. If the long-time behaviour predicted by this model is extrapolated back to zero time, the intercepted is γ_0 . If this is divided by the applied stress, we get the so-called equilibrium compliance, J_e^0 , which can be related to the elastic elements by:

$$J_e^0 = \frac{\gamma_0}{\sigma} = \frac{1}{G_1} + \frac{1}{G_2} + \frac{1}{G_3} \dots \quad (2.3)$$

In fact, this extrapolated value corresponds to the spring elasticity, G , of a single Maxwell model. According to this model:

$$J_e^0 = \frac{1}{G} + \frac{t}{\eta} \quad (2.4)$$

For many applications, J_e^0 and η are the most useful data to collect, the former being a measure of elasticity at short times and the latter a measure of steady-state deformation at long times (Barnes, 2000).

Kinetic of structural recovery after shear

Time sweep tests in SAOS at 2Hz for 20 min were conducted to monitor the structural recovery after a non-linear creep step at 8 Pa for 40 s. The LVR (linear viscoelastic range) of the oscillatory time sweeps was checked by conducting kinetics experiments at different stress amplitudes. The kinetic was related to the regaining of the polymer contacts between the polymer chains in order to recover its original structure. Hence, a second order equation was used:

$$\frac{dN}{dt} = -kN^2 \quad (2.5)$$

where N is the actual concentration of disentangled polymer points and k is a second order rate constant.

N can be related to G' as follows (Heinrich et al., 2005; Richter et al., 2011):

$$N \propto \frac{G'_\infty - G'(t)}{G'_\infty} \quad (2.6)$$

where G'_∞ is the value of G' associated with a completed recovery. Furthermore, it can be assumed that N will be proportional to the xanthan concentration, C . Hence:

$$N \propto C \times \frac{G'_\infty - G'(t)}{G'_\infty} \quad (2.7)$$

After the integration of equation (2.5) with the substitution of N for the expression of equation (2.7) the following equation was obtained:

$$G' = G_{\infty}' \left(1 - \frac{1}{Kt + \frac{G_{\infty}'}{G_{\infty}' - G_0'}} \right) \quad (2.8)$$

where $K \propto C \cdot k$ is a rate constant in s^{-1} and the parameter G_0' correspond to the initial storage modulus value just after the non-linear creep step stopped and is linked to null recovery time. Hence, the term $\frac{G_{\infty}'}{G_{\infty}' - G_0'}$ can be considered as a fingerprint of the structural damage caused by shear.

2.3. Results and discussion.

2.3.1. Flow behaviour.

Figure 2.1 displays shear rate dependence of steady state viscosity obtained by combining linear creep compliance test and multistep flow curve. In order to guarantee the steady state at lower shear stress, the viscosity associated with each stress value (γ) was calculated from J values that could be fitted to a linear equation with a R-squared coefficient (R^2) greater than 0.999 by using the following expression:

$$\lim_{t \rightarrow \infty} \frac{dJ}{dt} = \frac{\dot{\gamma}}{\tau} = \frac{1}{\eta} \quad (2.9)$$

Shear rates associated with each viscosity were calculated by using the above expression

$$\dot{\gamma} = \frac{\tau}{\eta} \quad (2.10)$$

Interestingly, viscosity data derived from linear creep compliance tests merged fairly well with those calculated from multistep flow curves from the onset of the power-law region. This demonstrated that viscosity data of the latter flow curve also corresponded to steady state values. However, zero-shear viscosity values obtained from the experimental multistep flow curves are considerable lower than those derived from linear creep test. This is due to the fact that the zero-shear viscosity provided by flow curves below $0.01 s^{-1}$ are not reliable since below this shear rate the steady-state

viscosity value is not usually reached in a reasonable measuring time (Santos et al., 2013) .

Flow curves exhibited shear-thinning behaviour and a trend to reach a Newtonian region at low shear rate. The experimental data (equation 2.1) fitted fairly well to the Carreau model ($R^2 > 0.99$). The values of fitting parameters are listed in Table 2.1 as a function of XG concentration. This fitting allows the determination of zero-shear viscosity taking into account the viscosity values deduced from the creep tests carried out. The influence of C, $[\eta_0]$ on the zero shear viscosity followed a power law equation with an exponent of 4.17 which corresponds to the semi-dilute regime. In this regime the exponents derived from experimental treatments have been found to vary between 3.75 and 4.2 (Cuvelier & Launay, 1986; Milas et al., 1990; Rodd et al., 2000; Wyatt et al., 2009) for xanthan solutions. An analysis of the fitting parameters reveals that an increase of XG concentration provoked an increase of zero shear viscosity and a decrease of both critical shear rate as well as flow index. This is due to the expected fact that the whole sample consistency increased as a consequence of an increase of the molecular entanglements and interaction between the polymer chains (Wyatt et al., 2009) .In addition, the flow index decreases with higher concentration indicating a reduction of the shear-thinning character of the system.

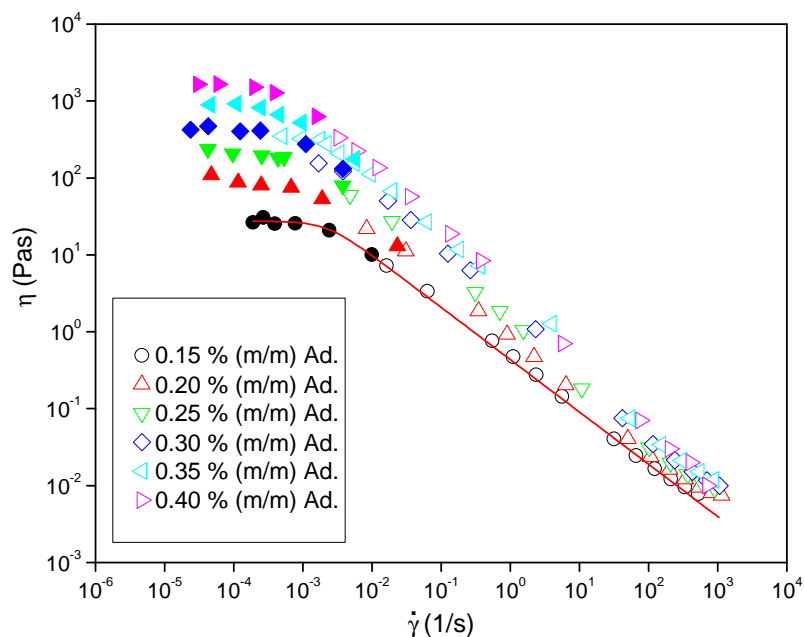


Figure 2.1. Shear rate dependence of steady state viscosity obtained by combining linear creep compliance test (closed symbols) and multistep flow curves (open symbol) for advanced performance xanthan gum solutions with different gum concentration: 0.15 % (m/m), 0.20 % (m/m), 0.25 % (m/m), 0.30 % (m/m), 0.35 % (m/m), and 0.4 % (m/m) at 20°C. The line shows data fitting to the Carreau model whose parameters are given in the table 1. Standard deviation of the mean (three replicates) for $\eta < 10\%$.

Conc. (% m/m)	η_0 (Pas)	$\dot{\gamma}_c$ (s ⁻¹)	n
0.15 Ad.	27.4±0.4	2.3e-3±2e-4	0.32±0.04
0.20 Ad.	93±3	8e-4±1e-4	0.30±0.04
0.25 Ad.	214±5	9e-4±1e-4	0.27±0.05
0.30 Ad.	433±6	7.6e-4±5e-5	0.23±0.03
0.35 Ad.	897±19	5.3e-4±4e-5	0.20±0.03
0.40 Ad.	1638±15	4.6e-4±2e-5	0.20±0.02

Table 2.1. Flow curve and creep compliance viscosities fitting parameters for the Carreau model for advanced performance xanthan gum solutions at 20°C. ($R^2 > 0.99$).

Figure 2.2 shows by way of example, a comparison of flow curves for both the advanced performance xanthan gum and a conventional one produced by the same company for the same concentration 0.4% (m/m). As would have been expected, given the information provided by product manufacturer, the viscosity values of advanced performance xanthan gum turned out to be higher than those of the conventional gum by one order of magnitude for the shear rate range studied. Thus, zero shear viscosities were 1638 Pas for the advanced performance xanthan gum and 123 Pas for the conventional one (inset table in figure 2.2.).

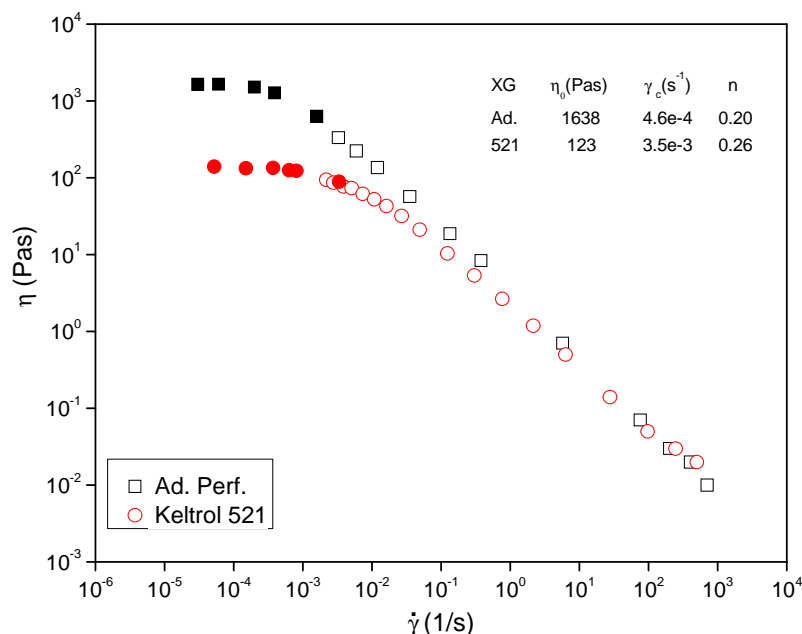


Figure 2.2. Shear rate dependence of steady state viscosity obtained by combining linear creep compliance test (closed symbols) and multistep flow curves (open symbol) for Advanced performance and a conventional (Keltrol 521) xanthan gum solutions with a gum concentration of 0.4 %(m/m) at 20°C. The inset table shows parameters resulting from Carreau model. Standard deviation of the mean (three replicates) for $\eta < 10\%$.

In creep tests (figure 2.3.), an instantaneous stress was applied to the gels and the strain was observed over time. In the linear region, the applied stress was small and the creep/recovery response was independent of the applied stress. In the nonlinear region, there was a breakdown of structure and the response varied with the applied shear stress. When a constant stress τ was applied, the compliance $J(t)$ at time t was given by $\gamma(t)/\tau$, where $\gamma(t)$ is the shear strain at time t .

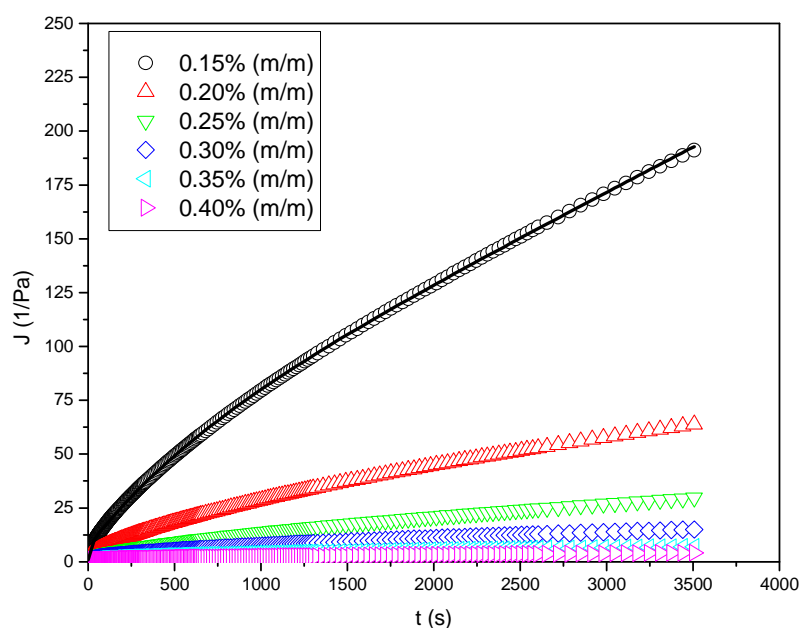


Figure 2.3. Shear creep compliance versus time for xanthan gum solutions with different gum concentration: 0.15 % (m/m), 0.20 % (m/m), 0.25 % (m/m), 0.30 % (m/m), 0.35 % (m/m), and 0.4 % (m/m) at 20°C. The line shows data fitting to the six parameters Burgers model which parameters are given in the table 2. Standard deviation of the mean (three replicates) for $\eta < 10\%$.

The creep compliance of xanthan gels can be simulated by a mechanical model composed of a series of Voigt units. The Voigt units represent an orientation of intermeshed xanthan molecules during which secondary bonds are breaking and reforming. All bonds do not break and reform at the same rate so a spectrum of retardation times would exist (Sherman, 1970). The range of the retardation spectrum depends on the shape and number of molecules taking part, and junction zones. Provided that the experiment time was long enough, the system will behave as a Newtonian fluid with a viscosity given by η_N . Creep tests provide useful information on the viscoelastic properties of xanthan gum. The creep data of xanthan gum solutions were fitted by a model consisting of two Voigt elements connected in series with a spring and dashpot element, described by Eq. (2.2). Viscoelastic parameters were calculated for xanthan gum at different concentrations (Table 2.2). According to Lynch and Mulvihill (1994), higher gel rigidity exhibits a lower instantaneous compliance (J_0) (Table 2.2.); therefore the rigidity of the gel was increased with the gum concentration.

All the parameters follow power law dependence with the concentration of xanthan gum as shown in Figure 2.4.

Conc. (% m/m)	J_0 (1/Pa)	J_1 (1/Pa)	J_2 (1/Pa)	J_e^0 (1/Pa)	τ_1 (s)	τ_2 (s)	η_0 (Pa s)
0.15	0.845±0.007	38.8±1.6	6.410±0.014	46±1	667±11	16.0±0.8	24.5±0.7
0.20	0.505±0.007	16.4±0.3	2.93±0.04	19.8±0.3	662±30	14.3±0.7	76.5±3.6
0.25	0.325±0.007	6.9±0.4	1.45±0.04	8.7±0.5	560±29	11.3±0.3	170.5±6.4
0.30	0.231±0.008	4.15±0.09	0.85±0.03	5.23±0.06	537±26	9.9±1.8	385±13
0.35	0.169±0	2.17±0.06	0.518±0.001	2.86±0.06	473±11	7.95±0.21	712±32
0.40	0.123±0.001	1.31±0.06	0.347±0.004	1.77±0.07	432±37	6.9±1.1	1384±13

Table 2.2. Viscoelastic fitting parameters for the six parameters Burgers model for xanthan gum solutions at 20°C. ($R^2 > 0.99$).

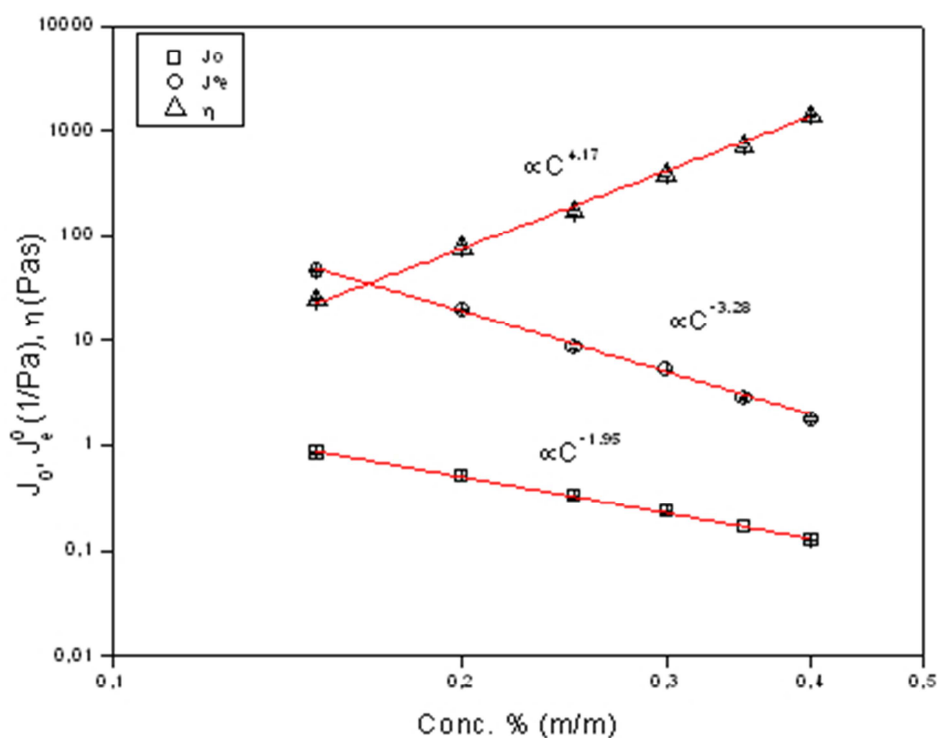


Figure 2.4. Viscoelastic fitting parameters (J_0 , J_e^0 and η_0), for the six parameters Burgers model for xanthan gum solutions with different gum concentration: 0.15 % (m/m), 0.20 % (m/m), 0.25 % (m/m), 0.30 % (m/m), 0.35 % (m/m), and 0.4 % (m/m) at 20°C. The lines show data fitting to power law with the exponential parameters given in the figure 2. Bars errors are standard deviation of the mean (three replicates).

2.3.2. Small amplitude oscillatory shear (SAOS)

Oscillatory torque sweep tests at 1 Hz were conducted in order to estimate the maximum amplitude value of the sinusoidal shear stress function, which guarantees linear viscoelastic behaviour. As for the influence of gum concentration on the oscillatory shear response, noteworthy is the progressive increase observed in G' as well as in G'' (data not shown), and in the critical shear stress for the onset of nonlinear viscoelastic response (Figure 2.5.). However, the critical shear strain did not significantly vary within the same concentration range. In fact, the differences observed for the critical shear stress must be ascribed to the increase in G' and G'' with gum concentration, which in turn means an increase in the absolute value of the complex modulus, $|G^*|$, taking into account that:

where, τ_c and γ_c are the critical stress and critical strain for linear viscoelastic response.

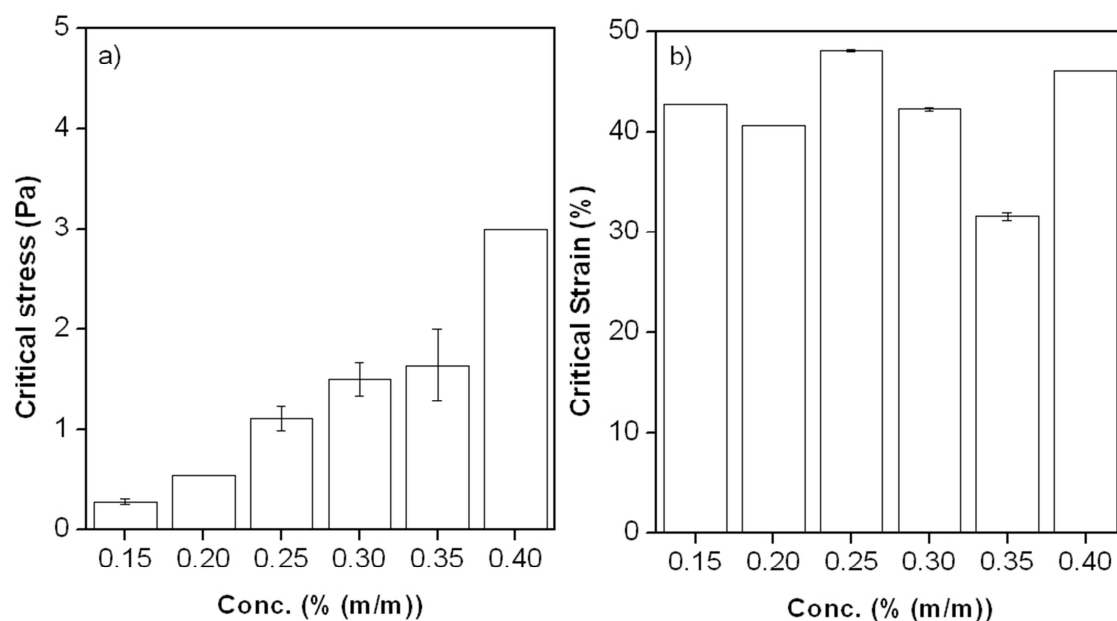


Figure 2.5. Values of viscoelastic critical stresses and strain for xanthan gum solutions with different gum concentration: 0.15 % (m/m), 0.20 % (m/m), 0.25 % (m/m), 0.30 % (m/m), 0.35 % (m/m), and 0.4 % (m/m) at 20°C and at 6.283 rad/s. The error bars of means three replicates are showed.

Figure 2.6. showed that the xanthan gum sample studied exhibited a weak frequency dependence of G' and G'' , the former being dominant over the latter throughout the whole frequency range covered. This weak-gel behaviour was observed from a gum concentration as low as 0.15 % (m/m). It is noteworthy that a standard xanthan gum from Sigma Co. would have shown fluid-like viscoelastic behaviour, which is typical of macromolecular solutions instead of weak gels (Muñoz et al., 2001) .As expected while G' and G'' increased with gum concentration, the loss tangent decreased (data not shown). This window of the mechanical spectrum is related in polymer rheology to the occurrence of macromolecular entanglements (Ferry, 1980). It is noteworthy that a trend to reach a crossover frequency, which determines the onset of the terminal relaxation zone, can be observed for the system containing 0.15 % (m/m) of gum.

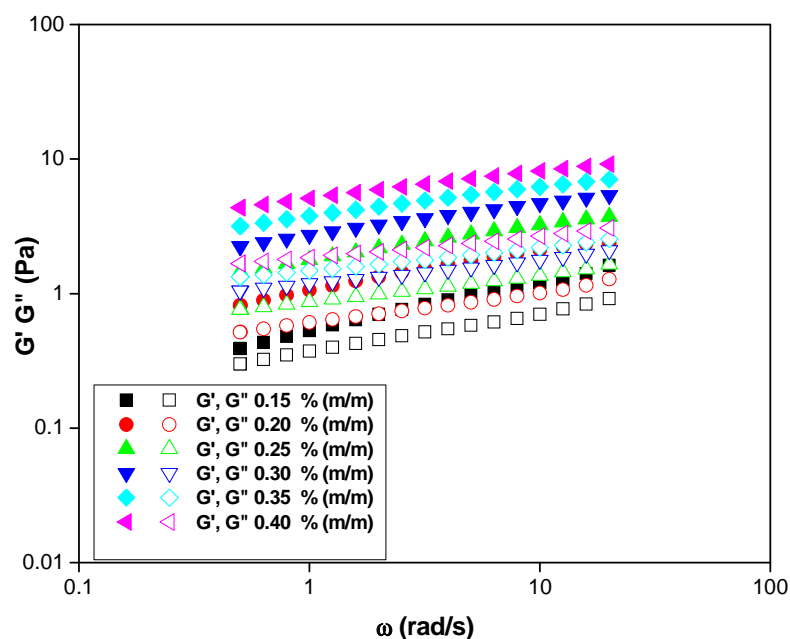


Figure 2.6. Mechanical spectra for xanthan gum solutions with different gum concentration: 0.15 % (m/m), 0.20 % (m/m), 0.25 % (m/m), 0.30 % (m/m), 0.35 % (m/m), and 0.4 % (m/m) at 20°C . Standard deviation of the mean (three replicates) for G' and $G'' < 5\%$.

Figure 2.7. shows by way of example, a comparison of frequency sweep for the advanced performance xanthan gum and two conventional ones. Keltrol 521 used in the present study and the other conventional xanthan gum studied by Wyatt (Wyatt et al., 2011). On the one hand, G' and G'' values match for the two conventional xanthan

gums studied. On the other hand, G' and G'' are lower for the conventional ones pointing out to a more fluid-like behaviour. Thus, the window of the mechanical spectrum of the conventional xanthan gums is shifted closer to the terminal relaxation zone than this of advanced performance xanthan gum. It is also clearly observed a trend to reach the crossover frequency, which determinates the onset of terminal relaxation zone.

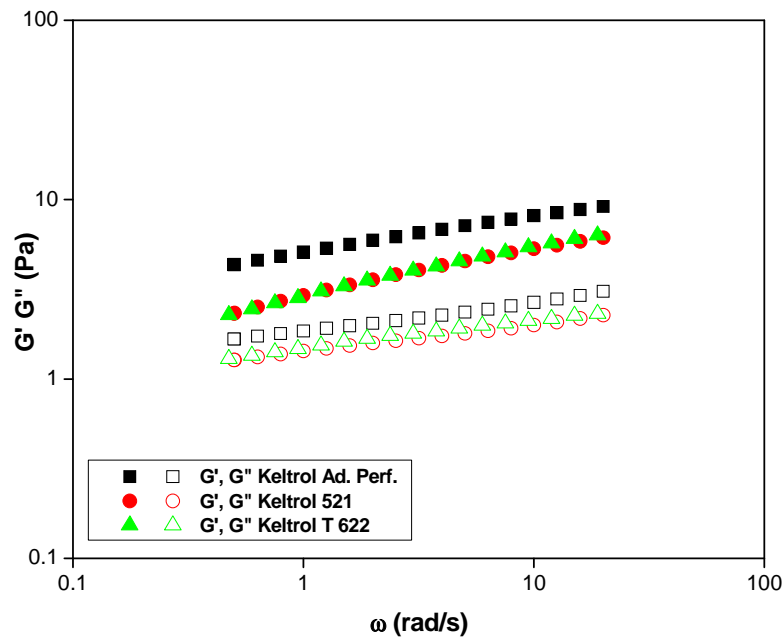


Figure 2.7. G' and G'' moduli of advanced performance xanthan gum and two conventional xanthan gums (Keltrol 521 and Keltrol T 622^{ref}) as a function of frequency for 0.4% (m /m) gum content with the same ionic strength. $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Standard deviation of the mean (three replicates) for G' and $G'' < 5\%$.

2.3.3. Recovery after steady state shear stress.

Figure 2.8. shows non-linear creep tests carried out at a reference shear stress of 8 Pa, which was chosen to guarantee a clear shear flow. The results showed an initial non-linear decrease of viscosity with time and the onset of a steady-state response around a shear time of 10 s. This test may be of special interest from a practical point of view since a sharp drop in viscosity with shear time is welcomed since flow is facilitated and, therefore, power consumption in production process (i.e. pipelines or mixer) is decreased. Shear rates expected for industrial operations such as pipe flows or mixing

are in the range from 10 to 10^4s^{-1} (Mezger, 2006). The shear rate obtained after imposing the 8 Pa stress to our samples lied in this range (from 250 to 1000 s^{-1}).

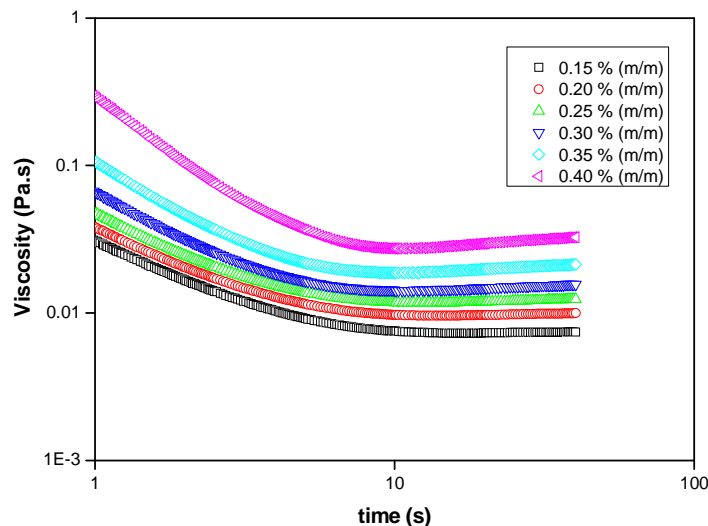


Figure 2.8. Viscosity versus time from step shearing until steady state at 8 Pa of xanthan gum with different gum concentration 0.15, 0.20, 0.25, 0.30, 0.35 and 0.4 % (m/m) at 20°C. Standard deviation of the mean (three replicates) for $\eta < 10\%$.

Furthermore, a fast recovery after ceasing shearing is essential for a wide range of practical applications.

The kinetics of structural recovery was then studied by plotting the storage modulus, G' , with the rest time after shearing at the reference stress. Figure 2.9. shows the dependence of the G' on the rest time after the sample had reach the steady state response corresponding to the three different stress values for 0.30 % (m/m) xanthan gum as well as the G' values of the unsheared sample. The stress amplitude of the oscillatory shear test made as a function of recovery time must be carefully chosen, since the structure of the system may be dependent of the recent shear history. In order to asses that the applied stress was within the new LVR the steady state G' value has to reach the one of the unsheared sample. It is shown that shear stress of 0.1 and 0.2 Pa are within the new LVR whereas when a shear stress of 0.4 Pa was applied the steady state G' are lower than the unsheared sample. These measurements were conducted for all the concentrations in order to assure that the shear stress used lies within LVR.

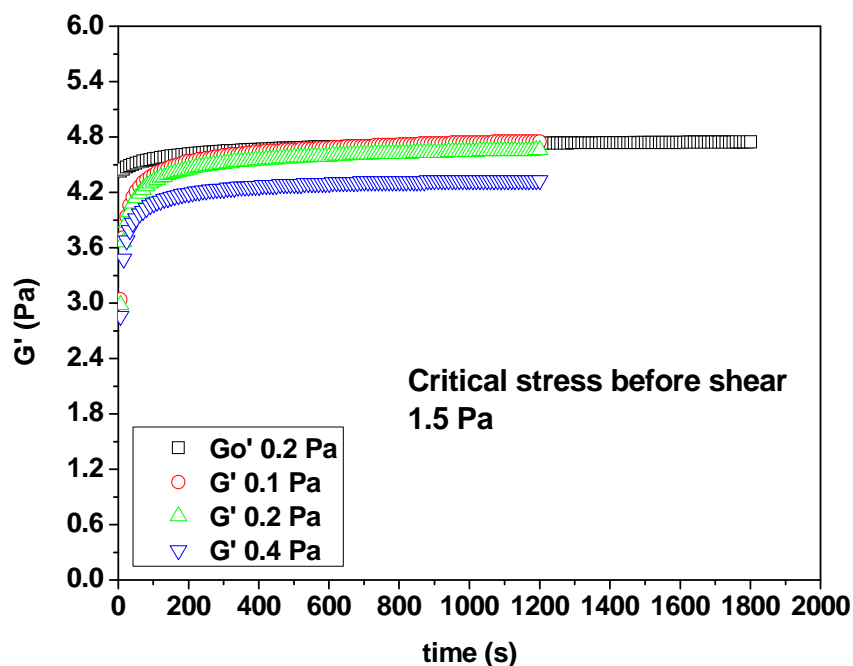


Figure 2.9. Dependence of the linear dynamic viscoelastic functions, G' and G'' , on the rest time after shearing until steady state at 8 Pa of 0.30% (m/m) aqueous xanthan gum solution at 20°C. Shear stress wave amplitudes: staged before shear 0.2 Pa, rest staged at 0.1, 0.2 and 0.4 Pa. Standard deviation of the mean (three replicates) for $G' < 5\%$.

Figure 2.10 shows the structural recovery kinetics of the xanthan gum once the 8.0-Pa-shear stress was ceased. Experimental data fit fairly well to the second order kinetic model proposed (see Materials and Methods). The fitting parameters of kinetic equation are shown in Table 2.3. The rate constant, K , is the inverse of a characteristic recovery time. It decreases with concentration indicating that the kinetics of structural recovery was slower due probably to the increase of the viscosity of the solutions. K follows a power law with concentration as shown in Figure 2.11 with an exponent of -3.1. Bearing in mind that $K \propto C \cdot k$, then, the second order rate constant, $k \propto C^{-4.1}$. Then:

$$k \cdot \eta_0 \propto C^{-4.1} \cdot C^{4.17} \approx \text{cte}$$

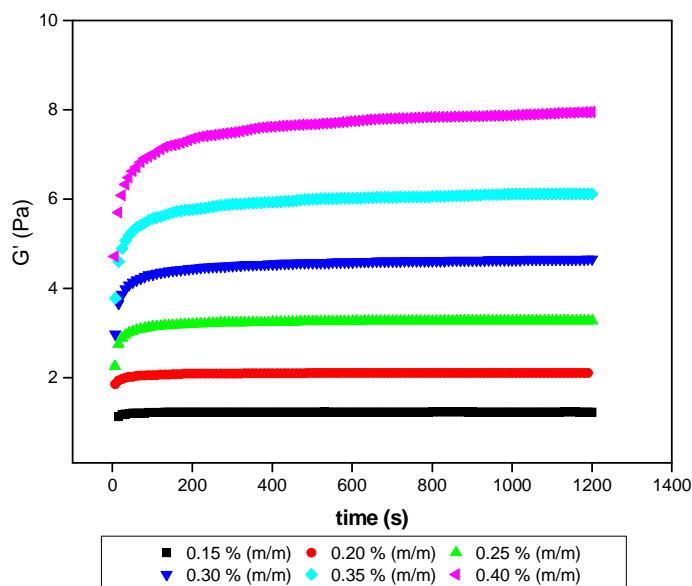


Figure 2.10. Structural recovery kinetics, G' vs. time for advanced performance xanthan gum solutions at 20°C after shearing until steady state at 8 Pa for gum concentrations: 0.15, 0.20, 0.25, 0.30, 0.35 and 0.4 % (m/m). Standard deviation of the mean (three replicates) for $G' < 5\%$. Lines are the best fit to the equation (6). $R^2 > 0.99$.

Conc. (% m/m)	$K(s^{-1})$	G'_{∞} (Pa)	$G'_{\infty}/G'_{\infty}-G'_0$
0.15	0.8 ± 0.1	1.23 ± 0.01	2.5 ± 1
0.20	0.37 ± 0.01	2.12 ± 0.01	3.3 ± 0.2
0.25	0.19 ± 0.01	3.36 ± 0.01	3.3 ± 0.2
0.30	0.11 ± 0.01	4.74 ± 0.01	3.1 ± 0.1
0.35	0.064 ± 0.002	6.28 ± 0.01	3.3 ± 0.1
0.40	0.036 ± 0.001	8.25 ± 0.01	3.23 ± 0.05

Table 2.3. Structural recovery kinetics parameters for xanthan gum solutions at 20°C. ($R^2 > 0.99$).

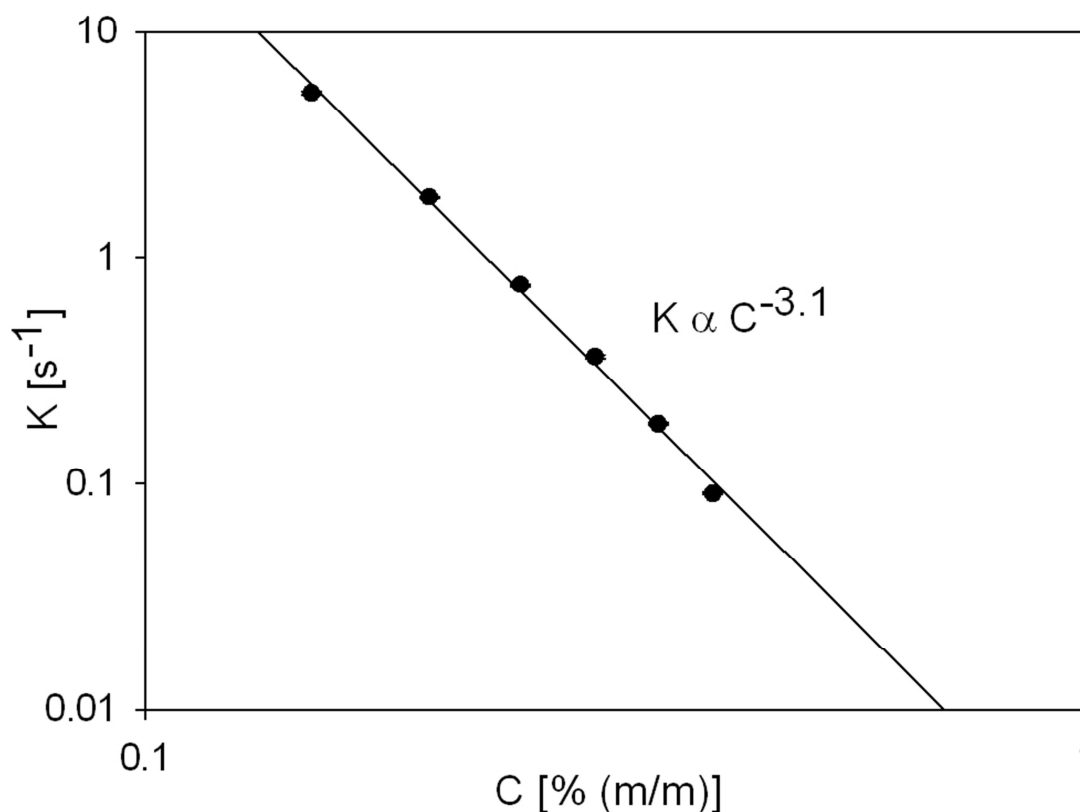


Figure 2.11. Rate constant, K , vs. xanthan concentration. The line shows data fitting to power law with the exponential parameters given in the figure.

This result indicates that the structural recovery kinetics for this system is inversely proportional to solution viscosity.

The structural recovery kinetics for the advanced performance and the conventional xanthan gum were compared in Figure 2.12. by way of example. It is noteworthy that to correctly compare the recovery performance of both systems, not only must the gum concentration be taken into account, but also the viscosity must be considered. It is shown that the value of $(K/C$ vs $\eta_0)$ for the conventional gum in the aforementioned figure lies below the expected value obtained for the advanced performance xanthan gum for the same viscosity value.

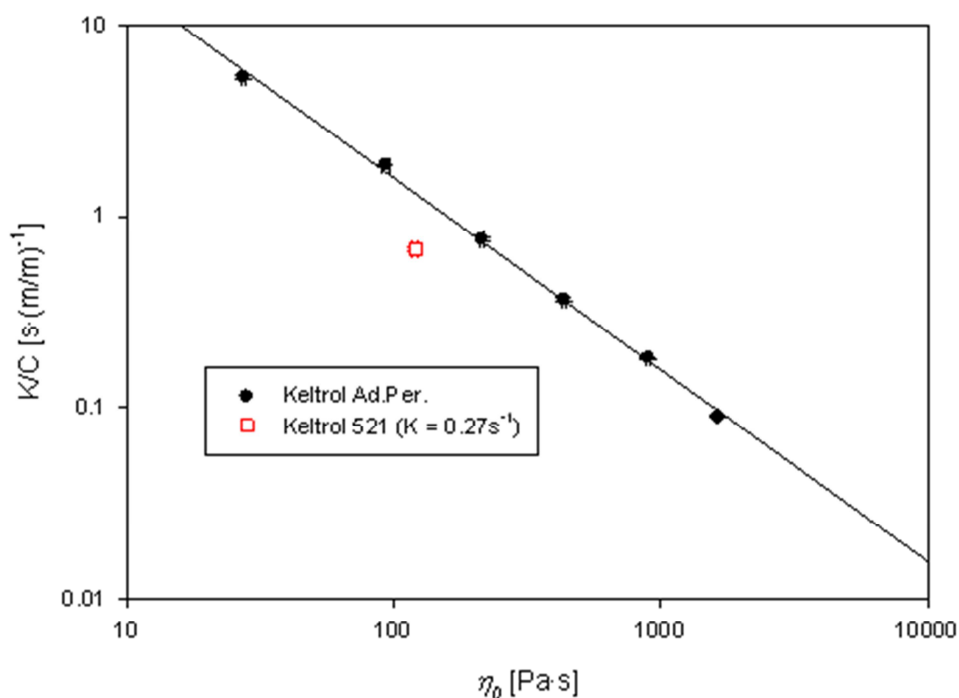


Figure 2.12. Rate constant, K divided by xanthan gum concentration vs. zero shear viscosity. The rate constants of advanced performance xanthan gum is given in Table 3, whereas the K value of the Keltrol 521 is 0.27s^{-1} .

Parameter G'_{∞} stands for the steady state storage modulus after full recovery. G'_{∞} also showed a power law dependence (data not shown) with concentration with an exponent of 2 close to the expected $G' \propto C^{11/5}$ for an entangled polymer solution with weak gel behaviour (MacKintosh et al., 1995). Finally, the term $\frac{G'_{\infty}}{G'_{\infty} - G'_0}$ is practically constant in all the concentration range studied indicating that the shear induced structural breakdown is similar not depending in the concentration of xanthan gum.

2.4. Conclusions.

Creep tests allowed the viscosity at low shear rate to be obtained. Shear rate dependence of steady state viscosity obtained by combining linear creep compliance test and multistep flow curves were fitted to a Carreau equation. Zero shear viscosity calculated from this model followed power law dependence with concentration.

Linear shear creep compliance was fitted to the six parameters Burgers model. The characteristic parameters, J_0 and J_e^0 , obtained from this fitting increased with concentration showing power law dependence.

The advanced performance xanthan gum presented a weak gel viscoelastic behavior even at very low concentration (0.15% (m/m)).

All the studied systems containing advanced performance xanthan gum showed a relatively fast recovery of their original structure after non-linear creep step carried out well beyond the critical stress. The structural recovery kinetics followed a second-order equation. The rate constant decreased with concentration with power law dependence. It was shown that this rate constant is inversely proportional to zero shear viscosity.

The comparison between an advanced performance and a conventional xanthan gum demonstrated that the former exhibits better rheological properties than the standard one. Thus, dispersions containing the advanced performance xanthan gum possess higher viscosity and viscoelastic properties than the conventional one. Also, it was demonstrated that the structural recovery kinetics of the advanced performance xanthan gum turned out to be faster than that obtained for the conventional gum for the same viscosity value.

The high zero shear viscosity and strong shear thinning response along with a fast drop of viscosity with shear time and also of structural recovery support the excellent applications of this enhanced xanthan gum as thickening agent and stabilizer of dispersions.

2.5. References

- Barnes, H.A. (2000). Linear viscoelastic and time effects. In: The University of Wales Institute of Non-Newtonian Fluid Mechanics (Eds.), *A handbook of elementary rheology* (pp. 81-105). England.
- Born, K., Langendorff, V., & Boulenger, P. (2005). Xanthan. *Biopolymers Online*. <http://dx.doi.org/10.1002/3527600035.bpol5011>.
- Carmona, J. A., Ramírez, P., Calero, N., & Muñoz, J. (2014). Large amplitude oscillatory shear of xanthan gum solutions. Effect of sodium chloride (NaCl) concentration. *Journal of Food Engineering*, 126, 165-172.
- Choppe, E., Puaud, F., Nicolai, T., & Benyahia, L. (2010). Rheology of xanthan solutions as a function of temperature, concentration and ionic strength. *Carbohydrate Polymers*, 82(4), 1228–1235.
- Cuvelier, G., & Launay, B. (1986). Concentration regimes in xanthan gum solutions deduced from flow and viscoelastic properties. *Carbohydrate Polymers*, 6(5), 321-333.
- Ferry, J.D. (1980). Concentrated solutions, plasticized polymers, and gels. In: John Wiley & Sons (Eds.), *Viscoelastic Properties of Polymers* (3rd edition), (pp. 486-540). New York.
- Heinrich, G., Costa, F. R., Abdel-Goad, M., Wagenknecht, U., Lauke, B., Hartel, V., & Svistkov, A. L. (2005). Structural kinetics in filled elastomers and PE/LDH composites. *KGK-Kautschuk Gummi Kunststoffe*, 58(4), 163-167.
- Katzbauer, B. (1998). Properties and applications of xanthan gum. *Polymer Degradation and Stability*, 59(1), 81-84.
- Lynch, M.G., & Mulvihill, D.M. (1994). The influence of caseins on the rheology of i-carrageenan gels. *Food Hydrocolloids*, 8 (3-4), 312-329.
- MacKintosh, F. C., Käs, J., & Janmey, P. A. (1995). Elasticity of semiflexible biopolymer networks. *Physical review letters*, 75(24), 4425-4428.

Mezger, T. (2006). Introduction. In: Vincentz Network GmbH & Co KG. The rheology handbook: for users of rotational and oscillatory rheometers (2nd edition), (pp. 16-29). Cambridge, UK: Woodhead Publishing.

Milas, M., Rinaudo, M., Knipper, M., & Schuppiser, J. L. (1990). Flow and viscoelastic properties of xanthan gum solutions. *Macromolecules*, 23(9), 2506-2511.

Muñoz, J., Hudson, N. E., Vélez, G., Alfaro, M. C., & Ferguson, J. (2001). Rheological behaviour of spray-dried egg yolk/xanthan gum aqueous dispersions. *Rheologica acta*, 40(2), 162-175.

Norton, I. T., Goodall, D. M., Frangou, S. A., Morris, E. R., & Rees, D. A. (1984). Mechanism and dynamics of conformational ordering in xanthan polysaccharide. *Journal of Molecular Biology*, 175(3), 371–394.

Richter, S., Kreyenschulte, H., Saphiannikova, M., Götze, T., & Heinrich, G. (2011, September). Studies of the So-Called Jamming Phenomenon in Filled Rubbers Using Dynamical-Mechanical Experiments. In *Macromolecular Symposia* (Vol. 306, No. 1, pp. 141-149). WILEY-VCH Verlag.

Rodd, A. B., Dunstan, D. E., & Boger, D. V. (2000). Characterisation of xanthan gum solutions using dynamic light scattering and rheology. *Carbohydrate Polymers*, 42(2), 159-174.

Santos, J., Trujillo, L. A., Calero, N., Alfaro, M. C. and Muñoz, J. (2013), Physical Characterization of a Commercial Suspoemulsion as a Reference for the Development of Suspoemulsions. *Chemical Engineering & Technology*, 36 (11), 1883–1890.

Sherman, P. 1970. General terminology for linear viscoelastic behavior. *Industrial Rheology*. In academic press (Ed.). *Industrial Rheology* (pp 13-22), New York.

Sworn, G. (2009). Xanthan gum. In Phillips, G.O. & Williams, P.A. (Eds), *Handbook of hydrocolloids* (2th ed., pp. 186-188), Woodhead Publishing, Cambridge, UK.

Wendin, K., Aaby, K., Edris, A., Ellekjaer, M. R., Albin, R., Bergenståhl, B., & Solheim, R. (1997). Low-fat mayonnaise: Influences of fat content, aroma compounds and thickeners. *Food hydrocolloids*, 11(1), 87-99.

Wyatt, N. B., & Liberatore, M. W. (2009). Rheology and viscosity scaling of the polyelectrolyte xanthan gum. *Journal of applied polymer science*, 114(6), 4076-4084.

Wyatt, N. B., Gunther, C. M., & Liberatore, M. W. (2011). Increasing viscosity in entangled polyelectrolyte solutions by the addition of salt. *Polymer*, 52(11), 2437-2444.



CAPÍTULO 3

Non-linear and linear viscoelastic properties of advanced performance xanthan gum solutions. Effect of xanthan gum concentration.

Abstract

The idea behind LAOS is an attempt to describe the mechanical behaviour of complex fluids at large deformations, well beyond the linear viscoelastic region, which are closer to real processing conditions. The influence of concentration (from 0.15% (m/m) to 0.40% (m/m)) in the viscoelastic properties of an “advanced performance” xanthan gum was studied by means of both techniques, SAOS and LAOS. G' and G'' within linear viscoelastic range for the “advanced performance” gum system studied were demonstrated to be higher than the ones for the conventional xanthan gum pointing out to a less fluid-like behaviour. The combination of the use of both rheological measurements revealed a structural transition within the concentration range studied. Thus, the deviations from the Cox-Merz rule that were detected for the concentrations above 0.20% (m/m), indicate the occurrence of a more development structure. In addition, the plot of the maximum value of the local shear-thickening parameter (T) obtained by LAOS against concentration confirmed the change of the viscoelastic behaviour associated to the modification of the gum structure.

3.1.Introduction.

Xanthan gum is a high molecular weight, anionic, extracellular polysaccharide produced by the bacterium *Xanthomonas campestris* (Jeanes et al., 1961). The primary structure of xanthan consists of a β -1,4-linked glucan backbone with charged trisaccharide side chains (β -D-mannopyrannosyl-(1,4)- α -D-glucopyrannosyl-(1,2)- β -D-mannopyrannosyl-6-O acetate) on alternating backbone residues (Cuvelier & Launay, 1986; Moorhouse et al., 1977). The trisaccharide side chains are closely aligned with the polymer backbone causing a single, double, or triple helix stiff chain and stabilizes the overall conformation by non-covalent interactions, principally hydrogen bonding (Moorhouse et al., 1977).

In aqueous solutions, xanthan undergo a thermal transition from a disordered chain conformation at elevated temperatures and low ionic strength to an ordered shape at physiologically relevant temperatures and salt concentrations (García-Ochoa & Casas, 1994). Its branching nature confers its unusual rheological characteristics, better than other natural gums such as locust bean gum or guar gum. Xanthan solutions show thickening properties, with a pseudoplastic behaviour, and it is very stable in a wide range of pH, ionic strength, and temperature (Kang & Pettit, 1993).

Intermolecular association among polymer chains results in the formation of a complex network of weakly bound molecules. These aggregates are progressively disrupted under the influence of applied shear. When a xanthan gum solution is heated above the transition temperature the original ordered structure is “melted”. This structure returns to its original state upon cooling, depending on the salt environment and the xanthan gum concentration (Norton et al., 1984).

Xanthan is employed as a thickener in many industries, stabilizing the suspensions and the emulsions in the paper mill and textile industries (Katzbauer, 1998) and also in enhanced oil recovery. It is also frequently employed in the food industry because of its solubility in hot or cold water, high viscosity at low concentrations, low variation in viscosity with changes in temperature, and stability in acid systems. It also shows excellent suspending properties owing to a high yield value and also an ability to provide good freeze-thaw stability (Margaritis & Zajic, 1978; Rinaudo & Milas, 1978). Rheology plays a key role in order to fully understand how xanthan gum provides

these unique properties in a particular food system and how they are affected by processing and storage. (Cevoli et al., 2013; Dogan et al., 2013; Marcotte et al., 2001; Sahin & Ozdemir, 2004).

Traditionally, the rheological properties of xanthan gum aqueous solutions have been determined by flow curves and small amplitude oscillatory shear (SAOS) (Cuvelier & Launay 1986; Marcotte et al., 2001; Meyer et al., 1993; Song et al., 2006; Speers et al., 1986).

Although SAOS tests are an useful tool to obtain a convenient rheological characterization of complex fluids or soft materials they are only valid when the total deformation is quite small (Dealy & Wissbrun, 1990). Nevertheless, in most real operations the deformation is well beyond the linear viscoelastic region and therefore linear viscoelastic characterization lacks information to fully understand practical polymer processing. Thus, LAOS tests are being increasingly important due to their usefulness in describing the elastic and viscous properties of complex fluids at large deformations. For instance, several studies have used LAOS testing to examine nonlinear viscoelastic properties of xanthan gum solutions (Carmona et al., 2014; Ewoldt et al., 2010a; Ewoldt et al., 2010b; Hyun et al., 2002; Hyun et al., 2003; Song et al., 2006).

The objective of this work was to study the influence of polymer concentration on the rheological properties of aqueous solutions of a commercial “advanced performance” xanthan gum (APXG). This is obtained by the manufacturer by optimizing the fermentation process such that it yields higher viscosities than standard xanthan gum solutions and enhanced behaviour if submitted to high pressure homogenization. This rheological study involves small amplitude oscillatory shear (SAOS) and large amplitude oscillatory shear (LAOS). The non-linear oscillatory response was analysed using the framework proposed by Ewoldt et al., (2008) in order to obtain meaningful physical parameters. Ewoldt et al., (2008) developed a new interpretation of viscoelastic moduli in the nonlinear region. The elastic modulus was broken down into a minimum strain modulus, G'_M (the tangent modulus measured at $\gamma=0$), and large strain modulus, G'_L (the secant modulus measured at maximum strain), that took higher harmonic contributions into account.

Analogously, in the viscous scale, Ewoldt defined $\eta'_1 = G''_1/\omega$ (the average dissipated energy per cycle) and η'_L and η'_M as local parameters, which indicate the instantaneous viscosity at the smallest and largest strain-rates, respectively (Ewoldt et al., 2008).

$$G'_M = \left. \frac{d\sigma}{d\gamma} \right|_{\dot{\gamma}=0} = \sum_{n \text{ odd}} n G'_n = e_1 - 3e_3 + \dots (3.1)$$

$$G'_L = \left. \frac{\sigma}{\gamma} \right|_{\dot{\gamma}=\pm\dot{\gamma}_0} = \sum_{n \text{ odd}} G'_n (-1)^{(n-1)/2} = e_1 + e_3 + \dots (3.2)$$

$$\eta'_{M'} = \left. \frac{d\sigma}{d\dot{\gamma}} \right|_{\dot{\gamma}=0} = \frac{1}{\omega} \sum_{n \text{ odd}} n G''_n (-1)^{(n-1)/2} = v_1 - 3v_3 + \dots (3.3)$$

$$\eta'_{L'} = \left. \frac{\sigma}{\dot{\gamma}} \right|_{\dot{\gamma}=\pm\dot{\gamma}_0} = \frac{1}{\omega} \sum_{n \text{ odd}} G''_n = v_1 + v_3 + \dots (3.4)$$

Also, Ewoldt defined two new ratios: the strain-hardening and shear-thickening ratios which were calculated from the elastic moduli and instantaneous viscosities, respectively:

$$S = \frac{(G'_L - G'_M)}{G'_L} (3.5)$$

$$T = \frac{(\eta'_{L'} - \eta'_{M'})}{\eta'_{L'}} (3.6)$$

$S > 0$ and $T > 0$ indicate intracycle strain stiffening and intracycle shear thickening, respectively, whereas $S < 0$ and $T < 0$ correspond to intracycle strain softening and intracycle shear thinning, respectively.

3.2. Materials and methods.

3.2.1 Materials.

KELTROL® Advanced Performance “Food Grade” xanthan gum, generously donated by CP Kelco, was used to prepare xanthan gum solutions. Xanthan gum solutions with concentrations ranging from 0.15% to 0.40% (m/m) were prepared by slowly adding the required amount of polymer powder. The solutions studied were prepared with ultrapure Milli-Q water. 0.1% (m/m) sodium azide was added to the solutions to prevent the growth of microorganisms. All ingredients were used as received.

3.2.2 Methods.

3.2.2.1 Solution Preparation.

First, the gum was slowly added to Milli-Q water under mechanical stirring (Ikavisc MR-D1), which was continued for 3 hours at 25°C. Afterwards, the solution was heated at 70°C for 45 min under continuous stirring. This was sonicated for at least 1 hour to remove the air bubbles within the solution. The solutions were stored for 24 hours at 4°C.

3.2.2.2 Rheological measurements.

Rheological oscillatory experiments were conducted with an ARES-LS controlled-strain rheometer (TA Instruments), equipped with a cone & plate geometry (angle: 0.0402 rad; diameter: 50 mm).

All rheological tests were performed at 20°C, using a solvent trap to inhibit evaporation and were repeated at least three times.

Small amplitude oscillatory shear (SAOS).

Strain sweep tests were performed in the strain range from 1 to 1000% at a fixed frequency of 0.25, 1, 4 and 16 rad/s. Frequency sweep tests (from 20 to 0.05 rad/s) were performed selecting a strain (5%) well within the linear range.

Large amplitude oscillatory shear (LAOS)

The LAOS analysis requires both raw strain and stress signal which were acquired by means of native control software (TA Orchestrator), using the arbitrary wave-shape test as described by (Ewoldt et al., 2008). The arbitrary wave-shape test allows the raw data to be captured. The sampling rate of the arbitrary wave-shape test was about 100 points/s, which allowed us to work in the frequency range studied. The arbitrary wave-shape tests were performed at a fixed frequency of 4 rad/s and the amplitude of strain applied were 10, 30, 50, 70, 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800, 900 and 1000%.

Data processing.

The raw data obtained from the arbitrary wave-shape test were processed with MITlaos software (Ewoldt et al., 2007). This software was used to calculate the Fourier coefficients, Chebyshev coefficients, decomposition of stress and the viscoelastic moduli such as, G'_L , G'_M , η'_L and η'_M .

3.3. Results and discussion.

3.3.1 Small amplitude oscillatory shear (SAOS)

Figure 3.1 shows oscillatory stress sweep tests at four different frequencies (0.25, 1, 4 and 16 rad/s), and six APXG concentrations ranging from 0.15 to 0.40 % (m/m). G' and G'' initially remained independent of the applied stress along the LVR, while above a critical stress value, G' , showed a marked fall with increasing stress. G' and G'' progressively underwent an increase with both frequency and concentration. The former dependence is related to the fact that the elastic response is highlighted at higher frequencies, whereas the latter dependence indicates a greater degree of interaction between biopolymer molecules.

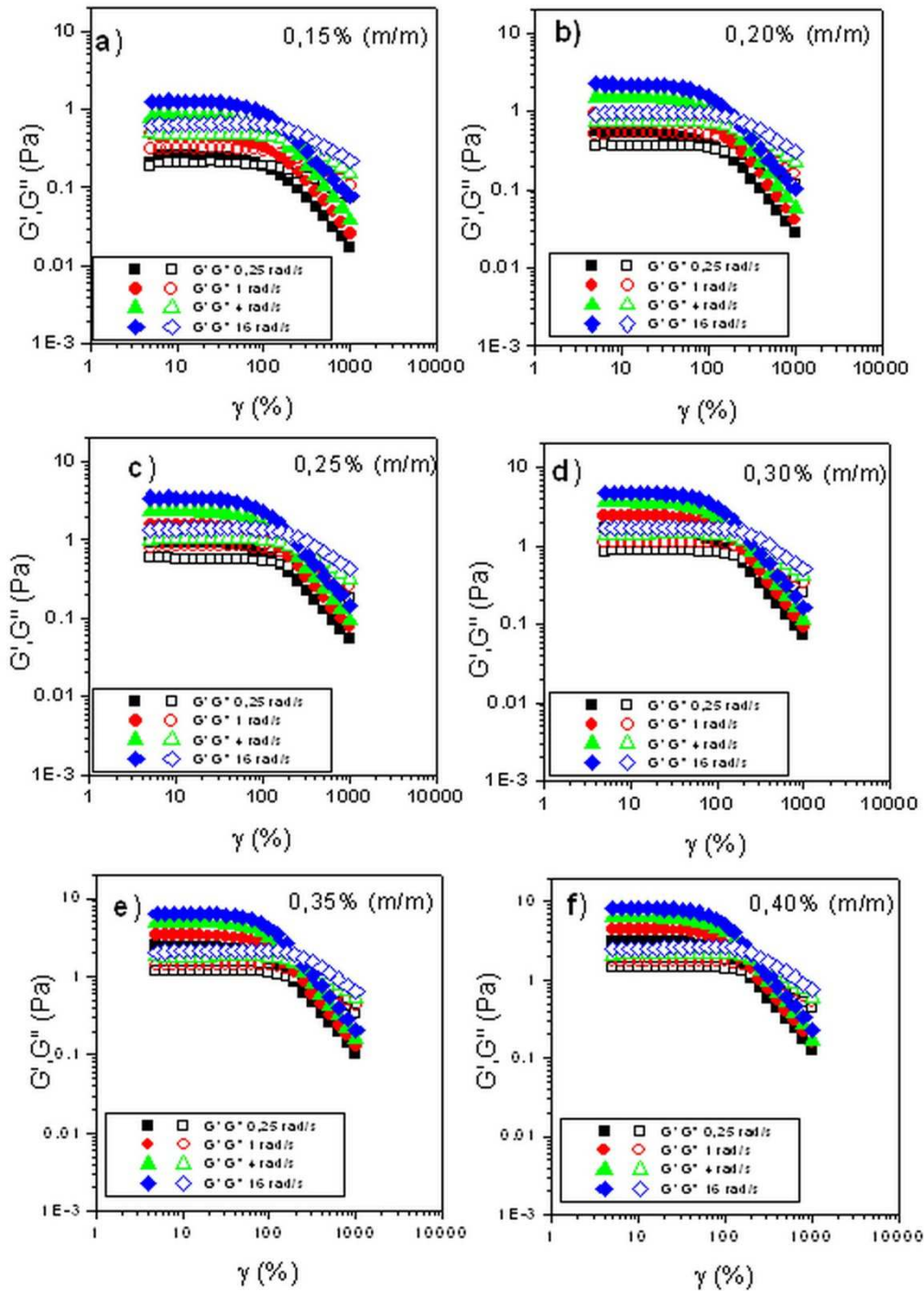


Figure 3.1. Storage (G') and loss (G'') moduli as a function of strain for xanthan gum solutions with different concentrations: 0.15 % (m/m), 0.20 % (m/m), 0.25 % (m/m), 0.30 % (m/m), 0.35 % (m/m) and 0.40 % (m/m) at 20°C and at 4 frequencies: 0.25 rad/s, 1 rad/s, 4 rad/s and 16 rad/s. Standard deviation of the mean (three replicates) for G' and $G'' < 5\%$.

In order to estimate the maximum amplitude value of the sinusoidal shear strain function which guarantees linear viscoelastic behaviour both critical strain and critical shear stress were determined as shown in Figure 3.2. The critical shear strain did not significantly vary within the same concentration range. In fact, the differences observed for the critical shear stress must be ascribed to the increase in G' and G'' with APXG concentration, which in turn means an increase in the absolute value of the complex modulus, $|G^*|$, taking into account that:

$$\sigma_c = |G^*| \cdot \gamma_c \quad (3.7)$$

where, γ_c is the critical strain for linear viscoelastic response.

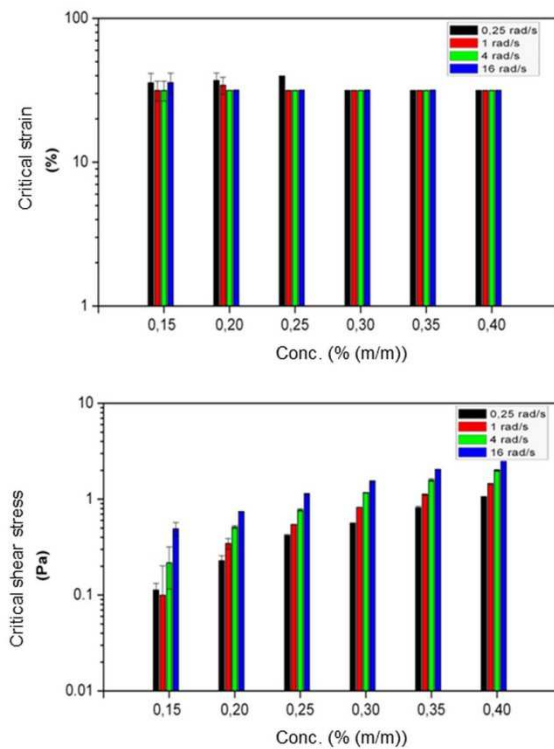


Figure 3.2. Critical strain (a) and critical shear stress (b) for the different concentrations of APXG (0.15, 0.20, 0.25, 0.30, 0.35 and 0.40% (m/m)) at the 4 frequencies studied. Temperature: 20°C.

Furthermore, at the higher concentrations the onsets of the linear viscoelastic range for G'' show a slight increase as expected for xanthan gum solutions (Hyun et al., 2002). This behaviour is clearly seen in Figure 3.3 where normalized G'' is shown as function of strain. The occurrence of this strain overshoot phenomenon at the onset of the non-

linear viscoelastic response has been explained as a resistance against deformation up to a certain strain. (Hyun et al., 2002; Rochefort & Middleman, 1987).

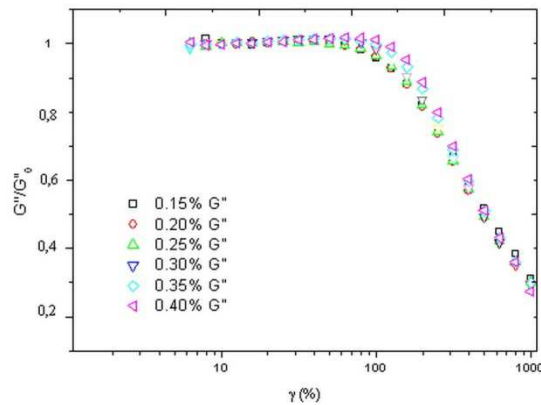


Figure 3.3. Normalized G'' as a function of strain for the different concentrations of APXG (0.15, 0.20, 0.25, 0.30, 0.35 and 0.40% (m/m)) at 4 rad/s. Temperature: 20°C.

Figure 3.4. shows G' and G'' as a function of frequency within LVR (strain = 5%). When increasing polymer concentration both G' and G'' values as well as the difference between them increase, corresponding to a weak-gel behaviour. Nevertheless, there is a tendency to reach the crossover frequency that determines the onset of the terminal relaxation zone when moving towards lower frequencies as the xanthan gum concentration decrease. This window of the mechanical spectrum corresponds to the plateau zone which is related in polymer rheology to the occurrence of macromolecular entanglements (Wyatt & Liberatore, 2009). Furthermore, G' and G'' show a small dependence with frequency.

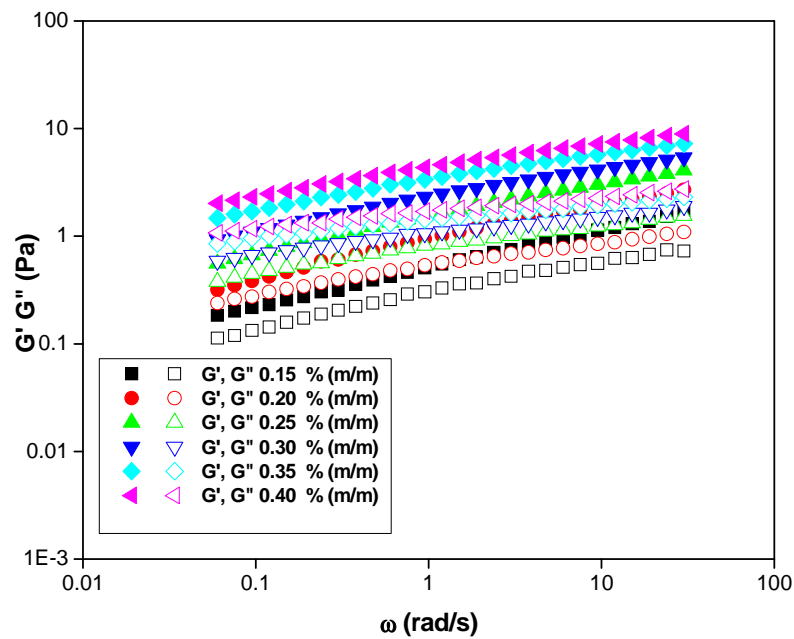


Figure 3.4. Frequency sweeps as a function of APXG concentration: 0.15% (m/m), 0.20% (m/m), 0.25% (m/m), 0.30% (m/m), 0.35% (m/m) and 0.40% (m/m). Temperature: 20°C.

Figure 3.5 shows the dependence of G' with frequency for all the systems studied. It was observed that the frequency dependence of the elastic modulus can be quantitatively described by a power law equation. The values for the slopes of all the G' vs. ω curves are given in Figure 3.5. It was seen that when increasing xanthan gum the slope decreases whereas G' values increase, thus indicating a higher interaction between polymer molecules. Furthermore, the slope values were consistent with those previously reported for xanthan gum solutions (Carmona, et al., 2014; Pal, 1995; Song et al., 2006; Talukdar et al., 1996).

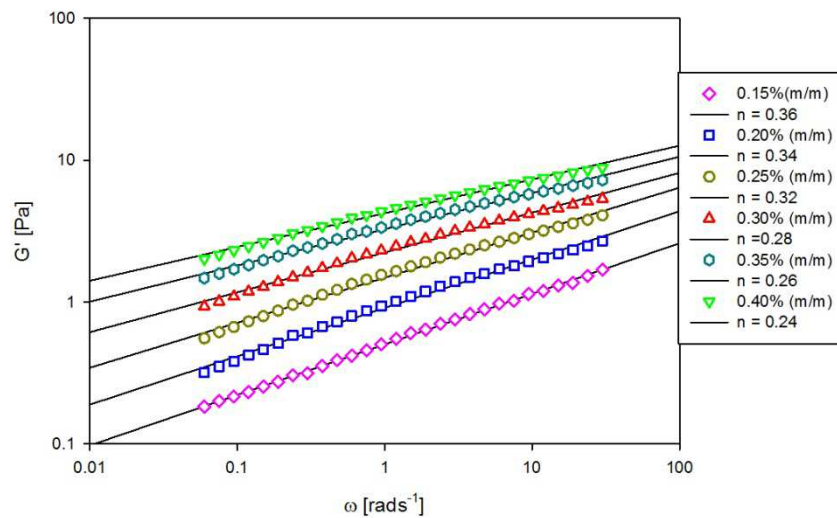


Figure 3.5. Elastic moduli G' (Pa) as a function of frequency for APXG concentration: 0.15, 0.20, 0.25, 0.30, 0.35 y 0.40% (m/m). Solid lines are the best fit to the power law. Temperature: 20°C.

Figure 3.6 shows a comparison of frequency sweeps for both the APXG used in the present study and a conventional one produced by the same Company (CP Kelco) for the same concentration of xanthan gum 0.40% (m/m) and ionic strength (Wyatt et al., 2011). Both G' and G'' are lower for the conventional xanthan gum pointing out to a more fluid-like behaviour. Thus, the window of the mechanical spectrum of the conventional xanthan gum is shifted closer to the terminal relaxation zone than this of the APXG. It is also clearly observed a trend to reach the crossover frequency, which determines the onset of the terminal relaxation zone.

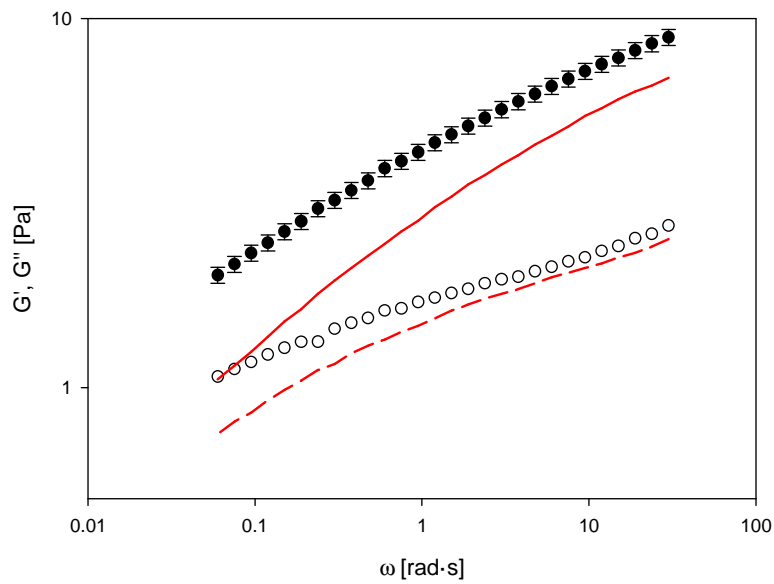


Figure. 3.6. G' and G'' moduli of both APXG (symbols) and conventional xanthan gum (lines, from Wyatt et al., 2011) as a function of frequency for 0.4% (m / m) gum content with the same ionic strength. $T = 20\text{ }^{\circ}\text{C}$.

The assessment of the Cox-Merz rule as a function of APXG concentration is shown in Figure 3.7. It is interesting to note that the Cox-Merz rule was clearly followed for the lowest concentration of xanthan gum (0.15 % (m/m)), while it failed for the rest of concentrations studied. The fail of the Cox-Merz rule seems to be enhanced by the development of elastic properties in viscoelastic materials. The results obtained in the present study confirms that the highest elasticity the greater departure from the rule is likely to occur as also suggested by the results reported for concentrated dispersions of Acacia Tortuosa gum exudate (Muñoz et al., 2007) and by the behaviour of chitosan aqueous solutions (Calero et al., 2010). In this case the departure could be related to the occurrence of a structured system, supporting that the weak-gel structure was clearly set. Furthermore, our results report a critical concentration (0.15% (m/m)) for the onset of the departures from the Cox-Merz rule.

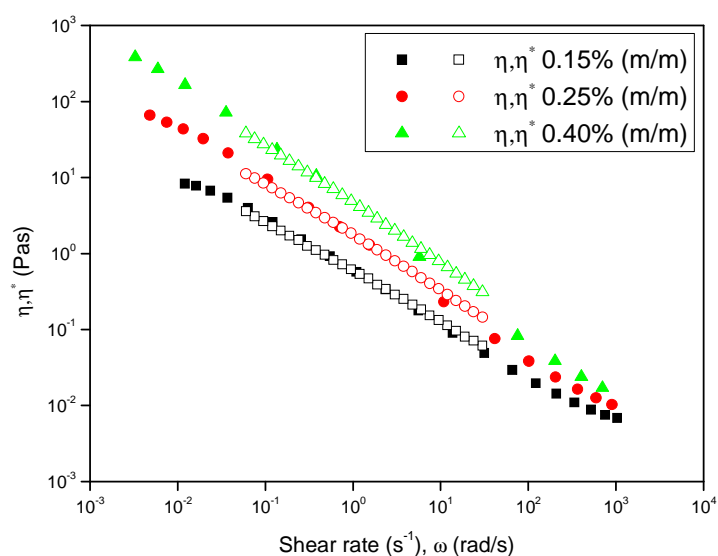


Figure 3.7. Frequency dependence of complex viscosity derived from SAOS measurements (open symbols) and shear-rate dependence of steady shear viscosity for 0.15 % (m/m)-triangles-, 0.25% (m/m)-squares- and 0.40% (m/m)-circles- xanthan gum solutions. $T = 20^{\circ}\text{C}$. Standard deviation of the mean (three replicates) for $\eta < 10\%$ and for $\eta^* < 5\%$.

3.3.2. Large Amplitude Oscillatory Shear (LAOS).

In order to gain a deeper insight into the rheological and structural behaviour of the system large amplitude oscillatory shear measurements were carried out.

First, we determined the average elasticity and dissipated energy in the material response by means of full cycle method. Figure 3.8a and 3.8b shows the normalized first harmonic (average) elastic modulus and the normalized first harmonic (average) dynamic viscosity for all the xanthan gum solutions at 4 rad s^{-1} , respectively. It is shown that both, the normalized elastic modulus and normalized dynamic viscosity decreases beyond the onset of the linear viscoelastic range. Thus, this indicates a strain softening behaviour of the elastic component and a shear thinning behaviour of the viscous one. It is clearly observed that no significant difference in the average viscoelastic moduli (first harmonic contribution) is found for the different xanthan gum concentrations.

Further information on the influence of the xanthan gum concentration on the microstructure of xanthan gum can be obtained by analysing the viscoelastic moduli at

instantaneous strains by means of the above mentioned local method based on the S and T ratios. These two parameters take into account the influence of higher harmonics in the non-linear viscoelastic response.

Figures 3.8c and 3.8d show the parameters S and T used to evaluate the intracycle elastic and viscous non-linearities. Parameters S and T are obtained from Lissajous-Bowditch curves as explained above and include the contribution of higher harmonics. At strains above the critical one, two behaviours were observed for both elastic and viscous responses. At strains closer to the LVR the elastic ratio (Figure 3.8c) was slightly negative, which corresponds to a strain-softening behaviour. However, at larger strains the sign of the parameters change from negative to positive indicating a transition from strain-softening to strain-stiffening behaviour. No significant influence of xanthan gum concentration on non-linear elastic response is also observed.

Figure 3.8d shows that the viscous ratios from 3 s^{-1} to 20 s^{-1} shear rate were positive, whereas at higher shear rates the sign became negative.

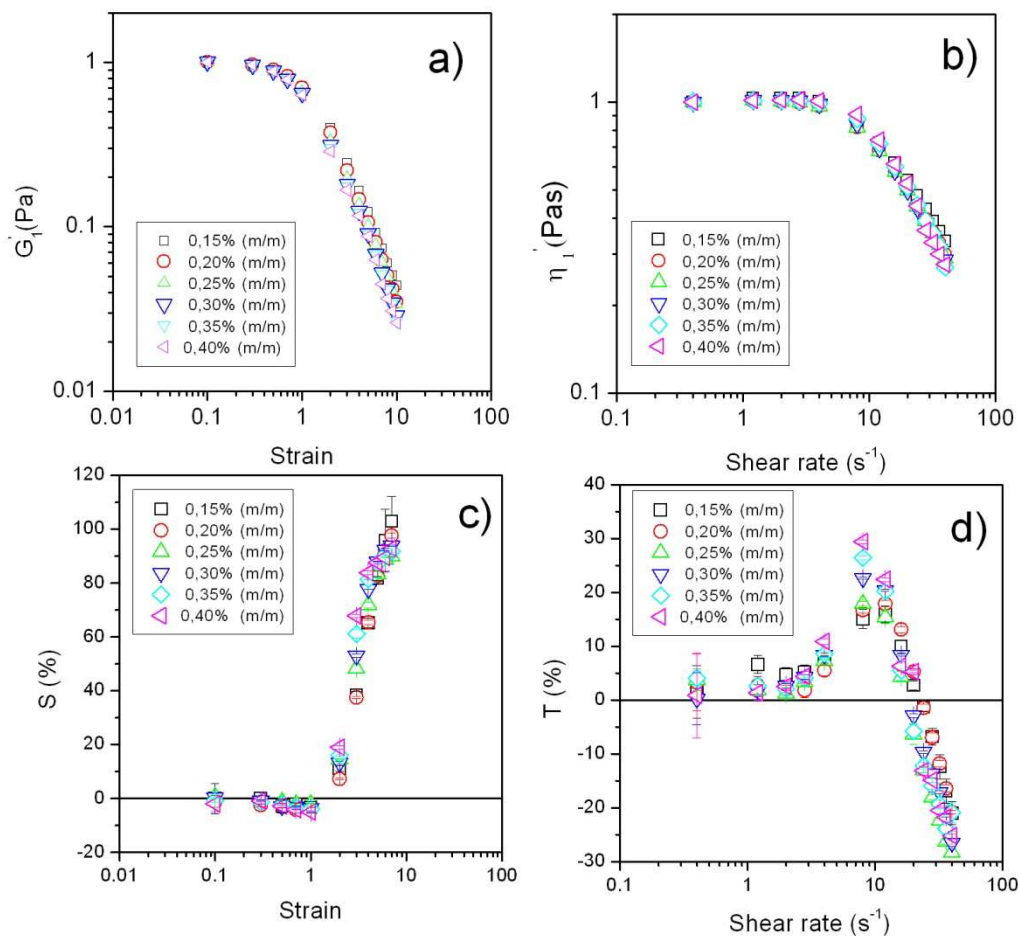


Figure 3.8. Oscillatory shear tests of xanthan gum at 4 rad/s analysed by means of LAOS parameters for all the concentrations studied. a) First harmonic (average) elastic modulus G'_1 . b) First harmonic (average) dynamic viscosity η'_1 . Standard deviation of the mean (three replicates) for G'_1 and η'_1 < 5%. c) Strain-stiffening ratio, S. d) Shear-thickening ratio, T. T = 20°C. The error bars are included in the figure.

The positive value of these parameters indicated a shear-thickening behaviour. This feature should be related to the well-known weak strain overshoot response obtained for xanthan gum solutions in start-up at the inception of shear experiments (Song et al., 2006; Hyun et al., 2002). The existence of this peak is due to a structural rearrangement, as explained above and confirms that the overshoot observed in stress growth experiments is a manifestation of nonlinear viscoelasticity rather than thixotropy. It is worth noting that the maximum shear-thickening ratio increases with the xanthan gum concentration, which can be associated with a higher resistance to the flow accounting for the higher number of entanglements of the extended polymer. At the highest strain-

rate the intracycle behaviour became shear-thinning and all the systems showed the same values.

Figure 3.9 shows the dependency of the maximum shear thickening ratio as a function of xanthan gum concentration. Two linear tendencies are observed which could be related to a change in the behaviour of the polymer solution indicating the occurrence of two regimes. This drastic change in the slope from 51 to 25 was found in the 0.20% (m/m) – 0.25% (m/m) range. This is supported by the fact that departure from the Cox-Merz rule was observed at higher xanthan gum concentrations.

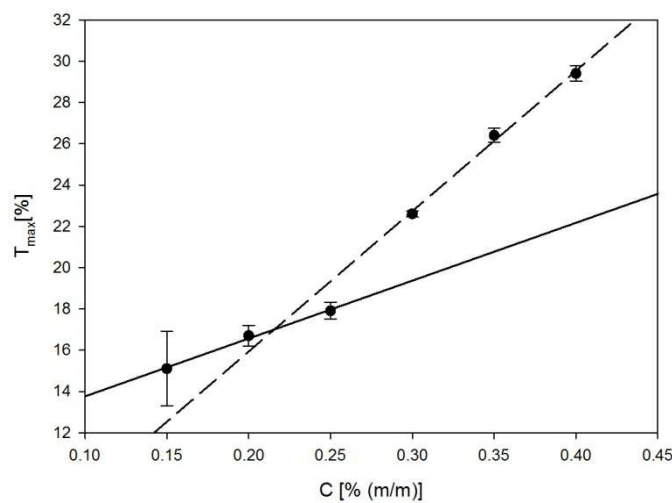


Figure 3.9. Maximum shear-thickening parameter as a function of xanthan gum concentration. Solid line correspond to the linear fit for xanthan gum concentrations ranging from 0.15% (m/m) to 0.25% (m/m) and dashed line correspond to the linear fit for xanthan gum concentrations ranging from 0.30% (m/m) to 0.40% (m/m).

Finally, figure 3.10 shows as a way of example the strain sweep for 0.15% (m/m), 0.25% (m/m) and 0.40% (m/m). A classic rheological analysis provides incomplete information obtained only from the first harmonic response. Thus, both the average elastic and loss moduli are the only ones considered. In this case, both parameters decrease with strain indicating strain-softening behaviour and shear-thinning behaviour, respectively. Nevertheless, analysing the large amplitude oscillatory shear results also by means local methods allow the non-linear viscoelastic region to be divided into three parts according to the intracycles parameters. Region (I) Strain softening ($S < 0$) +

Shear thickening ($T > 0$); Region (II) Strain stiffening ($S > 0$) + Shear thickening ($T > 0$) and Region (III) Strain stiffening ($S > 0$) + Shear thinning ($T < 0$).

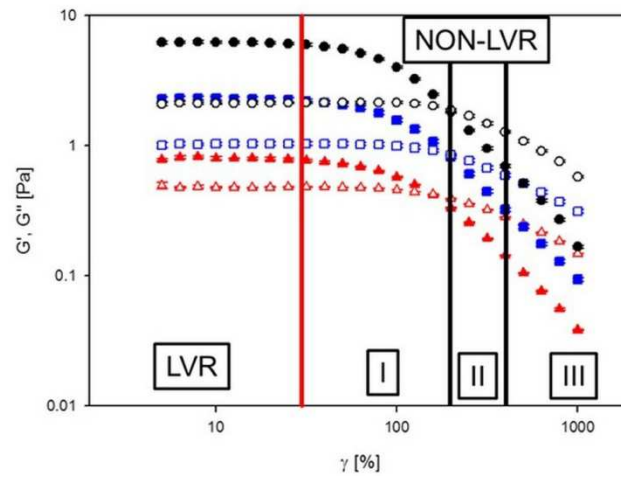


Figure 3.10. Strain sweep for 0.15% (m/m) (triangles), 0.25% (m/m) (squares) and 0.40% (m/m) (circles). Open symbols are G' values whereas closed symbols are G'' values. $T = 20^\circ\text{C}$. Standard deviation of the mean (three replicates) for G' and $G'' < 5\%$.

3.4. Conclusions.

From the strain sweeps the same critical shear strain value was obtained not depending on concentration. Nevertheless, the critical shear stress increases with concentration due to the increase of the complex modulus. A first evidence of a structural change was detected by plotting the normalized G'' as a function of shear strain. A slight strain overshoot was observed at the onset of the non-linear viscoelastic range for xanthan gum concentrations above 0.25% (m/m).

All the studied systems showed a weak-gel behaviour that increase with concentration. The comparison of the mechanical spectrum for the Advanced Performance Xanthan Gum with a conventional one showed that the viscous component of the latter was more important than the one for the Advanced Performance.

The second evidence supporting a structural change was the deviations from the Cox-Merz rule for the concentrations above 0.20% (m/m), which indicates the occurrence of a more development structure.

Large amplitude oscillatory shear results were analysed by means of both full-cycle and local methods. A strain softening and shear-thinning behaviour was observed from the first harmonic (average) elastic modulus and dynamic viscosity respectively. No significant differences were observed with different Xanthan gum concentrations. A complete rheological characterization of the systems was achieved by analysing the parameters deduced from local methods. The plot of the maximum value of the local shear-thickening parameter (T) obtained by LAOS against concentration supported the aforementioned change of the viscoelastic behaviour associated to the modification of the gum structure.

Finally, the non-linear viscoelastic region can be divided into three parts according to the intracycles parameters. Region (I) Strain softening ($S < 0$) + Shear thickening ($T > 0$); Region (II) Strain stiffening ($S > 0$) + Shear thickening ($T > 0$) and Region (III) Strain stiffening ($S > 0$) + Shear thinning ($T < 0$).

3.5. References.

Calero, N., Muñoz, J., Ramírez, P., & Guerrero, A. (2010). Flow behaviour, linear viscoelasticity and surface properties of chitosan aqueous solutions. *Food Hydrocolloids*, 24(6), 659-666.

Carmona, J.A., Ramírez, P., Calero, N., & Muñoz, J. (2014). Large amplitude oscillatory shear of xanthan gum solutions. Effect of sodium chloride (NaCl) concentration. *Journal of Food Engineering*, 126, 165-172.

Cevoli, C., Balestra, F., Ragni, L., & Fabbri, A. (2013). Rheological characterisation of selected food hydrocolloids by traditional and simplified techniques. *Food Hydrocolloids*, 33, 142-150.

Cuvelier, G., & Launay, B. (1986). Concentration regimes in xanthan gum solutions deduced from flow and viscoelastic properties. *Carbohydrate Polymers*, 6(5), 321-333.

Dealy, J. M. & Wissbrun, K. F. (1990) *Melt Rheology and its Role in Plastics Processing, Theory and Applications*, Van Nostrand Reinhold, New York, pp. 42-102.

Dogan, M., Kayacier, A., Toker, Ö. S., Yilmaz, M. T., & Karaman, S. (2013). Steady, dynamic, creep, and recovery analysis of ice cream mixes added with different concentrations of xanthan gum. *Food and Bioprocess Technology*, 1-14

Ewoldt, R.H., Winter, P. & McKinley, G.H. (2007). MITlaos version 2.1 Beta for MATLAB. MATLAB-based data analysis software for characterizing nonlinear viscoelastic responses to oscillatory shear strain, MA, self-published, Cambridge.

Ewoldt, R.H., Hosoi, A.E., McKinley, G.H. (2008). New measures for characterizing nonlinear viscoelasticity in large amplitude oscillatory shear. *Journal of Rheology*, 52 (6), 1427–1458.

Ewoldt, R.H., Winter, P., Maxey, J. & McKinley, G.H. (2010a). Large amplitude oscillatory shear of pseudoplastic and elastoviscoplastic materials. *Rheologica Acta*, 49 (2), 191–212.

Ewoldt, R. H., Winter, P., Maxey, J., & McKinley, G. H. (2010b). Large amplitude oscillatory shear of pseudoplastic and elastoviscoplastic materials. *Rheologica acta*, 49(2), 191-212.

García-Ochoa, F., & Casas, J. A. (1994). Apparent yield stress in xanthan gum solutions at low concentrations. *The Chemical Engineering Journal and the Biochemical Engineering Journal*, 53(3), B41-B46.

Hyun, K., Kim, S.H., Ahn, K.H. & Lee, S.J. (2002). Large amplitude oscillatory shear as a way to classify the complex fluids. *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics*, 107 (1-3), 51-65.

Hyun, K., Nam, J. G., Wilhelm, M., Ahn, K. H., & Lee, S. J. (2003). Nonlinear response of complex fluids under LAOS (large amplitude oscillatory shear) flow. *Korea-Aust. Rheol. J*, 15(2), 97-105.

Jeanes, A., Pittsley, J. E., & Senti, F. R. (1961). Polysaccharide B-1459: A new hydrocolloid polyelectrolyte produced from glucose by bacterial fermentation. *Journal of Applied Polymer Science*, 5(17), 519-526.

Kang, F.S., & Pettit, D.J. Xanthan, gellan, welan, and rhamsan.(1993). In Whistler RL, BeMiller JN, editors. *Industrial Gums. Polysaccharides and their derivatives*. 3th ed. Academic Press, San Diego, USA. pp 341–399.

Katzbauer, B. (1998). Properties and applications of xanthan gum. *Polymer Degradation and Stability*, 59(1), 81-84.

Marcotte, M., Taherian-Hoshahili, A.R. & Ramaswamy, H.S. (2001). Rheological properties of selected hydrocolloids as a function of concentration and temperature. *Food Research International*, 34(8), 695-703.

Margaritis, A., & Zajic, J. E. (1978). Mixing, mass transfer, and scale-up of polysaccharide fermentations. *Biotechnology and Bioengineering*, 20(7), 939-1001.

Meyer, E. L., Fuller, G. G., Clark, R. C., & Kulicke, W. M. (1993). Investigation of xanthan gum solution behavior under shear flow using rheoptical techniques. *Macromolecules*, 26(3), 504-511.

Moorhouse, R., Walkinshaw, M.D., & Arnott, S. (1977). Xanthan gum – molecular conformation and interactions. In *Extracellular Microbial Polysaccharides*, edited by Paul A. Sandford. ACS Symposium Series, no. 45. Washington, D.C.: American Chemical Society, pp. 90-102.

Muñoz, J., Rincón, F., Alfaro, M. C., Zapata, I., de la Fuente, J., Beltrán, O., et al. (2007). Rheological properties and surface tension of Acacia tortuosa gum exudate aqueous dispersion. *Carbohydrate Polymers*, 70, 198-205.

Norton, I. T., Goodall, D. M., Frangou, S. A., Morris, E. R., & Rees, D. A. (1984). Mechanism and dynamics of conformational ordering in xanthan polysaccharide. *Journal of Molecular Biology*, 175(3), 371-394.

Pal, R. (1995). Oscillatory, creep and steady flow behavior of Xanthan-thickened oil-in-water emulsions. *AIChE Journal*, 41(4), 783–794.

Rinaudo, M. Milas, M. (1978). Polyelectrolyte behaviour of a bacterial polysaccharide from *Xanthomonas campestris*: comparison with CMC. *Biopolymers*, 17, 2663–2678.

Rocheffort, W. E., & Middleman, S. (1987). Rheology of xanthan gum: salt, temperature, and strain effects in oscillatory and steady shear experiments. *Journal of Rheology*, 31, 337.

Sahin, H., & Ozdemir, F. (2004). Effect of some hydrocolloids on the rheological properties of different formulated ketchups. *Food Hydrocolloids*, 18(6), 1015-1022.

Song, K.-W., Kuk, H.-Y. & Chan G.-S. (2006). Rheology of concentrated xanthan gum solutions: Oscillatory shear flow behavior. *Korea-Australia Rheology Journal*, 18 (2), 67-81.

Speers, R. A., & Tung, M. A. (1986). Concentration and temperature dependence of flow behavior of xanthan gum dispersions. *Journal of Food Science*, 51(1), 96-98.

Talukdar, M.M., Vinckier, I., Moldenaers, P. & Kinget, R. (1996). Journal of Pharmaceutical Sciences, 85(5), 537-40.

Wyatt, N. B., Gunther, C. M., & Liberatore, M. W. (2011). Drag reduction effectiveness of dilute and entangled xanthan in turbulent pipe flow. Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics, 166(1), 25-31.

Wyatt, N. B., & Liberatore, M. W. (2009). Rheology and viscosity scaling of the polyelectrolyte xanthan gum. Journal of applied polymer science, 114(6), 4076-4084.

CAPÍTULO 4

Journal of Food Engineering 126 (2014) 165–172



Contents lists available at [ScienceDirect](#)

Journal of Food Engineering

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jfoodeng



Large amplitude oscillatory shear of xanthan gum solutions. Effect of sodium chloride (NaCl) concentration



J.A. Carmona, P. Ramírez*, N. Calero, J. Muñoz

Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Sevilla, Facultad de Química, 41012 Sevilla, Spain



CAPÍTULO 5

CONCLUSIONES

1. Las curvas de flujo de las suspensiones acuosas de la goma xantana “advanced performance” fueron determinadas mediante la combinación de ensayos de cizalla estacionaria en escalón y ensayos de creep. Los ensayos de creep permiten determinar de manera más precisa los valores de viscosidad a baja velocidad de cizalla (η_0) que aquellos obtenidos por cizalla estacionaria en escalón. Los resultados muestran un comportamiento pseudoplástico con un plato newtoniano a baja velocidad de cizalla seguido por una caída drástica de la viscosidad. El ajuste de las curvas de flujo se realizó mediante el modelo de Carreau, el análisis de los parámetros muestran un aumento de la viscosidad η_0 y del carácter pseudoplástico con la concentración debido al aumento de las interacciones moleculares. La viscosidad η_0 frente a la concentración se ajusta a ley de la potencia con un exponente de 4.17 que corresponde al régimen semidiluido.
2. Todos los sistemas estudiados que contenían la goma xantana “advanced performance” muestran una cinética de recuperación de estructura tras cizalla bastante rápida en el rango de concentraciones estudiado. La cinética de recuperación estructural sigue una cinética de segundo orden cuya constante cinética aumenta con la concentración y es inversamente proporcional a la viscosidad (η_0).
3. Los resultados de cizalla oscilatoria de baja amplitud (SAOS) de la goma xantana “advanced performance” muestran un comportamiento típico de gel débil que aumenta con la concentración de goma. La deformación crítica que marca la salida de zona lineal no depende de la frecuencia ni de la concentración de goma, aunque el esfuerzo crítico sí aumentó con la concentración debido al aumento del módulo complejo G^* .
4. Un cambio estructural fue detectado a partir de 0.25% (p/p) de concentración de goma, dicho cambio estructural queda evidenciado por la desviación de la regla de Cox-Merz, así como por la existencia de un ligero aumento de la componente viscosa (strain overshoot) justo a la salida de zona lineal.

5. Los resultados de cizalla oscilatoria de larga amplitud (LAOS) en función de la concentración de goma fueron analizados tanto por métodos globales como por métodos locales. De los módulos de almacenamiento (G_1') y de pérdidas (G_1'') promedio, correspondientes al primer armónico, se observa que los sistemas disminuyen tanto su carácter elástico (strain-softening) como su viscosidad (shear-thinning o pseudoplástico para todas las concentraciones estudiadas. Además, el análisis de los resultados por métodos globales no muestran diferencias significativas con la concentración. Con objeto de caracterizar completamente la reología de estos sistemas se analizaron también los parámetros locales. Se observó la existencia de un máximo en el valor del parámetro T en función de la velocidad de deformación que aparece en la salida de zona lineal. El máximo del parámetro T en función de la concentración muestra un cambio de tendencia a partir de 0,25% (p/p) que puede relacionarse de nuevo con un cambio estructural producido a partir de dicha concentración.
6. La región viscoelástica no lineal puede ser dividida en tres regiones según los parámetros locales S y T. Así, se observa la existencia de una región (I) donde el comportamiento local del sistema es: Strain softening ($S < 0$) + Shear thickening ($T > 0$); otra región (II) con comportamiento: Strain stiffening ($S > 0$) + Shear thickening ($T > 0$) y por último una región (III) caracterizada por un comportamiento elástico tipo Strain stiffening ($S > 0$) y viscoso tipo shear thinning ($T < 0$).
7. La influencia del NaCl sobre las propiedades reológicas de la suspensión de goma xantana “advanced performance” al 0,4 % (p/p) fue determinada por medio de ensayos de cizalla oscilatoria y curvas de flujo. Los resultados viscoelásticos en la zona lineal muestran un comportamiento típico de gel débil que no varía con la concentración de NaCl. Las curvas de flujo de la suspensión de goma al 0,4% muestran un comportamiento pseudoplástico que se ajusta al modelo de Carreau, las curvas de flujo no varían con la concentración de goma.

8. Los resultados de cizalla oscilatoria de larga amplitud si revelan diferencias entre los sistemas con y sin NaCl. La adición de sal conduce al apantallamiento de cargas y a estructuras más compactas, ello queda evidenciado tanto en los resultados globales como locales de LAOS.