



# Contribució a l'estudi de les propietats reològiques dels sucres i derivats de fruites

Víctor Falguera i Pascual

**ADVERTIMENT.** La consulta d'aquesta tesi queda condicionada a l'acceptació de les següents condicions d'ús: La difusió d'aquesta tesi per mitjà del servei TDX ([www.tdx.cat](http://www.tdx.cat)) i a través del Dipòsit Digital de la UB ([diposit.ub.edu](http://diposit.ub.edu)) ha estat autoritzada pels titulars dels drets de propietat intel·lectual únicament per a usos privats emmarcats en activitats d'investigació i docència. No s'autoritza la seva reproducció amb finalitats de lucre ni la seva difusió i posada a disposició des d'un lloc aliè al servei TDX ni al Dipòsit Digital de la UB. No s'autoritza la presentació del seu contingut en una finestra o marc aliè a TDX o al Dipòsit Digital de la UB (framing). Aquesta reserva de drets afecta tant al resum de presentació de la tesi com als seus continguts. En la utilització o cita de parts de la tesi és obligat indicar el nom de la persona autora.

**ADVERTENCIA.** La consulta de esta tesis queda condicionada a la aceptación de las siguientes condiciones de uso: La difusión de esta tesis por medio del servicio TDR ([www.tdx.cat](http://www.tdx.cat)) y a través del Repositorio Digital de la UB ([diposit.ub.edu](http://diposit.ub.edu)) ha sido autorizada por los titulares de los derechos de propiedad intelectual únicamente para usos privados enmarcados en actividades de investigación y docencia. No se autoriza su reproducción con finalidades de lucro ni su difusión y puesta a disposición desde un sitio ajeno al servicio TDR o al Repositorio Digital de la UB. No se autoriza la presentación de su contenido en una ventana o marco ajeno a TDR o al Repositorio Digital de la UB (framing). Esta reserva de derechos afecta tanto al resumen de presentación de la tesis como a sus contenidos. En la utilización o cita de partes de la tesis es obligado indicar el nombre de la persona autora.

**WARNING.** On having consulted this thesis you're accepting the following use conditions: Spreading this thesis by the TDX ([www.tdx.cat](http://www.tdx.cat)) service and by the UB Digital Repository ([diposit.ub.edu](http://diposit.ub.edu)) has been authorized by the titular of the intellectual property rights only for private uses placed in investigation and teaching activities. Reproduction with lucrative aims is not authorized nor its spreading and availability from a site foreign to the TDX service or to the UB Digital Repository. Introducing its content in a window or frame foreign to the TDX service or to the UB Digital Repository is not authorized (framing). Those rights affect to the presentation summary of the thesis as well as to its contents. In the using or citation of parts of the thesis it's obliged to indicate the name of the author.



**Facultat de Química**  
**Departament d'Enginyeria Química**  
**Programa de Doctorat en Enginyeria i Tecnologies Avançades**

**Tesi Doctoral**  
**Contribució a l'estudi de les propietats reològiques dels sucres i derivats de fruites**

Memòria presentada per Víctor Falguera i Pascual, Enginyer Agrònom, per optar al grau de Doctor per la Universitat de Barcelona.

Aquesta Tesi Doctoral ha estat realitzada al Departament d'Enginyeria Química de la Universitat de Barcelona i al Departament de Tecnologia d'Aliments de la Universitat de Lleida, essent dirigida pel Dr. Manel Vicente Buil (EQ-UB) i pel Dr. Albert Ibarz Ribas (TECAL-UdL), i tutorada pel Dr. José M<sup>a</sup> Gutiérrez González.

El doctorand,

El director,

Víctor Falguera i Pascual

Dr. Manel Vicente Buil  
Departament d'Enginyeria Química  
Universitat de Barcelona

El director,

El tutor,

Dr. Albert Ibarz Ribas  
Departament de Tecnologia d'Aliments  
Universitat de Lleida

Dr. José M<sup>a</sup> Gutiérrez González  
Departament d'Enginyeria Química  
Universitat de Barcelona

Barcelona, 2013.



*Take the best  
and make it better.*

Barry Mann & Cynthia Weil, 1981.



*S'acostuma a dir que la lectura d'una tesi doctoral és un punt i a part en la vida d'un investigador, un moment en el qual es fa la vista enrere per reconèixer el suport de les persones que l'han fet possible. En aquest cas, però, no tinc pas la sensació que s'acabi res, sinó simplement de complir una etapa més del recorregut. Per això aquests agraïments van dirigits, de manera personal i sincera, a tota aquesta gent que he tingut l'honor i el plaer de conèixer, i que confio en continuar trobant al meu costat al llarg del camí:*

*Al Dr. Manel Vicente, emprenedor incansable i font inesgotable de sentit comú, per acceptar i conduir magistralment la direcció d'aquesta tesi, amb aquest estil propi que aporta llum on molt pocs són capaços de trobar-la.*

*Al Dr. Albert Ibarz, mestre, mentor, company i amic, per creure cegament en aquest projecte des del primer dia mentre gairebé tothom preguntava: per què?*

*Als Drs. Ricard Torres i José M<sup>a</sup> Gutiérrez, del Departament d'Enginyeria Química de la Universitat de Barcelona, l'ajuda i la paciència dels quals ha estat essencial perquè avui aquest projecte hagi arribat a bon port.*

*A les empreses Nufri (Mollerussa) i InduLleida (Alguaire) (i en particular a Carles Berdún i Miquel Àngel Cubero), models de col·laboració universitat-empresa, per aportar els materials, la matèria primera, les seves idees i les seves necessitats, fent que avui el coneixement de les propietats dels productes derivats de la fruita sigui una mica més ampli.*

*Als meus pares, per qui la realització d'aquesta tesi ha estat un secret i una sorpresa fins al dia d'avui, per haver-me donat l'oportunitat de triar el camí i donar-me suport incondicionalment tot i no saber exactament en què estava treballant.*

*I a tu, Núria, raó, font d'inspiració, empenta constant, refugi, estímul i motivació.*



# ÍNDEX GENERAL

<b>Índex general.</b>	<b>I</b>
<b>Índex de Figures.</b>	<b>III</b>
<b>Índex de Taules.</b>	<b>V</b>
<b>Resum.</b>	<b>VII</b>
<b>Abstract.</b>	<b>IX</b>
<b>1. INTRODUCCIÓ.</b>	<b>1</b>
1.1. Els suc i derivats de fruita. Definició i especificacions.	4
1.2. El procés d'elaboració dels suc de fruita.	7
1.3. Les propietats reològiques dels suc i derivats de fruita.	13
1.3.1. L'anàlisi del comportament al flux.	13
1.3.2. L'anàlisi de la tixotropia.	15
1.3.3. L'anàlisi de la viscoelasticitat.	16
1.4. Aplicació de les determinacions reològiques: la consistència com a paràmetre fonamental de qualitat dels cremogenats.	19
1.5. Aplicació de les determinacions reològiques: anàlisi de les propietats texturals i de gelificació de melmelades i gelatines.	20
<b>2. OBJECTIUS I PLA DE TREBALL.</b>	<b>23</b>
2.1. Objectius.	26
2.2. Pla de treball.	27
<b>3. MATERIAL I MÈTODES.</b>	<b>29</b>
3.1. La matèria primera. Obtenció i preparació de les mostres.	31
3.2. Mesures fisico-químiques.	35
3.3. Determinacions reològiques.	40
3.3.1. Estudi de la tixotropia.	40
3.3.2. Estudi del comportament al flux.	41
3.3.3. Estudi de la viscoelasticitat.	41
3.3.4. Anàlisi de les propietats reològiques de melmelades i gelatines.	42
3.4. Tractament de les dades.	43
<b>4. RESULTATS I DISCUSSIÓ.</b>	<b>47</b>
4.1. Suc clarificats.	49
4.1.1. Suc de taronja.	49
4.1.2. Suc de pera.	60
4.1.3. Suc de poma.	63
4.1.4. Suc de grosella.	65
4.2. Suc no clarificats.	67
4.2.1. Suc de taronja.	67
4.2.2. Suc de mandarina.	86
4.2.3. Suc comercial de tomàquet.	91
4.2.4. Suc de grosella.	100



4.3. Cremogenats.	102
4.3.1. Cremogenat de plàtan.	102
4.3.2. Cremogenat de préssec: predicció de l'índex de consistència.	105
4.4. Productes elaborats a base de fruita.	113
4.4.1. Suc de préssec amb fibra.	113
4.4.2. Mermelades.	120
4.4.3. Gelatines.	123
4.5. Desenvolupament d'un nou model de definició del comportament al flux.	124
<b>5. CONCLUSIONS I RECOMANACIONS.</b>	<b>131</b>
5.1. Conclusions.	133
5.2. Recomanacions.	137
<b>REFERÈNCIES</b>	<b>139</b>
<b>Nomenclatura</b>	<b>151</b>
<b>ANNEXES.</b>	<b>153</b>
I. Annex de Taules.	155
II. Introducció a la reologia: conceptes bàsics.	171
III. Introducció a l'anàlisi multivariant: conceptes bàsics.	185

## ÍNDIX DE FIGURES

<i>Figura 1.1.</i> Productes intermedis i comercials derivats de la fruita.	6
<i>Figura 1.2.</i> Diagrama de flux típic de l'elaboració d'un suc de fruita.	7
<i>Figura 1.3.</i> Representació dels diversos tipus de fluids descrits amb el model de Herschel – Bulkley.	14
<i>Figura 1.4.</i> Desfasament entre l'entrada sinusoidal i la resposta mesurada en diferents tipus de cossos (adaptat de Maestro, 2002).	17
<i>Figura 1.5.</i> Molècula del pidolat càlcic.	21
<i>Figura 2.1.</i> Pla de treball.	28
<i>Figura 3.1.</i> Reòmetre Haake RS80 i bany Haake C25P.	40
<i>Figura 4.1.1.</i> Reogrames corresponents al suc de taronja clarificat i concentrat a 65,8 °Brix.	50
<i>Figura 4.1.2.</i> Variació de la viscositat del suc de taronja concentrat a 65,8 °Brix en funció de la temperatura.	50
<i>Figura 4.1.3.</i> Variació de la viscositat del suc de taronja clarificat a 0°C en funció de la concentració.	51
<i>Figura 4.1.4.</i> Reogrames corresponents a la mostra de 50,3 °Brix a les temperatures de -15 i -12°C (suc de taronja clarificat).	52
<i>Figura 4.1.5.</i> Viscositats experimentals vs. viscositats de càlcul, per al suc de taronja clarificat.	56
<i>Figura 4.1.6.</i> Evolució de l'esforç tallant amb el transcurs del temps a les temperatures de -12 i +6 °C, a 3 s <sup>-1</sup> , per al suc de taronja clarificat.	57
<i>Figura 4.1.7.</i> Evolució del mòdul de pèrdues amb la freqüència per al suc clarificat de taronja.	58
<i>Figura 4.2.1.</i> Evolució de l'esforç tallant amb la velocitat de deformació. Suc de taronja concentrat a 65,3 °Brix.	67
<i>Figura 4.2.2.</i> Evolució del llinard de fluència amb la temperatura. Suc de taronja concentrat a 65,3 °Brix.	68
<i>Figura 4.2.3.</i> Evolució de l'índex de consistència per al suc de taronja concentrat.	69
<i>Figura 4.2.4.</i> Evolució de l'índex de comportament al flux per al suc de taronja concentrat.	69
<i>Figura 4.2.5.</i> Viscositats aparents en funció de la temperatura, calculades a partir de les dades experimentals o a partir de l'ajust segons la llei d'Arrhenius.	70
<i>Figura 4.2.6.</i> Disminució de l'esforç tallant amb el transcurs del temps en les condicions límit.	72
<i>Figura 4.2.7.</i> Evolució de l'esforç tallant a la velocitat de 10 s <sup>-1</sup> a totes les temperatures estudiades	72
<i>Figura 4.2.8.</i> Evolució de l'esforç tallant a la temperatura de 0°C a totes les velocitats estudiades.	73
<i>Figura 4.2.9.</i> Influència de la temperatura sobre el paràmetre A del model de Weltman.	74
<i>Figura 4.2.10.</i> Influència de la temperatura sobre el paràmetre B del model de Weltman.	75
<i>Figura 4.2.11.</i> Influència de la temperatura sobre el paràmetre $\sigma_c$ del model de Hahn.	77
<i>Figura 4.2.12.</i> Influència de la temperatura sobre el paràmetre P del model de Hahn.	77
<i>Figura 4.2.13.</i> Influència de la temperatura sobre el paràmetre $\tau_i$ del model de Figoni i Shoemaker.	79
<i>Figura 4.2.14.</i> Influència de la temperatura sobre el paràmetre $\tau_e$ del model de Figoni i Shoemaker.	80
<i>Figura 4.2.15.</i> Influència de la temperatura sobre el paràmetre ( $\tau_i - \tau_e$ ) del model de Figoni i Shoemaker.	80
<i>Figura 4.2.16.</i> Escobrats d'esforços a les freqüències de 0,1 i 10 Hz. Suc de taronja.	82
<i>Figura 4.2.17.</i> Escobrats de freqüència. Mòdul d'emmagatzematge i mòdul de pèrdues.	84
<i>Figura 4.2.18.</i> Evolució de la tangent de l'angle de fase amb la freqüència. Suc de taronja.	85
<i>Figura 4.2.19.</i> Evolució de l'esforç tallant amb la velocitat de deformació. Suc de mandarina concentrat a 63,3 °Brix.	87
<i>Figura 4.2.20.</i> Regressió entre els esforços tallants experimentals i els predits pel model de Figoni-Shoemaker per al suc de mandarina.	90

<b>Figura 4.2.21.</b> Reogrames corresponents al suc de tomàquet comercial a temperatures de 0 a 80°C.	92
<b>Figura 4.2.22.</b> Disminució de l'esforç tallant amb el temps per al suc de tomàquet comercial	93
<b>Figura 4.2.23.</b> Escombrat d'esforços sobre el suc de tomàquet, a 1 Hz i 25°C. Suc de tomàquet.	95
<b>Figura 4.2.24.</b> Escombrat de freqüències sobre el suc de tomàquet, a 0,1 Pa i 25°C.	96
<b>Figura 4.2.25.</b> Procés d'optimització dels factors correctors de la regla de Cox-Merz.	98
<b>Figura 4.2.26.</b> Viscositats aparent i complexa relacionades mitjançant modificacions de la regla de Cox-Merz emprant els factors $\alpha_1$ i $\beta_1$ .	99
<b>Figura 4.3.1.</b> Scores de les mostres representats en l'espai dels dos primers Components Principals per al model dut a terme amb totes les variables (29). A la part superior, les etiquetes indiquen la data de recol·lecció. A la part inferior, les etiquetes corresponen als diferents tractaments de reg i nitrogen.	106
<b>Figura 4.3.2.</b> Primera regressió PLS-1 per a l'índex de consistència Bostwick del cremogenat de préssec: loadings X i Y representats en l'espai format pels dos primers PLS-factors.	108
<b>Figura 4.3.3.</b> Segona regressió PLS-1 per a l'índex de consistència Bostwick del cremogenat de préssec: Valors predits vs. mesurats per al primer PLS-factor per al model calibrat amb les 7 variables mesurades sobre els fruits.	110
<b>Figura 4.3.4.</b> Tercera regressió PLS-1 per a l'índex de consistència Bostwick del cremogenat de préssec: Valors predits vs. mesurats per als tres primers PLS-factors per al model calibrat amb les 7 variables mesurades sobre els fruits.	111
<b>Figura 4.4.1.</b> Reogrames obtinguts per al suc de préssec amb diferents continguts en fibra, a 20°C.	114
<b>Figura 4.4.2.</b> Escombrat de freqüències per al suc de préssec amb diferents continguts en fibra, a un esforç d'1 Pa. Temperatures de 0°C, 20°C, 30°C i 40°C.	117
<b>Figura 4.4.3.</b> Reogrames obtinguts amb la mermelada de plàtan amb i sense addició de pectina de baix metòxil i/o pidolat càlcic.	120
<b>Figura 4.4.4.</b> Reogrames obtinguts amb la mermelada de préssec amb un 10% de sucre afegit i amb un contingut variable en pidolat càlcic, d'entre el 0,0 i el 0,3%.	121
<b>Figura 4.4.5.</b> Viscositat aparent a 50 s <sup>-1</sup> de les mostres de mermelada de préssec experimentals i comercials.	122
<b>Figura 4.5.1.</b> Descripció de la viscositat aparent en funció dels nous paràmetres proposats.	124
<b>Figura 4.5.2.</b> Valors experimentals de la viscositat aparent del suc de taronja concentrat vs. valors predits pel model de Herschel-Bulkley i pel nou model proposat.	127
<b>Figura 4.5.3.</b> Residuals vs. valors experimentals de la viscositat aparent per al model de Herschel-Bulkley i per al nou model proposat.	128
<b>Annex II.</b>	
<b>Figura II.1.</b> Gradient de velocitats entre dues plaques paral·leles que contenen un fluid newtonià.	174
<b>Figura II.2.</b> Efecte recollida en els fluids viscoelàstics.	178
<b>Figura II.3.</b> Altres efectes en els fluids viscoelàstics.	179
<b>Figura II.4.</b> Esquema de funcionament d'un experiment dinàmic.	180
<b>Figura II.5.</b> Resposta típica d'un escombrat d'esforços, mostrant la zona lineal definida per l'esforç crític (Muller, 1973).	181

## ÍNDIX DE TAULES

<i>Taula 1.1. Resum de les principals alternatives tecnològiques en el procés d'elaboració dels suc de fruita.</i>	12
<i>Taula 1.2. Els diversos tipus de fluids com a casos concrets de l'equació de Herschel – Bulkley (Muller, 1973).</i>	14
<i>Taula 3.1. Propietats de la fibra de préssec proporcionada per Indulleida.</i>	33
<i>Taula 3.2. Composició de les mostres de melmelada de plàtan.</i>	33
<i>Taula 4.1.1. Efecte de la concentració sobre la viscositat del suc de taronja clarificat (I).</i>	52
<i>Taula 4.1.2. Efecte de la concentració sobre la viscositat del suc de taronja clarificat (II).</i>	53
<i>Taula 4.1.3. Efecte de la temperatura sobre la viscositat del suc de taronja clarificat.</i>	54
<i>Taula 4.1.4. Efecte combinat de la temperatura i la concentració sobre la viscositat del suc de taronja clarificat.</i>	55
<i>Taula 4.1.5. Efecte de la temperatura sobre la viscositat del suc clarificat de pera.</i>	61
<i>Taula 4.1.6. Efecte del contingut en sòlids solubles sobre la viscositat del suc clarificat de pera.</i>	62
<i>Taula 4.1.7. Efecte de la temperatura sobre la viscositat del suc clarificat de poma.</i>	64
<i>Taula 4.1.8. Efecte del contingut en sòlids solubles sobre la viscositat del suc clarificat de poma.</i>	64
<i>Taula 4.1.9. Efecte de la temperatura sobre la viscositat del suc clarificat de grosella.</i>	66
<i>Taula 4.2.1. Aplicació de la llei d'Arrhenius a les dades de viscositat aparent. Suc de taronja.</i>	71
<i>Taula 4.2.2. Ajust dels paràmetres obtinguts amb el model de Weltman a l'equació <math>X = m e^{-nT}</math>.</i>	76
<i>Taula 4.2.3. Ajust dels paràmetres obtinguts amb el model de Hahn a l'equació <math>X = m e^{-nT}</math>.</i>	77
<i>Taula 4.2.4. Ajust dels paràmetres obtinguts amb el model de Figoni i Shoemaker a l'equació <math>X = m e^{-nT}</math>.</i>	81
<i>Taula 4.2.5. Influència de la temperatura sobre les propietats viscoelàstiques a la freqüència de 10 Hz.</i>	85
<i>Taula 4.2.6. Determinació de la validesa dels models tixotròpics de Weltman, Hahn i Figoni-Shoemaker.</i>	89
<i>Taula 4.2.7. Paràmetres del model de Herschel-Bulkley per a diversos productes.</i>	92
<i>Taula 4.2.8. Determinació de la validesa dels models tixotròpics de Weltman, Hahn i Figoni-Shoemaker en el suc de tomàquet comercial.</i>	95
<i>Taula 4.2.9. Valors obtinguts per als coeficients correctors i comparació amb altres disponibles a la literatura.</i>	98
<i>Taula 4.2.10. Efecte de la temperatura sobre la viscositat del suc de grosella.</i>	101
<i>Taula 4.3.1. Efecte de la temperatura sobre la viscositat aparent del cremogenat de plàtan.</i>	103
<i>Taula 4.3.2. Coeficients de regressió per als dos models de regressió de la consistència del cremogenat de préssec calibrats amb mostres del 2008 o bé del 2008 i 2009.</i>	112
<i>Taula 4.4.1. Paràmetres del model de Herschel-Bulkley per als suc de préssec amb diferents continguts en fibra, a 20°C.</i>	115
<i>Taula 4.5.1. Ajust de la viscositat aparent del suc de taronja no clarificat al model <math>\eta_a = \eta_\infty + (\eta_0 - \eta_\infty) \gamma^{(-k)}</math>.</i>	126
<i>Taula 4.5.2. Adaptació del nou model proposat i del de Herschel-Bulkley a les dades experimentals de viscositat aparent del suc de taronja concentrat.</i>	127
<i>Taula 4.5.3. Ajust de la viscositat aparent del suc de tomàquet comercial al model <math>\eta_a = \eta_\infty + (\eta_0 - \eta_\infty) \gamma^{(-k)}</math>.</i>	128
<i>Taula 4.5.4. Adaptació del nou model proposat i del de Herschel-Bulkley a les dades experimentals de viscositat aparent del suc de tomàquet comercial.</i>	129

## **Annex I.**

<b>Taula I.1.1.</b> Viscositat del suc clarificat de taronja en funció de la concentració i la temperatura.	157
<b>Taula I.1.2.</b> Viscositat del suc clarificat de pera a baixes temperatures en funció de la concentració.	158
<b>Taula I.1.3.</b> Viscositat del suc clarificat de poma a baixes temperatures en funció de la concentració.	158
<b>Taula I.1.4.</b> Viscositat del suc clarificat de grosella.	159
<b>Taula I.2.1.</b> Paràmetres del model de Herschel-Bulkley per al suc de taronja concentrat.	160
<b>Taula I.2.2.</b> Valors calculats de la viscositat aparent a diferents velocitats de deformació.	160
<b>Taula I.2.3.</b> Paràmetres obtinguts en l'ajust de les mesures tixotròpiques del suc de taronja al model de Weltman.	161
<b>Taula I.2.4.</b> Paràmetres obtinguts en l'ajust de les mesures tixotròpiques del suc de taronja al model de Hahn.	162
<b>Taula I.2.5.</b> Paràmetres obtinguts en l'ajust de les mesures tixotròpiques del suc de taronja al model de Fignon i Shoemaker.	163
<b>Taula I.2.6.</b> Paràmetres del model de Herschel-Bulkley per al suc de mandarina concentrat.	163
<b>Taula I.2.7.</b> Paràmetres de la llei de la potència per al suc de mandarina concentrat.	163
<b>Taula I.2.8.</b> Paràmetres obtinguts en l'ajust de les mesures tixotròpiques sobre el suc de mandarina concentrat als tres models emprats.	164
<b>Taula I.2.9.</b> Paràmetres del model de Herschel-Bulkley per al suc de tomàquet comercial.	164
<b>Taula I.2.10.</b> Paràmetres obtinguts en l'ajust de les mesures tixotròpiques sobre el suc de tomàquet als tres models emprats.	164
<b>Taula I.2.11.</b> Paràmetres del model de Herschel-Bulkley per al suc de grosella.	165
<b>Taula I.3.1.</b> Paràmetres del model de Herschel-Bulkley per al cremogenat de plàtan.	166
<b>Taula I.3.2.</b> Paràmetres obtinguts en l'ajust de les mesures tixotròpiques sobre el cremogenat de plàtan als tres models emprats.	167
<b>Taula I.3.3.</b> Rang, mitjana i desviació estàndard dels tres conjunts de mostres (de calibració dels anys 2008 i 2009 i de validació de l'any 2009) implicats en el model de regressió de la consistència sobre les 7 variables analitzades en els fruits de préssec.	167
<b>Taula I.4.1.</b> Paràmetres definidors de l'evolució de $G'$ i $G''$ en funció de la freqüència, per al suc de préssec amb diferents continguts en fibra.	168
<b>Taula I.4.2.</b> Viscositat aparent de les melmelades de préssec i paràmetres del model de Herschel-Bulkley.	168
<b>Taula I.4.3.</b> Esforç tallant inicial de les mostres de gelatina de taronja sotmeses a una velocitat de deformació de $50 \text{ s}^{-1}$ .	168

## RESUM

Les propietats reològiques dels derivats bàsics de fruita, com ara els suc i cremogenats, han estat amplament estudiades al llarg de la història. El disseny de totes les operacions unitàries, dels processos de transformació i fins i tot dels equipaments en els quals es duen a terme fa necessari conèixer la classificació dels fluids i paràmetres elementals com ara la viscositat. Per aquest motiu, la indústria, immersa en una espiral constant i cada dia més ràpida d'innovació, es troba freqüentment davant la necessitat d'obtenir la caracterització dels derivats de fruites no convencionals, o bé dels derivats més habituals en noves condicions, o bé de nous productes que poden obrir-se un lloc al mercat.

Aquesta Tesi Doctoral, essent un pont teixit a consciència entre la indústria i el coneixement acadèmic (tan sovint separats per grans distàncies), neix de la base de la comunicació constant universitat-indústria i ha volgut donar resposta a algunes de les seves necessitats. En aquest sentit, s'ha determinat la classificació i s'han obtingut els paràmetres reològics de suc clarificats (taronja, pera, poma i grosella), de suc no clarificats (taronja, mandarina, tomàquet i grosella) i de cremogenats (plàtan i préssec), oferint-ne les dades en forma de taules agrupades que siguin fàcilment consultables.

D'altra banda, i responent novament a una necessitat de la indústria, s'ha cercat quines són les variables que tenen una major correlació amb l'índex de consistència Bostwick del cremogenat de préssec, que és la variable utilitzada per a fixar-ne el preu, a partir de la utilització de tècniques d'anàlisi de dades multivariant. S'ha trobat que la data de recol·lecció n'és el factor principal i, a continuació, que les mesures analitzades sobre els préssecs resulten més útils per predir aquest índex que les avaluades sobre el propi cremogenat. Aquesta conclusió sorprenent, un cop implementada a partir del control de les variables importants (com ara la relació polpa/pinyol) pot resultar útil en la producció de cremogenats de préssec de més qualitat en un futur proper.

De la mateixa manera, el coneixement de les propietats viscoelàstiques dels suc amb fibra afegida, o bé de les propietats texturals resultants de la combinació entre la pectina de baix metòxil i el pidolat càlcic (que proporciona una aportació de calci fàcilment

assimilable) en mermelades i gelatines, poden ajudar a desenvolupar les operacions i equipaments necessaris per a la fabricació d'aquests productes a escala industrial. Això permetria ampliar el ventall d'aliments derivats de fruita disponible al mercat, amb nous productes que resulten especialment interessants tant des del punt de vista de marketing com des del punt de vista de la salut.

En darrer lloc i, un cop més, immersos en aquesta idea d'apropar el món del coneixement acadèmic i el món de la indústria, s'ha desenvolupat un nou model matemàtic que relaciona la viscositat aparent dels fluids no newtonians amb la velocitat de deformació, que pot resultar útil i pràctic en el càlcul de les instal·lacions industrials (per exemple en les operacions de mescla i agitació). Aquest model, descrit per l'equació  $\eta_{ap} = \eta_{\infty} + (\eta_0 - \eta_{\infty}) \cdot \dot{\gamma}^{(-k)}$ , ha resultat adaptar-se a les dades experimentals en una mesura significativament superior al model de Herschel-Bulkley, que és el més utilitzat a nivell acadèmic.

En resum, s'han emprat tècniques instrumentals i analítiques freqüentment utilitzades a les universitats i que donen lloc a innumerables publicacions en mitjans científics (però que sovint resten allunyades de l'àmbit industrial) per ampliar el coneixement d'aquelles propietats reològiques dels sucres i derivats de fruita que puguin ser útils a les indústries. En altres paraules, sorgint de les seves necessitats i incògnites, i passant per un procés d'anàlisi científic, s'han obtingut resultats que pretenen contribuir de manera pràctica al desenvolupament industrial.

## ABSTRACT

The rheological properties of the basic fruit derivatives such as juices and purées have been widely studied throughout history. The design of all unit operations, transformation processes and even the equipment in which they are carried out makes it necessary to know the classification of fluids and basic parameters such as viscosity. For this reason, industry, immersed in a constant and every day faster spiral of innovation, has often the need for obtaining the characterization of non-conventional fruits derivatives, or derivatives of common fruits but in new conditions, or new products that can achieve a place in the market.

This Thesis, being a bridge consciously built between industry and academic knowledge (so often separated by large distances), is born on the basis of constant university-industry communication and wants to meet some of their needs. In this regard, the classification and rheological features of clarified juices (orange, pear, apple and redcurrant), non-clarified juices (orange, mandarin, tomato and redcurrant) and purées (banana and peach) have been determined, providing the data as clustered tables that are easily usable.

Furthermore, and once again in response to a need in the industry, the variables that have a greater correlation with Bostwick's consistency index of the peach purée, which is the variable used to set its price, have been investigated by means of the use of multivariate data analysis techniques. It has been found that harvesting date is the main factor; then, that the measures taken on peaches are more useful for predicting the index than the ones assessed on the purée itself. This surprising conclusion, once implemented from the control of important variables (such as the pulp/stone ratio) may be useful in producing better quality peach purées in the near future.

In addition, the knowledge of the viscoelastic properties of the juices with added fiber, or the textural properties resulting from the combination of low-methoxyle pectin and calcium pidolate (which provides an easily assimilable calcium source) in jams and gelatins, can help to develop the necessary operations and equipment to manufacture these products on an industrial scale. This would extend the range of available foods



derived from fruit, with new products that are especially interesting from a marketing point of view and from a healthy point of view.

Finally, and once again immersed in the idea of linking the world of academic knowledge and the world of industry, a new mathematical model that relates the apparent viscosity of non-Newtonian fluids with shear rate has been developed, which can be useful and practical in the calculation of industrial installations (e.g. in mixing and agitation operations). This model, described by the equation  $\eta_{ap} = \eta_{\infty} + (\eta_0 - \eta_{\infty}) \cdot \dot{\gamma}^{(-k)}$ , fits the experimental data significantly better than the Herschel-Bulkley model, which is the most widely used in academic pieces of work.

As a result, analytical and instrumental techniques commonly used at universities and giving rise to numerous publications in the scientific media (but which often remain far from the industrial field) have been used to broaden the knowledge of those rheological properties of fruit derivatives that may be useful for the industry. In other words, arising from its needs and questions, and passing through a scientific analysis process, some results that intend to make a practical contribution to industrial development have been achieved.

# 1. INTRODUCCIÓ

---

## **1. INTRODUCCIÓ.**

---

Generalment, el suc de fruita es comercialitzen amb polpa en suspensió i amb un contingut en sòlids solubles al voltant de 10-12°Brix. No obstant, per tal de facilitar-ne el transport i conservació durant l'emmagatzematge, s'obtenen concentrats en forma industrial i posteriorment es dilueixen afegint aigua fins a la concentració requerida. Les indústries també obtenen suc clarificats i concentrats que serveixen, entre d'altres, per a preparar mescles. Els suc concentrats s'obtenen per extracció o premsat del suc i posterior clarificació i concentració mitjançant una etapa d'evaporació, assolint-se finalment productes al voltant dels 65 °Brix. En el procés d'elaboració el suc canvia contínuament de contingut en sòlids solubles i és sotmès a diverses temperatures, motius pels quals variaran les seves propietats, que depenen en gran mesura d'aquests dos paràmetres.

La fabricació d'aquests aliments fluids inclou nombroses operacions des de transformació de la matèria primera fins al producte final. Aquests processos implicats inclouen, entre d'altres, el transport, impulsant el producte a través de canonades, pasteurització, filtració, evaporació, esterilització i altres processos destinats a allargar o mantenir la vida útil, com ara refrigeració i congelació. Alguns d'ells poden canviar l'estructura original del producte, generant un fluid en el qual el material en suspensió (format per polpa i pectines) contribueix de manera significativa a la seva reologia, conferint-los algunes propietats singulars com el comportament tixotròpic o l'elàstic. D'aquesta manera, el contingut de pectina té una relació directa amb la resistència de les estructures que es poden crear dins de la matriu del suc (Ramos i Ibarz, 2006).

El coneixement de la relació de la viscositat amb la temperatura i la concentració resulta de gran importància en el disseny i càlcul de totes les operacions unitàries de les quals consti el processat del suc, sobretot en les basades en la transmissió de calor i transport de quantitat de moviment. Un disseny adequat és essencial per obtenir un processat òptim, per evitar instal·lacions sobredimensionades i conseqüentment per reduir o evitar el malbaratament dels recursos econòmics. D'altra banda, les propietats reològiques també influeixen en l'acceptació del producte per part dels consumidors.

L'operació de concentració d'aquests suc sol fer-se de manera convencional en una etapa d'eliminació d'aigua per evaporació. No obstant, aquest procés afecta

## 1. INTRODUCCIÓ.

---

negativament a la qualitat sensorial i nutritiva del suc. Es provoquen pèrdues de nutrients i apareixen reaccions d'embruniment no enzimàtic que deteriorenen el producte. Per aquest motiu s'estan buscant alternatives tecnològiques a aquesta etapa de concentració per evaporació que evitin aquests problemes. Així, s'han estudiat operacions d'osmosi inversa i crioconcentració. La primera té una limitació important en l'aplicació industrial degut a les altes pressions que s'han d'aplicar per al seu funcionament, assolint-se tan sols concentracions d'uns 30°Brix (Ibarz *et al.*, 2009).

La crioconcentració es una altra de les alternatives que poden utilitzar-se. És una tecnologia que es troba en fase d'estudi, amb grans perspectives d'avenç. Un dels models de crioconcentradors utilitzats és el de làmines planes, en el qual l'aliment fluid descendeix en forma de capa sobre una làmina freda, a temperatures de congelació. D'aquesta manera es forma una capa de gel sobre la superfície de la làmina, obtenint-se un corrent de fluid més concentrada que es recircula novament sobre la làmina, repetint el procés fins a assolir concentracions de com a màxim 40°Brix en funció del producte (Raventós *et al.*, 2007). Una de les limitacions d'aquesta tecnologia es fonamenta en l'augment progressiu de la viscositat dels sucus a mesura que es van concentrant, fent-se més difícil la impulsió a través de la làmina. Per a un bon disseny de l'equip és indispensable tenir present el comportament reològic de les mostres que s'han de processar. En el cas dels sucus de fruites el coneixement d'aquestes dades a baixes temperatures és força limitat, ja que la majoria d'informació existent a la bibliografia es refereix a temperatures d'entre 5 i 80°C.

### 1.1. Els sucus i derivats de fruita. Definició i especificacions.

Des del punt de vista legal, la definició i classificació dels sucus de fruites es troba al RD 1050/2003, que aprovà la seva reglamentació tecnico-sanitària, i també a les normes UNE 34 015 h1 i UNE 34 015 h2. El Reial Decret exposa la definició següent per a cadascun dels productes:

**Suc de fruites:** El terme *suc de fruites* designa el producte susceptible de fermentació, però no fermentat, obtingut a partir de fruites sanes i madures, fresques o conservades pel fred, d'una o diverses espècies, que posseeixi el color, l'aroma i el sabor característics dels sucus de la fruita de la qual procedeix. Es podrà reincorporar al suc l'aroma, la polpa i les cèl·lules del suc que s'hagin perdut en l'extracció. En el cas dels

cítrics, el suc de fruites procedirà de l'endocarp. No obstant, el suc de llima podrà obtenir-se a partir del fruit sencer, sempre que s'apliquin pràctiques de fabricació correctes que permetin reduir al màxim la presència en el suc de constituents de les parts exteriors del fruit.

**Suc de fruites concentrat:** S'entén per *suc de fruites concentrat* el producte obtingut a partir de suc de fruites d'una o diverses espècies, per eliminació física d'una part determinada de l'aigua. Quan el producte estigui destinat al consum directe, aquesta eliminació serà d'almenys un 50%.

Altres definicions a tenir en compte de la reglamentació tecnico-sanitària són les que fan referència als productes que els clients potencials podran fabricar amb el suc concentrat. D'aquests, el més important serà el suc de fruites a base de concentrat, però també el nèctar de fruites o el suc deshidratat o en pols:

**Suc de fruites a base de concentrat:** El terme *suc de fruites a base de concentrat* designa el producte obtingut mitjançant la incorporació al suc de fruites concentrat de la quantitat d'aigua extreta al suc en el procés de concentració i la restitució de les aromes, i si s'escau, la polpa i les cèl·lules del suc perdudes, però recuperats en el procés de producció del suc de fruites que es tracti o de suc de fruites de la mateixa espècie. L'aigua afegida haurà de presentar les característiques adequades, especialment des del punt de vista químic, microbiològic i organolèptic, amb la finalitat de garantir les propietats essencials del suc. El producte així obtingut haurà de presentar característiques organolèptiques i analítiques almenys equivalents a les del tipus mig de suc obtingut de fruites de la mateixa espècie.

**Suc de fruites deshidratat o en pols:** S'entén per *suc de fruites deshidratat o en pols* el producte obtingut a partir de suc de fruites d'una o diverses espècies per eliminació física de la pràctica totalitat de l'aigua.

**Nèctar de fruites:** S'entén per *nèctar de fruites* el producte susceptible de fermentació, però no fermentat, obtingut per addició d'aigua i de sucres i/o mel als productes definits en els apartats anteriors, al puré de fruites o a una barreja d'aquests productes. L'addició de sucres i/o mel s'autoritza en una quantitat no superior al 20% del pes total del

## 1. INTRODUCCIÓ.

---

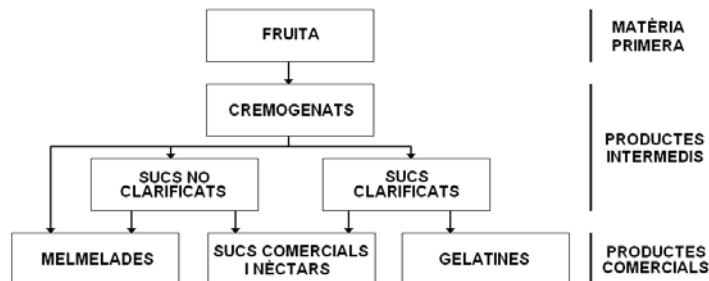
producte acabat. En el cas de l'elaboració de nèctars de fruites sense sucres afegits o de valor energètic reduït, els sucres podran substituir-se total o parcialment per edulcorants autoritzats.

El mateix Reial Decret també inclou les definicions de *puré de fruites* (o cremogenat) i *puré de fruites concentrat*:

**Puré (o cremogenat) de fruites:** El producte susceptible de fermentació, però no fermentat, obtingut tamisant la part comestible de fruites senceres o pelades sense eliminar el suc.

**Puré (o cremogenat) de fruites concentrat:** El producte obtingut a partir del puré de fruites per eliminació física d'una proporció determinada de l'aigua que el constitueix.

A la Figura 1.1 es representen aquests principals productes intermedis i comercials que es deriven de la fruita, i que seran objecte dels estudis duts a terme en aquesta tesi.



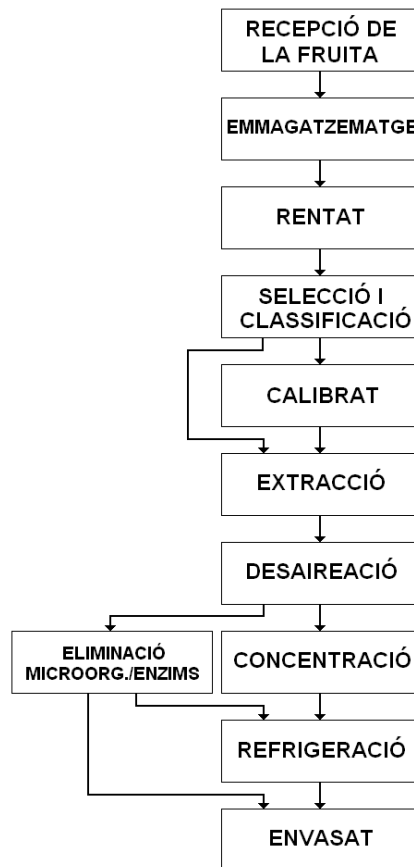
*Figura 1.1. Productes intermedis i comercials derivats de la fruita.*

Segons dades oficials de l'Associació Europea de Productors de Sucos i Nèctars (AIJN, 2008), les indústries de suc de fruita de tota la Unió van processar l'any 2007 11,7 bilions de litres, donant feina a més de 21.600 persones i generant un valor afegit de 8,9 milions d'euros. En el mateix any, a Espanya es van consumir 1.274 milions de litres de suc i nèctars, fet que representa un consum de gairebé 28,6 litres per càpita, essent superat només pels alemanys (33,5), finesos (32,1) i austríacs (29,7). Per sabors, el suc de taronja segueix sent el més consumit (38,2% del mercat), seguit dels multifruïtes

(18,2%) i del suc de poma (14,2%). Els sucus d'altres fruites segueixen essent minoritaris, tot i que destaca l'interès creixent pels sucus de baies (*berry tastes*).

### 1.2. El procés d'elaboració dels sucus de fruita.

Abans d'estudiar amb detall qualsevol propietat d'un producte alimentari, és imprescindible conèixer el seu procés de fabricació per tal d'entendre quins paràmetres resultaran més importants i d'inferir quines són les característiques més adequades o indicatives del que demanarà el consumidor. La Figura 1.2 representa un diagrama de flux típic, amb les principals vies que pot seguir el producte en funció de la fruita de la qual procedeix i de les alternatives tecnològiques escollides.



*Figura 1.2. Diagrama de flux típic de l'elaboració d'un suc de fruita.*



## 1. INTRODUCCIÓ.

---

A continuació es descriuen de manera molt breu alguns dels aspectes principals de les etapes de la cadena de producció de la majoria de sucs de fruita, així com les alternatives tecnològiques existents en cadascuna d'elles, que posteriorment es troben resumides a la Taula 1.1.

### 1: Recepció.

La fruita sol arribar a la planta transformadora en camions que, passant per la bàscula soterrada, es pesen. Posteriorment es descarreguen i s'emmagatzemen les fruites en espera de la seva entrada en producció, tenint cura d'evitar els cops i aixafaments excessius. Durant el procés es realitzen les inspeccions de calibre i aspecte extern, i es prenen les mostres per a fer les altres anàlisis de qualitat.

### 2: Emmagatzematge.

Les fruites rebudes solen acumular-se de dues maneres, o bé a l'aire lliure o bé submergides en aigua. En aquest darrer cas, el desplaçament dels fruits cap a altres parts de la instal·lació es duu a terme mitjançant l'empenta provocada per la circulació de l'aigua. L'emmagatzematge a l'aire lliure permet reduir el consum d'aigua i afavorir l'espera del grau de maduresa òptim en cas que sigui necessari.

### 3: Rentat.

Eliminació de la matèria que pugui contaminar el suc o els olis essencials. Pot dur-se a terme de diverses maneres:

- *Neteja en sec.* Mitjançant una corrent d'aire a pressió.
- *Neteja per immersió.* La fruita es submergeix en una piscina amb aigua i productes tensioactius. Comporta un gran consum d'aigua. Sol fer-se aprofitant l'emmagatzematge en basses a nivell de terra.
- *Neteja per immersió amb bombolleig d'aire.* Semblant a l'anterior, però afegint el bombolleig per tal d'augmentar l'agitació i millorar el rentat.
- *Neteja per aspersió.* La fruita entra en un mecanisme amb uns aspersors que li apliquen una dutxa d'aigua i productes tensioactius. Posteriorment se'n poleix la superfície. L'eficiència de la neteja per aspersió depèn de la pressió, del cabal, i de la temperatura de l'aigua utilitzada, de la distància del producte al raig d'aigua, del temps d'exposició de l'aliment a la dutxa i del número de raigs d'aspersió utilitzats. La neteja per aspersió és la més efectiva i, a més a més, comporta un consum

menor d'aigua que la duta a terme per immersió. La neteja en sec no sol ésser adequada a causa de la gran pol·lució que sol portar la fruita destinada a la producció de suc.

#### 4: Selecció i classificació.

La funció d'aquesta etapa és la d'eliminar les peces de fruita que no siguin aconsellables per a l'extracció del suc, tals com podrides, de calibre inferior al mínim (en els casos en què sigui necessari), grau de maduresa inadequat, etc. Aquesta etapa sol dur-se a terme manualment; les persones encarregades de la selecció seran les que controlaran la qualitat de la fruita que entri definitivament al processat. Avui dia, però, existeixen alternatives tecnològiques de selecció i classificació automatitzades basades en l'anàlisi d'imatge.

#### 5: Calibrat.

Aquesta etapa només és necessària en aquells casos en què l'extracció del suc que es durà a terme posteriorment es faci amb una maquinària que requereixi un calibre determinat, com en el cas dels cítrics. Consisteix en la selecció i classificació per calibre de cada peça de fruita. Cal evitar que les fruites s'apilin per assegurar que el procediment sigui el més precís possible.

- *Manual.* Les taronges passen a través d'una cinta transportadora, i es van repartint en diverses línies segons el seu calibre.

- *Automatitzat.* Les cintes transportadores fan circular els fruits per l'interior del mecanisme, on unes bobines s'ajusten verticalment a la mida exacta de la peça. El calibrat automàtic és especialment recomanable en el cas dels cítrics, ja que cal garantir l'ajust exacte dels extractors a cada peça de fruita. A més a més, d'aquesta manera es redueix la necessitat de mà d'obra.

#### 6: Extracció.

El fonament bàsic de l'extracció del suc és la compressió dels vacúols que contenen el suc fent que quedi alliberat, i separant-lo de l'escorça, membrana, llavors i qualsevol altre producte indesitjable. L'escorça, polpa i llavors solen destinar-se a l'elaboració d'aliments per al bestiar. No obstant, l'escorça també pot emprar-se per a l'extracció de pectines, i la polpa per a la fabricació de mermelades i altres productes alimentaris. L'operació es duu a terme amb

## 1. INTRODUCCIÓ.

---

extractors específics adaptats a cada tipus de fruita (premses, extractors, etc.). En alguns casos són necessàries algunes operacions prèvies que requereixen instal·lacions especials, com per exemple la retirada del pinyol en el préssec. De vegades, es pot considerar l'alternativa de realitzar l'extracció *en fred* o bé *en calent*:

- *Extracció en fred.* Es duu a terme l'extracció a temperatura ambient. Té els avantatges d'extreure menys quantitat d'olis essencials (amb la qual cosa es millora substancialment la qualitat organolèptica), prevenir la pèrdua d'aromes i evitar el deteriorament per l'escalfament. En el cas dels cítrics, en la mateixa operació es poden obtenir els olis essencials de l'escorça en forma d'emulsió.
- *Extracció en calent.* Millora el rendiment de l'extracció, elimina microorganismes, provoca la coagulació de proteïnes (facilitant-ne l'eliminació) i protegeix el suc de l'oxidació. En contrapartida, s'extreuen més olis essencials en els cítrics, es perden aromes i l'escalfament provoca canvis organolèptics.

### 7: Separació de sòlids.

Es separa del suc una certa quantitat de polpa, que sol ésser regulable. S'extreuen pectines, proteïnes i gomes. A continuació es descriuran les operacions que poden dur-se a terme en aquesta etapa, que solen emprar-se combinades tal i com mostra la Taula 1.1:

- *Tamísat.* El tamísat és una selecció per mides, que permet dividir una mescla de partícules sòlides en fraccions amb una mida mitjana uniforme. S'utilitza en el procés ja que en el despolpat les partícules encara són massa grans per utilitzar alguns altres mètodes.
- *Ultrafiltració.* La ultrafiltració separa sòlids de líquids fent passar el fluid que conté les partícules en suspensió per una membrana porosa, ajudant-se de pressió. La mida del porus del medi de filtració ha de ser l'adequada per tal de retenir els compostos que es volen eliminar, però deixar passar els altres constituents del suc.
- *Tractament enzimàtic.* S'afegeixen enzims que provoquen la transformació de les pectines en àcid pèctic, que facilita la precipitació de la polpa.
- *Encolat.* Precipitació de substàncies mitjançant l'ús de clarificants orgànics. Sol resultar força car.

- *Escalfament lleuger.* S'utilitza per tal de precipitar substàncies col·loïdals. Es un mètode ràpid, però pot produir alteracions organolèptiques, a més de pèrdues de compostos volàtils.

- *Refredament.* Procés de congelació i descongelació que provoca la precipitació de substàncies col·loïdals.

- *Centrifugació.* Eliminació de materials en suspensió per l'acció de les forces centrífugues que es generen durant la rotació. Cal anar amb cura de controlar la possible incorporació d'aire al suc.

### 8: Desaireació.

L'etapa de desaireació s'empra per prevenir l'oxidació de l'àcid ascòrbic, millorar l'aroma i el color del producte, disminuir la formació d'escuma i evitar la separació de sòlids en suspensió, estabilitzant el suc. Es basa en l'eliminació dels gasos dissolts. Es pot fer de dues maneres:

- *Polvoritzant* el producte en un ambient de buit.

- *Bombollejant un gas inert* en el suc, que arrossegarà l'aire dissolt. Aquesta alternativa pot provocar la pèrdua d'alguns components volàtils, i és més emprat en l'elaboració de begudes carbòniques.

### 9: Concentració.

La concentració pot dur-se a terme per tal d'abaratir els costos de transport i conservació del suc. Els procediments més emprats en aquesta etapa són:

- *Evaporació.* El mètode clàssic. S'empren tractaments tèrmics per eliminar part de l'aigua que conté el suc. Per tal de minimitzar les alteracions causades per la temperatura s'han desenvolupat les tècniques d'evaporació al buit o a baixes pressions. En aquest tipus de processos també s'eliminen els aromes volàtils, que es recuperen, es concentren fins a 150 vegades i s'afegeixen en la reconstituïció. En aquests sistemes es duu a terme un preescalfament i una primera fase d'evaporació, després de la qual el suc és pasteuritzat i estabilitzat. Durant l'evaporació, el producte és introduït a la cambra a gran velocitat (termoacceleració). Abans d'abandonar l'evaporador, el producte és refredat fins a una temperatura al voltant dels 10°C.

- *Osmosi inversa.* Procés a través de membranes. Només pot fer-se amb suc clarificats. Té els avantatges que no es perden aromes i el producte no és alterat

## 1. INTRODUCCIÓ.

---

per la temperatura, però resulta car. A més, no es poden assolir concentracions superiors als 30 °Brix degut a la fragilitat de les membranes.

- *Criocconcentració*. Es retiren els cristalls de gel que es formen en congelar-se el suc. Cal efectuar el procés en contínua agitació per tal que els cristalls siguin només d'aigua. De la mateixa manera que l'osmosi inversa, també és car, raó per la qual aquests procediments només s'empren per a succhs d'alta qualitat i valor afegit.

### 10: Refrigeració.

La refrigeració del suc procedent de la concentració (en el cas que aquesta es faci per evaporació) o bé del tractament tèrmic per inactivar microorganismes i enzims es realitza en intercanviadors de calor, normalment de tubs concèntrics o bé de carcassa i tubs. Posteriorment s'emmagatzema en tancs d'acer inoxidable, també refrigerats, en espera d'ésser envasat o bé expedit en camions cisterna.

### 11: Envasat.

En el cas que el client ho desitgi, el producte es sol envasar asèpticament en bidons de 250 kg, mitjançant una dosificació automàtica.

*Taula 1.1. Resum de les principals alternatives tecnològiques en el procés d'elaboració dels succhs de fruita.*

<b>Etapa</b>	<b>Alternatives</b>
Emmagatzematge	-A l'aire. -Submergides en aigua.
Rentat	-En sec. -Per immersió. -Per immersió amb bombolleig d'aire. -Per aspersió.
Classificació	-Manual. -Anàlisi d'imatge.
Calibrat	-Manual. -Automatitzat.
Extracció	-En fred. -En calent.
Separació de sòlids	-Tractament enzimàtic + ultrafiltració. -Tamisat + encolat + filtració. -Centrifugació.
Desaireació	-En ambient de buit. -Per arrossegament amb gas inert.
Concentració	-Osmosi inversa. -Criocconcentració. -Evaporació.

**1.3. Les propietats reològiques dels suc i derivats de fruita.**

Tal com ja s'ha introduït, la millora de les operacions unitàries i dels processos que formen part de l'elaboració dels suc i derivats de fruita plantegen la necessitat essencial de conèixer les característiques reològiques d'aquests productes a mesura que es van transformant. En d'altres casos com en els cremogenats, a més a més, tenir la capacitat de predir aquestes propietats resultarà de vital importància per a la comercialització, ja que el preu del puré està directament relacionat amb la seva consistència.

A continuació es definiran de manera breu els principals conceptes, magnituds i propietats reològiques que cal avaluar en els productes derivats de la fruita per tal d'acomplir els objectius assenyalats. Aquests conceptes, així com d'altres idees bàsiques en el camp de la reologia, poden trobar-se ampliades a l'Annex II.

**1.3.1. L'anàlisi del comportament al flux.**

Tradicionalment, en el camp de la reologia alimentària, l'equació de Herschel-Bulkley ha estat amplament utilitzada no només per quantificar les característiques dels fluids, sinó també per classificar-los:

$$\sigma = K \left( \dot{\gamma} \right)^n + \sigma_0 \quad [1.1]$$

on:

$\sigma$             esforç de cissallament.

$K$             coeficient de consistència.

$\dot{\gamma}$             gradient de velocitats en la direcció perpendicular a l'esforç.

$n$             índex de comportament al flux.

$\sigma_0$           llindar de fluència.

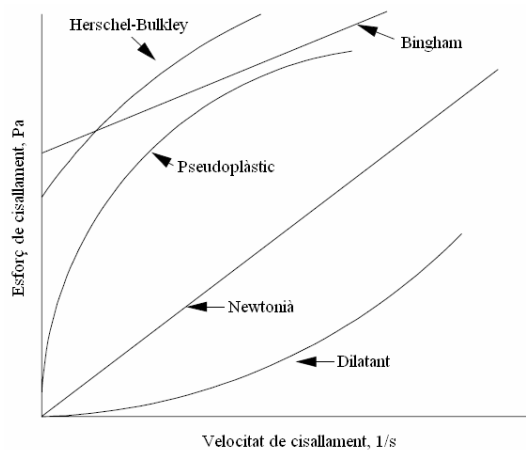
A partir d'aquí, els diferents tipus de fluids es defineixen com a casos concrets en els quals algun dels paràmetres es substitueix per un valor determinat (Taula 1.2). També la llei de Newton s'hi troba inclosa, en el cas concret en el qual l'índex de comportament al flux pren com a valor la unitat i no existeix llindar de fluència. La Figura 1.3 representa els reogrames típics que s'obtenen en mesurar l'evolució de l'esforç tallant amb la velocitat de deformació en cadascun d'aquests casos. En el cas dels derivats de fruita, resulta d'especial importància l'estudi dels fluids newtonians (com la majoria de suc a concentració comercial) i pseudoplàstics amb o sense llindar de fluència (com la

## 1. INTRODUCCIÓ.

majoria de sucres concentrats i cremogenats).

**Taula 1.2.** Els diversos tipus de fluids com a casos concrets de l'equació de Herschel – Bulkley (Muller, 1973).

Fluid	$K$	$n$	$\sigma_0$	Exemple
Herschel-Bulkley	$> 0$	$0 < n < \infty$	$> 0$	Pasta de peix.
Newtoniana	$> 0$	1	0	Aigua, llet.
Plàstic de Bingham	$> 0$	1	$> 0$	Pasta de tomàquet.
Pseudoplàstic	$> 0$	$0 < n < 1$	0	Cremogenat de plàtan.
Dilatant	$> 0$	$1 < n < \infty$	0	Alguns tipus de mel.



**Figura 1.3.** Representació dels diversos tipus de fluids descrits amb el model de Herschel – Bulkley.

Tal com s'ha vist, l'equació de Herschel-Bulkley és capaç d'incloure i descriure les propietats reològiques de qualsevol tipus de fluid, proporcionant informació útil per a la seva classificació i paràmetres importants (com ara el llindar de fluència) a canvi d'una relativament escassa complexitat matemàtica. Per aquesta raó, el model de Herschel-Bulkley és el més amplament emprat en els estudis reològics dins el camp alimentari. No obstant, és una equació que defineix l'evolució de l'esforç tallant en funció de la velocitat de deformació  $\dot{\gamma}$ , en canvi, el paràmetre fonamental per al disseny de les operacions unitàries i per a la tria dels equipaments a nivell industrial és la viscositat aparent.

Per exemple, en el disseny de les operacions de mescla i agitació, és imprescindible conèixer la relació que existeix entre la velocitat de deformació aplicada per l'agitador i

la viscositat aparent del fluid. Aquest coneixement resulta especialment complicat en el cas dels fluids pseudoplàstics amb o sense llinard de fluència (Ulbrecht i Carreau, 1985; Self *et al.*, 1990). Metzner i Otto desenvoluparen un sistema per calcular una velocitat de deformació mitjana tal que la viscositat aparent associada a aquest valor és igual a la viscositat d'un fluid newtonià que provocaria el mateix consum de potència per part de l'agitador (Skelland, 1967). Aquest valor mitjà de la velocitat de deformació és directament proporcional a la velocitat de gir de l'agitador, amb una constant de proporcionalitat al voltant de 10 (Nagata, 1975; Rao i Cooley, 1984).

A partir d'aquí, disposar d'un model matemàtic que descriu l'evolució de la viscositat aparent en funció de la velocitat de deformació, i que fos alhora matemàticament senzill i amb paràmetres fàcilment interpretables, resultaria especialment útil. Si bé és cert que ja existeixen alguns models que relacionen la viscositat aparent amb la velocitat de deformació, tots ells són complexos, amb quatre (models de Cross i de Carreau-Yasuda) o cinc (model de Tscheuschner) paràmetres numèrics que defineixen el fluid (Maestro, 2002).

### **1.3.2. L'anàlisi de la tixotropia.**

D'altra banda, la formació d'estructures no permanents que es destrueixen amb el cissallament és també de molt interès en el camp alimentari, ja que aquest fenomen implica un canvi de comportament quan el producte és impulsat per l'interior d'una canonada, per exemple. És el cas dels fluids tixotròpics, en els quals la viscositat aparent depèn de la velocitat de deformació a la qual són sotmesos i del temps d'aplicació d'aquesta, disminuint progressivament a mesura que augmenten ambdós paràmetres com a conseqüència de la destrucció d'aquesta xarxa estructural tridimensional.

El caràcter tixotròpic d'alguns fluids no newtonians ha estat estudiat per nombrosos investigadors, alguns dels quals han proposat diversos models matemàtics per descriure'l (Weltman, 1943; Hahn *et al.*, 1959; Figoni i Shoemaker, 1983). Weltman proposà un decreixement logarítmic de l'esforç de cissallament amb el temps, en absència de cap condició d'equilibri. Aquest model fou modificat posteriorment per Hahn *et al.*, per tal d'incloure-hi aquest terme d'esforç de cissallament d'equilibri ( $\sigma_e$ ). Anys més tard, Figoni i Shoemaker descrigueren aquesta disminució de l'esforç amb un



## 1. INTRODUCCIÓ.

---

model cinètic de primer ordre amb un valor d'equilibri diferent de zero:

Model de Weltman (1943):

$$\sigma = A - B \cdot \ln t \quad [1.2]$$

Model de Hahn *et al.* (1959):

$$\log(\sigma - \sigma_e) = P - a \cdot t \quad [1.3]$$

Model de Figoni i Shoemaker (1983):

$$\sigma = \sigma_e + (\sigma_i - \sigma_e) \cdot e^{-k \cdot t} \quad [1.4]$$

### 1.3.3. L'anàlisi de la viscoelasticitat.

Els fluids viscoelàstics mostren simultàniament característiques típiques dels fluids (viscositat) i característiques pròpies dels sòlids (elasticitat). Aquest darrer comportament, si es mostra de manera important, pot causar seriosos problemes en el disseny d'enginyeria de processos (Steffe, 1996).

Les propietats viscoelàstiques dels fluids alimentaris s'avaluen mitjançant *experiments dinàmics*, els fonaments dels quals poden trobar-se més amplament descrits a l'Annex II. Bàsicament, consisteixen en aplicar una deformació petita de valor conegut que varia amb el temps de forma sinusoidal, mesurant l'esforç tallant resultant i el seu desfasament respecte la tensió aplicada:

$$\sigma = s_0 \sin(\omega t + \delta) \quad [1.5]$$

on  $s_0$  serà l'amplitud de l'esforç i  $\delta$  el desfasament (també anomenat *angle de pèrdues mecàniques*). Dividint ambdós termes d'aquesta expressió per l'amplitud de la tensió d'entrada s'obté:

$$\frac{\sigma}{\gamma_0} = \frac{s_0}{\gamma_0} \sin(\omega t + \delta) \quad [1.6]$$

D'aquesta manera, els resultats d'un experiment oscil·latori de baixa amplitud poden descriure's com representacions gràfiques del rati d'amplitud  $\left(\frac{s_0}{\gamma_0}\right)$  i el desfasament ( $\delta$ ) com a funcions de la freqüència ( $\omega$ ). No obstant, aquest output produït per una entrada sinusoidal sol escriure's d'una altra manera:

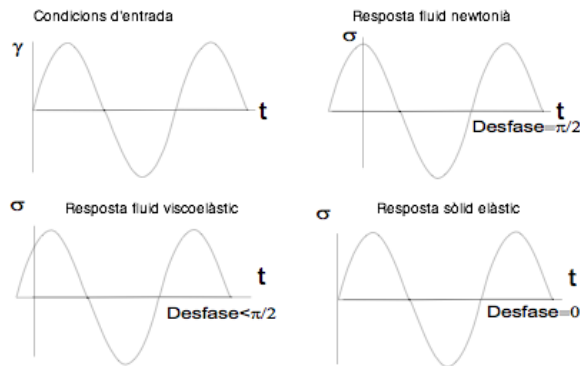
$$\sigma = G' \gamma + \left(\frac{G''}{\omega}\right) \dot{\gamma} \quad [1.7]$$

essent  $G'$  el *mòdul d'emmagatzematge* i  $G''$  el *mòdul de pèrdues*, ambdós funcions de la freqüència, que poden ésser expressats en termes d'amplitud i desfasament:

$$G' = \left( \frac{s_0}{\gamma_0} \right) \cos(\delta) \quad [1.8]$$

$$G'' = \left( \frac{s_0}{\gamma_0} \right) \sin(\delta) \quad [1.9]$$

El producte  $G'\gamma_0$  pot ser interpretat com la component de l'esforç en fase amb la tensió d'entrada (part elàstica), i  $G''\gamma_0$  com la component  $90^\circ$  desfasada amb aquesta tensió (part viscosa) (Figura 1.4).



**Figura 1.4.** Desfasament entre l'entrada sinusoidal i la resposta mesurada en diferents tipus de cossos (adaptat de Maestro, 2002).

Les funcions que expressen els mòduls d'emmagatzematge i de pèrdues en funció de la freqüència són les següents:

$$G' = k' \cdot \omega^{n'} \quad [1.10]$$

$$G'' = k'' \cdot \omega^{n''} \quad [1.11]$$

Una altra funció que sovint és emprada per descriure el comportament viscoelàstic és la tangent de l'angle de desfasament:

$$\tan(\delta) = \frac{G''}{G'} \quad [1.12]$$

Aquest paràmetre està directament relacionat amb el quocient entre l'energia perduda per cycle i l'energia emmagatzemada per cycle. Com que  $\delta$  pot variar de 0 a  $\pi/2$ ,  $\tan(\delta)$  pot variar de 0 a infinit. Normalment, per a solucions diluïdes properes al comportament newtonià sol ésser elevat, per polímers amorfs sol variar entre 0,2 i 0,3, i per gels sol prendre valors al voltant de 0,01 (Steffe, 1996).

## 1. INTRODUCCIÓ.

---

Una manera alternativa de definir el comportament viscoelàstic es basa en l'anomenada norma de Cox-Merz. Aquesta norma diu que la viscositat aparent a una velocitat de deformació específica  $\dot{\gamma}$  es correspon a la viscositat complexa a una freqüència fixada  $(\omega)$ , tal que  $\dot{\gamma} = \omega$ . Matemàticament:

$$\eta_{ap}(\dot{\gamma}) = \eta^*(\omega) \Big|_{\dot{\gamma}=\omega} \quad [1.13]$$

Quan aquesta norma es compleix, les propietats reològiques d'un producte poden ésser definides tant amb experiments oscil·latoris com amb assaigs estacionaris de comportament al flux. No obstant, en productes alimentaris és usual que aquesta expressió no es compleixi, i sigui necessari aplicar-li un factor de correcció, fet que donarà lloc a diferents expressions (Rao, 2005).

### **1.4. Aplicació de les determinacions reològiques: la consistència com a paràmetre fonamental de qualitat dels cremogenats.**

La qualitat dels cremogenats (o purés) depèn d'un gran nombre de factors, com ara la qualitat de la fruita, el color, sabor, volàtils, textura, sòlids solubles i acidesa (Cheng i Crisosto, 1995; Crisosto i Watkins, 1998). A més, altres paràmetres com el pes del fruit, fermesa, relació endocarp-mesocarp, contingut de polpa o consistència són generalment controlats. Des del punt de vista del maneig del cultiu, factors com ara l'adobat nitrogenat o la restricció de reg (que s'està estudiant darrerament com a estratègia per produir fruita de més qualitat) poden tenir una gran influència en tots aquests paràmetres (Rufat *et al.*, 2011). A més a més, un altre factor essencial que determina els valors assolits per gairebé tots els paràmetres de qualitat i que per tant cal saber gestionar és la data de recol·lecció. Aquest fet és fonamental en el cas del préssec, ja que la seva maduració és especialment ràpida en les darreres etapes i el moment de la collita determinarà la seva evolució posterior.

Però, de fet, la indústria simplifica moltíssim els processos de control de qualitat, fins al punt que a la pràctica la consistència del puré és l'únic paràmetre utilitzat per vendre el producte, atès que el contingut mínim de sucre (mesurat per mitjà de sòlids solubles, amb un mínim de 10 °Brix) sempre s'assoleix. En conseqüència, els compradors de la indústria es basen en els valors de consistència per classificar la qualitat del cremogenat (i per tant per assignar-li un preu), amb un màxim de 15 cm/30 s (mesurat pel mètode Bostwick). Per tant, comparar i relacionar les variables que poden medir-se en els fruits i en el cremogenat, així com l'estudi dels possibles efectes dels tractaments reg/nitrogen, pot resultar molt útil en la predicció de l'índex de consistència Bostwick i per tant pot permetre gestionar amb més eficiència els cultius i les collites obtenint un puré de més qualitat.

## **1. INTRODUCCIÓ.**

---

### **1.5. Aplicació de les determinacions reològiques: anàlisi de les propietats texturals i de gelificació de mermelades i gelatines.**

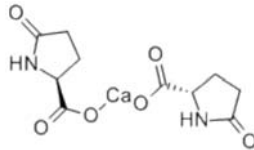
A banda de l'anàlisi directa de les propietats d'alguns aliments per tal de determinar dades que puguin resultar útils per a l'enginyeria, la reologia pot tenir nombroses i diferents aplicacions en el camp alimentari. D'aquesta manera, per exemple, diverses variables reològiques poden prendre's com a indicatius de les característiques que un consumidor pot esperar d'un producte, intervenint així en el seu procés de disseny. Un cas especial d'aquestes aplicacions indirectes pot trobar-se en la mesura de les propietats texturals de productes alimentaris gelificats.

La combinació de les pectines de baix metòxil amb molècules que aportin ions de calci permet obtenir gels amb un baix contingut en sucre (Picout *et al.*, 2000; Fusté *et al.*, 2002). Aquesta combinació resulta especialment interessant per dues vessants. D'una banda, la menor aportació de sucre dona lloc a productes hipocalòrics. De l'altra, l'aportació de calci, si es fa en una forma i quantitat assimilable, també resultarà beneficiosa.

El calci es troba a l'interior dels organismes en forma de catió  $\text{Ca}^{2+}$  o bé precipitat formant part de l'esquelet. Algunes de les seves funcions principals són actuar com a cofactor en reaccions enzimàtiques, prendre part en el metabolisme del glucogen, en la síntesi de proteïnes i àcids grassos, en l'activació de la vitamina B i en la formació de l'ATP i contribuir en la regulació de la contracció muscular conjuntament amb el sodi i el potassi. A més a més, juga un paper fonamental en la formació de les estructures òssies.

L'osteoporosi es defineix com un desordre sistemàtic de l'esquelet, caracteritzat per una disminució de la resistència dels ossos i de la qualitat de la massa mineral òssia, que fan que un individu estigui més predisposat a patir fractures (NIH – National Institute of Health Consensus Statement, 2000). Actualment està considerat un seriós problema a tot el món, a causa de la seva prevalença i la seva creixent mortalitat, especialment en els casos de fractura de coll de fèmur en els grups de població amb més risc (De Souza i Araújo, 2008). Nombrosos estudis han demostrat que una suplementació adicional de calci en la dieta ajuda a reduir la pèrdua de massa òssia i el risc de fractura (Dawson-Hughes, 1991; FNB, 1997; EC, 1998; WHO, 1998; Heaney, 2000; Reid *et al.*, 2005).

Entre totes les molècules que poden emprar-se com a suplement de calci en la dieta, el pidolat càlcic (Figura 1.5) presenta l'avantatge fonamental de ser absorbit més fàcilment i en una proporció més gran que qualsevol altra substància. Ésser una sal altament soluble, fàcilment absorbible independentment del pH del medi i de la presència d'altres factors tal com la vitamina D, així com el fet de tenir una tolerància gastrointestinal excel·lent, fan que el pidolat càlcic tingui totes les característiques del suplement de calci ideal. De fet, s'ha comprovat que una dosi de 500 mg de pidolat càlcic comporta una millor absorció i biodisponibilitat que una dosi de 1.000 mg de glucono-lactat-carbonat, la molècula tradicionalment més emprada en el tractament de l'osteoporosi (Farrerons *et al.*, 1989; Rico *et al.*, 1994).



*Figura 1.5. Molècula del pidolat càlcic.*

D'altra banda, l'anió pidolat es troba implicat en la biosíntesi proteica, i desemboca en metabòlits que són incorporats en forma d'aminoàcids neutrals (prolina i hidroxiprolina) al col·lagen, a proteïnes no col·lagèniques i a la matriu orgànica dels ossos (Marchandise *et al.*, 1987). A més a més, ha estat comprovat que el pidolat càlcic no presenta cap tipus de toxicitat, i només provoca alguns efectes secundaris lleus i transitoris a dosis molt elevades.

Amb aquestes premisses, la combinació entre la pectina de baix metòxil i el pidolat càlcic resulta especialment interessant per formar gels alimentaris com per exemple melemelades i gelatines que, a més de tenir un menor contingut en sucre afegit, proporcionin una font de calci fàcilment absorbible. Malgrat tot, caldrà comprovar que les característiques de gelificació d'ambdós productes proporcionades per aquesta combinació s'adaptin al que el consumidor n'espera i, adicionalment, que siguin comparables a les de les principals marques presents en el mercat. Per tal d'acomplir aquestes avaluacions, caldrà establir uns mètodes d'anàlisi reològica que permetin extreure aquestes conclusions sobre les mostres.



## **2. OBJECTIUS I PLA DE TREBALL**



## **2. OBJECTIUS I PLA DE TREBALL.**

---

Malgrat pot semblar que les propietats reològiques dels suc i derivats de fruites han estat amplament estudiades al llarg de la història i que la bibliografia existent pugui cobrir la pràctica totalitat de les necessitats industrials en aquest camp, la realitat és ben contrària. Així, amb el temps apareixen noves i diverses raons que fan necessari aprofundir i renovar aquests coneixements. Entre aquestes raons es pot trobar el desenvolupament de noves tecnologies com la crioconcentració o l'aparició de noves tendències industrials i comercials encarades a la producció de suc de fruites diferents a les tradicionals. En aquests casos, caldrà estudiar les propietats reològiques bàsiques i esbrinar els valors dels paràmetres fonamentals que determinen la classificació de cada fluid i el seu comportament al llarg de les diferents etapes de la cadena de producció.

D'altres vegades, les característiques reològiques són variables essencials en la comercialització del producte per part de la indústria. Així, el preu dels cremogenats s'associa bàsicament al seu índex de consistència, mesurat segons el mètode *Bostwick*. Per tant, poder desenvolupar un mètode que permeti predir aquesta propietat amb la major anticipació possible resultarà de gran utilitat en la gestió de les finques on tota la producció es destina a la fabricació de purés, podent escollir les dates òptimes de recol·lecció i assegurant l'obtenció d'un cremogenat de més qualitat.

En tercer lloc, parlant de productes elaborats de major valor afegit i destinats al consumidor final, l'aparició de noves formulacions que permeten obtenir aliments més saludables aprofitant els avantatges d'algun dels seus components necessiten també del coneixement de les seves característiques reològiques. Entre aquestes tendències innovadores que de ben segur experimentaran un augment notable en els propers anys dins el mercat alimentari s'hi troben la utilització de fibres procedents de la fruita i la suplementació de calci fàcilment assimilable.

D'altra banda, tal com s'ha vist, la determinació del comportament reològic sol dur-se a terme, a nivell acadèmic, mitjançant una equació (Herschel-Bulkley) que descriu la variació de l'esforç tallant amb la velocitat de deformació. Aquest fet representa un punt de discòrdia amb l'aplicació industrial, on la variable fonamental per al disseny de totes les operacions unitàries i processos és la viscositat. Els models existents que relacionen aquesta viscositat amb la velocitat de deformació són matemàticament complexos i poc

## **2. OBJECTIUS I PLA DE TREBALL.**

---

pràctics. L'obtenció d'una expressió matemàtica fàcil d'utilitzar, amb paràmetres poc nombrosos i intuïtius, i que s'ajustés a les dades experimentals (viscositat/velocitat de deformació) com a mínim amb la mateixa precisió que l'equació de Herschel-Bulkley seria especialment útil per tal d'avançar cap a la unificació del llenguatge acadèmic i industrial.

Per tot això, els objectius que es desenvoluparan al llarg d'aquesta tesi són els que s'exposen a continuació.

### **2.1. Objectius.**

1. Definir el patró de comportament reològic i quantificar les principals propietats (comportament al flux, comportament tixotròpic i propietats viscoelàstiques) de diversos suc de fruita en funció del seu contingut en polpa, pectines i fibra (suc clarificats, suc no clarificats i cremogenats).
2. Determinar les variables que permeten predir amb més fiabilitat la consistència del cremogenat de préssec, d'entre un conjunt de magnituds mesurades tant en la fruita en fresc com en el cremogenat acabat d'obtenir.
3. Estudiar l'aplicació dels mètodes reològics emprats en l'anàlisi de les propietats de productes innovadors derivats de la fruita: suc amb fibra i melmelades i gelatines amb suplementació de calci fàcilment assimilable.
4. Desenvolupar un nou model matemàtic de definició del comportament al flux, que resulti explicatiu de la variació de la viscositat en funció de la velocitat de deformació i sigui alhora pràctic, matemàticament senzill i que proporcioni informació útil en els seus paràmetres.

### **2.2. Pla de treball.**

Perseguint els objectius exposats en l'apartat anterior, el treball s'estructura en les següents etapes:

1. Revisió bibliogràfica extensa. Revisió de les dades existents i dels mètodes emprats per altres investigadors. Coneixement de les necessitats de la indústria: noves tendències en productes derivats bàsics i en productes elaborats destinats al consum final.
2. Determinació de les mostres a analitzar, d'acord amb els criteris anteriors i en col·laboració amb la indústria.
3. Posada a punt dels mètodes de caracterització fisico-química de les mostres, dels mètodes d'anàlisi reològica i del propi reòmetre.
4. Anàlisi reològica i fisico-química de les mostres de suc clarificats.
5. Anàlisi reològica i fisico-química de les mostres de suc no clarificats.
6. Anàlisi reològica i fisico-química de les mostres de cremogenats.
7. Determinació de les variables que millor permeten predir la consistència del cremogenat de préssec, mitjançant la utilització de tècniques d'anàlisi multivariant: anàlisi de components principals (PCA) i regressió multivariant per *partial least squares* (PLS1). Desenvolupament i validació del model.
8. Aplicació de l'anàlisi reològica a l'estudi de les propietats dels productes elaborats: suc de préssec amb fibra i melmelades i gelatines amb calci.
9. Desenvolupament d'un nou model matemàtic de definició del comportament al flux. Desenvolupament teòric i aplicació del nou model a sèries de dades obtingudes a partir de les diferents mostres analitzades en els apartats anteriors.
10. Discussió dels resultats i redacció de les conclusions. Publicació dels resultats i comunicació a la indústria.

## 2. OBJECTIUS I PLA DE TREBALL.

---

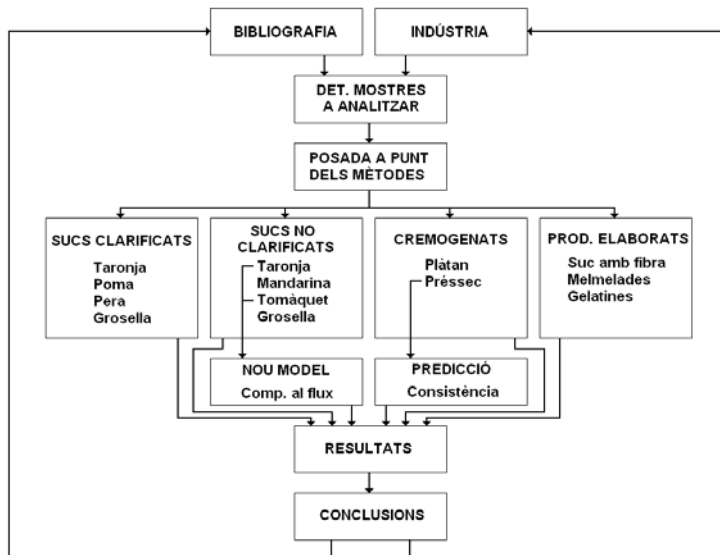


Figura 2.1. Pla de treball.

## 3. MATERIAL I MÈTODES

---

### **3. MATERIAL I MÈTODES.**

---

#### **3.1. La matèria primera. Obtenció i preparació de les mostres.**

Els suc de fruites concentrats o els cremogenats emprats directament o com a matèries pimeres d'alguns dels productes estudiats en les determinacions foren proporcionats per l'empresa Nufri, ubicada a la localitat de Mollerussa (Lleida).

Els concentrats analitzats directament han estat:

- Suc clarificats:
  - o Taronja.
  - o Pera.
  - o Poma.
- Suc no clarificats:
  - o Taronja.
  - o Mandarina.
- Cremogenats:
  - o Plàtan.

El suc de tomàquet comercial fou obtingut en un supermercat de la ciutat de Lleida. Concretament, la mostra escollida fou el suc el·laborat a base de concentrat de la marca *Bonpreu*. A banda, també s'analitzaren suc clarificats i no clarificats de grosella, que foren elaborats al laboratori a partir de fruits aconseguits en un mercat local de Lleida. El suc fou extret per pressió i posteriorment filtrat i centrifugat a 3600 rpm durant 20 minuts en una centrífuga Medifriger (Selecta, Abrera, Barcelona). Aquest suc centrifugat no conté polpa en suspensió, però sí pectines (suc no clarificat). Aproximadament la meitat del volum aconseguït d'aquesta mostra fou sotmesa a una etapa de clarificació enzimàtica per tal d'eliminar les pectines, emprant els preparats *Pectinex* i *Ultrazym 100-C* (Novozymes A/S, Bagsvaerd, Alemanya). Els enzims actuaren durant dues hores a 25°C. Posteriorment, el suc clarificat fou filtrat al buit.

Ambdós tipus de suc de grosella foren concentrats per rotaevaporació a 25°C, temperatura que correspon a una pressió de 24 mmHg, mitjançant un rotavapor Labo-rotar C-311 (Resona Technics, Buchs, Suïssa). Diverses mostres foren extretes a diferents temps d'aquesta etapa per tal d'obtenir suc amb diferents continguts en sòlids solubles.



### **3. MATERIAL I MÈTODES.**

---

#### **Els préssecs per a l'estudi de la consistència del cremogenat.**

Els préssecs emprats en l'estudi de l'índex de consistència del cremogenat procedeixen d'una parcel·la experimental amb arbres (*Prunus persica* L. Batsch. Cv. Andross, sobre peu GF-677) de vuit anys d'edat, plantats en un marc de 5,0 x 2,8 m al terme municipal de Torres de Segre (Segrià). Durant els dos anys en els quals es prengueren mostres per a aquest estudi (2008 i 2009), la precipitació mitjana anual fou de 355 mm i l'evapotranspiració anual de referència 1172 mm. La concentració mitjana de matèria orgànica al sòl fou del 3,2%.

Dins aquesta parcel·la, s'establí un disseny en blocs completament aleatoritzat amb quatre repeticions per cadascuna de les combinacions de variables avaluada: tres dosis de nitrogen aplicades (0, 60 i 120 kg/ha) i tres dosis de reg (reg complet, resticció del 70% del reg en fase II i restricció del 30% en fase III) (Falguera *et al.*, 2012). Cadascuna d'aquestes parcel·les elementals (36) constà de 27 arbres distribuïts en 3 files, d'entre els quals les determinacions es feren sobre els 5 arbres centrals.

Per dur a terme l'estudi, la presa de mostres es féu en quatre dates diferents en cadascun dels dos anys: 16 i 30 de juliol i 6 i 11 d'agost de 2008, i 24 i 29 de juliol i 5 i 12 d'agost de 2009. Cadascuna d'aquestes mostres es dividí en dos sub-mostres, una de les quals s'emprà per a la determinació de les variables sobre els préssecs en fresc i l'altra es transformà en cremogenat mitjançant una trituradora domèstica.

#### **Preparació dels productes elaborats.**

El suc de préssec amb fibra fou preparat a partir d'un suc clarificat i concentrat de 66,5 °Brix proporcionat també per l'empresa Nufri, que fou diluït amb aigua destil·lada fins a un contingut en sòlids solubles de 12,3 °Brix. La fibra de préssec fou proporcionada per la indústria Indulleida (Alguaire, Lleida). Aquesta fibra, procedent de la polpa i pectines dels frutis que es separen en el procés, s'obté com a subproducte de l'elaboració del suc de préssec. S'acostuma a emprar com a alimentació pel bestiar, tot i que actualment l'empresa fabricant està estudiant la seva incorporació a la dieta humana amb diverses aplicacions com a fibra dietètica. La Taula 3.1 mostra algunes de les propietats de la fibra, proporcionades per l'empresa fabricant.

### 3. MATERIAL I MÈTODES.

La fibra fou mesclada amb el suc clarificat mitjançant un Ultra-Turrax IKA T25 (IKA Werke GmbH & Co. KG, Staufen, Alemanya), durant 3 minuts a 15.000 rpm, per tal d'obtenir sucs amb diversos continguts en fibra des del 0,0% fins al 12,5%.

**Taula 3.1.** Propietats de la fibra de préssec proporcionada per Indulleida.

Fibra	Total	≥ 35%
	Soluble	≥ 15%
	Insoluble	≥ 15%
Humitat		< 10%
Lípids		< 3%
Proteïna (Kjeldahl)		≥ 4%
Cendres (550°C)		≤ 4%
Microbiologia	Recompte total	< 10.000 ufc/g
	Llevats	< 1.000 ufc/g
	Floridures	< 1.000 ufc/g

Les mermelades i gelatines foren preparades seguint la guia per a petites empreses de Coronado i Hilario (2001). Cremogenats de plàtan i de préssec (per a la preparació de mermelades) i suc de taronja clarificat i concentrat (per a la preparació de gelatines) foren proporcionats per l'empresa Nufri. El sucre blanc, de la marca *Azucarera*, fou obtingut en un supermercat local. La pectina de baix metòxil amidada emprada fou proporcionada per l'empresa CPKelco (Atlanta, EUA), i el pidolat càlcic per Industrias GMB (Castellbisbal, Barcelona). També s'utilitzà àcid cítric (Probus, Badalona, Barcelona).

En una primera etapa, quatre mostres de mermelada de plàtan foren preparades per tal d'avaluar qualitativament si la combinació pectina de baix metòxil-pidolat càlcic influïa sobre les propietats reològiques del producte. La Taula 3.2 mostra la composició d'aquest primer grup.

**Taula 3.2.** Composició de les mostres de mermelada de plàtan.

Producte	Mostra	Sucre (%)	Àcid cítric (%)	Pectina (%)	Pidolat càlcic (%)
Mermelada de plàtan	0	40	0,2	0,0	0,0
	A	40	0,2	0,0	0,1
	B	40	0,2	0,4	0,0
	C	40	0,2	0,4	0,1

En un segon pas, un grup més ampli de mermelades de préssec fou preparat per tal de quantificar aquest efecte. En aquest cas, les mostres es confeccionaren a partir de cremogenat de préssec amb un contingut de sucre afegit d'entre el 10 i el 30%,

### **3. MATERIAL I MÈTODES.**

---

combinat amb un contingut en pidolat càlcic d'entre el 0,0 i el 0,3%. La quantitat de pectina emprada fou en tots els casos del 0,4%.

Per preparar les mermelades, el cremogenat de préssec es portà a ebullició durant 15 minuts, abans d'afegir la meitat del sucre i la quantitat d'àcid cítric necessària per assolir un pH de  $3,4 \pm 0,1$ . La mescla fou mantinguda en ebullició i homogenitzada durant 5 minuts, després dels quals la premescla del sucre restant i el pidolat càlcic fou afegida. Les mostres es bulliren durant 10 minuts més i foren depositades en un recipient a temperatura ambient durant 1 h, abans d'ésser emmagatzemades a 4 °C durant 24 h més. Abans de procedir a la seva anàlisi, es deixaren atemperar a 20 °C.

Les gelatines es prepararen de manera similar, emprant suc de taronja clarificat de 20 °Brix (preparat a partir del concentrat de 65,8 °Brix) en lloc dels cremogenats. En aquest cas, l'addició de sucre fou d'entre el 10 i el 40%, el contingut en pidolat càlcic d'entre el 0,00 i el 0,08% i el de pectina de l'1,0% en totes les mostres. Adicionalment, s'analitzaren mostres comercials de mermelades i gelatines de les marques amb distribució més ampla en el mercat espanyol.

#### **3.2. Mesures fisico-químiques.**

En aquesta secció es descriuran de manera breu els mètodes d'anàlisi emprats per determinar les característiques fisico-químiques i de composició de les mostres. Cal tenir present que el comportament reològic depèn en gran mesura del contingut en alguns compostos. El pH, sòlids solubles, contingut en sucres reductors i totals i índex de formol foren determinats en totes les mostres. Adicionalment, en algunes d'elles es dugueren a terme anàlisis d'altres components o variables, com en el cas dels préssecs emprats en l'estudi de l'índex de consistència del cremogenat.

##### **Sòlids solubles.**

L'estudi d'aquest paràmetre es duu a terme a través de la determinació de l'índex de refracció de la mostra, mitjançant l'ús d'un refractòmetre. Un feix de raigs de llum monocromàtica paral·lels passa a través del fluid, i experimenta una desviació que és amplificada per un prisma i mesurada per un sistema optico-electrònic. Mitjançant les corresponents relacions geomètriques l'aparell calcula l'índex de refracció de la mostra, ja que en qualsevol sistema de substàncies existeix una relació fixa i característica entre l'índex de refracció, la temperatura i la concentració..

La determinació del contingut en sòlids solubles es realitzà mitjançant un refractòmetre *Atago RX-1000 Digital Refractometer* (Atago Bussan Co. Ltd., Tokyo, Japan). La mesura es féu després de deixar a les mostres assolir la temperatura ambient, essent corregida automàticament pel propi aparell a 20°C.

##### **pH.**

L'anàlisi del pH es dugué a terme mitjançant una mesura potenciomètrica amb un pHmetre *Crison micropH 2000* (Crison Instruments S.A., Alella, Barcelona), prèviament calibrat amb solucions tampó amb pH de 4,00 i 7,02, complementàries de l'aparell. Anteriorment es deixà que les mostres assolissin la temperatura ambient del laboratori. A més a més, la temperatura de cada mostra fou mesurada i introduïda a l'aparell per tal de corregir la lectura a 20 °C.

### **3. MATERIAL I MÈTODES.**

---

#### **Sucres reductors.**

L'anàlisi de sucres es féu aplicant el mètode número 4 descrit per la International Federation of Fruit Juice Producers (IFFJP, 1991), basat en la reacció d'oxido-reducció entre el coure present en el licor de Fehling i els grups aldehid dels glúcids reductors. Aquesta propietat és exclusiva dels aldehids, però les cetoses (com la fructosa) són transformades en aldoses (glucosa i mannososa) per l'elevada alcalinitat de la solució de Fehling. El reactiu de Fehling A conté sulfat de coure pentahidratat, i el B és una mescla de tartrat sòdic potàssic i hidròxid de sodi. Per tal de procedir a l'anàlisi cal mesclar-los tots dos a proporcions iguals. El grup aldehid del sucre reductor s'oxida a àcid, mentre que el coure (II) és reduït a coure (I) formant un precipitat vermell d'òxid.

Es dugué a terme la valoració amb la mostra corresponent de 10 ml de licor de Fehling (5 mL d'A i 5 mL de B) a temperatures compreses entre 95 i 100°C, fins a desaparició complerta del color blau. Per tal de poder avaluar el contingut en sucres, prèviament cal haver establert l'equivalència entre el reactiu de Fehling i el glúcid emprat com a referència. A tal efecte es procedí a la valoració amb una solució de glucosa 0,02 M.

#### **Sucres totals.**

La determinació de sucres totals es duu a terme després d'hidrolitzar-los a monosacàrids, ja que el procediment de Fehling només és apte per aquells que tenen un carboni reductor lliure. La hidròlisi s'aconsegueix afegint a la mostra àcid clorhídric i mantenint-la en un bany a 70°C de manera que assoleixi una temperatura d'entre 67 i 70°C durant 5 minuts. Posteriorment es refreda i es neutralitza fins a pH 6 amb hidròxid de sodi. Tot seguit, un cop descompostos els sucres no reductors, es procedeix a la valoració en les mateixes condicions que en el cas dels reductors.

#### **Índex de formol.**

Una manera ràpida i econòmica de determinar el nivell total d'aminoàcids lliures en un sistema aquós és la utilització de l'índex de formol, tot i no ésser un sistema gaire específic (Esteve et al., 2005). El procediment es fonamenta en la mesura de l'acidesa creada al formar-se àcid fòrmic per la reacció del formol (formaldehid) amb els  $\alpha$ -aminoàcids lliures. No obstant, aquest mètode presenta diversos inconvenients. D'una banda, els resultats poden no ésser indicadors de l'evolució de l'embruniment provocat

per la reacció de Maillard, ja que poden veure's alterats per l'aparició de nous aminoàcids lliures en hidrolitzar-se les proteïnes presents a causa de l'acidesa del suc i la conservació a elevades temperatures. A més a més, alguns autors argumenten que els compostos intermedis de la condensació de Maillard també poden reaccionar amb el formaldehid per donar àcid fòrmic, i per tant els resultats trobats serien també adulterats (Ibarz i Bermejo, 1991). Aquesta interferència pot falsejar els resultats si l'exactitud requerida per l'anàlisi és alta o si les condicions a les quals és exposat el suc no provoquen un embruniment notable, però no són suficients per emmascarar la tendència general si les circumstàncies de conservació afecten en major mesura les qualitats del producte.

La mesura de l'índex de formol es dugué a terme mitjançant el mètode nº 30 descrit per la IFFJP (1991), consistent en una valoració de l'acidesa dels compostos formats per la reacció del formaldehid amb els  $\alpha$ -aminoàcids. En aquesta anàlisi, es prenen 25 mL de mostra i una solució de formaldehid al 35% i es porten a pH 8,10 afegint hidròxid de sodi 0,1 N. Tot seguit, s'afegeixen a la mostra 10 ml de la solució de formol i, passat un minut, es valora amb hidròxid de sodi 0,1 N fins a pH 8,10. El resultat s'expressa en mL de NaOH 0,1 M per cada 100 mL de mostra.

#### **Pectines hidrosolubles.**

El contingut en pectines hidrosolubles s'analitza a partir de l'increment d'absorbància a 520 nm produït per la reacció entre els monòmers d'àcid galacturònic i el *m*-hidroxidifenil (Ibarz *et al.*, 2006). Després de centrifugar la mostra per eliminar la polpa, es mescla el sobrenadant amb una solució de tetraborat de sodi 0,0125 M en àcid sulfúric concentrat (97%). Després de deixar reposar la mescla en un bany amb gel durant 10 minuts, s'introdueix en un altre bany a 100 °C durant 8 minuts. Amb aquest procés s'aconsegueix hidrolitzar les pectines hidrosolubles fins a monòmers d'àcid galacturònic. Després de refredar-se novament en el gel, s'afegeix el *m*-hidroxidifenil i es llegeix l'absorbància a 520 nm en un espectrofotòmetre Helios gamma (Thermo Fisher Scientific Inc., Waltham, MA, EUA).

#### **Polpa.**

Per analitzar el contingut en polpa, la mostra es sotmet a centrifugació a 12.000 g, emprant una centrífuga P-Selecta Medifriger (Selecta, Abrera, Barcelona), separant el

### **3. MATERIAL I MÈTODES.**

---

sobrenadant i pesant el residu després d'assecar-lo, tal i com marca el mètode oficial de la IFFJP (1984).

#### **Acidesa total.**

Es determina mitjançant una titulació potenciomètrica fins a pH 8,10. Els resultats s'expressen en mL NaOH 0,1 M per cada 100 mL de mostra o bé en equivalents per litre.

#### **Hidroximetilfurfural.**

L'hidroximetilfurfural és un dels principals productes formats com a conseqüència dels processos d'embruniment no enzimàtic. Es determina mesurant l'absorbància a 550 nm amb un espectrofotòmetre Helios gamma (Thermo Fisher Scientific Inc., Waltham, MA, EUA) resultant de la reacció de l'hidroximetilfurfural amb l'àcid barbitúric i la *p*-toluidina, al cap de 4 minuts. El contingut es determina per comparació amb una corba patró realitzada prèviament, expressant-se la concentració en mg·L<sup>-1</sup> (IFFJP, 1991).

#### **Carotens totals.**

La mesura del contingut en carotens totals es duu a terme després de l'extracció amb metanol-èter, mesurant l'absorbància de l'extracte a 450 nm amb un espectrofotòmetre Helios gamma (Thermo Fisher Scientific Inc., Waltham, MA, EUA). Novament, cal haver obtingut una corba patró. Els resultats s'expressen en mg de carotens per cada 100 g de mostra (IFFJP, 1984).

#### **Sòlids totals.**

Els sòlids totals es mesuraren a partir de la pèrdua de massa de la mostra després d'ésser assecada en un forn al buit a 70°C durant 24 hores.

#### **Color.**

El color de les mostres s'avaluà mitjançant un colorímetre triestímul Minolta Chroma Meter CR-400 (Konica Minolta Sensing, Inc., Tokio, Japó). Els resultats s'expressen en l'escala de color tridimensional CIELab, en el qual l'eix vertical (*L*\*) indica lluminositat, mentre que els eixos que defineixen el pla horitzontal corresponen als colors verd-vermell (*a*\*) i blau-groc (*b*\*).

#### **Consistència (Bostwick).**

L'índex de consistència es medeix, a nivell industrial, mitjançant el consistòmetre Bostwick. Aquest sistema es basa en la mesura de la distància recorreguda pel fluid en un pla inclinat a causa únicament del seu propi pes, durant un temps determinat (normalment 30 segons). El consistòmetre Bostwick emprat fou de la casa Central Scientific Co. (Alexandria, VA, USA).

#### **Variables addicionals mesurades sobre els préssecs en fresc.**

En les sub-mostres de préssecs en fresc se'n mesurà el diàmetre, pes fresc, pes sec, rati mesocarp/endocarp en fresc i en sec, fermesa (amb un penetròmetre manual), color de la polpa (mitjançant el colorímetre Minolta CR-400), sòlids solubles i acidesa titulable.



### **3. MATERIAL I MÈTODES.**

---

#### **3.3. Determinacions reològiques.**

Els assajos reològics foren duts a terme mitjançant un reòmetre Haake RS80 d'esforç controlat (Gebrüder Haake GmbH, Karlsruhe, Alemanya) (Figura 3.1). Les anàlisis sobre els sucus no clarificats, sucus amb fibra i cremogenats es feren utilitzant un sensor placa-placa rugós per tal d'evitar problemes de lliscament, de 60 mm de diàmetre, amb una separació entre ells d'1 mm. Per als sucus clarificats s'emprà un sensor de cilindres concèntrics Z40, amb un radi de la copa de 21,7 mm, alçada 60 mm i relació entre radis de 1,0847. La temperatura es regulà amb un bany Haake C25P d'aigua glicolada al 50% i un controlador Phoenix, que permet un control amb una desviació inferior a  $\pm 0,3^{\circ}\text{C}$ .



**Figura 3.1.** Reòmetre Haake RS80 i bany Haake C25P. A la dreta, detall dels dos sensors emprats.

#### **3.3.1. Estudi de la tixotropia.**

Tal com es veié en la *Introducció*, en els fluids tixotròpics la viscositat dinàmica no és constant en el temps, sinó que disminueix a mesura que transcorre l'aplicació d'un esforç de cisallament a causa dels canvis continus produïts en l'estructura del material, que en faciliten el flux. Així, doncs, la tixotropia s'avaluarà mesurant l'esforç tallant resultant de sotmetre la mostra a una velocitat de deformació constant, durant el temps necessari per assolir l'estat estacionari (moment en el qual l'esforç tallant mesurat és constant). Les dades foren enregistrades automàticament pel software RheoWin Pro (Gebrüder Haake GmbH., Karlsruhe, Alemanya), prenent un valor per segon de les variables temps, velocitat de deformació, esforç tallant i temperatura.

Abans de procedir a la mesura de la tixotropia, després de col·locar la mostra sobre el sensor i desplaçar el reòmetre a la posició de treball, és necessari deixar que es formi l'estructura que posteriorment es destruirà amb l'aplicació de la velocitat de deformació corresponent. Aquest temps d'espera prudencial és l'anomenat *temps de relaxació*. Mitjançant assaigs preliminars es comprovà que un temps de relaxació de 300 segons era suficient per a obtenir resultats reproduïbles en tots els assaigs a les temperatures estudiades.

#### **3.3.2. Estudi del comportament al flux.**

L'estudi del comportament al flux determinarà algunes de les propietats més importants per al disseny d'equipaments de transport i processat dels fluids. Aquesta determinació es duu a terme representant l'esforç tallant mesurat a diferents velocitats de deformació. Tal com s'ha vist anteriorment, els fluids tixotròpics, si es realitza una primera rampa d'augment o disminució de velocitat de deformació i una segona a la inversa, formen bucles d'histèresi en aquestes representacions gradient de velocitat - esforç tallant. Prèviament, les mostres es sotmeteren a una rotació a velocitat elevada durant el temps necessari per trencar la tixotropia i eliminar aquest bucle d'histèresi.

Els assaigs de comportament al flux es dugueren a terme mitjançant una primera rampa de disminució de la velocitat de deformació des d'un valor màxim variable en funció de la mostra (per tal d'evitar problemes d'excés de par de l'aparell en mostres molt concentrades a temperatures baixes) fins a zero, i una segona rampa de creixement fins a la velocitat inicial. Cal recordar que en aquests assaigs resulta essencial mantenir constant l'interval de temps entre dues lectures. Durant la realització de les rampes, cada velocitat de deformació es mantingué durant 10 segons. El software associat al reòmetre s'encarregà de prendre adequadament les mesures corresponents de temps, esforç tallant, velocitat de deformació i temperatura. S'obtingueren fins a 20 mesures per a cada rampa; les dades resultants són la mitjana aritmètica d'ambdues rampes.

#### **3.3.3. Estudi de la viscoelasticitat.**

Per tal de determinar i quantificar les propietats viscoelàstiques de les diferents mostres s'han seguit les tècniques de determinació vibracional o experimentació dinàmica descrites en la *Introducció* i en l'Annex II. En aquest tipus d'experiments es

### **3. MATERIAL I MÈTODES.**

---

col·loca el fluid al sensor i, en lloc de fer-lo rotar, es provoquen diversos moviments oscil·latoris. Si l'amplitud de la placa superior, l'*input*, es representa en funció del temps, s'obindrà una ona regular. Si es representa de la mateixa manera l'oscil·lació de la placa inferior, l'*output*, s'observarà una resposta retardada i un moviment menys vigorós. Es diu que la resposta es troba *desfasada* i *amortida* en relació amb la de la placa superior. En base a aquests dos efectes, es pot calcular les propietats viscoses i elàstiques del producte: el mòdul d'emmagatzematge,  $G'$ , i el mòdul de pèrdues,  $G''$ .

Un experiment oscil·latori de poca amplitud, dut a terme en la regió viscoelàstica lineal, té l'avantatge respecte d'altres tipus d'experiments de minimitzar la destrucció de la mostra, ja que la seva estructura gairebé no es veu afectada durant l'assaig dinàmic. Aquest fet permet establir una relació directa entre els resultats obtinguts i l'estructura de la mostra (Ma i Barbosa-Cánovas, 1995).

Per tal de tenir la certesa que de treballar en la zona de viscoelasticitat lineal, en primer lloc es feren dos escombrats d'esforços a les freqüències constants de 0,1 i 10 Hz. Després d'aquest primer pas, es fixà l'esforç de treball en 0,2 Pa per a realitzar els escombrats de freqüències entre 0,05 i 50 Hz. El software associat al reòmetre prengué les dades corresponents, donant com a sortida una taula amb les variables temps, esforç tallant, freqüència, temperatura,  $G'$ ,  $G''$  i  $\tan(\delta)$ .

#### **3.3.4. Anàlisi de les propietats reològiques de melmelades i gelatines.**

En el desenvolupament de tot nou producte alimentari, les propietats organolèptiques juguen un paper fonamental. Per aquesta raó cal considerar sempre què és allò que el consumidor esperarà trobar i, en un segon pas, quina és la variable que indirectament és més representativa d'aquesta propietat. En els productes gelificats, com les melmelades i les gelatines, l'anàlisi reològica constitueix una part fonamental de l'avaluació organolèptica de l'aliment.

En el cas de les melmelades, es dugueren a terme anàlisis del comportament al flux, amb una primera rampa decreixent des de  $400 \text{ s}^{-1}$  fins a  $0,01 \text{ s}^{-1}$ , i una segona rampa a la inversa. Una etapa prèvia de rotació a  $400 \text{ s}^{-1}$  durant 180 s fou suficient per eliminar el bucle d'histèresi característic dels productes tixotròpics. Es prengueren 20 valors per a cadascuna de les rampes, i les dades experimentals foren ajustades al model de

Herschel-Bulkley. A partir dels paràmetres proporcionats per aquesta equació, es calcularen les viscositats aparents de les mostres ( $\eta_{ap}$ ) a una velocitat de deformació determinada ( $50 \text{ s}^{-1}$ ), com a paràmetre més representatiu de les propietats texturals que el consumidor espera trobar en una melmelada. Aquestes viscositats aparents foren emprades per comparar les mostres entre sí.

Pel que fa a les gelatines, es realitzaren anàlisis tixotròpics, entenent que la característica més representativa d'aquest tipus de productes és l'estructura formada inicialment, més que no pas la seva estabilitat quan es troba sotmesa al flux. Així, s'analitzà l'evolució de l'esforç tallant amb el temps a una velocitat de deformació constant de  $50 \text{ s}^{-1}$ . Les dades experimentals s'ajustaren al model de Fignon i Shoemaker. En aquest cas, el paràmetre emprat per comparar les mostres entre sí fou l'esforç tallant inicial ( $\sigma_i$ ).

#### **3.4. Tractament de les dades.**

La gran quantitat de dades proporcionades pel software associat al reòmetre es processà mitjançant el programa *StatGraphics Plus v. 5.1* (Statistical Graphics Corp., Warrenton, VA, EUA). Amb aquesta mateixa aplicació es dugueren a terme els ajustaments als diferents models matemàtics corresponents en cada cas. D'altra banda, l'interval de confiança del 95% dels resultats fou calculat a partir de les dades avaluades pel mateix software.

En l'anàlisi de les variables que poden resultar més útils per a la predicció de l'índex de consistència del cremogenat de préssec cal analitzar simultàniament un gran nombre de mostres i variables de naturalesa força diferent, des dels paràmetres que defineixen l'experiment (reg, nitrogen, data de recol·lecció) fins a les característiques pròpies del fruit o del puré. Per tal d'acomplir aquesta funció, és necessari emprar sistemes d'anàlisi multivariant. Les tècniques de projecció basades en l'Anàlisi de Components Principals (PCA) (Martens i Naes, 1989; Brereton, 2003) s'han aplicat amb èxit en la identificació de variables útils per a l'avaluació de la qualitat o l'autenticació de productes (Tzouros i Arvanitoyannis, 2001; Arvanitoyannis *et al.*, 2005; Arvanitoyannis i Vlachos, 2007).

En aquest cas, la primera etapa de l'estudi consisteix en una Anàlisi de Components Principals de tot el conjunt de dades per tal d'extreure la màxima informació de les

### **3. MATERIAL I MÈTODES.**

---

mostres i d'inferir les relacions entre variables, identificant les més importants i quines són les que poden obviar-se (perquè no resulten útils per discriminar entre mostres). A partir dels resultats obtinguts en aquest estudi preliminar, pot dur-se a terme una segona etapa de regressió per tal de relacionar la consistència del cremogenat (COI, variable dependent, vector Y) amb la resta de variables (una matriu X de 28 variables independents).

Com que només es considera una sola variable dependent, el mètode de mínims quadrats parcials (*partial least squares*) per a una variable dependent (PLS-1) (Geladi i Kowalski, 1986; Martens i Naes, 1989; Wold *et al.*, 2001) ha estat el mètode de regressió aplicat. Per tal d'obtenir els millors resultats en aquesta dinàmica, els models de regressió s'han optimitzat per mitjà de l'estudi acurat de les mostres de valor atípic i de l'eliminació de les variables menys importants, obtenint millors valors dels paràmetres de regressió. Els principis generals bàsics sobre l'anàlisi multivariant, l'anàlisi de components principals i la regressió multivariant poden trobar-se a l'Annex III. L'*Unscrambler* (Camo Process AS, Oslo, Noruega) versió 10.1 fou el programari utilitzat per a l'obtenció tant del PCA com dels models de regressió PLS-1.

En aquest estudi, les mostres apareixen codificades en funció del tractament de nitrogen rebut (els dos primers caràcters, R i un número), el tractament de nitrogen (els dos caràcters següents, N i un número) i la data de recol·lecció (els dos darrers caràcters, D i un número). Pel que fa a les variables, els dos primers caràcters identifiquen de quin paràmetre es tracta:

CO: consistència

SS: sòlids solubles

PU: contingut en polpa

CL: CIELab  $L^*$

Ca: CIELab  $a^*$

Cb: CIELab  $b^*$

PE: contingut en pectina

AC: acidesa

DI: diàmetre del fruit

FI: fermesa

FW: pes fresc del fruit

DW: pes sec del fruit

FS: pes fresc de l'os (endocarp)

DS: pes sec de l'os (endocarp)

FR: rati polpa-os (mesocarp-endocarp) en fresc

DR: rati polpa-os (mesocarp-endocarp) en sec

AE: energia d'activació al flux

V1: viscositat at  $50 \text{ s}^{-1}$

V2: viscositat at  $100 \text{ s}^{-1}$

V3: viscositat at  $150 \text{ s}^{-1}$

V4: viscositat at  $200 \text{ s}^{-1}$

s0: Herschel-Bulkley, líndar de fluència ( $\sigma_0$ )

K<sub>0</sub>: Herschel-Bulkley, índex de consistència ( $K$ )

n<sub>0</sub>: Herschel-Bulkley, índex de comportament al flux ( $n$ )

A més a més, la tercera lletra del codi de cada variable correspon al subgrup de mostres:

F: paràmetres determinats directament en el fruit

P: paràmetres determinats en el cremogenat al laboratori

I: paràmetres determinats en el cremogenat per la indústria



## 4. RESULTATS I DISCUSSIÓ

---



#### **4. RESULTATS I DISCUSSIÓ.**

---

### **4.1. Sucs clarificats.**

#### 4.1.1. Suc de taronja.

Els productes industrials més importants derivats de cítrics són els sucs naturals, sucs concentrats, olis essencials, pinsos, pectines i grills envasats (Primo, 1982). En el fruit, el suc es troba emmagatzemat dins unes vesícules d'estructura multicel·lular, amb parets molt primes i membranes força resistents (Ting i Rouseff, 1986). En aquestes membranes es situen el nucli i els altres orgànuls de la cèl·lula, mentre que la resta del volum és ocupat per un gran vacúol (Kimball, 2001).

El suc de taronja (*Citrus x sinensis*) és el de major consum a nivell mundial. Una gran part de les taronges produïdes a tot el planeta es destinen a la producció de suc. A la zona de Florida (EUA), per exemple, el 95% de la producció total va dirigida a aquesta finalitat. A Espanya, no obstant, es solen dedicar a la producció de suc aquelles taronges que no són aptes per a la comercialització en fresc, tal i com succeeix amb la majoria de les fruites. El suc de taronja clarificat analitzat presentà les següents característiques bàsiques:

pH: 3,88 a 20°C.

Contingut en sòlids solubles: 65,8 °Brix.

Índex de formol: 23,4 mL NaOH / 100 mL (dilució 1:6).

Contingut en sucres:

- Reductors: 54,1 g/L (dilució 1:6)
- No reductors: 20,2 g/L (dilució 1:6)

Absorbància a 420 nm (dilució 1:11):

- $A_{420}$ : 0,212.

#### *a) Comportament al flux.*

En primer lloc, el comportament al flux del suc de taronja clarificat i concentrat a 65,8 °Brix s'analitzà en el rang de temperatures de -15 a +30 °C. Els reogrames obtinguts corresponen a una línia recta que passa per l'origen de coordenades, tal com és típic dels fluid newtonians (Figura 4.1.1). D'aquesta manera, l'evolució de l'esforç tallant en funció de la velocitat de deformació pot descriure's mitjançant la llei de Newton.

#### 4. RESULTATS I DISCUSSIÓ.

El pendent de les rectes obtingudes, és a dir, la viscositat, varia considerablement en funció de la temperatura, decreixent a mesura que augmenta aquest factor. Així, la viscositat del suc de 65,8 °Brix disminueix un 98,7% amb la variació de 45°C en la temperatura (Figura 4.1.2). Els coeficients de determinació són en tots els casos superiors al 99%, la qual cosa demostra la correcció de l'ajust i la validesa de l'equació de Newton.

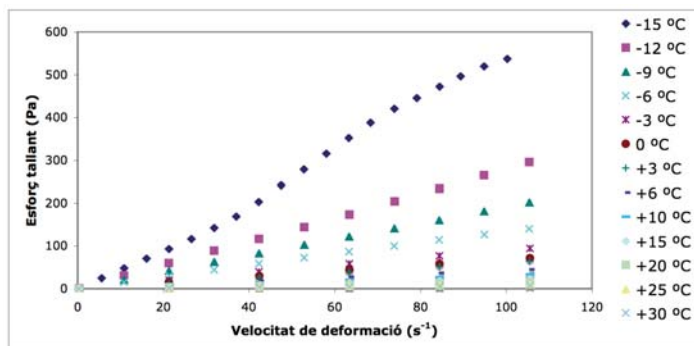


Figura 4.1.1. Reogrames corresponents al suc de taronja clarificat i concentrat a 65,8 °Brix.

Per tal de descriure de manera més acurada el comportament al flux d'aquest suc de taronja clarificat s'han dut a terme les mateixes anàlisis sobre diverses dilucions, concretament de 10,0, 20,0, 29,8, 40,1 i 50,3 °Brix. Els assaigs han estat realitzats fins a la temperatura més baixa possible abans de la congelació de les mostres. La viscositat obtinguda per a totes aquestes mostres mitjançant les regressions amb la llei de Newton es mostren a l'Annex I.

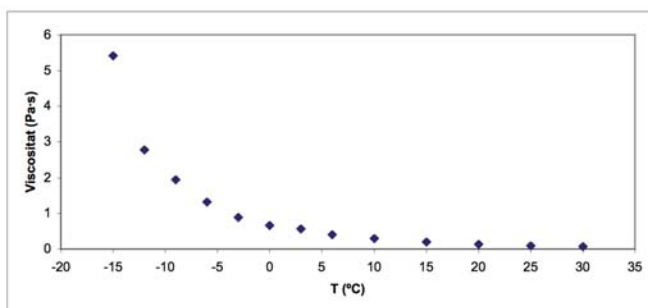
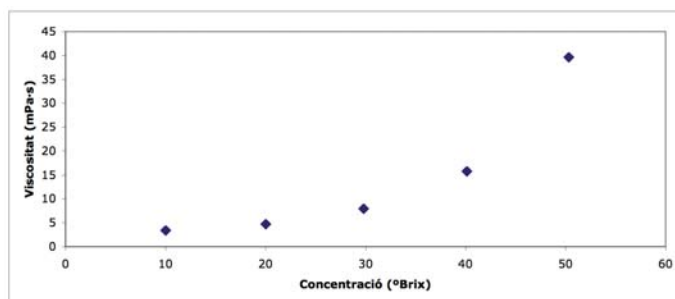


Figura 4.1.2. Variació de la viscositat del suc concentrat a 65,8 °Brix en funció de la temperatura.

Primerament s'observa que, a mesura que el contingut en sòlids solubles augmenta, es poden dur a terme les mesures a una temperatura més baixa sense que la mostra es congeli, és a dir, es produeix un descens crioscòpic. Per a una mateixa temperatura, la viscositat augmenta amb el contingut en sòlids solubles. Per exemple, als 0 °C, és de 3,4 mPa·s per a la mostra de 10,0 °Brix i de 665 mPa·s per a la de 65,8 °Brix. La variació de viscositats a 0°C es representa a la Figura 4.1.3, on s'ha obviat la mostra de 65,8 °Brix per poder observar les altres amb més claretat.

D'altra banda, l'augment de viscositat amb la disminució de la temperatura és més pronunciat com més concentrades són les mostres. Per a concentracions baixes (de 10 a 29,8 °Brix) els valors augmenten lleugerament, mentre que a les més altes aquesta tendència és més acusada. Així, entre +30 i 0°C, passa de 2,3 a 3,4 mPa·s (augmenta un 48%) per a 10,0 °Brix i de 71,8 a 665 mPa·s (un 826%) per a la mostra de 65,8 °Brix.



*Figura 4.1.3. Variació de la viscositat del suc clarificat a 0°C en funció de la concentració.*

Observant les dades corresponents a la mostra de 50,3 °Brix, es veu com els coeficients de determinació dels ajusts a les dues temperatures més baixes són considerablement inferiors als de la resta de la sèrie experimental. Observant els reogrames d'aquests experiments (Figura 4.1.4) es veu com efectivament no s'ajusten a una recta que passa per l'origen de coordenades, sinó que més aviat s'assemblen a un fluid pseudoplàstic o de Herschel-Bulkley. Aquest comportament, que no s'ha observat en les altres concentracions, pot ésser degut al fet que les temperatures d'assaig fossin excessivament properes al punt de congelació de la mostra. En altres paraules, sembla que el suc de taronja clarificat i concentrat perd el seu comportament newtonià a mesura que s'apropa al punt de congelació.

#### 4. RESULTATS I DISCUSSIÓ.

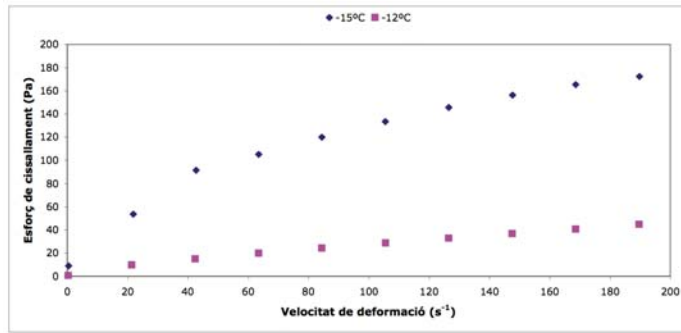


Figura 4.1.4. Reogrames corresponents a la mostra de 50,3 °Brix a les temperatures de -15 i -12°C.

#### ✓ Efecte del contingut en sòlids solubles.

La tendència observada a la Figura 4.1.3, que es dona per a totes les temperatures estudiades, s'ha ajustat a una equació exponencial que permeti predir la viscositat de les mostres en funció de la concentració:

$$\eta = \eta_0 \exp(aC) \quad [4.1.1]$$

on:

$\eta$  és la viscositat (Pa·s)

$\eta_0$  és la viscositat quan el contingut en sòlids solubles és de 0 °Brix

$a$  és una constant

$C$  és la concentració (°Brix).

La Taula 4.1.1 mostra els resultats d'aquestes regressions per a cada temperatura. No s'han inclòs les dades referents a les temperatures inferiors a 0°C perquè no hi havia prou dades degut a la congelació de les mostres.

Taula 4.1.1. Efecte de la concentració sobre la viscositat del suc de taronja clarificat (I).

T (°C)	Rang de concentració (°Brix)	$\eta_0$ (Pa·s)	$a$ ((°Brix) <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
0	10 - 65,8	0,7578	0,0902	0,9009
3	10 - 65,8	0,7262	0,0881	0,8897
6	10 - 65,8	0,731	0,0844	0,8977
10	10 - 65,8	0,722	0,0803	0,8946
15	10 - 65,8	0,7232	0,0748	0,8842
20	10 - 65,8	0,7611	0,0682	0,8746
25	10 - 65,8	0,7791	0,0634	0,8682
30	10 - 65,8	0,8062	0,0586	0,8687

[Nivell de significació:  $\alpha=0,05$ ]

En primer lloc, s'observa que els coeficients de determinació són inferiors al 90% en la majoria dels casos. La poca precisió dels ajusts pot ésser deguda a la gran variació existent entre les dades de viscositat del concentrat a 65,8 °Brix amb les de les altres mostres. D'altra banda, els valors de  $\eta_0$  varien poc entre ells, no seguint una tendència definida. La constant  $a$  decreix a mesura que augmenta la temperatura, fet que indica que, tal i com s'ha observat, a temperatures més altes la viscositat augmentarà més lentament amb l'increment de la concentració.

Els ajusts s'han repetit sense tenir en compte les dades corresponents a les mostres més concentrades. Les noves regressions es mostren a la Taula 4.1.2. En aquest cas, a més d'augmentar notablement els coeficients de determinació, es segueix observant la mateixa tendència en la constant  $a$ . A més a més, els valors obtinguts per a la viscositat a concentració zero, és a dir, la viscositat de l'aigua, són similars als que es poden trobar a la bibliografia per a les mateixes temperatures (Ibarz i Barbosa-Cánovas, 2005).

**Taula 4.1.2.** Efecte de la concentració sobre la viscositat del suc de taronja clarificat (II).

T (°C)	Rang de concentració (°Brix)	$\eta_0$ (Pa·s)	$a$ ((°Brix) <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
0	10 - 50,3	1,5613	0,0605	0,9686
3	10 - 50,3	1,5368	0,0573	0,9632
6	10 - 50,3	1,4359	0,0567	0,9505
10	10 - 50,3	1,3808	0,0537	0,9426
15	10 - 50,3	1,3646	0,0488	0,9302
20	10 - 50,3	1,4035	0,0431	0,9318
25	10 - 50,3	1,4012	0,0393	0,9293
30	10 - 50,3	1,3859	0,0364	0,9292

[Nivell de significació:  $\alpha=0,05$ ]

✓ Efecte de la temperatura.

L'efecte de la temperatura sobre la viscositat descrit anteriorment ha estat quantificat mitjançant una equació de tipus Arrhenius. Per a cada concentració s'han emprat les viscositats a les diferents temperatures d'assaig. No obstant, en el cas de la mostra de 50,3 °Brix s'han suprimit les dues dades a les temperatures més baixes, degut a la manca de fiabilitat de les mateixes pels motius que han estat exposats. La Taula 4.1.3 fa referència als valors obtinguts.

#### 4. RESULTATS I DISCUSSIÓ.

**Taula 4.1.3.** Efecte de la temperatura sobre la viscositat del suc de taronja clarificat.

C (°Brix)	Rang de temperatura (°C)	$K_0$ (Pa·s)	$E_a$ (kJ/mol)	$R^2$
10,0	0 / +30	$5,4 \cdot 10^{-5}$	$9,4 \pm 0,4$	0,9983
20,0	-3 / +30	$1,5 \cdot 10^{-5}$	$13,1 \pm 2,0$	0,9719
29,8	-3 / +30	$1,4 \cdot 10^{-6}$	$19,6 \pm 2,1$	0,9859
40,1	-6 / +30	$1,3 \cdot 10^{-7}$	$26,5 \pm 0,9$	0,9981
50,3	-9 / +30	$1,7 \cdot 10^{-8}$	$33,4 \pm 2,0$	0,9939
65,8	-15 / +30	$3,8 \cdot 10^{-12}$	$59 \pm 5$	0,9864

[Nivell de significació:  $\alpha=0,05$ ]

La constant  $K_0$  mostra una tendència decreixent amb l'augment de la concentració, mentre que l'energia d'activació del flux segueix una evolució inversa. Els mateixos comportaments per a ambdós paràmetres foren observats per Ibarz *et al.* (1994) en l'estudi del comportament al flux del suc de taronja clarificat a concentracions d'entre 30,7 i 63,5 °Brix i temperatures entre 5 i 70°C. En les mostres comparables, les energies d'activació obtingudes en aquell cas foren lleugerament inferiors, probablement a causa de les diferències en el rang de temperatura treballat.

#### ✓ Efecte combinat de la temperatura i la concentració.

De cara a les aplicacions pràctiques en l'enginyeria, resulta útil obtenir una sola equació que pugui descriure l'efecte combinat de la temperatura i la concentració en sòlids solubles sobre la viscositat del suc de taronja. S'han escollit quatre possibles models, emprats amb anterioritat per diversos autors (Ibarz *et al.*, 1994 i 1996; Giner *et al.*, 1996; Cepeda i Villarán, 1999; Nindo *et al.*, 2004; Martins *et al.*, 2006; Guitart, 2006):

$$\text{Model 1: } \eta = A(c^B) \cdot e^{\left(\frac{\overline{E}_a}{RT}\right)} \quad [4.1.2]$$

$$\text{Model 2: } \eta = A \cdot e^{\left(B + \frac{\overline{E}_a}{RT} + C \cdot c\right)} \quad [4.1.3]$$

$$\text{Model 3: } \eta = A \cdot e^{\left(\frac{\overline{E}_a}{RT} + B \cdot c + C \cdot c^2\right)} \quad [4.1.4]$$

$$\text{Model 4: } \eta = A \cdot e^{\left(\frac{\overline{E}_a}{RT} + B \cdot c\right)} \quad [4.1.5]$$

on:

- $A$  és el factor preexponencial (mPa·s)
- $B, C$  són dues constants
- $\overline{E}_a$  és l'energia d'activació al flux mitjana (kJ/mol)
- $R$  és la constant dels gasos ideals (kJ/(mol·K))
- $c$  és la concentració en sòlids solubles (°Brix)
- $T$  és la temperatura absoluta (K)

Les dades experimentals foren ajustades als models descrits mitjançant regressions no lineals. Els resultats es mostren a la Taula 4.1.4. Cal tenir present que per dur a terme aquestes anàlisis estadístiques es van prendre només les viscositats relatives a les temperatures a partir dels 0°C, per tal d'obtenir una matriu de dades rectangular.

**Taula 4.1.4.** Efecte combinat de la temperatura i la concentració sobre la viscositat del suc de taronja clarificat.

Model	$A$	$B$	$C$	$\overline{E}_a$ (kJ/mol)	$R^2$
1	$1 \cdot 10^{-18} \pm 4 \cdot 10^{-18}$	$6,6 \pm 0,6$		$46 \pm 3$	0,9851
2	$0,0 \pm 0,3$	$-12 \pm 10$	$0,164 \pm 0,011$	$51,5 \pm 1,5$	0,9972
3	$9 \cdot 10^{-10} \pm 3 \cdot 10^{-9}$	$-0,06 \pm 0,10$	$0,0020 \pm 0,0008$	$51,0 \pm 1,4$	0,9976
4	$2,0 \cdot 10^{-12} \pm 2,1 \cdot 10^{-12}$	$0,164 \pm 0,011$		$51,5 \pm 1,5$	0,9972

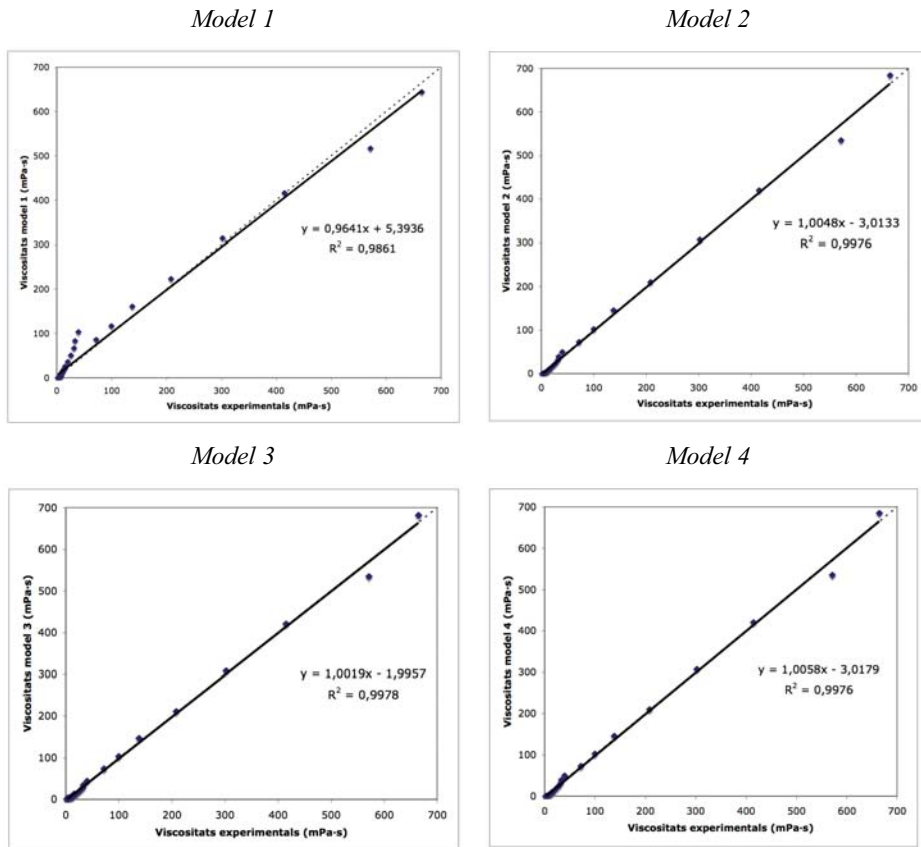
[Nivell de significació:  $\alpha=0,05$ ]

Dels coeficients de determinació que apareixen a la Taula 4.1.4 se'n dedueix que tots els models proposats poden descriure l'evolució de la viscositat del suc de taronja amb la concentració i la temperatura en les condicions estudiades. Per tal de discernir quin és el millor model per dur a terme aquesta predicció s'enfronten les viscositats obtingudes experimentalment amb les calculades mitjançant les equacions obtingudes (Figura 4.1.5) (Guitart, 2006).

La finalitat de l'enfrontament de les dades experimentals amb les calculades és comprovar la correspondència entre ambdues. És a dir, si el model utilitzat fos perfecte, el resultat de l'ajust seria una recta de pendent la unitat que passés per l'origen de coordenades (línia discontinua a la Figura 4.1.5), òbviament amb un coeficient de determinació també igual a u.



## 4. RESULTATS I DISCUSSIÓ.



**Figura 4.1.5.** Viscositats experimentals vs. viscositats de càlcul, per al suc de taronja clarificat.

Es pot veure que els coeficients de determinació són en tots els casos força elevats. En el cas del model 1, però, a més a més de tenir-ne el més baix, el pendent obtingut és la que difereix més de la unitat. D'altra banda els valors de l'ordenada a l'origen són sempre força diferents de zero, essent la que menys s'hi allunya la del model 3.

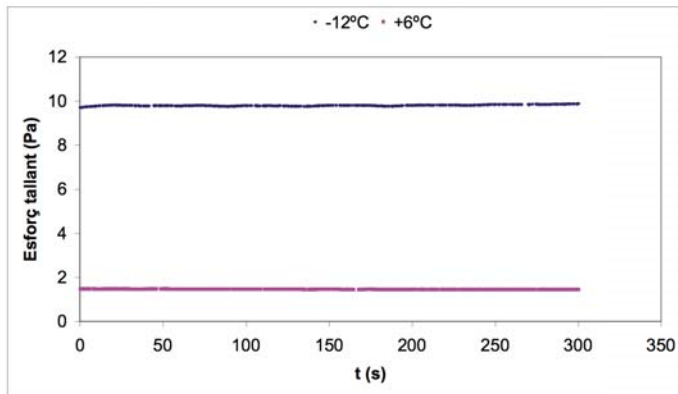
Així, resta discernir entre els models 2, 3 i 4. Com que tots tres proporcionen uns resultats semblants i valors similars de l'energia d'activació, i el que es pretén és aconseguir un model per predir els valors de la viscositat en funció de la concentració i la temperatura de manera pràctica, resultarà més còmode treballar amb el model 4, ja que té un paràmetre menys. Així, l'equació buscada serà:

$$\eta = 2,0 \cdot 10^{12} \cdot e^{\left(\left(\frac{51,5}{0,008314 \cdot T}\right) + 0,164c\right)} \quad [4.1.6]$$

amb la concentració en °Brix i la temperatura en Kelvin.

*b) Tixotropia.*

El suc de taronja clarificat i concentrat fou sotmès a un gradient de deformació constant per tal d'avaluar si presenta característiques reològiques depenents del temps. No s'observà una disminució de l'esforç tallant amb el temps durant l'aplicació d'una velocitat de deformació constant, en el rang de temperatures de -12 a +6°C i a les velocitats de deformació de 3, 10 i 30 s<sup>-1</sup> (Figura 4.1.6). Per tant, aquest tipus de suc no és tixotròpic, ja que el seu comportament reològic no depèn del temps. Els sòlids en suspensió que s'eliminen del suc en el procés de clarificació, fonamentalment polpa i pectines, són els responsables de la formació de les estructures que donen lloc al comportament tixotròpic del suc de taronja concentrat.



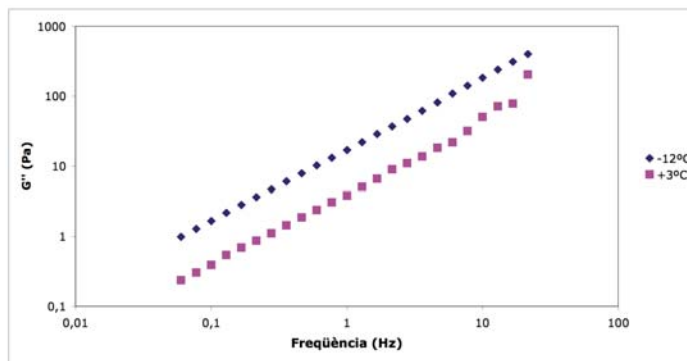
**Figura 4.1.6.** Evolució de l'esforç tallant amb el transcurs del temps a les temperatures de -12 i +6 °C, a 3 s<sup>-1</sup>, per al suc de taronja clarificat.

Els assajos de tixotropia han estat duts a terme sobre totes les mostres de suc clarificats, obtenint el mateix resultat en totes elles: els suc clarificats analitzats (taronja, pera, poma i grosella) no presenten comportament tixotròpic a cap de les temperatures i concentracions estudiades. Els resultats per als altres, anàlegs als mostrats en la Figura 4.1.6 per al suc clarificat de taronja, no es mostraran.

#### 4. RESULTATS I DISCUSSIÓ.

##### *c) Viscoelasticitat.*

Els resultats obtinguts mitjançant els experiments dinàmics no han permès observar cap comportament viscoelàstic en el suc de taronja clarificat. Els valors obtinguts per al mòdul d'emmagatzematge, a més a més d'ésser molt petits, no segueixen cap tendència, evolucionant de forma erràtica amb l'augment de la freqüència. Òbviament, la tangent de l'angle de fase, que depèn d'aquest mòdul, tampoc segueix cap evolució definida, però en tots els casos és força superior a la unitat. Contràriament, el mòdul de pèrdues sí que segueix una tendència definida, creixent amb la freqüència, sempre per sobre del mòdul d'emmagatzematge, i assolint valors més alts com més baixa és la temperatura (Figura 4.1.7).



**Figura 4.1.7.** Evolució del mòdul de pèrdues amb la freqüència per al suc clarificat de taronja.

La presència de pectines en els derivats de fruita provoca el comportament semi-sòlid, augmentant amb la concentració com a conseqüència de la formació d'un gel més fort, d'estructures més complexes i d'una xarxa més compacta (Ramos i Ibarz, 2006). D'aquesta manera, en el procés de clarificació s'elimina la causa del comportament elàstic del suc de taronja concentrat, fet que es tradueix en la impossibilitat de determinar experimentalment un valor per al mòdul d'emmagatzematge. D'altra banda, convé recordar que en l'estudi del comportament al flux es veié que el suc clarificat és un fluid newtonià i, per definició, els fluids newtonians tenen un comportament perfectament viscos i, per tant, no tenen caràcter elàstic.

---

#### **4. RESULTATS I DISCUSSIÓ.**

Els assajos de viscoelasticitat han estat duts a terme també sobre la resta de suc clarificats, obtenint novament el mateix resultat en tots ells: els suc clarificats analitzats (taronja, pera, poma i grosella) no presenten caràcter elàstic a cap de les temperatures i concentracions estudiades i, per tant, no tenen comportament viscoelàstic. Els resultats per als altres, anàlegs als mostrats per al suc clarificat de taronja, no es mostraran.

## **4. RESULTATS I DISCUSSIÓ.**

---

### 4.1.2. Suc de pera.

La pera (*Pyrus communis*) és la fruita amb una producció més important a la zona de Lleida. Per aquesta raó, els suc de pera són els de major producció en aquesta regió, degut a l'alta disponibilitat d'excedents de producció i de peces no aptes per a la comercialització en fresc. El suc de pera analitzat presentà les següents característiques:

pH: 3,85 a 20°C.

Contingut en sòlids solubles: 70,0 °Brix.

Contingut en sucres:

- Reductors: 30,2 g/L (dilució 1:6)
- No reductors: 38,7 g/L (dilució 1:6)

#### *a) Comportament al flux.*

El comportament al flux del suc clarificat de pera s'analitzà a diferents concentracions, des dels 10 fins als 70 °Brix, i a temperatures properes al punt de congelació, per tal d'aconseguir dades útils per al disseny d'instal·lacions de crioconcentració. Tots els reogrames obtinguts corresponen a una línia recta que passa per l'origen de coordenades tal com és propi dels fluids newtonians, i no a una corba característica d'un fluid pseudoplàstic (si el lliniar de fluència és nul) o de Herschel-Bulkley (si és diferent de zero), com és usual en el cas dels suc que contenen polpa i pectines (Falguera i Ibarz, 2010; Falguera *et al.*, 2010a). Així, en totes les mostres estudiades s'observà que la variació de l'esforç tallant amb la velocitat de tall s'ajusta a aquesta recta, essent el valor del pendent la viscositat.

Els valors de la viscositat per als suc de pera amb diferents continguts en sòlids solubles i a diverses temperatures, com a resultat de l'ajust de les dades experimentals a l'equació de Newton, poden trobar-se a l'Annex I. El primer aspecte que pot ser fàcilment observat és que a major concentració, menor és la temperatura de congelació de la mostra. A més, com era d'esperar, la viscositat augmenta en augmentar el contingut en sòlids solubles i amb la disminució de la temperatura. Els valors obtinguts són similars als obtinguts per al suc de taronja clarificat a temperatures i contingut de sòlids solubles similars.

✓ Efecte de la temperatura.

Quan el contingut en sòlids solubles és alt, la temperatura té un efecte més gran sobre la viscositat. D'aquesta manera, per a baixes concentracions (fins a 40 °Brix) els valors augmenten lleugerament amb la temperatura. En canvi, en el cas de la mostra de 50 °Brix disminuir la temperatura de -1 °C a -12 °C produeix un augment de la viscositat del 116%.

La variació de la viscositat amb la temperatura pot ser descrita per una equació de tipus Arrhenius (Saravacos, 1970; Rao *et al.*, 1984; Ibarz *et al.*, 1994 i 1996). Com que un mínim de quatre punts són necessaris per a avaluar l'efecte de la temperatura, només s'ha realitzat l'ajust per les mostres amb continguts en sòlids solubles per sobre de 50 °Brix, ja que era possible construir reogrames fins a temperatures més baixes sense que la mostra es congelés. Les dades de viscositat del suc de pera es van ajustar a l'equació d'Arrhenius mitjançant una regressió no lineal. La Taula 4.1.5 mostra els paràmetres resultants.

**Taula 4.1.5.** *Efecte de la temperatura sobre la viscositat del suc clarificat de pera.*

Sòlids solubles (°Brix)	Rang de temperatura (°C)	$K_0$ (Pa·s)	$E_a$ (kJ/mol)	$R^2$
50	-1 / -12	$5,2 \cdot 10^{-10} \pm 4,5 \cdot 10^{-12}$	41 ± 3	0,9998
60	-1 / -18	$2,5 \cdot 10^{-10} \pm 7,3 \cdot 10^{-10}$	46 ± 6	0,9891
70	-1 / -18	$1,3 \cdot 10^{-17} \pm 1,5 \cdot 10^{-18}$	91 ± 19	0,9661

[Nivell de significació:  $\alpha=0,05$ ]

L'energia d'activació al flux augmenta amb el contingut de sòlids solubles, mentre que la constant  $K_0$  mostra un comportament invers. Aquesta tendència és similar a l'observada per altres investigadors en alguns sucus clarificats (Saravacos, 1970; Khalil *et al.*, 1989; Ibarz *et al.*, 2009). Tal com s'intuïa observant les viscositats, l'efecte de la temperatura sobre la disminució de la viscositat és més pronunciada a mesura que augmenta el contingut en sòlids solubles. El mateix comportament va ser observat per Ibarz *et al.* (1994) en el seu estudi sobre el comportament al flux del suc de taronja en un rang de concentració des dels 30,7 als 63,5 °Brix, i a temperatures entre 5 i 70 °C. No obstant, en aquell cas els valors de l'energia d'activació van ser menors. Aquestes variacions poden atribuir-se a la diferència en el rang de temperatura estudiat en el present treball (-1 / -18 °C).

#### 4. RESULTATS I DISCUSSIÓ.

---

##### ✓ Efecte del contingut en sòlids solubles.

Com ja s'ha comentat, el contingut de sòlids solubles té un efecte definitiu sobre la viscositat. Per quantificar aquest efecte, els valors de viscositat del suc de pera han estat ajustats a un model exponencial empíric (equació [4.1.1]). Un cop més, com que quatre punts són necessaris per dur a terme la regressió, només s'han realitzat per a temperatures de -3 i -1 °C. Les dades corresponents a les mostres de 70 °Brix no han estat utilitzades, a causa de la seva diferència d'escala. Els resultats d'aquests ajusts apareixen a la Taula 4.1.6. La constant  $a$  disminueix a mesura que augmenta la temperatura, el que significa que a major temperatura, la viscositat augmenta més lentament a mesura que augmenta el contingut en sòlids solubles. Aquests resultats són consistents amb els trobats per altres investigadors (Rao *et al.*, 1984; Ibarz *et al.*, 1996 i 2009).

**Taula 4.1.6.** Efecte del contingut en sòlids solubles sobre la viscositat del suc clarificat de pera.

Temperatura (°C)	Sòlids solubles (°Brix)	$\eta_0$ (Pa·s)	$a$ (°Brix <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
-1	10 / 60	0,00073 ± 0,00022	0,08 ± 0,05	0,9533
-3	30 / 60	0,00076 ± 0,00005	0,09 ± 0,07	0,9465

[Nivell de significació:  $\alpha=0,05$ ]

### 4.1.3. Suc de poma.

Anàlogament al procediment dut a terme amb el suc clarificat de pera, el procés idèntic es repetí amb suc de poma (*Malus domestica*), un altre dels conreus amb major producció a la zona de Lleida, per tal d'aconseguir valors de la viscositat a diferents temperatures i continguts en sòlids solubles que puguin resultar útils en el disseny d'instal·lacions de crioconcentració. El suc concentrat del qual es partí presentà les següents característiques:

pH: 3,39 a 20°C.

Contingut en sòlids solubles: 70,0 °Brix.

Contingut en sucres:

- Reductors: 40,2 g/L (dilució 1:6)
- No reductors: 20,1 g/L (dilució 1:6)

#### *a) Comportament al flux.*

Com s'ha comentat, el comportament al flux del suc de poma fou analitzat a concentracions des dels 10 fins als 70 °Brix, i a temperatures properes al punt de congelació, entre -1 i -18 °C. Els reogrames obtinguts corresponen novament als d'un fluid newtonià, ajustant-se a una línia recta que passa per l'origen de coordenades i té com a pendent la viscositat de cada mostra. Les viscositats del suc clarificat de poma per a les diferents concentracions i temperatures es mostren a l'Annex I.

Novament, a major concentració, menor fou la temperatura de congelació de la mostra. Les temperatures mínimes a les quals es pogué dur a terme l'anàlisi foren exactament les mateixes que en el cas del suc de pera, obtenint-se valors de la viscositat similars per als continguts en sòlids solubles fins als 60 °Brix. Contràriament, la mostra de 70 °Brix proporcionà valors inferiors als obtinguts per al suc de pera a qualsevol de les temperatures estudiades.

#### ✓ Efecte de la temperatura.

Novament, quan el contingut en sòlids solubles és elevat, la temperatura té una major influència sobre la viscositat. En aquest cas, el suc de poma de 50 °Brix augmenta en un 85% la viscositat al passar de -1 a -12 °C. No obstant, aquest increment és menor a l'observat en el suc clarificat de pera, que era del 116%. La Taula 4.1.7 correspon a



#### 4. RESULTATS I DISCUSSIÓ.

l'ajust de les viscositats a l'equació d'Arrhenius per a les mostres amb continguts en sòlids solubles superiors als 50 °Brix.

**Taula 4.1.7.** *Efecte de la temperatura sobre la viscositat del suc clarificat de poma.*

Sòlids solubles (°Brix)	Rang de temperatura (°C)	$K_0$ (Pa·s)	$E_a$ (kJ/mol)	$R^2$
50	-1 / -12	$1,0 \cdot 10^{-9} \pm 7,6 \cdot 10^{-11}$	$39 \pm 3$	0,9685
60	-1 / -18	$7,4 \cdot 10^{-11} \pm 4,3 \cdot 10^{-12}$	$49 \pm 11$	0,9691
70	-1 / -18	$2,6 \cdot 10^{-17} \pm 1,1 \cdot 10^{-18}$	$88 \pm 7$	0,9945

[Nivell de significació:  $\alpha=0,05$ ]

Es pot observar un altre cop com l'energia d'activació al flux augmenta amb la concentració, i la constant  $K_0$  es comporta inversament. A més, també es constata que la temperatura té un major influx en la viscositat a mesura que augmenta el contingut en sòlids solubles (Ibarz *et al.*, 1994). Les variacions observades entre les energies d'activació al flux per als suc clarificats de pera i poma d'identíc contingut en sòlids solubles són segurament atribuïbles a les diferències en els continguts de sucres reductors i no reductors.

##### ✓ Efecte del contingut en sòlids solubles.

Les viscositats corresponents a les temperatures de -3 i -1 °C i a concentracions d'entre 10 i 60 °Brix s'han ajustat a l'equació exponencial empírica [4.1.1] (Ibarz *et al.*, 2009). La Taula 4.1.8 mostra els paràmetres resultants. Un altre cop, es comprova com a major temperatura, la viscositat augmenta més lentament a mesura que augmenta el contingut en sòlids solubles, ja que la constant  $a$  disminueix quan la temperatura creix. Els valors obtinguts són similars als del suc clarificat de pera.

**Taula 4.1.8.** *Efecte del contingut en sòlids solubles sobre la viscositat del suc clarificat de poma.*

Temperatura (°C)	Sòlids solubles (°Brix)	$\eta_0$ (Pa·s)	$a$ (°Brix <sup>-1</sup> )	$R^2$
-1	10 / 60	$0,00079 \pm 0,00021$	$0,08 \pm 0,04$	0,9614
-3	30 / 60	$0,00077 \pm 0,00005$	$0,09 \pm 0,07$	0,9515

[Nivell de significació:  $\alpha=0,05$ ]

### 4.1.4. Suc de grosella concentrat.

La grosella (*Ribes rubrum*) és un fruit originari de l'Europa occidental. Tot i que es pot consumir en fresc, sol ésser cultivat per transformar-lo en suc concentrats que s'empren en la fabricació de gelatines, melmelades, licors, xarops i salses. Entre les seves principals funcions es troben la de contribuir a acidificar (gràcies al seu alt contingut en àcids orgànics) i a millorar la consistència d'aquests productes (pel seu alt contingut en pectines). En els darrers temps l'ús d'aquest petit fruit vermell ha experimentat un augment considerable, fet que ha motivat l'inici de nombrosos estudis de les seves propietats.

El suc de grosella clarificat i despectinitzat s'obtingué al laboratori mitjançant el procediment descrit a l'apartat de *Material i mètodes*. El producte, abans del tractament enzimàtic i de la concentració, presentà les següents característiques:

pH: 2,64 a 20°C.

Contingut en sòlids solubles: 11,2 °Brix.

Acidesa total: 0,41 eq./L

Contingut en sucres:

- Reductors: 23,7 g/L
- No reductors: 0,9 g/L

#### *a) Comportament al flux.*

El comportament al flux del suc clarificat de grosella de continguts en sòlids solubles entre 68 i 45 °Brix fou analitzat a temperatures d'entre 5 i 60 °C. Aquest suc es comportà com un fluid newtonià. Les viscositats obtingudes en ajustar els valors dels esforços tallants a l'equació de Newton poden trobar-se a l'Annex I. Com en els casos anteriors, quan el contingut en sòlids solubles és alt, la temperatura té un efecte més gran sobre la viscositat. Així, en el suc concentrat a 68 °Brix la disminució de la temperatura dels 60 als 5 °C fa que la viscositat augmenti des dels 43,1 fins als 1866 mPa·s (es multiplica per 43), mentre que en la mostra de 45 °Brix la mateixa variació de temperatura fa que la viscositat passi de 4,9 a 21,3 mPa·s (es multiplica per 4,3).

#### 4. RESULTATS I DISCUSSIÓ.

---

##### ✓ Efecte de la temperatura.

L'efecte de la temperatura sobre la viscositat fou quantificat mitjançant l'ajust a l'equació d'Arrhenius. La Taula 4.1.9 en mostra els paràmetres resultants. Tant l'energia d'activació al flux com el paràmetre preexponencial  $K_0$  assoleixen valors similars als obtinguts per altres investigadors en rangs de temperatura i concentració similars en suc clarificats de poma i raïm (Rao *et al.*, 1984), de plàtan (Khalil *et al.*, 1989), préssec (Ibarz *et al.*, 1992a) i riba negra (Ibarz *et al.*, 1992b). L'energia d'activació augmenta amb l'increment del contingut en sòlids solubles. Per tant, la temperatura té un major efecte sobre la viscositat en les mostres més concentrades.

*Taula 4.1.9. Efecte de la temperatura sobre la viscositat del suc clarificat de grosella.*

Sòlids solubles (°Brix)	$K_0$ (Pa·s)	$E_a$ (kJ/mol)	$R^2$
68	$8,30 \cdot 10^{-8}$	54,4	0,9902
65	$3,67 \cdot 10^{-6}$	43,1	0,9745
60	$4,31 \cdot 10^{-5}$	34,7	0,9841
55	$1,35 \cdot 10^{-4}$	30,1	0,9878
50	$1,32 \cdot 10^{-3}$	23,0	0,9580
45	$3,51 \cdot 10^{-3}$	20,1	0,9929

##### ✓ Efecte combinat de la temperatura i el contingut en sòlids solubles.

Per tal de quantificar l'efecte combinat de la temperatura i el contingut en sòlids solubles, les viscositats obtingudes s'ajustaren als quatre models emprats en la descripció d'aquest influx combinat sobre el suc clarificat de taronja. L'expressió obtinguda, que permet predir la viscositat del suc clarificat de grosella en funció d'aquests dos paràmetres, fou:

$$\eta = 4,3 \cdot 10^{-7} \exp\left(\frac{43,93}{0,008314 \cdot T} - 0,25 \cdot 10^{-2} \cdot c\right) \quad [4.1.7]$$

on:

$\eta$  és la viscositat (mPa·s)

$c$  és la concentració (°Brix)

$T$  és la temperatura en Kelvin.

**4.2. Suc no clarificats.**

*4.2.1. Suc de taronja concentrat.*

Les propietats reològiques del suc de taronja concentrat han estat avaluades arribant a temperatures baixes, per tal de proporcionar dades útils en el disseny d'instal·lacions de crioconcentració. El suc de taronja no clarificat presentà les característiques bàsiques següents:

pH: 3,81 a 20°C.

Contingut en sòlids solubles: 65,3 °Brix.

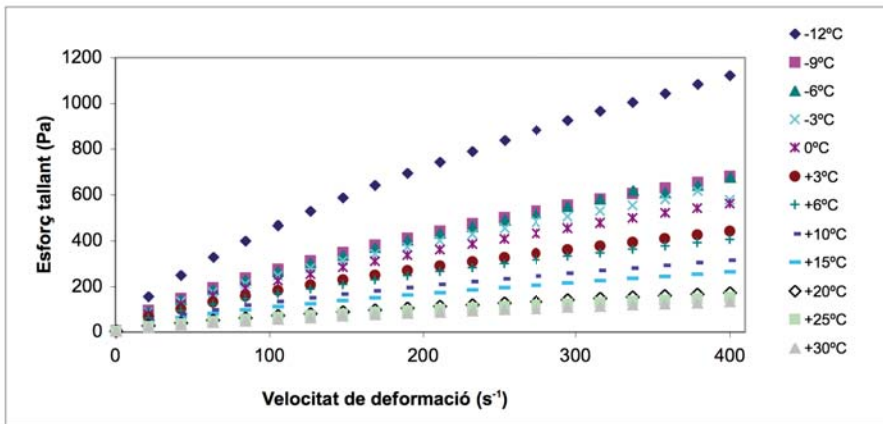
Índex de formol: 21,0 mL NaOH / 100 mL (dilució 1:6).

Contingut en sucres:

- Reductors: 52,4 g/L (dilució 1:6)
- No reductors: 18,8 g/L (dilució 1:6)

*a) Comportament al flux.*

En primer lloc s'analitzà el comportament al flux del suc de taronja concentrat a temperatures d'entre -12 i +30°C, seguint el procediment descrit en l'apartat de *Material i mètodes*. La Figura 4.2.1 mostra els reogrames corresponents a aquest rang de temperatures.



**Figura 4.2.1.** Evolució de l'esforç tallant amb la velocitat de deformació. Suc de taronja concentrat a 65,3 °Brix.

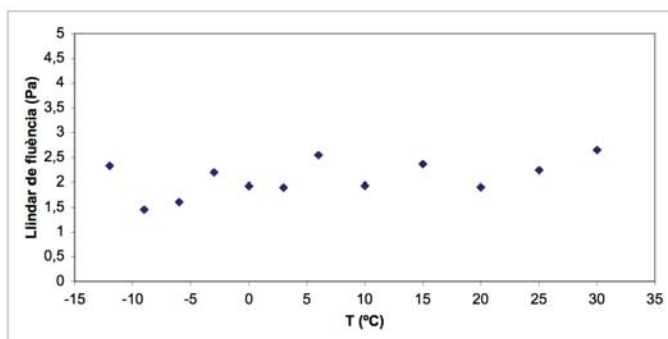
#### 4. RESULTATS I DISCUSSIÓ.

---

Els reogrames obtinguts no corresponen a una línia recta que passa per l'origen de coordenades com en el cas d'un fluid newtonià, sinó a una corba característica d'un fluid pseudoplàstic (en el cas que el llimitar de fluència sigui nul) o de Herschel–Bulkley (si és diferent de zero), com és habitual en els suc que tenen polpa i pectines en suspensió (Ibarz *et al.*, 1993). D'altra banda, a temperatura més baixa, l'esforç tallant augmenta més ràpidament amb l'increment del gradient de velocitat. En aquest sentit, a la velocitat de deformació de  $400 \text{ s}^{-1}$  l'esforç tallant assoleix un valor de 1.123,0 Pa a  $-12^\circ\text{C}$ , mentre que a  $30^\circ\text{C}$  és de 133,6 Pa. A més, els increments de temperatura tenen una menor influència a temperatures més altes.

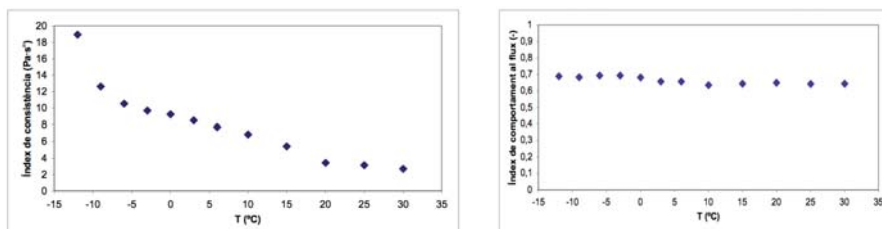
Aquests valors obtinguts per a l'esforç tallant en funció del gradient de velocitat han estat ajustats a l'equació de Herschel–Bulkley. Els paràmetres obtinguts amb les regressions es mostren a l'Annex I.

Els coeficients de determinació obtinguts en l'ajust de les dades experimentals al model de Herschel–Bulkley són gairebé iguals al 100%. La regressió no lineal mostra, en primer lloc, que el llimitar de fluència ( $\sigma_0$ ) es veu poc afectat per la temperatura, mantenint-se al voltant dels  $(2\pm 0,5)$  Pa (Figura 4.2.2). Aquest fet contrasta amb els resultats obtinguts per Ibarz *et al.* (1995), que estudiant el comportament reològic del suc concentrat de kiwi a temperatures d'entre  $4$  i  $70^\circ\text{C}$  trobaren que només les mostres més concentrades (per sobre de  $55,7$  °Brix) presentaven llimitar de fluència, però que aquest disminuïa progressivament amb l'augment de la temperatura.



**Figura 4.2.2.** Evolució del llimitar de fluència amb la temperatura. Suc de taronja concentrat a 65,3 °Brix.

L'índex de consistència ( $K$ ) mostra una tendència decreixent amb l'augment de la temperatura, passant de  $19,0 \text{ Pa}\cdot\text{s}^n$  a  $-12^\circ\text{C}$  a  $2,7 \text{ Pa}\cdot\text{s}^n$  a  $30^\circ\text{C}$ , és a dir, una disminució de gairebé el 86% (Figura 4.2.3). Tavares *et al.* (2005) observaren el mateix comportament amb l'índex de consistència calculat emprant la llei de la potència, estudiant el comportament al flux del suc de taronja concentrat a  $65^\circ\text{Brix}$  entre temperatures de  $-18$  i  $0^\circ\text{C}$ . En aquell cas, però, els valors foren lleugerament superiors.



**Figures 4.2.3 i 4.2.4.** Evolució de l'índex de consistència i l'índex de comportament al flux, per al suc de taronja concentrat.

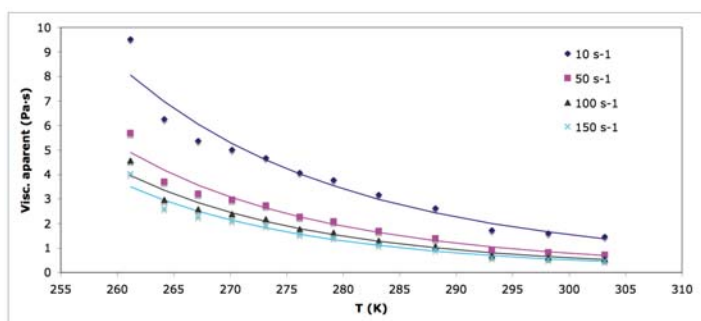
Pel que fa a l'índex de comportament al flux ( $n$ , Figura 4.2.4), pot afirmar-se que presenta molt poca variació amb la temperatura, ja que es mou al voltant de  $0,66 \pm 0,04$  en l'interval de  $-12$  a  $30^\circ\text{C}$ , semblantment al que ocorre amb el llindar de fluència. Ibarz *et al.* (1993), en canvi, sí que observaren una lleugera disminució d'aquest índex amb l'augment de la temperatura en l'aplicació del model de Herschel–Bulkley al comportament del suc de caqui concentrat.

Per tal d'avaluar aquest efecte de la temperatura sobre el comportament al flux del suc de taronja concentrat s'han calculat els valors de la viscositat aparent a diferents velocitats de deformació, a partir dels paràmetres obtinguts amb el model de Herschel–Bulkley. Aquestes noves dades es mostren a també a l'Annex I.

La viscositat aparent es veu fortament influenciada per la temperatura i per la velocitat de deformació, disminuint a mesura que augmenten ambdós factors. A més a més, com més baixa és la temperatura menys influència té el gradient de velocitat en aquesta disminució.

#### 4. RESULTATS I DISCUSSIÓ.

A la Figura 4.2.5 apareixen aquests valors de la viscositat aparent. S'hi pot apreciar la tendència notable amb l'augment de la temperatura, com també la relació entre les diverses sèries de dades corresponents a les diferents velocitats de deformació emprades en el càlcul.



**Figura 4.2.5.** Viscositat aparent en funció de la temperatura, calculades a partir de les dades experimentals (marcadors puntuals) o a partir de l'ajust segons la llei d'Arrhenius (línies contínues).

Si es comparen els valors de viscositat aparent obtinguts en aquest càlcul per al suc de taronja no clarificat amb els del suc de taronja clarificat (apartat 4.1.1) es pot arribar a conclusions força interessants. Tot i que estrictament no pugui dir-se que el procés de clarificació del suc de taronja produeixi una disminució de la viscositat, ja que en els fluids no newtonians la viscositat aparent depèn de la velocitat de deformació, sí que els valors obtinguts per a la viscositat del suc clarificat i concentrat a 65,8 °Brix són força inferiors als de la viscositat aparent obtinguts per al suc no clarificat i concentrat a 65,3 °Brix per a qualsevol de les velocitats de deformació emprades en el càlcul. D'aquesta manera, la viscositat del suc clarificat a -12°C és de 2,8 Pa·s, mentre que la viscositat aparent del no clarificat és de 9,5 Pa·s per a una velocitat de deformació de 10 s<sup>-1</sup> i de 4,0 Pa·s per a 150 s<sup>-1</sup>. Aquestes diferències, però, són més acusades com més elevada és la temperatura. Així, a 30°C la viscositat del suc clarificat és de 0,072 Pa·s, i la viscositat aparent del no clarificat és de 1,458 Pa·s per a una velocitat de deformació de 10 s<sup>-1</sup> i de 0,474 Pa·s per a 150 s<sup>-1</sup>.

Els valors de viscositat aparent calculats per al suc de taronja no clarificat han estat emprats per quantificar la influència de la temperatura mitjançant l'ajust a una equació del tipus Arrhenius, tal i com s'ha dut a terme en treballs anteriors (Rao *et al.*, 1984; Ibarz *et al.*, 1993). En altres estudis, en canvi, s'ha emprat directament l'índex de

consistència per a inferir les energies d'activació al flux (Ibarz i Lozano, 1991; Ibarz *et al.*, 1995). Toralles *et al.* (2006) dugueren a terme ambdues regressions sobre les mateixes dades, trobant energies d'activació lleugerament superiors per a l'índex de consistència. La Taula 4.2.1 i la Figura 4.2.5 mostren el resultat de les regressions no lineals aplicades sobre les viscositats aparents anteriors.

**Taula 4.2.1.** Aplicació de la llei d'Arrhenius a les dades de viscositat aparent. Suc de taronja.

$\dot{\gamma}$ (s <sup>-1</sup> )	$\eta_a$ (Pa·s <sup>n</sup> )	$E_a$ (kJ/mol)	R <sup>2</sup>
10	$2,3 \cdot 10^{-5}$	28 ± 3	0,9744
50	$3,4 \cdot 10^{-6}$	31 ± 3	0,9823
100	$1,8 \cdot 10^{-6}$	32 ± 3	0,9843
150	$1,2 \cdot 10^{-6}$	32 ± 3	0,9852

[Nivell de significació:  $\alpha=0,05$ ]

El valor de l'energia d'activació al flux obtingut és similar amb la variació de la velocitat de deformació. Tant aquest fet com la disminució de la viscositat aparent a cissallaments més intensos afavoreixen els processos de transferència de calor, que per tant es veuran beneficiats per l'agitació en les diferents etapes del processat (Ibarz i Pagán, 1987). Les energies d'activació obtingudes són considerablement inferiors a la calculada per al suc de taronja clarificat de 65,8 °Brix, que fou de 59 kJ·mol<sup>-1</sup> (apartat 4.1.1). Així, pot afirmar-se que la presència de sòlids en suspensió fa disminuir l'energia d'activació al flux (Saravacos, 1970).

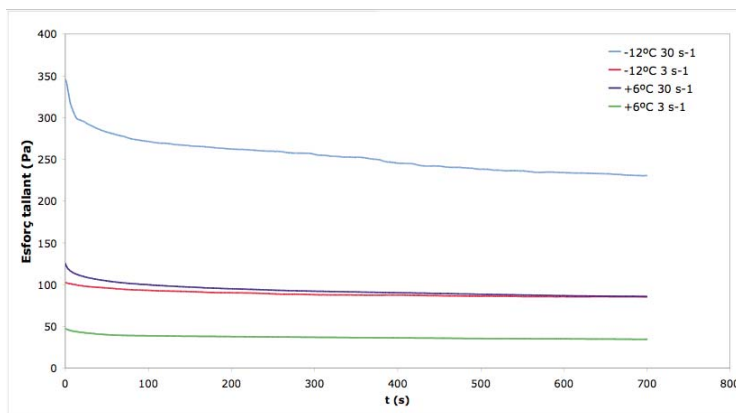
Com es pot observar, els coeficients de determinació superen en tots els casos el 97%. Els paràmetres obtinguts permeten calcular viscositats aparents a qualsevol temperatura, fixant la velocitat de deformació. La viscositat de deformació infinita disminueix progressivament a mesura que augmenta la velocitat de deformació, mentre que l'energia d'activació al flux segueix la tendència inversa.

*b) Tixotropia.*

L'existència de tixotropia es posa de manifest amb la disminució de l'esforç tallant amb el transcurs del temps durant l'aplicació d'una velocitat de deformació constant. La Figura 4.2.6 mostra els resultats obtinguts en les mesures reològiques dutes a terme en les condicions límit en les quals s'ha treballat: temperatures de -12 a +6°C i velocitats de deformació de 3 a 30 s<sup>-1</sup>.

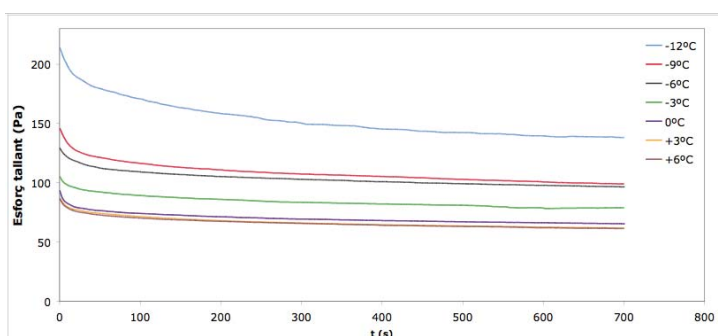


#### 4. RESULTATS I DISCUSSIÓ.



**Figura 4.2.6.** Disminució de l'esforç tallant amb el transcurs del temps en les condicions límit.

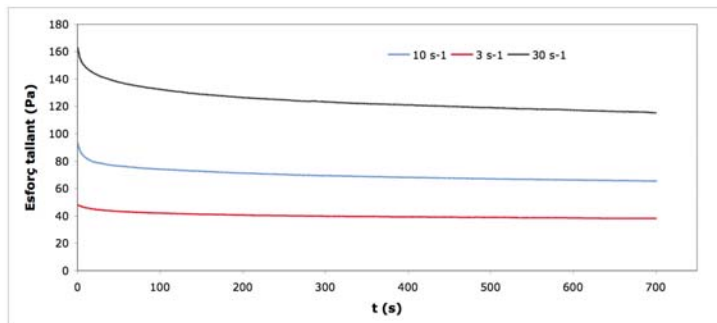
La Figura 4.2.6 mostra amb claretat com l'esforç que oposa la mostra a la rotació del sensor decreix a mesura que passa el temps, és a dir, el par de torsió que ha d'aplicar el reòmetre per tal de mantenir constant la velocitat de rotació es va fent menor. Aquest fet es dona en tot el rang de temperatures i velocitats en el qual s'ha treballat. També s'observa com a la temperatura més baixa i la velocitat més alta els esforços inicial i final són més elevats i la variació és també més intensa. Per tant, pot concloure's que el suc de taronja no clarificat i concentrat presenta tixotropia, i que tant la temperatura com la velocitat de rotació intervenen de manera clara en la seva mesura. La Figura 4.2.7 correspon als resultats obtinguts amb l'aplicació d'una mateixa velocitat de deformació,  $10\text{ s}^{-1}$ , a totes les temperatures estudiades.



**Figura 4.2.7.** Evolució de l'esforç tallant a la velocitat de  $10\text{ s}^{-1}$  a totes les temperatures estudiades.

S'observa, novament, com a les temperatures més baixes els esforços tallants inicial i final són més elevats i hi ha més diferència entre ells (de 214,2 a 138,2 Pa a  $-12^{\circ}\text{C}$ , davant de 86,7 a 61,5 Pa a  $+6^{\circ}\text{C}$ ), fet que indica que l'estructura destruïda és més gran i per tant el comportament tixotròpic és major a temperatures més baixes. A més a més, s'intueix un menor influx dels increments de temperatura quan aquesta és més elevada, ja que en aquests casos les gràfiques són més properes entre elles. És a dir, la variació en el comportament tixotròpic disminueix a l'augmentar la temperatura.

L'altre factor que influeix en la mesura de la tixotropia és, com s'ha comentat, la velocitat de deformació,  $\dot{\gamma}$ . La Figura 4.2.8 il·lustra l'evolució de l'esforç tallant al llarg dels 700 segons d'experimentació a la temperatura de  $0^{\circ}\text{C}$ , emprant les 3 velocitats estudiades: 3, 10 i  $30\text{ s}^{-1}$ . Contràriament al cas de la temperatura, aquí la velocitat major té com a conseqüència uns esforços tallants més alts tant a l'inici com al final. A més a més, la diferència entre ambdós és també més elevada amb aquest valor (de 163,3 a 115,4 Pa amb  $30\text{ s}^{-1}$ , davant de 48,0 a 38,2 Pa amb  $3\text{ s}^{-1}$ ), és a dir, l'efecte tixotròpic és més gran com més alta és la velocitat de deformació (Ramos i Ibarz, 1998; Basu *et al.*, 2007). D'altra banda, sembla que el temps necessari per tal que s'assoleixi l'estat estacionari és menor com més baixa és la velocitat de deformació, ja que l'estructura destruïda és menor.



**Figura 4.2.8.** Evolució de l'esforç tallant a la temperatura de  $0^{\circ}\text{C}$  a totes les velocitats estudiades.

#### ✓ Model de Weltman.

Els resultats obtinguts en els assaigs reològics descrits fins ara han estat ajustats a diferents models matemàtics proposats per diversos autors. El primer és el model de Weltman (equació [1.2]). Aquest model suposa que l'esforç tallant decreix a partir d'un

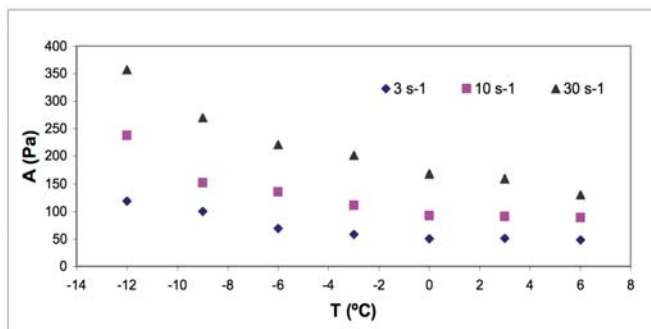
#### 4. RESULTATS I DISCUSSIÓ.

punt inicial ( $A$ ) de manera logarítmica, afectat per un *coeficient temporal de ruptura tixotròpica* ( $B$ ):

$$\sigma = A - B \cdot \ln t \quad [1.2]$$

Els paràmetres  $A$  i  $B$  obtinguts en cada cas es mostren a l'Annex I. Pot observar-se com els coeficients de determinació són força elevats, en tots els casos superen el 91%, i en la majoria el 98%, essent la mitjana del 97,8%. Així, doncs, en un principi sembla que el model de Weltman s'adapta prou bé a les dades obtingudes experimentalment, i pot resultar útil per descriure el caràcter tixotròpic del suc de taronja no clarificat i concentrat, especialment atenent a la seva senzillesa matemàtica.

El paràmetre  $A$  representa l'esforç tallant necessari per tal d'iniciar el procés de trencament de l'estructura que provoca la tixotropia. Pot observar-se que, en tots els casos, segueix una tendència decreixent a mesura que augmenta la temperatura. D'altra banda, a una temperatura determinada, és més gran com més alta és la velocitat de deformació. A la Figura 4.2.9 s'aprecia millor l'evolució d'aquest paràmetre en les condicions estudiades.



**Figura 4.2.9.** Influència de la temperatura sobre el paràmetre  $A$  del model de Weltman.

El coeficient temporal de ruptura tixotròpica ( $B$ ) correspon a una mesura de l'abast de la tixotropia, és a dir, resulta un indicador de l'estructura destruïda (Basu *et al.*, 2007). La seva magnitud creix amb l'augment de la velocitat de deformació, i disminueix amb l'augment de la temperatura, com pot veure's també a la Figura 4.2.10. Aquests valors indiquen que, a temperatura més baixa, l'estructura que forma el suc concentrat és més intensa, i per tant també es tarda més temps a trencar-la. D'altra banda, a l'aplicar una

velocitat de deformació més elevada, la resistència que oposa el fluid (i per tant la viscositat aparent) és també més alta.

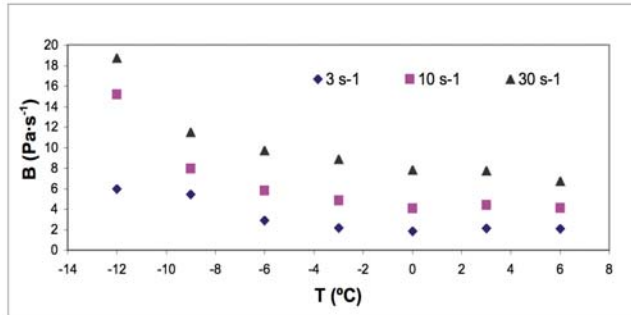


Figura 4.2.10. Influència de la temperatura sobre el paràmetre B del model de Weltman.

Les tendències obtingudes amb l'aplicació del model de Weltman són idèntiques a les descrites per Basu *et al.* (2007) en el seu estudi sobre melmelada de pinya a temperatures d'entre 30 i 50°C, tot i que en aquell cas els coeficients de determinació obtinguts foren considerablement més baixos.

Veient aquestes tendències, els paràmetres calculats amb l'equació de Weltman han estat ajustats a un model exponencial, de manera que sigui possible predir el seu valor en l'interval de temperatures en el qual s'ha treballat. Els resultats d'aquest ajust es mostren a la Taula 4.2.2.

$$X = m e^{-nT} \quad [4.2.3]$$

on:

$X$  és el paràmetre ajustat

$T$  la temperatura de l'assaig en °C

$m$  i  $n$  són dues constants.

#### 4. RESULTATS I DISCUSSIÓ.

**Taula 4.2.2.** Ajust dels paràmetres obtinguts amb el model de Weltman a l'equació  $X = m \cdot e^{-n \cdot T}$ .

Paràmetre	$\dot{\gamma}$ (s <sup>-1</sup> )	m	n	R <sup>2</sup>
A	3	55 ± 10	0,062 ± 0,022	0,9193
	10	99 ± 24	0,06 ± 0,03	0,8874
	30	171 ± 19	0,057 ± 0,013	0,9637
B	3	2,2 ± 0,9	0,08 ± 0,04	0,8622
	10	4,0 ± 2,1	0,10 ± 0,06	0,8390
	30	7,9 ± 2,1	0,06 ± 0,03	0,8394

[Nivell de significació:  $\alpha=0,05$ ]

Els coeficients de determinació són sempre superiors al 83%. El valor de  $m$  augmenta amb l'increment de la velocitat de deformació tant per al paràmetre  $A$  com per al paràmetre  $B$ . En canvi, els valors de  $n$  no segueixen cap tendència definida, tot i que es mantenen al voltant de 0,06 en la majoria dels casos.

#### ✓ Model de Hahn.

El segon model al qual s'han ajustat les dades experimentals és el publicat per Hahn *et al.* el 1959. El model de Hahn modifica l'equació de Weltman introduint-hi un terme d'equilibri, és a dir, un valor d'esforç tallant al qual s'arriba per a temps llargs d'assaig en assolir-se l'estat estacionari:

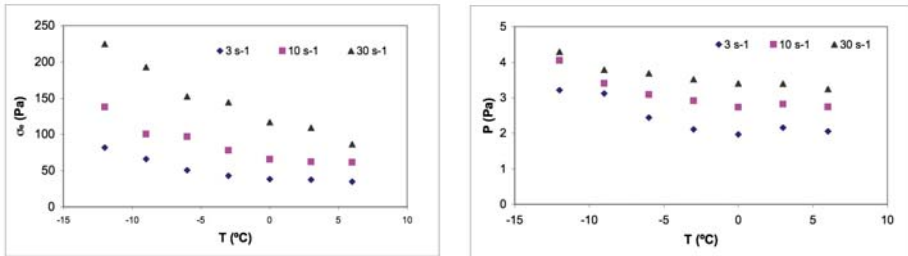
$$\log(\sigma - \sigma_e) = P - a \cdot t \quad [1.3]$$

En aquest model, doncs,  $\sigma_e$  és l'esforç tallant d'equilibri, mentre que  $P$  representa el logaritme de l'esforç necessari perquè comenci a trencar-se l'estructura, de la mateixa manera que el paràmetre  $A$  en el model de Weltman (Basu *et al.*, 2007). D'altra banda,  $a$  és el coeficient temporal que regeix la rapidesa del trencament de l'estructura. A l'Annex I es poden trobar els paràmetres obtinguts amb l'ajust de les dades al model de Hahn.

Observant en primer lloc els coeficients de determinació, pot dir-se novament que a priori el model de Hahn defineix prou bé les dades experimentals obtingudes, ja que en tots els casos són superiors al 92%.

Tant l'esforç d'equilibri com el paràmetre  $P$  segueixen una tendència decreixent amb l'augment de la temperatura, fet que indica que a menor temperatura es crea una major

estructura, que també roman en major grau al final de l'assaig un cop s'assoleix l'estat estacionari. Aquesta és la informació addicional que s'obté amb el model de Hahn respecte al de Weltman. D'altra banda, ambdós valors augmenten amb l'increment de la velocitat de deformació a una temperatura donada. L'evolució d'aquests paràmetres pot veure's més clarament a les Figures 4.2.11 i 4.2.12.



Figures 4.2.11 i 4.2.12. Influència de la temperatura sobre els paràmetres  $\sigma_e$  i  $P$  del model de Hahn.

Contràriament a aquests dos paràmetres, la constant  $a$  no mostra cap tendència definida amb l'augment de la temperatura ni tampoc amb l'augment de la velocitat de deformació, mantenint-se al voltant de  $(0,006 \pm 0,003) \text{ Pa}\cdot\text{s}^{-1}$ . Basu *et al.* (2007) obtingueren el mateix comportament en l'aplicació del model de Hahn a l'estudi de la tixotropia de melmelada de pinya.

De la mateixa manera com es procedí amb els paràmetres obtinguts amb el model de Weltman, s'ha ajustat els valors de  $\sigma_e$  i  $P$  del model de Hahn a l'equació exponencial [4.2.3]. El resultat d'aquestes regressions es mostra, juntament amb els intervals de confiança del 95%, a la Taula 4.2.3.

Taula 4.2.3. Ajust dels paràmetres obtinguts amb el model de Hahn a l'equació  $X = m e^{-nT}$ .

Paràmetre	$\dot{\gamma}$ ( $\text{s}^{-1}$ )	$m$	$n$	$R^2$
$\sigma_e$	3	$41 \pm 6$	$0,055 \pm 0,017$	0,9362
	10	$71 \pm 10$	$0,050 \pm 0,016$	0,9304
	30	$120 \pm 8$	$0,052 \pm 0,007$	0,9859
$P$	3	$2,2 \pm 0,3$	$0,031 \pm 0,017$	0,8101
	10	$2,9 \pm 0,3$	$0,022 \pm 0,012$	0,8154
	30	$3,46 \pm 0,14$	$0,014 \pm 0,006$	0,8869

[Nivell de significació:  $\alpha=0,05$ ]

#### 4. RESULTATS I DISCUSSIÓ.

---

En aquest cas,  $m$  augmenta el seu valor amb l'increment de la velocitat de deformació per als dos paràmetres. Pel que fa a  $n$ , no mostra cap tendència per a  $\sigma_e$  i, en canvi, disminueix a mesura que creix la velocitat de deformació en el cas de  $P$ . Tots els coeficients de determinació són superiors al 81%.

Globalment, pot afirmar-se que el model de Hahn s'adequa a les dades experimentals en la mateixa mesura que el model de Weltman (la mitjana dels coeficients de determinació dels ajusts és del 96,0%). Amb el de Hahn, però, s'obté més informació sobre el comportament tixotròpic de la mostra. En canvi, el de Weltman té l'avantatge de ser matemàticament més simple, i d'altra banda tots els paràmetres que s'obtenen en la seva regressió segueixen una tendència lògica amb les variacions de temperatura.

##### ✓ Model de Figoni i Shoemaker.

El tercer model escollit per definir el comportament tixotròpic del suc de toronja concentrat és el de Figoni i Shoemaker. L'avantatge fonamental d'aquesta equació sobre la de Hahn és que no només presenta un valor que descriu l'esforç tallant d'equilibri un cop assolit l'estat estacionari ( $\sigma_e$ ), sinó que també permet quantificar l'estructura destruïda com a diferència entre els esforços inicial i final ( $\sigma_f - \sigma_e$ ) (Ramos i Ibarz, 1998). A més a més, suposa un deteriorament de l'estructura que segueix un model cinètic de primer ordre definit per la constant  $k$ :

$$\sigma = \sigma_e + (\sigma_i - \sigma_e) \cdot e^{-k \cdot t} \quad [1.4]$$

A l'Annex I poden trobar-se els paràmetres obtinguts amb l'ajust de les dades experimentals a l'equació definida per Figoni i Shoemaker. Observant en primer lloc els coeficients de determinació, es veu com tots superen el 92%, fet que indica a priori que el model també pot resultar útil per descriure l'evolució de l'esforç tallant amb el temps.

La constant cinètica  $k$  no segueix cap tendència definida ni amb l'increment de la temperatura ni de la velocitat de deformació, movent-se en valors al voltant de  $0,06 \pm 0,03$  en la majoria de casos. Nombrosos autors arribaren a la mateixa conclusió en l'aplicació d'aquest model (Ramos i Ibarz, 1998; Tavares *et al.*, 2005; Basu *et al.*, 2007). La raó per la qual aquesta constant cinètica no segueix cap tendència pot trobar-se en el fet que, tal i com apunten Ramos i Ibarz (1998), es tracta d'un paràmetre

empíric que explica diversos processos que provoquen el comportament tixotròpic i que tenen lloc en major mesura en moments diferents.

Així, segons aquests autors, en una primera fase tindria més importància la desintegració d'estructures irregulars que forma la polpa en partícules més petites i homogènies, mentre que en la segona fase la disminució de l'esforç tallant seria degut en major grau a la reorientació d'aquestes partícules a causa del moviment de deformació.

Atenent a les Figures 4.2.13 i 4.2.14, que mostren la influència de la temperatura en els esforços inicial i final, respectivament, i a la 4.2.15, que representa una mesura de l'estructura destruïda en cadascun dels assaigs duts a terme, es pot veure fàcilment que la velocitat de deformació té una influència decisiva en els valors de tots aquests paràmetres. Així, per a una temperatura fixada, a la velocitat de  $30 \text{ s}^{-1}$  els valors de l'esforç inicial i de l'esforç final sempre són superiors als de  $10 \text{ s}^{-1}$ , i aquests als de  $3 \text{ s}^{-1}$ . El fet que l'esforç tallant final sigui més petit implica que la viscositat aparent final serà també més petita (Ramos i Ibarz, 1998).

D'altra banda, la quantitat d'estructura destruïda també és major com més alta és la velocitat de deformació. Aquest comportament pot ésser explicat pel fet que, a velocitats més altes els esforços obtinguts són també més alts, de manera que hi ha més diferència entre l'esforç inicial i el final (Ramos i Ibarz, 1998). En canvi, Tavares *et al.* (2005) no trobaren aquesta relació entre l'estructura destruïda i la velocitat de deformació, no observant cap tendència definida en el seu estudi sobre el comportament tixotròpic de suc de taronja concentrat a temperatures sota zero.

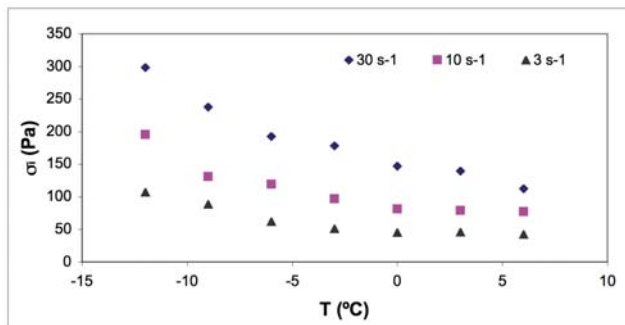
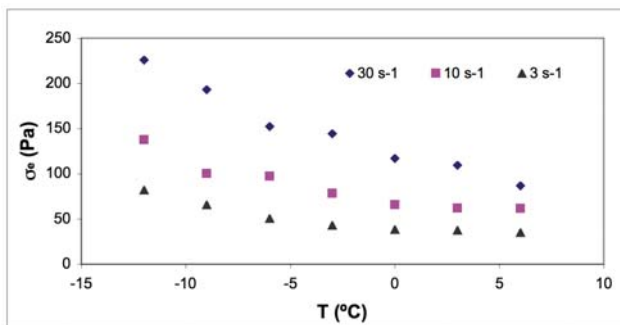


Figura 4.2.13. Influència de la temperatura sobre el paràmetre  $\tau_i$  del model de Figoni i Shoemaker.

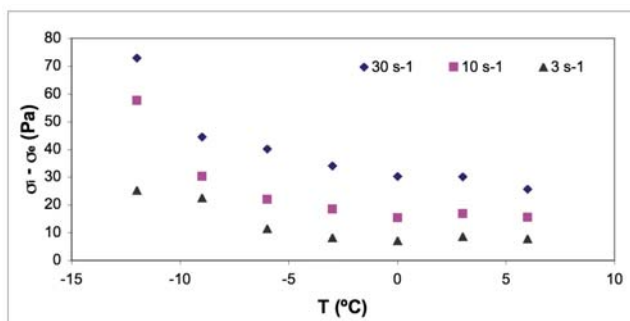


#### 4. RESULTATS I DISCUSSIÓ.



**Figura 4.2.14.** Influència de la temperatura sobre el paràmetre  $\tau_e$  del model de Figoni i Shoemaker.

Pel que fa a l'influx de la temperatura, per a una mateixa velocitat de deformació tots els paràmetres disminueixen amb el seu augment. Per tant, el comportament tixotròpic es redueix amb l'augment de la temperatura (Ramos i Ibarz, 1998; Tavares *et al.*, 2005; Basu *et al.*, 2007). Així, a una velocitat de  $30 \text{ s}^{-1}$  la mesura de l'estructura destruïda varia de 72,9 Pa a  $-12^\circ\text{C}$  fins a 25,8 Pa a  $+6^\circ\text{C}$ , mentre que per a  $3 \text{ s}^{-1}$  passa de 25,3 Pa a  $-12^\circ\text{C}$  fins a 7,9 Pa a  $+6^\circ\text{C}$ . D'altra banda, novament, com que a major temperatura l'esforç tallant final és més petit la viscositat aparent final serà també més petita.



**Figura 4.2.15.** Influència de la temperatura sobre el paràmetre  $(\tau_i - \tau_e)$  del model de Figoni i Shoemaker.

Les tendències observades en l'evolució de l'esforç tallant inicial, l'esforç tallant d'equilibri i la mesura de l'estructura destruïda obtinguts amb el model de Figoni i Shoemaker han estat ajustats també a l'equació exponencial [4.2.3], obtenint-se els paràmetres que es mostren a la Taula 4.2.4.

#### 4. RESULTATS I DISCUSSIÓ.

**Taula 4.2.4.** Ajust dels paràmetres obtinguts amb el model de Figoni i Shoemaker a l'equació  $X = m \cdot e^{-nT}$ .

Paràmetre	$\dot{\gamma}$ ( $s^{-1}$ )	$m$	$n$	$R^2$
$\sigma_e$	3	41 ± 6	0,055 ± 0,017	0,9363
	10	71 ± 9	0,050 ± 0,016	0,9309
	30	120 ± 8	0,052 ± 0,008	0,9855
$\sigma_i$	3	49 ± 9	0,062 ± 0,021	0,9226
	10	87 ± 17	0,059 ± 0,023	0,9022
	30	151 ± 13	0,054 ± 0,010	0,9769
$\sigma_i - \sigma_e$	3	8 ± 4	0,09 ± 0,05	0,8715
	10	15 ± 8	0,10 ± 0,06	0,8397
	30	31 ± 8	0,06 ± 0,03	0,8559

[Nivell de significació:  $\alpha=0,05$ ]

El coeficient de determinació més baix obtingut és de gairebé el 84%, tot i que en molts casos superen el 90%. El paràmetre  $m$  mostra sempre una tendència creixent amb l'augment de la velocitat de deformació, per a tots els valors. En canvi, semblantment a l'ocorregut amb els paràmetres obtinguts amb el model de Weltman i amb  $\sigma_e$  en el de Hahn,  $n$  no mostra cap tendència definida.

El model de Figoni i Shoemaker, atenent als coeficients de determinació (mitjana del 96,0%) i a la interpretació dels resultats obtinguts, resulta vàlid per descriure el comportament tixotròpic del suc de taronja concentrat en la mateixa mesura que els models de Weltman i de Hahn. No obstant, tal i com es va discernir en l'estudi d'aquest darrer, el model de Figoni i Shoemaker permet obtenir informació addicional sobre aquesta tixotropia (la mesura de l'estructura destruïda) a més a més de la que proporcionen els altres models, a canvi d'una major complexitat matemàtica.

#### ✓ Valoració global.

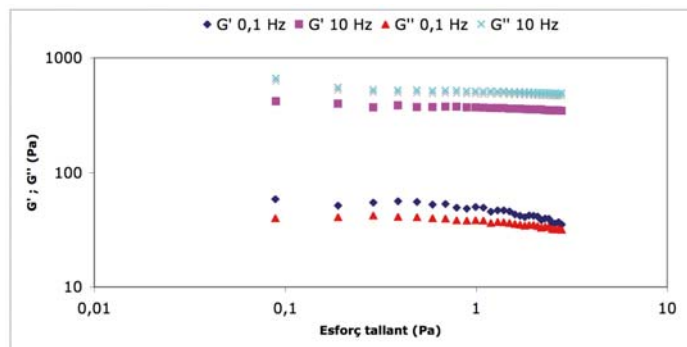
Així doncs, podria concloure's que els tres models assajats s'adapten a les dades obtingudes experimentalment i, per tant, poden ésser emprats per descriure el comportament tixotròpic del suc de taronja concentrat. La diferència entre la mitjana dels coeficients de determinació (criteri emprat per Basu *et al.* (2007) per determinar el millor model) és mínima, essent del 97,8% per al de Weltman i del 96,0% en el cas dels de Hahn i de Figoni i Shoemaker.

#### 4. RESULTATS I DISCUSSIÓ.

El model més convenient a emprar en cada cas dependrà de la informació que es vulgui obtenir i de la complexitat matemàtica amb què es vulgui treballar. És a dir, si tan sols es requereix descriure de manera global el comportament tixotòpic per obtenir valors d'esforços tallants a un temps determinat, el model de Weltman resultarà més pràctic. Si es vol més informació, com per exemple trobar els esforços tallants d'equilibri per calcular les viscositats aparents un cop assolit l'estat estacionari, convindrà emprar l'equació de Hahn. Per últim, si es vol obtenir una descripció acurada de la tixotropia, obtenint una mesura de l'estructura destruïda i una constant cinètica que expliqui globalment el procés, caldrà recórrer a l'expressió de Figoni i Shoemaker.

##### *c) Viscoelasticitat.*

Els resultats experimentals dels assaigs dinàmics s'expressen en termes de mòdul d'emmagatzematge ( $G'$ ) i mòdul de pèrdues ( $G''$ ) (Ramos i Ibarz, 2006). Per tal de poder acomplir aquests experiments correctament cal assegurar-se que es treballa en la regió de viscoelasticitat lineal ja que, tal i com es veié en l'apartat de *Material i mètodes*, d'aquesta manera es pot establir una relació directa entre els resultats obtinguts i l'estructura de la mostra (Ma i Barbosa-Cánovas, 1995). Així, el primer pas és dur a terme uns escombrats d'esforços tallants per tal de poder fixar un valor que assegurí treballar en aquesta regió. La Figura 4.2.16 mostra aquests escombrats a les freqüències constants de 0,1 i 10 Hz.



**Figura 4.2.16.** Escombrats d'esforços a les freqüències de 0,1 i 10 Hz. Suc de taronja.

Atenent a aquests resultats, es fixà l'esforç de treball en els 0,2 Pa. A partir d'aquí, en aquestes condicions, es dugueren a terme els escombrats de freqüències entre 0,05 i 50

Hz, en un rang de temperatures de -12 a +6°C. La Figura 4.2.17 correspon a la representació dels mòduls d'emmagatzematge i de pèrdues obtinguts en els experiments dinàmics.

Tant el mòdul d'emmagatzematge com el de pèrdues són dependents de la freqüència a la qual es duu a terme l'experiment, creixent a mesura que aquesta augmenta. A freqüències baixes, el mòdul d'emmagatzematge és sempre superior al de pèrdues, de manera que el caràcter elàstic del suc de taronja concentrat predomina sobre el viscos, podent afirmar-se que el producte es comporta com un semi-sòlid (Ramos i Ibarz, 2006).

En canvi, a les freqüències més altes es dona la situació contrària, és a dir, el caràcter viscos és més important que l'elàstic, actuant la mostra com un semi-líquid. En aquest cas, l'energia emprada en la deformació del material està associada en major grau a la dissipació viscosa. Ramos i Ibarz (2006) observaren un comportament invers d'aquests dos paràmetres en la polpa de codony concentrada entre 16 i 24 °Brix, on a freqüències baixes predominava el caràcter viscos i a freqüències altes l'elàstic. En aquell cas tots els assaigs foren acompanyats a 20°C.

Una altra conclusió que pot extreure's de la Figura 4.2.17 és que el punt d'equilibri on els comportaments elàstic i viscos assoleixen el mateix valor es desplaça de manera ascendent amb l'increment de la temperatura. Així, per exemple, a -12°C aquest punt correspon a la freqüència de 1 Hz, on tant  $G'$  com  $G''$  tenen un valor de 180 Pa, mentre que a +6°C el punt d'equilibri es troba als 10 Hz i els mòduls valen 257 Pa. D'altra banda, ambdós mòduls prenen valors més alts com més baixa és la temperatura d'assaig. La Taula 4.2.5 mostra els valors obtinguts a totes les temperatures per a una freqüència de 10 Hz.

#### 4. RESULTATS I DISCUSSIÓ.

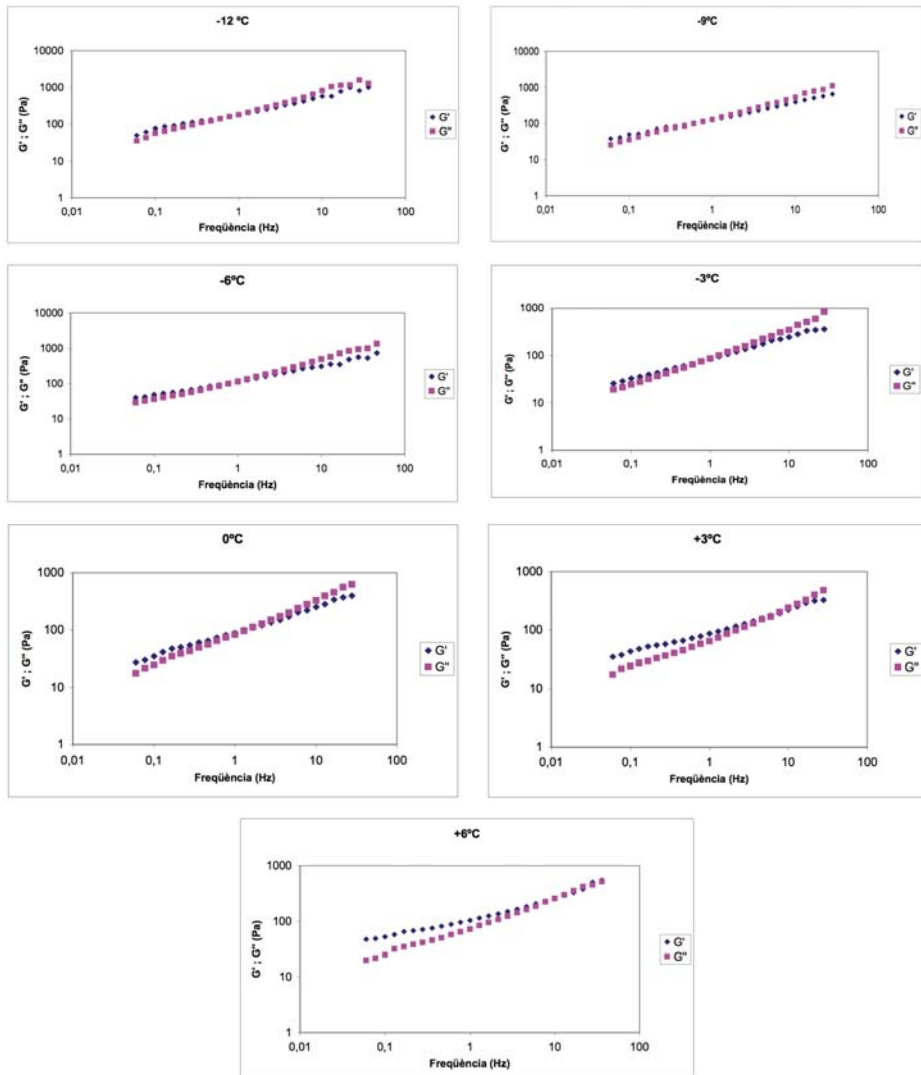


Figura 4.2.17. Escombrats de freqüència. Mòdul d'emmagatzematge i mòdul de pèrdues.

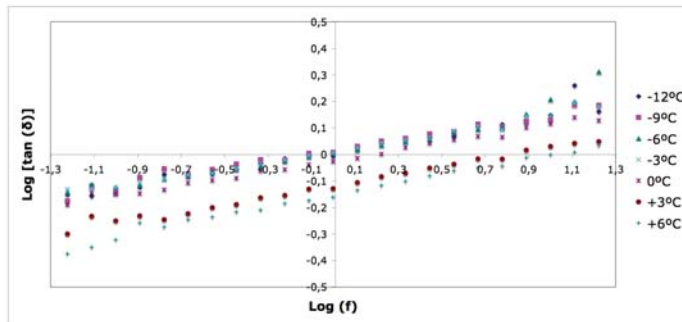
La tangent de l'angle de fase ( $\tan \delta$ ) o funció de pèrdues és també una magnitud pràctica per definir el predomini d'un comportament sobre l'altre. Tenint present que el desfasament entre l'input i l'output de l'anàlisi dinàmica pot variar entre  $0^\circ$  (sòlid completament elàstic,  $\tan \delta = 0$ ) i  $90^\circ$  (líquid viscos ideal,  $\tan \delta = \infty$ ), quan el caràcter elàstic i el viscos tinguin la mateixa importància, és a dir, quan els mòduls  $G'$  i  $G''$  prenguin el mateix valor, l'angle de desfasament serà de  $45^\circ$  i per tant la seva tangent

serà igual a la unitat. D'aquesta manera, quan  $\tan \delta < 1$  el caràcter elàstic predominarà sobre el viscos, i quan  $\tan \delta > 1$  es donarà la situació inversa. A la Taula 4.2.5 apareix també l'influx de la temperatura sobre el valor de la tangent de l'angle de fase a 10 Hz.

**Taula 4.2.5.** Influència de la temperatura sobre les propietats viscoelàstiques a la freqüència de 10 Hz.

T (°C)	G' (Pa)	G'' (Pa)	tan δ
-12	576,1	810,0	1,406
-9	394,8	534,6	1,354
-6	307,9	496,9	1,614
-3	250,1	351,1	1,404
0	253,4	330,9	1,306
3	224,2	240,7	1,073
6	256,8	256,7	0,999

La tangent de l'angle de fase també indica el canvi de comportament del suc de taronja concentrat (Figura 4.2.18). En escala logarítmica, la tendència creixent amb l'increment de la freqüència indica com el suc de taronja concentrat va disminuint el seu caràcter elàstic i augmentant el viscos. A més, a la mateixa gràfica es veu com a mesura que es va incrementant la temperatura la sèrie de dades creua l'ordenada de valor 0 (log(1)), que correspon al punt d'equilibri a freqüències més altes, tal i com s'explicava analitzant els mòduls G' i G''.



**Figura 4.2.18.** Evolució de la tangent de l'angle de fase amb la freqüència. Suc de taronja.

## 4. RESULTATS I DISCUSSIÓ.

---

### 4.2.2. *Suc de mandarina concentrat.*

La mandarina és el cítric més estès a l'Àsia, tot i que actualment la seva producció és també important en moltes altres regions del món (Kimball, 2001). A Espanya, el 90% provenen de la Comunitat Valenciana (AIJN, 2008). Tot i que les seves característiques són força heterogènies i divergeixen molt d'una varietat a una altra, les diferents varietats de mandarines solen tenir en comú una escorça solta i fàcil de pelar, un sabor més intens i color més ataronjat que els de la majoria de cítrics, fins al punt que en molts països s'empra el suc de mandarina per millorar el color dels sucus d'algunes varietats de taronja (als Estats Units, per exemple, se'n pot afegir fins a un 10% sense necessitat de declarar-ne l'addició). Alguns autors reconeixen com a espècies independents alguns grups de varietats de mandarines, diferenciant-les en mandarina comú (*Citrus reticulata*), mandarina Satsuma (*Citrus unshiu*), mandarina mediterrània (*Citrus deliciosa*) i mandarina King (*Citrus nobilis*) (Kimball, 2001).

Les anàlisis de composició sobre el suc de mandarina concentrat emprat en aquest estudi reològic proporcionaren els resultats següents:

pH: 3,40 a 20°C.

Contingut en sòlids solubles: 63,3 °Brix.

Índex de formol: 24,6 mL NaOH / 100 mL (dilució 1:6).

Contingut en sucres:

- Reductors: 50,44 g/L (dilució 1:6)
- No reductors: 16,81 g/L (dilució 1:6)

Contingut en polpa: 22,30% w/w

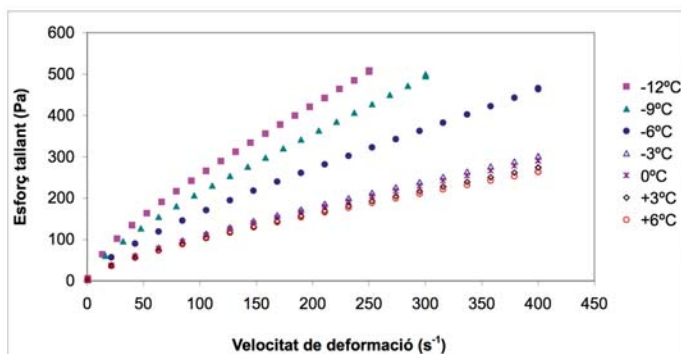
Acidesa total: 66,5 mL NaOH 0,1 M / 100 mL

Hidroximetilfurfural: 4,4 mg·kg<sup>-1</sup>

Carotens: 1,63 mg β-carotè / 100 g

#### a) *Comportament al flux.*

La Figura 4.2.19 mostra els reogrames obtinguts en els assaigs de comportament al flux del suc de mandarina concentrat a temperatures d'entre -12 i +6°C. Novament, s'ha treballat a aquestes baixes temperatures pensant en l'aportació de dades per al desenvolupament de la crioconcentració.



**Figura 4.2.19.** Evolució de l'esforç tallant amb la velocitat de deformació. Suc de mandarina concentrat a 63,3 °Brix.

Aquests reogrames corresponen a una corba característica d'un fluid pseudoplàstic (si el llindar de fluència és nul) o bé de Herschel-Bulkley (si és diferent de zero), tal com és usual en els suc de fruita que contenen polpa i pectines (Falguera i Ibarz, 2010). Els resultats de l'ajust de les dades experimentals al model de Herschel-Bulkley, calculats mitjançant regressions no lineals, es mostren a l'Annex I. Els paràmetres són similars als obtinguts en aquest treball per al suc de taronja.

El llindar de fluència ( $\sigma_0$ ) oscil·la entre els valors de 0,78 i 1,98 Pa, essent proper a aquest segon valor en la majoria de les mostres. L'índex de comportament al flux ( $n$ ) es manté gairebé invariable entre els valors de 0,69 i 0,71, corroborant la mínima influència de la temperatura sobre aquests dos paràmetres que ja fou observada en el suc de taronja concentrat.

Un comportament diferent mostrarà l'índex de consistència ( $K$ ), amb una tendència general decreixent a mesura que augmenta la temperatura. Tavares *et al.* (2007), treballant amb suc de taronja concentrat a 65 °Brix a temperatures entre -18 i 0°C, observaren un comportament similar en l'índex de consistència calculat emprant la llei de la potència. En aquell cas, però, els valors foren lleugerament superiors, probablement a causa de la diferència de concentració. L'índex de consistència està fortament afectat pel contingut del suc en sòlids solubles, fibra i pectina. No obstant, aquesta composició té poc efecte sobre l'índex de comportament al flux (Ibarz i Lozano, 1991).



#### 4. RESULTATS I DISCUSSIÓ.

---

El fet que el llinar de fluència sigui molt petit (sempre inferior a 2 Pa) suggereix que podria ésser negligit (Vitali i Rao, 1984), quedant l'equació de Herschel-Bulkley com la llei de la potència:

$$\sigma = K \left( \dot{\gamma} \right)^n \quad [4.2.4]$$

Els paràmetres obtinguts en l'ajust de les dades experimentals a aquesta nova equació poden trobar-se també a l'Annex I. La primera qüestió a considerar és el fet que l'eliminació d'un paràmetre (el llinar de fluència) no fa disminuir els coeficients de determinació. Pel que fa al coeficient de consistència i a l'índex de comportament al flux, molts dels valors varien lleugerament en comparació als obtinguts amb el model de Herschel-Bulkley. Així, la llei de la potència pot resultar útil per descriure el comportament al flux del suc concentrat de mandarina degut a la seva simplicitat. Amb aquests nous ajusts, els valors obtinguts per a l'índex de consistència segueixen l'expressió:

$$K = 0.028T^2 - 15.433T + 2125.8 \quad (R^2=0.9964) \quad [4.2.5]$$

on:

$K$  és l'índex de consistència (Pa·s<sup>n</sup>)

$T$  és la temperatura absoluta en el rang estudiat (K)

Contràriament a com es procedí en el cas del suc de taronja concentrat no clarificat, en aquesta ocasió s'ha ajustat els valors de l'índex de consistència a l'equació d'Arrhenius per tal de quantificar la influència de la temperatura, obtenint un valor de l'energia d'activació de 32 kJ·mol<sup>-1</sup>, similar a la trobada per altres investigadors (Saravacos, 1970; Khalil *et al.*, 1989; Ibarz *et al.*, 1994).

##### *b) Tixotropia.*

Els valors experimentals obtinguts en mesurar la disminució de l'esforç tallant al sotmetre les mostres a una velocitat de deformació constant han estat ajustats, com en el cas del suc de taronja concentrat, als models cinètics de Weltman, Hahn i Figoni-Shoemaker. A l'Annex I es mostren els paràmetres obtinguts.

En primer lloc, cal observar que els coeficients de determinació obtinguts amb el model de Weltman són considerablement inferiors als dels altres dos models, oscil·lant entre 0,81 i 0,95. Per tant, es preveu que en aquesta ocasió l'equació de Weltman no resultarà adequada per descriure el comportament tixotròpic del suc de mandarina concentrat. Pel que fa als models de Hahn i de Figoni-Shoemaker, els paràmetres obtinguts mostren les mateixes tendències que les trobades per al suc de taronja concentrat, decreixent a mesura que augmenta la temperatura i disminueix la velocitat de deformació en el cas dels paràmetres  $\sigma_e$  i  $P$  (model de Hahn) i  $\sigma_0$ ,  $\sigma_e$  i  $(\sigma_0 - \sigma_e)$  (model de Figoni-Shoemaker). Pel que fa a les constants cinètiques  $a$  (model de Hahn) i  $k$  (model de Figoni-Shoemaker) novament no mostren cap tendència definida, tal i com també havia estat conclòs per d'altres autors (Ramos i Ibarz, 1998; Tavares *et al.*, 2005; Basu *et al.*, 2007), degut al fet que són paràmetres empírics que inclouen l'explicació cinètica de la destrucció d'estructura en diverses fases.

Per tal de determinar la validesa dels tres models, s'ha dut a terme una representació dels valors experimentals en front dels valors predits pels paràmetres obtinguts amb cadascun d'ells, segons l'expressió:

$$\sigma_{Experimental} = a \cdot \sigma_{Teòric} + b \quad [4.2.6]$$

**Taula 4.2.6.** Determinació de la validesa dels models tixotròpics de Weltman, Hahn i Figoni-Shoemaker.

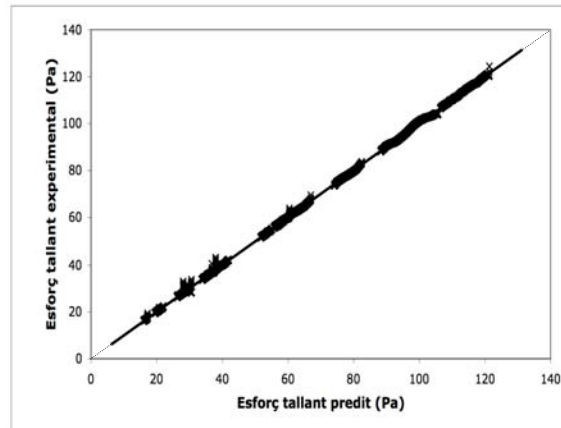
Model	$a$	$b$	$R^2$
Weltman	1,042 ± 0,003	-0,89 ± 0,06	0,9986
Hahn	1,0195 ± 0,0005	-0,76 ± 0,03	0,9992
Figoni-Shoemaker	1,0023 ± 0,0003	-0,149 ± 0,015	0,9997

Nivell de significació:  $\alpha=0,05$ .

La Taula 4.2.6 mostra els resultats d'aquests ajusts. Si el model s'adaptés perfectament a les dades experimentals, el paràmetre  $a$  prendria el valor 1 i el  $b$  0, de manera que  $\sigma_{Experimental} = \sigma_{Teòric}$  i  $R^2=1$  (Falguera i Ibarz, 2010). El coeficient de determinació més elevat fou aconseguit amb el model de Figoni-Shoemaker. A més a més, per aquesta expressió el pendent és el més proper a la unitat i l'ordenada a l'origen a zero. Així, pot concloure's que el model de Figoni-Shoemaker és el que millor descriu el comportament tixotròpic del suc de mandarina concentrat, a més a més d'ésser el que proporciona més informació. La Figura 4.2.20 mostra la regressió entre les dades experimentals i les predites per aquest model duta a terme mitjançant l'equació [4.2.6].

#### 4. RESULTATS I DISCUSSIÓ.

---



**Figura 4.2.20.** Regressió entre els esforços tallants experimentals i els predits pel model de Figoni-Shoemaker per al suc de mandarina. La línia contínua representa la funció  $\sigma_{Experimental} = \sigma_{Teòric}$ .

Tal i com s'ha comentat en l'apartat anterior, un dels termes més interessants pel que fa a l'anàlisi tixotròpica és la diferència ( $\sigma_\theta - \sigma_e$ ) del model de Figoni-Shoemaker, que constitueix una mesura representativa de l'estructura que és trencada durant el temps de cissallament (Ramos i Ibarz, 1998). Per tal de trobar la relació entre aquesta mesura i les dues les variables que l'afecten en considerar la mateixa mostra i història prèvia s'ha dut a terme una regressió no lineal múltiple, obtenint-se l'expressió següent:

$$(\sigma_i - \sigma_e) = 21.51 + 8.49 \dot{\gamma} - 0.08T - 0.03 \dot{\gamma} T \quad (R^2=0.9395) \quad [4.2.7]$$

on:

( $\sigma_\theta - \sigma_e$ ) és la mesura de l'estructura destruïda (Pa)

$\dot{\gamma}$  és la velocitat de deformació ( $s^{-1}$ )

$T$  és la temperatura absoluta en el rang estudiat (K).

### 4.2.3. Suc de tomàquet comercial.

El tomàquet (*Solanum lycopersicum* o *Lycopersicon esculentum*) és un dels vegetals més importants per a la indústria alimentària. Els seus derivats es consumeixen de maneres molt diverses, ja siguin pelats i enllaunats, formant part de salses, en forma de puré o bé en forma de suc preparat per beure. Tradicionalment, el suc de tomàquet ha estat força consumit a Amèrica, tot i que a Europa el seu consum ha augmentat en els darrers anys (AIJN, 2008). La caracterització reològica del suc de tomàquet és important per optimitzar les operacions unitàries de què consta el seu processat i per assegurar la qualitat i seguretat del producte final (Augusto *et al.*, 2011). El suc de tomàquet comercial elegit fou el de la marca *Bonpreu*. Segons indicacions del fabricant, l'anàlisi nutricional proporcionà la següent composició per cada 100 mL de producte:

Proteïnes: 0,9 g.

Glúcids: 2,5 g.

Greixos: 0,1 g.

Valor energètic: 59 kJ.

A banda, es comprovà experimentalment el contingut en sòlids solubles del suc (5,4 °Brix) i el contingut en sòlids totals (5,96% w/w).

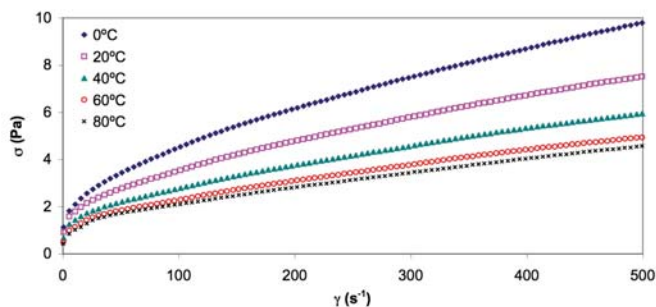
#### *a) Comportament al flux.*

La Figura 4.2.21 correspon als reogrames obtinguts a l'analitzar el comportament al flux del suc de tomàquet a temperatures entre els 0 i els 80°C. En primer lloc, cal observar que els esforços tallants assolits són molt menors que en els dos casos anteriors, arribant gairebé als 10 Pa a 500 s<sup>-1</sup> a la temperatura de 0°C. Aquestes diferències es deuen al fet que el contingut en sòlids solubles del suc de tomàquet és de tan sols 5,4 °Brix. D'altra banda, també s'observa clarament que els reogrames corresponen a corbes característiques de Herschel-Bulkley.

Els paràmetres obtinguts en les regressions no lineals sobre les dades experimentals emprant el model de Herschel-Bulkley poden consultar-se a l'Annex I. El suc de tomàquet mostra un petit llindar de fluència ( $\sigma_0$ ) que decreix a l'augmentar la temperatura. El llindar de fluència és l'esforç tallant mínim que cal aplicar per tal d'iniciar el flux del producte, estant relacionat amb l'estructura interna del material que ha d'ésser destruïda (Genovese i Rao, 2005; Tabilo-Munizaga i Barbosa-Cánovas, 2005). A esforços tallants inferiors, el material es deforma elàsticament, comportant-se

#### 4. RESULTATS I DISCUSSIÓ.

com un sòlid elàstic. A esforços tallants superiors, el material comença a fluir, comportant-se com un líquid viscos (Bayod *et al.*, 2007).



**Figura 4.2.21.** Reogrames corresponents al suc de tomàquet comercial a temperatures de 0 a 80°C.

La presència d'un llindar de fluència és una característica típica dels productes multi-fase (Sun i Gunasekaran, 2009) tals com el suc de tomàquet, format per una dispersió de material insoluble (fibres, polpa i derivats de les parets cel·lulars) en una solució aquosa (que conté sucres, minerals, proteïnes i polisacàrids solubles). Com en el suc de mandarina, aquest llindar de fluència pren valors força baixos, però en aquest cas no pot ésser negligit ja que aquests esforços tallants representen proporcions més elevades dels obtinguts per a velocitats de deformació altes.

**Taula 4.2.7.** Paràmetres del model de Herschel-Bulkley per a diversos productes.

Producte	T (°C)	$\sigma_0$ (Pa)	$K$ (Pa·s <sup>n</sup> )	$n$ (-)	Referència
Suc de tomàquet	20	0,94	0,19	0,56	Aquest treball
Suc de pastanaga	20	0,478	0,031	0,648	Vandresen <i>et al.</i> (2009)
Suc de móra	20	0,29	1,12	0,44	Haminiuk <i>et al.</i> (2006)
Polpa de guapurú	25	1,55	0,477	0,599	Sato i Cunha (2009)
Polpa d'acai	25	4,35	0,17	0,78	Tonon <i>et al.</i> (2009)

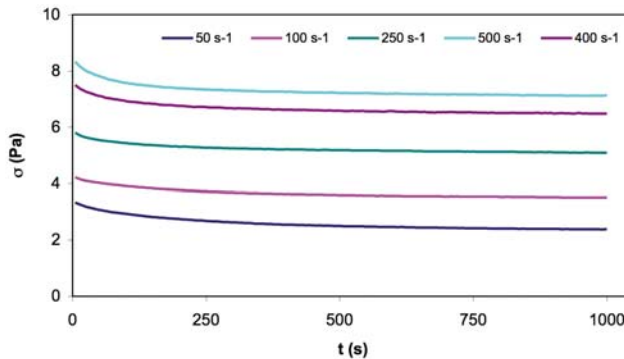
Els valors obtinguts per al llindar de fluència ( $\sigma_0$ ), índex de comportament al flux ( $n$ ) i coeficient de consistència ( $K$ ) són similars als que es poden trobar a la bibliografia recent per productes similars. La Taula 4.2.7 en mostra alguns exemples.

L'índex de comportament al flux ( $n$ ), tal i com s'ha vist en els casos dels sucs de taronja i de mandarina, és relativament insensible al canvi de temperatura. En canvi, l'índex de consistència ( $K$ ) decreix amb l'augment de la temperatura, tal i com succeeix amb el llindar de fluència. L'ajust dels valors de  $K$  a l'equació d'Arrhenius ha permès

inferir un valor de l'energia d'activació al flux de  $7,35 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Aquest valor és considerablement inferior a l'obtingut per als suc concentrats de taronja i de mandarina, a causa del menor contingut en sòlids solubles del suc de taronja emprat (5,4 °Brix) i de les temperatures més altes a les quals s'han dut a terme les anàlisis (de 0 fins a  $80^\circ\text{C}$ ).

*b) Tixotropia.*

La Figura 4.2.22 mostra la disminució de l'esforç tallant durant un cissallament constant. Es pot observar que el suc de tomàquet presenta un comportament tixotròpic en el rang de velocitats de deformació des de  $50$  a  $500 \text{ s}^{-1}$ . En el producte original, l'estructura interna formada per les partícules insolubles de polpa disperses en el sèrum ofereix una major resistència a la deformació, resultant en un esforç tallant més elevat. Quan el cissallament s'inicia, aquesta estructura es trenca, fet que pot observar-se en el decreixement de l'esforç tallant.



**Figura 4.2.22.** Disminució de l'esforç tallant amb el temps per al suc de tomàquet comercial.

Els valors dels paràmetres obtinguts en ajustar les dades experimentals als models de Weltman, Hahn i Figoni-Shoemaker es mostren a l'Annex I. En el model Figoni-Shoemaker, el paràmetre ( $\sigma_e$ ) és l'esforç tallant d'equilibri, és a dir, el valor després d'un temps de tall suficient per completar la destrucció de l'estructura interna del producte. El paràmetre ( $\sigma_i$ ) correspon a l'esforç tallant inicial, és a dir, el valor que es dona quan l'estructura és intacta, mentre que la constant  $k$  està relacionada amb la velocitat de trencament de l'estructura durant el temps de cissallament. A causa de la naturalesa

#### 4. RESULTATS I DISCUSSIÓ.

---

pseudoplàstica del suc de tomàquet, els paràmetres de Figoni-Shoemaker han mostrat una tendència a augmentar amb la velocitat de deformació. És especialment significatiu el fet que la constant  $k$  mostri aquesta tendència, que no s'havia observat en l'estudi dels suc de taronja i mandarina concentrats.

En el model Weltman, el paràmetre  $A$  es relaciona amb l'esforç tallant inicial, mentre que  $B$  està relacionat amb la seva disminució. La constant  $A$  ha mostrat una tendència a augmentar amb la velocitat de tall a causa del comportament pseudoplàstic del suc, mentre que  $B$  no evoluciona de manera definida. Pel que fa al model de Hahn, l'esforç tallant d'equilibri ( $\sigma_e$ ) és el mateix que en el de Figoni-Shoemaker, i  $B$  representa la velocitat de trencament de l'estructura, tal com la constant cinètica  $k$ . L'esforç tallant inicial es representa pel paràmetre  $A$ . Mentre que ( $\sigma_e$ ) i  $B$  mostren una tendència a augmentar amb la velocitat de deformació,  $A$  tampoc mostra cap tendència. Resulta interessant observar que els paràmetres que tenen el mateix sentit físic en els tres models presenten valors molt similars, com ara  $\sigma_e$  dels models de Hahn i de Figoni-Shoemaker,  $A$  del model de Weltman i  $\sigma_e$  del de Figoni-Shoemaker o bé  $B$  del model de Hahn i  $k$  del de Figoni-Shoemaker.

Els valors obtinguts s'ajusten als descrits a la literatura per a algunes fruites, en especial els paràmetres relacionats amb la velocitat de disminució de l'esforç tallant. Així, per exemple, s'ha trobat que la constant  $k$  del model de Figoni-Shoemaker en el suc de gilaboru (*Viburnum opulus*) a 43 °Brix varien des de 0,0027 a 0,0031 s<sup>-1</sup> en el rang de velocitats de deformació de 50 a 150 s<sup>-1</sup> (Altan *et al.* 2005). En les mateixes condicions, el valor de  $B$  del model de Weltman varia des de 0,89 a 1,17 Pa·s<sup>-1</sup>. Abu-Jdayil *et al.* (2004) utilitzaren l'expressió de Weltman per modelar el comportament reològic de pasta de tomàquet (5,7% de sòlids). El valor de  $B$  varià des de 10<sup>-14</sup> fins a 0,0187 Pa·s<sup>-1</sup> en el rang de velocitats de deformació de 2,2 a 79 s<sup>-1</sup>.

Basu *et al.* (2007) modelaren la disminució d'esforç tallant en melmelada de pinya emprant el model de Hahn. El valor de  $B$  varià des de 0,0024 a 0,0094 Pa·s<sup>-1</sup> en el rang de velocitats de deformació de 10 a 100 s<sup>-1</sup>. Resultats similars van ser observats per Ravi i Bhattacharya (2006) per dispersions de farina de cigró. El valor de  $B$  de l'equació de Hahn varià des de 0,0044 a 0,0059 Pa·s<sup>-1</sup> amb velocitats de deformació de 5 a 200 s<sup>-1</sup>.

## 4. RESULTATS I DISCUSSIÓ.

**Taula 4.2.8.** Determinació de la validesa dels models tixotròpics de Weltman, Hahn i Figoni-Shoemaker.

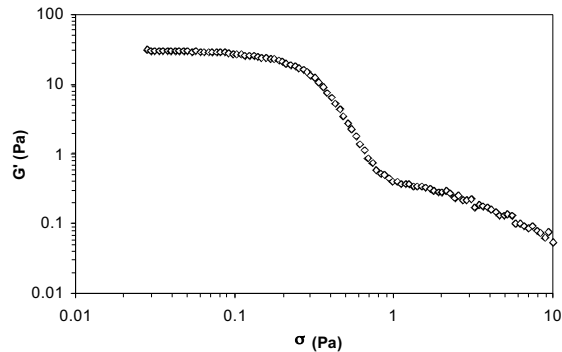
Model	$a$	$b$	$R^2$
Weltman	0,997 $\pm$ 0,03	0,019 $\pm$ 0,004	0,998
Hahn	0,995 $\pm$ 0,04	0,027 $\pm$ 0,007	0,998
Figoni-Shoemaker	0,996 $\pm$ 0,05	0,026 $\pm$ 0,005	0,998

Nivell de significació:  $\alpha=0,05$ .

Per tal de discernir quin dels tres models s'adapta millor a les dades experimentals es procedí novament a efectuar regressions entre aquests valors i els predits per cadascun dels tres models segons els paràmetres extrets (equació [4.2.6]). La Taula 4.2.8 mostra els resultats d'aquestes regressions. El model que proporciona un pendent més proper a la unitat i una ordenada a l'origen més semblant a zero és el model de Weltman. Per tant, i atenent al fet que els coeficients de determinació per a les tres expressions són idèntics, podria concloure's que aquest és el model més adient per descriure el caràcter tixotròpic dels suc de tomàquet. No obstant, les diferències amb els altres dos models són tan petites que pot acceptar-se'n la utilització en el cas que es desitgi obtenir més informació de la que s'extreu amb l'equació de Weltman, semblantment a com es concloué en el cas del suc de taronja concentrat.

### c) Viscoelasticitat.

La Figura 4.2.23 mostra l'escombrat d'esforços dut a terme sobre el suc de tomàquet a la freqüència d'1 Hz, a 25°C. Basat en aquest gràfic, es determinà dur a terme els escombrats de freqüències a un esforç constant de 0,1 Pa per tal de tenir la certesa de treballar en la zona de viscoelasticitat linial.



**Figura 4.2.23.** Escombrat d'esforços sobre el suc de tomàquet, a 1 Hz i 25°C.



#### 4. RESULTATS I DISCUSSIÓ.

Com es pot observar a la Figura 4.2.24, el mòdul d'emmagatzematge ( $G'$ ) apenes canvia amb la freqüència. Tot i així, en el rang estudiat sempre assoleix valors superiors als del mòdul de pèrdues ( $G''$ ) i, per tant, mostra un comportament més elàstic que viscos. D'aquesta manera, el producte pot ésser classificat com un gel dèbil (Rao, 1999a). Un comportament similar ha estat trobat en productes alimentaris semblants, com ara polpa d'acai (Tonon *et al.*, 2009), polpa de guapurú (Sato i Cunha, 2009), polpa d'umbú (Pereira *et al.*, 2008), baby foods (Ahmed i Ramaswamy, 2006; Ramamoorthi *et al.*, 2009) i derivats de tomàquet (Yoo i Rao, 1996; Valencia *et al.*, 2002; Bayod *et al.*, 2008).

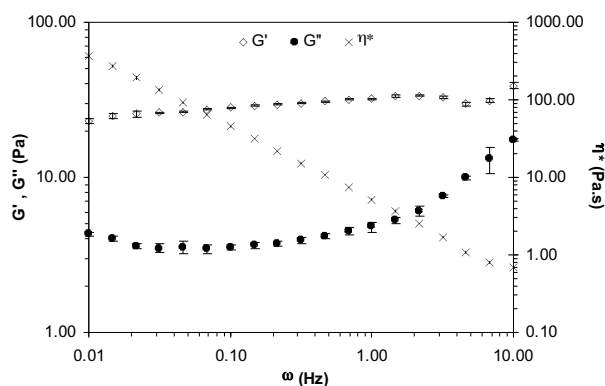


Figura 4.2.24. Escombrat de freqüències sobre el suc de tomàquet, a 0,1 Pa i 25°C.

Una avaluació interessant de les propietats viscoelàstiques no emprada fins ara és la comprovació de l'aplicabilitat de la regla de Cox-Merz. En aquest cas, la seva aplicació directa no fou possible ja que els valors de viscositat complexa ( $\eta^*$ ) foren sempre superiors als de la viscositat aparent ( $\eta_{ap}$ ). Tot i que la regla de Cox-Merz ha estat aplicada directament en un gran nombre de dispersions de polímers de diversa naturalesa, en sistemes tan complexos com els aliments sol requerir-se'n una modificació (Gunasekaran i Ak, 2000; Rao, 2005). La no aplicabilitat en dispersions complexes s'atribueix a la descomposició estructural a causa de la tensió aplicada (Ahmed i Ramaswamy, 2006), a la presència dels lligands estructurals d'alta densitat o al desenvolupament de l'estructura i agregació intermoleculars en el si de la solució (Da Silva i Rao, 1992). Per aquestes raons, les propietats reològiques del suc de tomàquet es

diferencien de les de les solucions de polímers i són més similars a les dels sistemes estructurats (Ahmed i Ramaswamy, 2006).

Les propietats reològiques oscil·latòries i estacionàries dels aliments són generalment correlacionades de manera lineal mitjançant modificacions de la norma de Cox-Merz (Gunasekara i Ak, 2000; Rao, 2005). A nivell matemàtic, existeixen quatre formes possibles d'aplicar modificacions lineals a aquesta equació. D'aquesta manera, es poden aplicar factors correctors horitzontals ( $\alpha_1$  en l'equació [4.2.8];  $\alpha_2$  en l'equació [4.2.9]) o verticals ( $\beta_1$  en l'equació [4.2.10];  $\beta_2$  en l'equació [4.2.11]) per correlacionar les viscositats aparent i complexa.

$$\eta_a(\gamma) = \eta^*(\alpha_1 \cdot \omega) \Big|_{\gamma=\omega} \quad [4.2.8]$$

$$\eta_a(\alpha_2 \cdot \gamma) = \eta^*(\omega) \Big|_{\gamma=\omega} \quad [4.2.9]$$

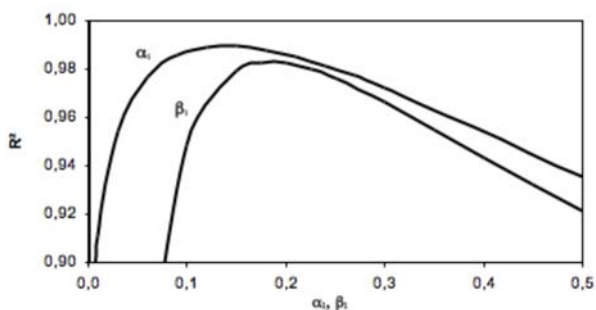
$$\eta_a(\gamma) = \beta_1 \cdot \eta^*(\omega) \Big|_{\gamma=\omega} \quad [4.2.10]$$

$$\beta_2 \cdot \eta_a(\gamma) = \eta^*(\omega) \Big|_{\gamma=\omega} \quad [4.2.11]$$

D'entre aquestes possibles modificacions, pot trobar-se a la bibliografia l'ús dels factors  $\alpha_1$  [equació 4.2.8] i  $\beta_1$  [equació 4.2.10] per a diversos productes alimentaris (Rao i Cooley, 1992; Álvarez *et al.*, 2004; Canet *et al.*, 2005; Kin i Yoo, 2006; Ahmed i Ramaswamy, 2006). Per tal de discernir quina d'aquestes opcions és més adequada per al suc de tomàquet estudiat, es seguí un procés d'optimització del càlcul d'aquests coeficients.

Aquest procediment consisteix en estimar un valor inicial per al coeficient corrector i dur a terme la corresponent regressió lineal, obtenint un valor del coeficient de determinació ( $R^2$ ). El valor del coeficient corrector es canvia i es repeteix el càlcul. D'aquesta manera es comprova com varia el coeficient de determinació per a cada valor del coeficient corrector podent-se'n obtenir un valor òptim, que maximitzi el  $R^2$  i que, per tant, expressi el millor ajust de  $\alpha_1$  i  $\beta_1$  (Figura 4.2.25).

#### 4. RESULTATS I DISCUSSIÓ.

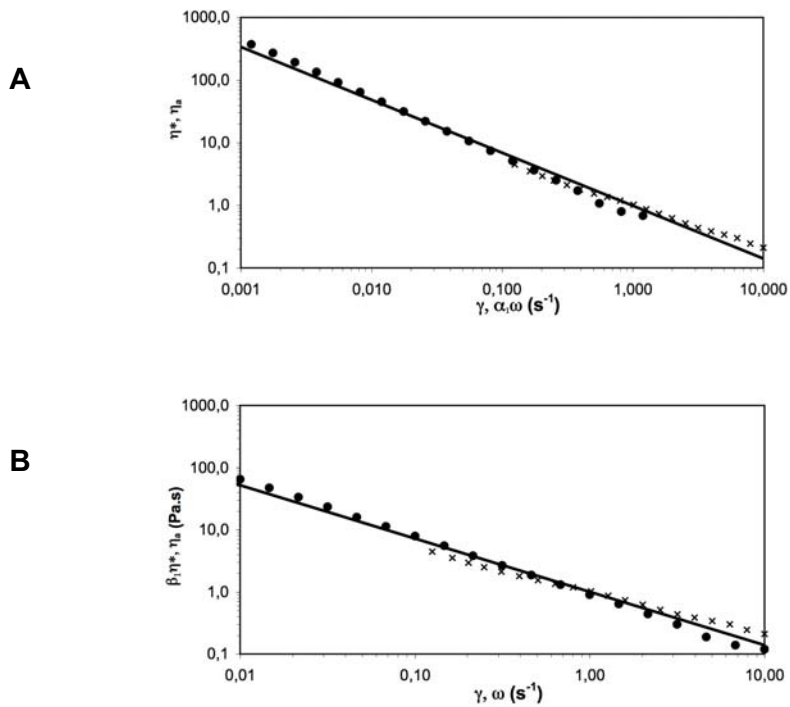


**Figura 4.2.25.** Procés d'optimització dels factors correctors de la regla de Cox-Merz.

La Taula 4.2.9 mostra els valors òptims obtinguts, que descriuen les dades amb un  $R^2$  superior a 0,98, juntament amb altres que es poden trobar a la literatura per a pasta de tomàquet (Rao i Cooley, 1992), puré de patata (Álvarez *et al.*, 2004; Canet *et al.*, 2005), mescles de midó d'arròs i goma xantà (Kin i Yoo, 2006) i baby foods (Ahmed i Ramaswamy, 2006). L'obtenció d'uns paràmetres que permeten l'aplicabilitat de la norma de Cox-Merz modificada amb un coeficient de determinació superior al 98% demostra que les propietats reològiques del suc de tomàquet es poden determinar igualment per mitjà d'experiments oscil·latoris o bé de comportament al flux. La Figura 4.2.26 mostra les modificacions obtingudes emprant els factors  $\alpha_1$  [equació 4.2.8] i  $\beta_1$  [equació 4.2.10].

**Taula 4.2.9.** Valors obtinguts per als coeficients correctors i comparació amb altres disponibles a la literatura.

Producte i condicions	$\alpha_1$	$\beta_1$	Referència
Suc de tomàquet (5.4°Brix, 25°C)	0,12	0,18	Aquest treball
Pasta de tomàquet (26-30°Brix, 40°C)	0,0029-0,029	-	Rao i Cooley (1992)
Puré de patata (18.5-20.5% solids, 25°C)	0,008-0,020	-	Canet <i>et al.</i> (2005) Álvarez <i>et al.</i> (2004)
Mescla midó d'arròs – goma xantà (25°C)	0,307-0,478	-	Kin i Yoo (2006)
Baby food (11.2°Brix, 20°C)	-	0,14	Ahmed i Ramaswamy (2006)



**Figura 4.2.26.** Viscositats aparent i complexa relacionades mitjançant modificacions de la regla de Cox-Merz emprant els factors  $\alpha_1$  (A, equació [4.2.8],  $R^2=0,989$ ) i  $\beta_1$  (B, equació [4.2.10],  $R^2=0,983$ ).

## **4. RESULTATS I DISCUSSIÓ.**

---

### *4.2.4. Suc de grosella concentrat.*

Tal com s'ha explicat en l'apartat de *Material i mètodes*, el suc de grosella obtingut al laboratori es dividí en dues parts, una de les quals es sotmeté a un procés de clarificació enzimàtica (apartat 4.1.4). En aquesta secció es tractarà el comportament reològic de l'altra mostra, no clarificada, que després de concentrar-se fins als 63 °Brix presentà un contingut en pectines de 6,8 g d'àcid galacturònic per kg.

#### *a) Comportament al flux.*

En aquest cas, el comportament al flux del suc de grosella de continguts en sòlids solubles entre 63 i 38 °Brix fou analitzat a les temperatures d'entre 5 i 60 °C. S'obtingueren reogrames corresponents a fluids de Herschel-Bulkley, com en els tres sucus no clarificats anteriors. Per tant, aquesta fou l'equació a la qual s'ajustaren les dades experimentals. A l'Annex I es mostren els paràmetres resultants.

En primer lloc, es confirma clarament que el comportament del suc torna a ser pseudoplàstic (ja que l'índex de comportament al flux,  $n$ , és sempre inferior a la unitat) amb llinar de fluència, és a dir, un fluïd de Herschel-Bulkley. Aquest llinar de fluència ( $\sigma_0$ ) decreix notablement amb l'augment de la temperatura i la disminució de la concentració, passant de 19,4 Pa en la mostra de 63 °Brix a 5°C a 0,2 Pa en la de 38 °Brix 60°C.

L'índex de consistència ( $K$ ), malgrat algunes excepcions atribuïbles a l'error experimental, mostra el mateix comportament que el llinar de fluència, disminuint a l'augmentar la temperatura i rebaixar el contingut en sòlids solubles del suc. L'índex de comportament al flux, novament, no ha mostrat cap tendència amb el canvi de temperatura i concentració, tal com s'ha trobat en els sucus no clarificats de taronja, mandarina i tomàquet, i en nombrosos treballs d'altres investigadors citats anteriorment (p.e. Ibarz i Lozano, 1991).

#### ✓ Efecte de la temperatura.

Per tal de quantificar l'efecte de la temperatura, les viscositats aparents de les mostres han estat calculades a un valor de la velocitat de deformació de  $100 \text{ s}^{-1}$  a partir dels paràmetres del model de Herschel-Bulkley. Aquestes viscositats aparents han estat

ajustades a l'equació d'Arrhenius, obtenint com a resultat els paràmetres de la Taula 4.2.10.

**Taula 4.2.10.** Efecte de la temperatura sobre la viscositat del suc de grosella.

Sòlids solubles (°Brix)	$K_0$ (Pa·s)	$E_a$ (kJ/mol)	$R^2$
63	$2,0 \cdot 10^{-9}$	56,49	0,9819
58	$6,2 \cdot 10^{-7}$	44,77	0,9977
53	$4,0 \cdot 10^{-6}$	38,49	0,9981
44	$7,3 \cdot 10^{-6}$	31,38	0,9969
38	$4,2 \cdot 10^{-5}$	27,20	0,9834

Tal com ha estat observat en les altres mostres de suc tant clarificats com no clarificats, l'energia d'activació al flux augmenta amb l'increment del contingut en sòlids solubles. Per tant, la temperatura té un major efecte sobre la viscositat en les mostres més concentrades. Per valors similars de la concentració, l'energia d'activació trobada per al suc no clarificat és sempre inferior a la trobada per al suc clarificat. Per tant, novament es comprova que la presència de sòlids i polpa en suspensió fa disminuir l'energia d'activació al flux (Saravacos, 1970).

✓ Efecte combinat de la temperatura i el contingut en sòlids solubles.

Per tal de quantificar l'efecte combinat de la temperatura i el contingut en sòlids solubles, les viscositats aparents emprades en el càlcul de l'energia d'activació s'ajustaren a l'equació [4.1.5], emprada en els suc clarificats de taronja i grosella. En aquest cas, l'equació resultant fou la següent:

$$\eta_{ap,100s^{-1}} = 1,2 \cdot 10^7 \exp\left(\frac{34,31}{0,008314 \cdot T} + 6,0 \cdot 10^{-3} \cdot c\right) \quad [4.2.8]$$

on:

$\eta_{ap,100s^{-1}}$  és la viscositat aparent a  $100 \text{ s}^{-1}$  (mPa·s)

$c$  és la concentració (°Brix)

$T$  és la temperatura en Kelvin.

## **4. RESULTATS I DISCUSSIÓ.**

---

### **4.3. Cremogenats.**

#### **4.3.1. Cremogenat de plàtan.**

Els cremogenats o purés de fruites són productes que s'obtenen després de triturar i homogeneïtzar la part comestible del fruit, sense eliminar-ne el suc. Per tant, contenen tota la part insoluble, fibres, pectines i altres cadenes de polisacàrids procedents de les parets i membranes cel·lulars. Solen emprar-se com a matèria primera per a la fabricació de melmelades i aliments infantils.

Durant la realització del present treball s'ha estudiat el comportament reològic d'un cremogenat de plàtan per tal d'observar les diferències en la magnitud de les diverses variables que pot ocasionar la no eliminació de la fibra insoluble procedent del fruit. Concretament el plàtan processat, procedent de Costa Rica, correspon a l'espècie *Musa cavendishii*, coneguda com a "plàtan de postre", que es diferencia de l'altra espècie majoritària (*Musa paradisiaca*) pel fet que té un sabor més dolç i un menor contingut en midó. El cremogenat emprat, subministrat per l'empresa Nufri, presentà les característiques de composició següents:

pH: 4,50 a 20°C.

Contingut en sòlids solubles: 22,0 °Brix.

Índex de formol: 23,0 ml NaOH / 100 mL (dilució 1:6).

Sucres totals: 81,1 g/L

Contingut en polpa: 40% w/w.

Pectina: 56 mg d'àcid galacturònic/kg

#### *a) Comportament al flux.*

Els paràmetres del model de Herschel-Bulkley obtinguts en aplicar-lo a les dades experimentals obtingudes en els assajos de comportament al flux del cremogenat de plàtan, dut a terme per diferents concentracions d'entre 12 i 22°Brix a temperatures des de 5 fins a 75°C es mostren en una taula de l'Annex I. A més a més, els valors calculats per a la viscositat aparent a una velocitat de deformació de 100 s<sup>-1</sup> hi han estat inclosos.

El primer fet destacable és el baix valor dels coeficients de determinació si es comparen amb els obtinguts per als altres tipus de suc estudiats. Aquest fet és degut a la manca d'homogeneïtat característica dels cremogenats, que sovint contenen porcions de fruita de mida suficientment gran com per interferir en l'anàlisi reològica duta a

terme emprant el sensor de doble placa amb 1 mm de separació. Al no poder efectuar el moviment rotatori a velocitat completament constant per la interferència d'aquestes fraccions apareixen oscil·lacions en els reogrames resultants a causa d'aquest error experimental. Aquest efecte es traduirà també en petites oscil·lacions dels paràmetres reològics extrets en aplicar els models matemàtics.

El llindar de fluència ( $\sigma_0$ ) tendeix de manera general a disminuir amb l'augment de la temperatura i amb la disminució del contingut en sòlids solubles. Així, com més concentrat sigui el cremogenat i com més baixa la temperatura, més difícil serà començar a impulsar el fluid. El coeficient de consistència ( $K$ ) mostra les mateixes tendències, assenyalant que el puré és més consistent quan és més concentrat i a temperatures més baixes.

L'índex de comportament al flux ( $n$ ), en canvi, no segueix cap evolució definida amb l'increment de la temperatura, però disminueix (allunyant-se progressivament de la unitat) tal com augmenta el contingut en sòlids solubles. Per tant, a mesura que el cremogenat es concentra augmenta el seu caràcter pseudoplàstic.

Com és habitual, els valors calculats de la viscositat aparent a  $100 \text{ s}^{-1}$  han estat ajustats a l'equació d'Arrhenius (Taula 4.3.1). L'energia d'activació al flux augmenta amb l'increment del contingut en sòlids solubles, tal i com s'ha trobat en els altres productes estudiats. No obstant, els valors obtinguts són amb diferència els més baixos d'entre els de tots aquests derivats de fruites. Cal tenir present que, tal com s'ha comprovat, els sòlids en suspensió fan que l'energia d'activació al flux disminueixi, i el cremogenat de plàtan estudiat té un contingut en polpa del 40%.

**Taula 4.3.1.** Efecte de la temperatura sobre la viscositat aparent del cremogenat de plàtan.

$C$ (°Brix)	$\eta_\infty$ (Pa·s)	$E_a$ (kJ·mol <sup>-1</sup> )
12	$5,68 \pm 0,09$	$3,72 \pm 0,07$
15	$4,22 \pm 0,1$	$4,02 \pm 0,08$
18	$4,59 \pm 0,08$	$4,41 \pm 0,07$
22	$3,09 \pm 0,07$	$5,88 \pm 0,05$

[Nivell de significació:  $\alpha=0,05$ ]



#### 4. RESULTATS I DISCUSSIÓ.

---

##### *b) Tixotropia.*

Els valors experimentals obinguts en mesurar la disminució de l'esforç tallant al sotmetre les mostres a una velocitat de deformació constant han estat ajustats, com en el cas del suc de taronja concentrat, als models cinètics de Weltman, Hahn i Figoni-Shoemaker (Annex I). En primer lloc, cal observar que els coeficients de determinació obtinguts amb el model de Weltman són considerablement inferiors als dels altres dos models, motiu pel qual es preveu que aquesta equació no resultarà adequada per descriure el comportament tixotròpic del puré de plàtan. Pel que fa als models de Hahn i de Figoni-Shoemaker, els paràmetres obtinguts mostren les mateixes tendències que les trobades per als sucus no clarificats de taronja i mandarina, decreixent a mesura que augmenta la temperatura i disminueix la velocitat de deformació en el cas dels paràmetres  $\sigma_e$  i  $P$  (model de Hahn) i  $\sigma_i$ ,  $\sigma_e$  i  $(\sigma_i - \sigma_e)$  (model de Figoni-Shoemaker). Pel que fa a les constants cinètiques  $a$  (model de Hahn) i  $k$  (model de Figoni-Shoemaker) novament no mostren cap tendència definida, tal i com també havia estat conclòs per d'altres autors (Ramos i Ibarz, 1998; Tavares *et al.*, 2005; Basu *et al.*, 2007), degut al fet que són paràmetres empírics que inclouen l'explicació cinètica de la destrucció d'estructura en diverses fases.

La mitjana dels coeficients de determinació (criteri emprat per Basu *et al.* (2007) per determinar el model que millor s'adapta a les dades experimentals) és del 93,9% per als models de Hahn i de Figoni-Shoemaker mentre que, tal com s'esperava, és molt inferior en el cas del model de Weltman (78,1%). Per tant, els dos primers han resultat adequats per descriure el comportament tixotròpic del cremogenat de plàtan, tot i la magnitud de l'error experimental provocat per la mida de partícula del producte analitzat, tal i com s'ha comentat. El model a utilitzar d'entre aquests dos dependrà de si es prefereix una equació més simple (Hahn) o si es vol extreure més informació sobre l'estructura formada en el puré i la seva destrucció amb el flux (Figoni-Shoemaker).

### 4.3.2. Cremogenat de préssec: predicció de l'índex de consistència.

El mercat del préssec fresc i processat s'ha incrementat en els últims anys a Espanya, fet que ha portat que avui dia més de 80.000 hectàrees de tot l'estat es dediquin al seu conreu (Ministerio de Medio Ambiente, Rural y Marino, 2008). Els productes processats derivats del préssec han guanyat importància, i ja no només s'hi destinen els fruits danyats i de baixa qualitat, sinó que també cada cop més tota la producció d'algunes plantacions específiques es dedica a la indústria. Des del punt de vista agrícola i industrial, resulta especialment interessant esbrinar quines són les variables que poden relacionar-se amb la consistència del cremogenat de préssec, ja sigui les mesurades en el fruit en el moment de la collita o bé en el propi cremogenat.

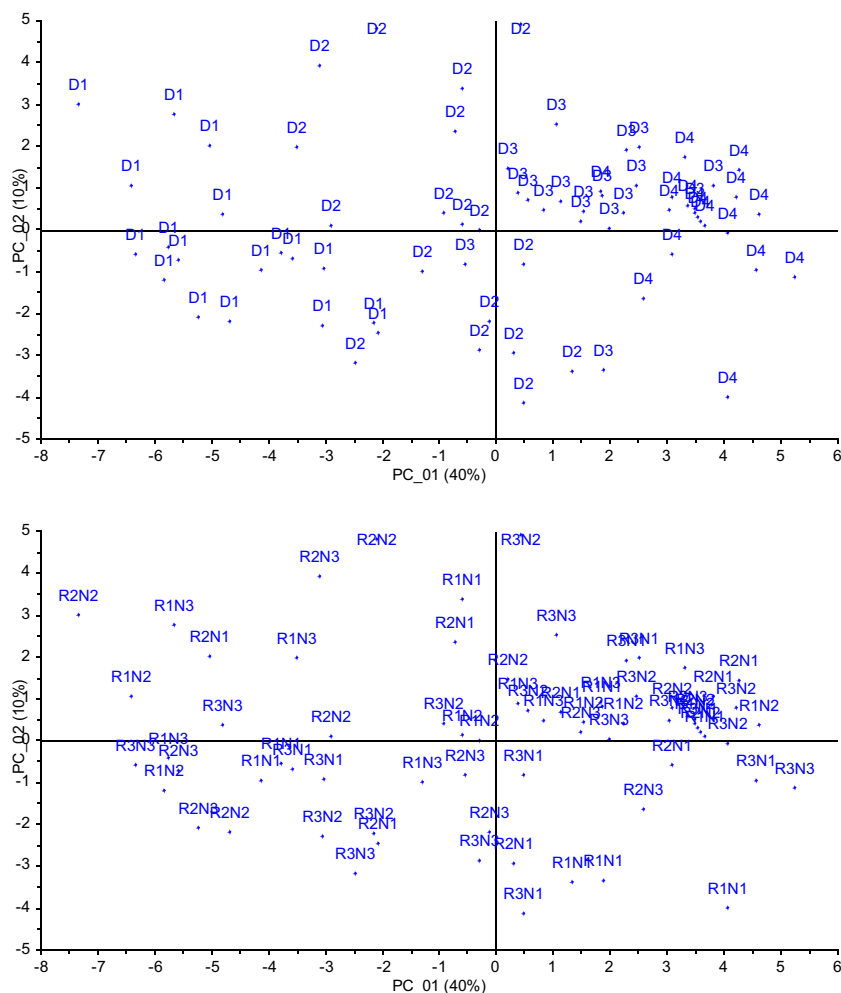
Tal i com s'ha introduït al capítol de *Material i mètodes*, l'estudi d'una gran quantitat de variables de naturalesa molt diversa requereix la utilització de tècniques d'anàlisi multivariant, per tal d'inferir la màxima informació possible i poder extreure conclusions de manera còmoda i senzilla. L'Annex III presenta una descripció breu dels conceptes fonamentals referent a aquesta disciplina estadística. No obstant, el desenvolupament, refinament i validació del model es descriurà seguidament pas a pas, mostrant els diagrames i les fases que permeten extreure progressivament les conclusions de l'estudi.

#### ✓ Etapa 1: Anàlisi de Components Principals (PCA) de totes les dades.

En primer lloc, un model PCA global es dugué a terme sobre totes les dades per tal de determinar les variables més importants que expliquen la informació continguda i d'identificar els possibles patrons de grup. Quant a la matriu de dades, la heterogeneïtat de tota la informació, tenint en compte les diferents variables que s'han mesurat en unitats diferents i va portar als valors d'escala diferent, suggereix la necessitat de la normalització de totes les variables per mitjà de la divisió de cada variable per la seva desviació estàndard (es pot trobar més informació sobre la normalització a l'Annex III). A més, les dades es van centrar abans de la projecció, i el model PCA va ésser validat utilitzant el mètode de validació creuada completa (*full cross validation*). El primer component principal (PC), que explica el 40% de la variància total, s'identifica clarament amb la data en la qual els fruits han estat recol·lectats, com es pot observar a la part superior de la Figura 4.3.1. En aquest gràfic, els *scores* de les mostres han estat codificats emprant només els caràcters que fan referència a aquesta data.

#### 4. RESULTATS I DISCUSSIÓ.

Conseqüentment, aquest factor serà el que tingui més influència en la informació. Per contra, cap dels règims de reg ni de nitrogen (part inferior de la Figura) mostren cap grup o tendència que pugui identificar aquestes fonts de variabilitat en les mostres amb un PC en particular. El segon PC explica un 10% adicional d'informació.



**Figura 4.3.1.** Scores de les mostres representats en l'espai dels dos primers Components Principals per al model dut a terme amb totes les variables (29). A la part superior, les etiquetes indiquen la data de recol·lecció. A la part inferior, les etiquetes corresponen als diferents tractaments de reg i nitrogen.

Pel que fa als *loadings* de les variables (no mostrats), les magnituds que més van contribuir a la variància total són el pes del fruit fresc (FMF), el pes del fruit sec (DWF), el diàmetre del fruit (DIF), la fermesa de la fruita (FIF), el paràmetre de color

$a^*$  mesurat tant en la polpa del fruit (CaF) com en el puré (PaC), el rati polpa-os mesurat en el fruit fresc (FRF) i en el fruit sec (DRF), la viscositat del cremogenat (VnP) i la seva consistència (COI, que és el paràmetre fonamental mesurat per la indústria). Totes aquestes variables van mostrar els valors més alts dels seus *loadings* per al primer PC.

Els ratis polpa-os mesurats en el fruit fresc i en el fruit sec estan altament correlacionats, ja que els seus *loadings* tenen gairebé les mateixes coordenades en l'espai definit pels dos primers PC. Aquesta observació té una aplicació pràctica molt important, ja que si les dues variables donen la mateixa informació, el més difícil d'avaluar pot ésser eliminat sense negligir cap variabilitat. El mateix fet s'observa amb el paràmetre CIELab  $a^*$  avaluat en la polpa fresca i en el puré. D'altra banda, el pes de la fruita fresca, el pes del fruit sec i el diàmetre del fruit també estan altament correlacionats.

Com ja s'ha esmentat, el paràmetre  $a^*$ , que correspon a l'eix verd-vermell en l'espai de color CIELab, és una de les variables més representatives, ja que el seu *loading* té un alt valor de la coordenada del primer PC, que s'identifica a la data de collita. Contràriament, les contribucions de  $b^*$  i  $L^*$  són notablement inferiors. El paràmetre  $a^*$  té una forta correlació amb els canvis fisiològics durant la maduració de la fruita. A mesura que el préssec madura, el color inicial de la pell verda es torna més vermell (es desplaça cap al costat positiu en l'eix  $a^*$ ) mentre que el color groc (paràmetre  $b^*$ ) es manté gairebé constant (Westwood, 1993). De fet, aquest valor és el que determina la data en la qual els fruits han de ser collits, és a dir, el moment en què s'aconsegueix la maduresa comercial.

Pel que fa als paràmetres de l'equació de Herschel-Bulkley, tots els seus *loadings* tenen valors similars per al primer PC, de manera que la data de recol·lecció té una influència similar sobre el llinard de fluència ( $\sigma_0$ ), el coeficient de consistència ( $K$ ) i l'índex de comportament al flux ( $n$ ).

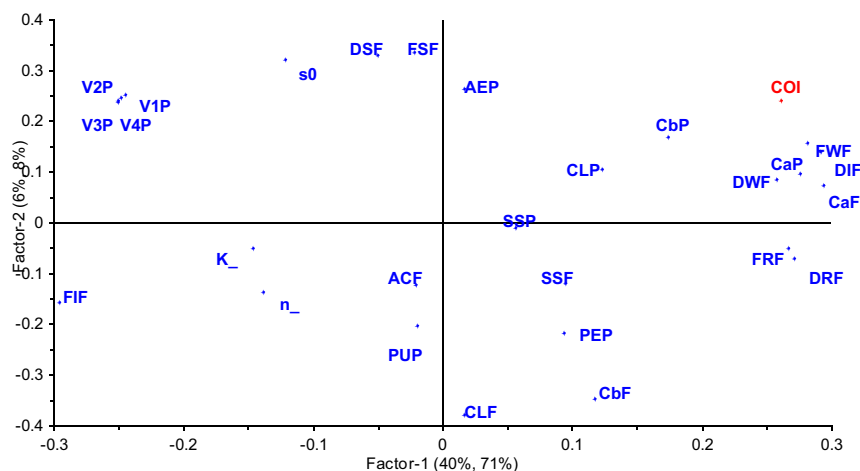
#### ✓ Etapa 2: Regressió sobre l'índex de consistència Bostwick.

Per tal de trobar el model de regressió de la consistència (COI, variable Y) sobre totes les altres variables (considerades com a X) que foren avaluades, la metodologia

#### 4. RESULTATS I DISCUSSIÓ.

emprada fou l'algoritme PLS-1. Un primer model PLS-1 a partir de les dades centrades i estandarditzades es calculà per a un total de 10 *PLS-factors* i es validà utilitzant el mètode de validació creuada completa. Per definir el nombre òptim de variables latents del model de regressió PLS, els valors mínims de l'error quadràtic mitjà de la validació creuada (RMSECV) foren determinats (Mevik i Cederkvist, 2004). El diagrama de RMSECV vs. nombre de *PLS-factors* mostrà una clara ruptura en la tendència descendent per als 3 *PLS-factors* (valor 1,20), seguit pel valor mínim obtingut per als 4 *PLS-factors* (valor 1,15). Per tant, l'algoritme permet transformar les variables inicials en només 4 variables noves conservant el màxim de la informació continguda en les primeres.

Els *scores* de les mostres representats en l'espai definit pels dos primers *PLS-factors* (diagrama no mostrat) permeten veure que la direcció de màxima variància (que encara està identificada amb la data de collita) es manté. Tornant a l'anàlisi de la regressió de l'índex de consistència (COI), les variables més importants i la correlació entre elles també es mantenen, com es pot observar a la Figura 4.3.2: aquest fet confirma que la consistència és una de les variables més importants en la definició del model original. En aquest cas, els dos primers *PLS-factors* expliquen el 46% de la informació continguda en les variables X (40 +6) i el 83% de la variable Y (74 +9).



**Figura 4.3.2.** Primera regressió PLS-1 per a l'índex de consistència Bostwick del cremogenat de préssec: loadings X i Y representats en l'espai format pels dos primers PLS-factors.

Comparant la naturalesa de les variables X en la Figura 4.3.2, es pot observar clarament que els paràmetres mesurats en els fruits de préssec tenen en general valors més alts d'abscisses i apareixen més a prop de la variables Y que els avaluats en el cremogenat de préssec, excepte en el cas del paràmetre de color  $a^*$  i les viscositats. Aquests resultats suggereixen que un model de regressió dut a terme utilitzant només les variables mesurades en els fruits, que són més ràpides i més fàcils d'aconseguir que les mesures en el cremogenat, també pot proporcionar un bon ajust de regressió i per tant resultar útil en la predicció.

A partir d'aquesta important observació, una nova regressió mitjançant el mètode *PLS-1* es dugué a terme utilitzant únicament aquestes mesures analitzades en els fruits de préssec. Els paràmetres utilitzats per a la construcció del model de regressió són exactament les mateixes dades, centrades i estandarditzades, amb un calibratge d'un total de 7 *PLS-factors* (ja que 7 són les variables X que s'han considerat en aquesta etapa) i validat mitjançant validació creuada completa. Igual que en el model de regressió global, la RMSECV segueix el mateix comportament durant els primers quatre *PLS-factors*, trencant la tendència en el tercer factor (valor 1,10) i amb un mínim obtingut amb 4 factors (valor 1,08).

Amb aquestes dades, el primer factor PLS és capaç d'explicar el 86% de la variància total, essent encara identificat amb la data de collita. El segon factor PLS n'explica un 5% addicional. A més, l'eliminació de totes les variables mesurades en el puré no es va traduir en una notable disminució en la variància de Y explicada pels dos primers factors PLS, que es manté en el 79%. La nova distribució dels *loadings* de les variables en l'espai definit per aquests dos primers *PLS-factors* fou similar a la seva distribució en la primera regressió (Figura 4.3.2). Observant els coeficients de regressió (dades no mostrades), la variable més important per a predir la consistència és la relació polpa-os en sec, seguida per la fermesa de la fruita i pel pes dels fruits en sec, mentre que la resta de les variables tenen menys influència en el modelatge.

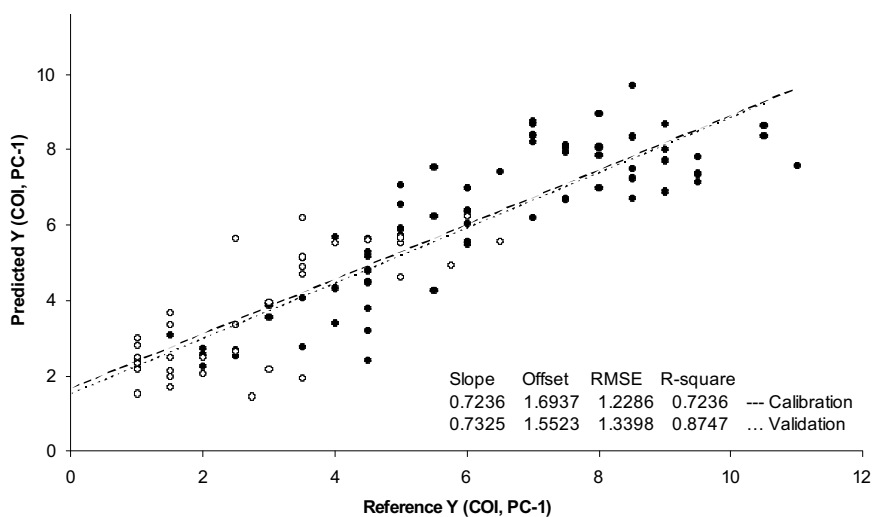
#### ✓ Etapa 3: Validació del model obtingut amb un nou conjunt de mostres.

Per tal de validar el model de regressió de la consistència Bostwick d'una manera més realista que l'obtinguda mitjançant la validació creuada completa (per al qual es trobà un RMSECV de 1.10 per a un model òptim amb 3 PCs), s'aplicà una validació amb un nou

#### 4. RESULTATS I DISCUSSIÓ.

conjunt de mostres. Aquestes noves dades consistiren en 36 mostres addicionals de l'any 2009, en les quals s'analitzaren les mateixes variables que en les del 2008. Emprant aquest nou set de mostres en la fase de validació del model de regressió, el valor RMSEP mostrà el seu valor mínim en 1,34 per al model amb un sol PC (és a dir, amb una sola nova variable definida a partir de combinacions lineals de les variables originals).

La Figura 4.3.3 mostra els valors mesurats vs. valors predits de consistència per a les mostres dels conjunts de calibratge (2008) i validació (2009). Com es pot observar fàcilment, les dades de 2009 (utilitzades per a la validació) cobreixen un rang més estret dels valors de consistència situat a la part inferior. Aquest fet també s'observa a l'Annex I, en què es mostren els paràmetres estadístics de les diferents matrius de dades utilitzades en aquest estudi. Conseqüentment, aquest procediment de validació suggereix la necessitat de reforçar la matriu de calibratge amb mostres addicionals corresponents a aquesta part dels valors de baix índex de consistència, que ha d'estar més representada en el model de regressió.

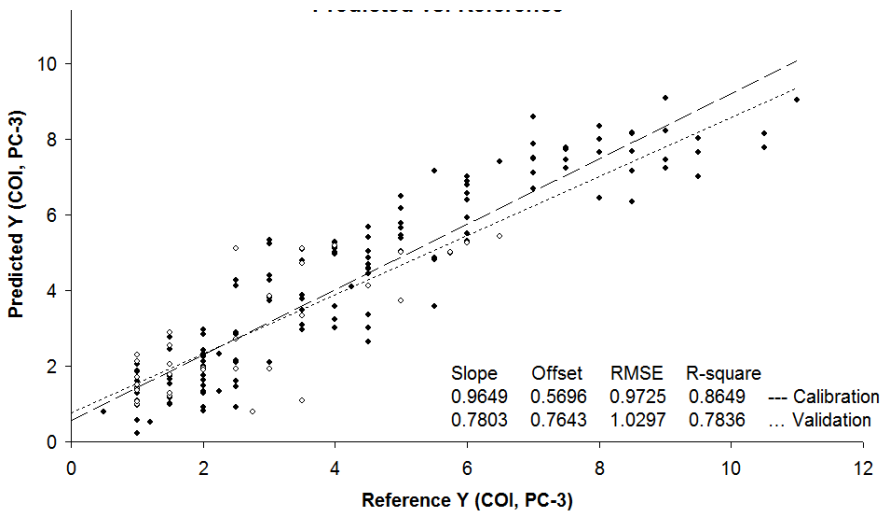


**Figura 4.3.3.** Segona regressió PLS-1 per a l'índex de consistència Bostwick del cremogenat de préssec: Valors predits vs. mesurats per al primer PLS-factor per al model calibrat amb les 7 variables mesurades sobre els fruits.

✓ Etapa 4: Reforçament i validació definitiva del model.

Setanta-dues mostres addicionals preses i analitzades el 2009 (totes elles diferents de les utilitzades per a la validació establerta en l'etapa anterior) s'afegiren a la matriu de calibració, que ara consta de 144 mostres, 72 de l'any 2008 i 72 del 2009. Aquest nou *PLS-1* fou validat utilitzant el mateix set de 36 mostres de la tercera etapa, per tal de comparar la bondat dels dos models calibrats.

El nou RMSEP inicialment segueix una tendència decreixent fins a 3 *PLS-factors*, que es considera el nombre òptim per a aquest model. Aquesta distribució és més lògica que l'anterior (incementant progressivament amb el nombre de *PLS-factors*) i ofereix un mínim de 1,03. Aquest RMSEP és molt menor que l'anterior (1,34) i que el RMSECV de 1,10 que s'aconseguí amb els mateixos 3 PCs, els dos obtinguts en el model original calibrat només amb mostres del 2008. A més, els paràmetres de la regressió de l'índex de consistència predit vs. mesurat (pendent, intersecció i coeficient de correlació, Figura 4.3.4) mostren un model millor, i per tant la línia de regressió és més propera a la bisectriu del primer quadrant en aquest model complet que en l'inicial.



**Figura 4.3.4.** Tercera regressió *PLS-1* per a l'índex de consistència Bostwick del cremogenat de préssec: Valors predits vs. mesurats per als tres primers *PLS-factors* per al model calibrat amb les 7 variables mesurades sobre els fruits.



#### 4. RESULTATS I DISCUSSIÓ.

---

Observant els *scores* de les mostres per a aquest nou model de regressió (no mostrats), el primer PC s'identifica de nou clarament amb la data en què els fruits es van collir, mentre que en els tractaments de reg i de nitrogen no es pot identificar cap patró de grup. Els *loadings* de les variables són també molt similars als observats en el model de regressió calibrat només amb mostres del 2008.

Finalment, la Taula 4.3.2 mostra la comparació entre els coeficients de regressió ( $B$  per a les variables originals, i  $B_0$  com a terme independent) dels dos models, el primer calibrat utilitzant només les dades de 2008 i el segon amb les mostres de 2008 i 2009. En ambdós casos, els coeficients s'han calculat per mitjà d'un model òptim de tres components principals i mostren clares diferències entre aquests models. Tenint en compte un rang de 10 unitats (de 0,5 a 11,0) de la propietat predita (l'índex de consistència Bostwick), un RMSEP de 1,03 pot considerar-se un bon error de predicció per aquest model, sobretot tenint en compte la heterogeneïtat de les mostres i sobretot de les variables emprades en aquest estudi.

**Taula 4.3.2.** *Coficients de regressió per als dos models de regressió de la consistència del cremogenat de préssec calibrats amb mostres del 2008 o bé del 2008 i 2009.*

<b>Variable</b>	<b>Model 2008</b>	<b>Model 2008/2009</b>
<i>Ordenada a l'origen</i>	9,1160	0,1280
<i>CIELab a* en el fruit (CaF)</i>	-0,0153	0,0006
<i>Diàmetre del fruit (DIF)</i>	0,0393	0,1010
<i>Fermesa del fruit (FIF)</i>	-0,1220	-0,0598
<i>Pes fresc del fruit (FWF)</i>	-0,0044	0,0223
<i>Pes sec del fruit (DWF)</i>	0,0737	-0,0856
<i>Rati polpa/os en fresc (FRF)</i>	-0,0298	-0,0495
<i>Rati polpa/os en sec (DRF)</i>	-0,2680	0,0209

### **4.4. Productes elaborats a base de fruita.**

La indústria alimentària ha de desenvolupar continuament nous productes que s'adaptin a les diverses necessitats dels consumidors, cada dia més preocupats per contribuir amb la dieta a millorar diferents aspectes de la seva salut. Un bon exemple en són els productes amb fibra afegida, com és el cas del primer producte estudiat en aquest capítol. La reologia, com a ciència aplicada a la mesura de la qualitat dels aliments, pot contribuir de manera definitiva al disseny d'alguns d'aquests nous productes.

La creació de productes hipocalòrics i la suplementació de calci són també dues de les branques més importants en la recerca alimentària. Tal com s'ha vist, la combinació de les pectines de baix metòxil amb molècules que aportin ions de calci permet obtenir gels amb un baix contingut en sucre i, si aquesta aportació es fa en forma de pidolat, s'aconsegueix a més a més que aquest calci sigui fàcilment assimilable per l'organisme. No obstant, caldrà obtenir formulacions que assegurin que aquests gels alimentaris ofereixen als consumidors les qualitats desitjades, és a dir, serà necessari avaluar les seves propietats reològiques.

#### **4.4.1. Suc de préssec amb fibra.**

La creixent preocupació dels consumidors envers la qualitat nutricional dels aliments ha portat a la indústria a desenvolupar productes diversos amb noves propietats sensorials i nutritives. L'addició de fibres alimentàries és una de les tendències actuals en determinats grups com ara lactis (Staffolo *et al.*, 2004; Sendra *et al.*, 2010), pastisseria (Grigelmo-Miguel *et al.*, 1999; Sabanis *et al.*, 2009) o càrnics (Özvural *et al.*, 2009; Sánchez-Zapata *et al.*, 2010). Entendre els canvis físics que provoca l'addició d'aquestes fibres als aliments resulta essencial per al disseny dels seus processos i instal·lacions.

El préssec és un dels conreus frutícoles més importants a la zona de Lleida, juntament amb la pera i la poma. És amplament consumit tant en fresc com en forma de suc i melmelades. Grigelmo-Miguel *et al.* (1999) caracteritzaren la fibra de préssec, definint-la com un ingredient d'alta qualitat a causa de les seves propietats funcionals (capacitat de retenció d'aigua i oli, modificació de la textura) i nutricionals (bona relació fibra insoluble/fibra soluble, que permet reduir el valor energètic dels aliments als quals és

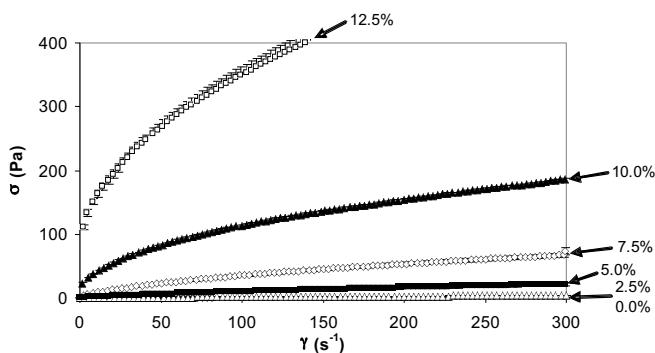
#### 4. RESULTATS I DISCUSSIÓ.

incorporada). En aquest apartat s'avaluarà el canvi de comportament reològic provocat per l'addició de diferents quantitats de fibra de préssec a un suc de préssec clarificat de 12,3 °Brix.

##### a) Comportament al flux.

En primer lloc cal esmentar que, tal com era d'esperar, el suc clarificat de préssec de 12,3 °Brix emprat com a matèria primera presentà un comportament newtonià, amb una viscositat de 2,2 mPa·s a 20°C. Aquest valor és similar a l'obtingut per Ibarz *et al.* (1992a).

La Figura 4.4.1 correspon als reogrames obtinguts amb les mostres de suc de préssec amb continguts en fibra ( $C_f$ ) del 0,0, 2,5, 5,0, 7,5, 10,0 i 12,5% w/w. Es pot observar clarament com no només canvia el pendent de les corbes, sinó també el tipus de comportament reològic. Els suc's passen d'un comportament newtonià ( $C_f = 0,0\%$ ) a pseudoplàstic ( $C_f = 2,5-7,5\%$ ) i més tard a Herschel-Bulkley ( $C_f = 10,0-12,5\%$ ) a l'augmentar el contingut en fibra. Aquestes modificacions eren previsible's després d'observar el comportament al flux dels suc's clarificats i dels que contenen polpa i polisacàrids insolubles en suspensió en els dos apartats anteriors.



**Figura 4.4.1.** Reogrames obtinguts per al suc de préssec amb diferents continguts en fibra, a 20°C.

La Taula 4.4.1 mostra els paràmetres obtinguts en aplicar l'equació de Herschel-Bulkley als suc's de préssec amb diferents continguts en fibra. En primer lloc, es comprova com efectivament el canvi de comportament observat en els reogrames és confirmat pels valors numèrics. Només les mostres amb major contingut en fibra

presenten llindar de fluència ( $\sigma_0$ ), augmentant considerablement en passar del 10,0 al 12,5%. Adicionalment, el coeficient de consistència ( $K$ ) creix de manera notable amb l'increment en fibra, augmentant cada cop més ràpidament degut a la major interacció entre les partícules insolubles (Ibarz *et al.*, 1993). D'altra banda, aquest increment també provoca una major pseudoplasticitat de les mostres, fet que s'observa amb la tendència general a disminuir de l'índex de comportament al flux ( $n$ ), que cada cop s'allunya més de la unitat.

**Taula 4.4.1.** Paràmetres del model de Herschel-Bulkley per als suc de préssec amb diferents continguts en fibra, a 20°C.

Fibra (% w/w)	$\sigma_0$ (Pa)	$K$ (Pa·s <sup>n</sup> )	$n$ (-)	Comportament
0,0	0,00 ± 0,00	0,002 ± 0,000	1,00 ± 0,00	Newtonià
2,5	0,00 ± 0,00	0,013 ± 0,002	0,99 ± 0,03	Pseudoplàstic
5,0	0,00 ± 0,00	0,515 ± 0,097	0,66 ± 0,01	Pseudoplàstic
7,5	0,00 ± 0,00	2,40 ± 0,43	0,59 ± 0,03	Pseudoplàstic
10,0	3,3 ± 1,4	13,1 ± 0,9	0,46 ± 0,01	Herschel-Bulkley
12,5	69 ± 6	28,3 ± 2,2	0,49 ± 0,02	Herschel-Bulkley

[Nivell de significació:  $\alpha=0,05$ ]

Aquests canvis resulten de vital importància en el disseny de les instal·lacions de processat d'aquests aliments, ja que no només s'ha de tenir en compte l'augment de la consistència, sinó també el canvi de comportament que pot ocasionar problemes en els sistemes d'impulsió i transport. Per tant, partint d'aquestes dades, resultarà especialment útil per a la indústria trobar funcions que permetin predir els valors del model de Herschel-Bulkley en funció del contingut en fibra i, per tant, el tipus de comportament al flux.

D'aquesta manera, el coeficient de consistència ( $K$ ) ha estat modelat segons equacions de tipus exponencial i potencial, essent aquesta darrera la que oferí un coeficient de determinació més elevat i per tant proporcionà un millor ajust:

$$K = 0,002 \cdot C_f^{3,873} \quad (R^2 = 0,994) \quad [4.4.1]$$

on:

$K$  és el coeficient de consistència (Pa·s<sup>n</sup>)

$C_f$  és el contingut en fibra del suc (% w/w)

En canvi, l'índex de comportament al flux ( $n$ ) mostrarà una tendència diferent amb l'augment del contingut en fibra. Quan aquest és relativament petit,  $n$  presenta valors gairebé constants, seguit d'un decreixement brusc a quantitats de fibra intermèdies. Per

#### 4. RESULTATS I DISCUSSIÓ.

---

a continguts més elevats, el paràmetre tendeix novament a romandre constant. Observant aquest comportament,  $n$  ha estat modelat segons equacions de tipus cúbic i sigmoïdal, oferint en el segon cas un millor ajust:

$$n = 0,489 + \frac{1 - 0,489 \cdot C_f}{1 + (0,223 \cdot C_f)^{4,414}} \quad (R^2 = 0,981) \quad [4.4.2]$$

on:

$n$  és l'índex de comportament al flux (-)

$C_f$  és el contingut en fibra del suc (% w/w)

L'augment del llindar de fluència no pogué ésser modelat, ja que només s'observà la seva existència en les dues mostres amb un major contingut de fibra, i l'equació resultant partint de tan pocs valors resultaria inexacta.

##### *b) Viscoelasticitat.*

Els sucus amb un contingut en fibra més alt (10,0 i 12,5%) presentaren propietats viscoelàstiques. La Figura 4.4.2 mostra els escombrats de freqüències duts a terme sobre aquestes dues mostres, i com varien els mòduls de pèrdues ( $G'$ ) i d'emmagatzematge ( $G''$ ) a temperatures compreses entre els 0 i els 40°C. En tots els casos, el mòdul d'emmagatzematge és superior al mòdul de pèrdues, motiu pel qual el caràcter elàstic de la dispersió de fibra en el suc predomina sobre el viscos. Així, la mostra pot ésser classificada com un gel feble (Rao, 1999a), tal com succeí amb el suc de tomàquet comercial.

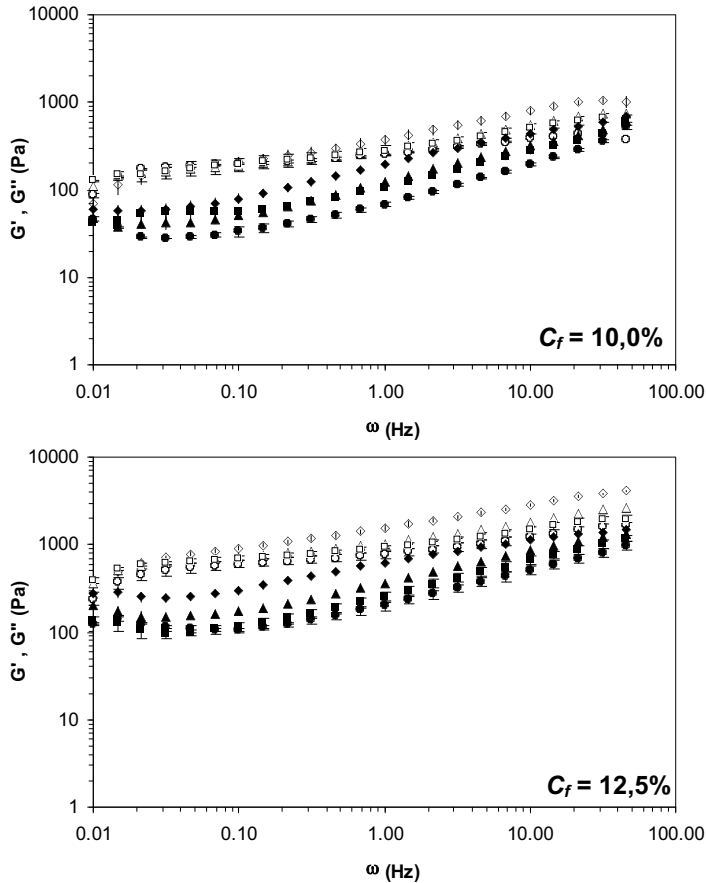
La tendència creixent mostrada pels mòduls d'emmagatzematge i de pèrdues pot definir-se en funció de la freqüència:

$$G' = k' \cdot \omega^{n'} \quad [1.10]$$

$$G'' = k'' \cdot \omega^{n''} \quad [1.11]$$

Els resultats d'aquestes regressions poden trobar-se en una taula a l'Annex I. Els coeficients de determinació superaren el 96%. El suc de préssec amb un contingut en fibra del 12,5% mostra valors de  $k'$  i  $k''$  sempre superiors als corresponents a la mostra amb el 10,0% de fibra, disminuint aquests dos paràmetres a l'augmentar la temperatura. La mateixa tendència també es troba en  $n'$ , manifestant-se a la inversa en  $n''$ . Aquest

comportament implica que, a l'incrementar la temperatura, el suc de préssec amb fibra augmenta el seu caràcter viscos en detriment de l'elàstic, per a les dues concentracions de fibra.



**Figura 4.4.2.** Escorbat de freqüències per al suc de préssec amb diferents continguts en fibra, a un esforç d'1 Pa. Temperatures de 0°C (◇,◆), 20°C (△,▲), 30°C (○,●) i 40°C (□,■). Els símbols buits representen el mòdul d'emmagatzematge ( $G'$ ), mentre que els símbols plens representen el mòdul de pèrdues ( $G''$ ).

Els valors trobats són similars als presentats per Ahmed i Ramaswamy (2006) i per Ramamoorthi *et al.* (2009) en l'avaluació de les propietats viscoelàstiques de baby foods, i als trobats per Bayod *et al.* (2008) per a derivats de tomàquet. No obstant, Ahmed i Ramaswamy (2006) no trobaren cap tendència definida dels paràmtres obtinguts amb la temperatura, mentre que Ramamoorthi *et al.* (2009) sí que descrigueren les mateixes relacions que han estat trobades en el present treball.

#### 4. RESULTATS I DISCUSSIÓ.

---

La influència observada sobre les propietats reològiques s'explica per les interaccions entre els diferents polisacàrids presents a la fibra, així com les d'aquests amb els sucres i àcids del suc de préssec. Segons Grigelmo-Miguel *et al.* (1999), la fibra de préssec es compon d'un 66% de fibres insolubles i un 34% de fibres solubles. La fracció soluble està formada per un 20% de cel·lulosa i hemicel·lulosa i un 80% de substàncies pèctiques, mentre que la fracció insoluble es compon d'un 30% de lignina, 50% de cel·lulosa i hemicel·lulosa i un 20% de pectines. Aquesta composició reflecteix les proporcions que es troben en les parts i membranes cel·lulars del préssec de forma natural.

Pagán *et al.* (1999) trobaren que el grau d'esterificació de la pectina en el préssec sol mantenir-se en l'interval del 74-95%. Per tant, es pot classificar com una pectina d'alt metòxil (BeMiller i Huber, 2008), esperant-se una poca càrrega molecular quan es troba en solució. I, segons Rao (1999b), això fa que les dispersions d'aquest tipus de pectines no siguin solucions vertaderes, sinó més aviat sistemes bi-fase en els quals micro-agregats de pectina es dispersen a l'interior del fluid solvent.

D'altra banda, Carpita i Gibeaut (1993) i Zykwinska *et al.* (2005) descriueren les interaccions entre la cel·lulosa/hemicel·lulosa i les pectines en les cèl·lules vegetals. Aquests autors definiren les interaccions no covalents entre els diferents tipus de polímers formant dues xarxes, amb una primera de cel·lulosa-xil·loglucà (polisacàrid hemicel·lulòsic) enredada dins una altra de polisacàrids pèctics. Adicionalment, les cadenes lineals de cel·lulosa es troben fortament unides mitjançant ponts d'hidrogen formant microfibril·les, que poden ésser unides per cadenes de xil·loglucà. Aquestes estructures poden unir-se les unes a les altres per mitjà d'enllaços no covalents amb cadenes de pectina.

Aquest tipus d'estructures i interaccions, per tant, són les que s'espera que es formin al suc de préssec a l'augmentar la concentració en fibres, i que provocaran el canvi de comportament reològic observat. Així, els productes obtinguts poden definir-se com clusters de polímers insolubles i cadenes dispersats en un medi viscos format per polisacàrids solubles, sucres i àcids orgànics. Aquest model n'explicaria també les

---

#### **4. RESULTATS I DISCUSSIÓ.**

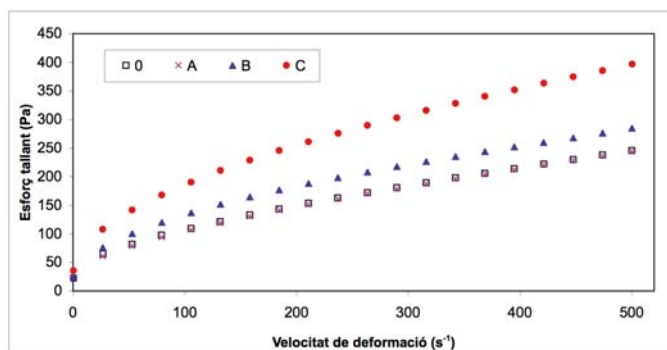
propietats viscoelàstiques, així com l'efecte de l'augment de concentració de fibra les propietats d'aquest producte (Rao, 1999a).



## 4. RESULTATS I DISCUSSIÓ.

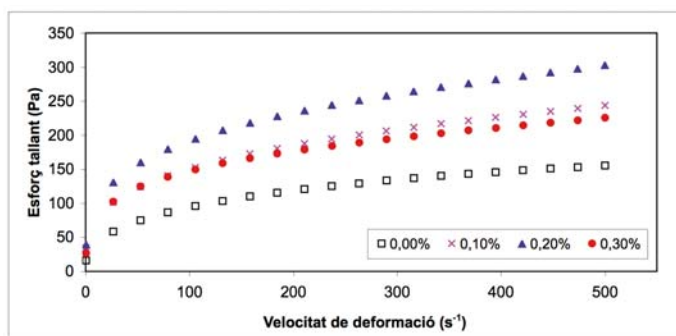
### 4.4.2. Mermelades.

Una primera sèrie de mermelada de plàtan fou preparada per tal d'avaluar qualitativament si la combinació pectina de baix metòxil – pidolat càlcic oferiria una millora de la gelificació. La Figura 4.4.3 mostra els reogrames obtinguts amb aquestes quatre primeres mostres.



**Figura 4.4.3.** Reogrames obtinguts amb la mermelada de plàtan. 0: Sense afegir ni pectina de baix metòxil ni pidolat càlcic. A: Afegint pidolat càlcic. B: Afegint pectina de baix metòxil. C: Afegint pectina de baix metòxil i pidolat càlcic.

L'addició de pidolat càlcic no té cap efecte sobre la gelificació de la mermelada si no va acompanyada de l'addició de pectina de baix metòxil. La viscositat aparent calculada a  $50 \text{ s}^{-1}$  fou de  $1,52 \text{ Pa}\cdot\text{s}$  per a la mostra 0 (sense pectina ni pidolat càlcic afegits) i de  $1,57 \text{ Pa}\cdot\text{s}$  per a la mostra A (sense pectina afegida però amb pidolat càlcic). Cal recordar que gran part de les pectines presents de manera natural a les fruites presenten un alt grau de metoxilació, i per tant formen gels en presència de sucre sense necessitat d'ions de calci. Contràriament, l'addició de pectina de baix metòxil sense pidolat càlcic millora lleugerament la formació del gel, traduint-se en un increment de la viscositat aparent del 30%, fins a  $1,98 \text{ Pa}\cdot\text{s}$  (mostra B). No obstant, quan ambdós productes són afegits simultàniament, aquest increment és del 82%, fins a  $2,76 \text{ Pa}\cdot\text{s}$  (mostra C). Aquesta combinació ha permès obtenir mostres de mermelada de préssec amb només un 10% de sucre afegit d'aparença i textura excel·lents. La Figura 4.4.4 correspon als reogrames obtinguts amb aquestes mostres.

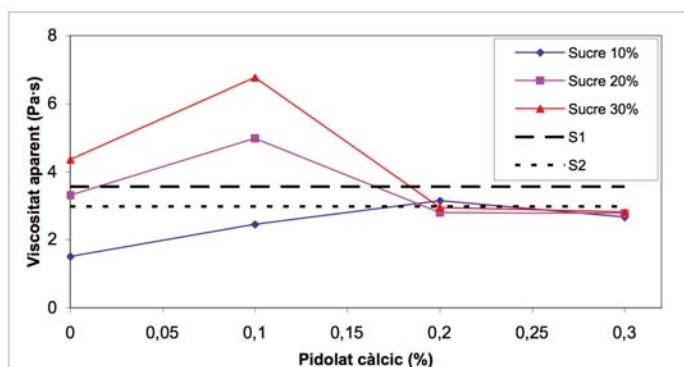


**Figura 4.4.4.** Reogrames obtinguts amb la mermelada de préssec amb un 10% de sucre afegit i amb un contingut variable en pidolat càlcic, d'entre el 0,0 i el 0,3%.

Les viscositats aparents a  $50 \text{ s}^{-1}$  obtingudes per a les diferents mostres de mermelada de préssec preparades amb quantitats de sucre d'entre el 10 i el 30% es mostren a l'Annex I. Els paràmetres del model de Herschel-Bulkley, a partir dels quals s'han calculat aquestes viscositats, també han estat inclosos a la mateixa Taula. A banda, la Figura 4.4.5 representa aquestes viscositats aparents comparades amb dues mostres comercials: S1, una mermelada estàndard produïda amb 48 g de sucre per cada 100 g de producte ( $\eta_{ap}$  a  $50 \text{ s}^{-1}$ :  $3,56 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ ) i S2, una mermelada light que conté 35 g de sucre per cada 100 g ( $\eta_{ap}$  a  $50 \text{ s}^{-1}$ :  $2,84 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ ).

En tots els casos, l'addició de pidolat càlcic causa un augment en la viscositat aparent fins a un cert nivell, a partir del qual si se n'afegeix una major quantitat es provoca l'efecte contrari. Aquests resultats impliquen l'existència d'una quantitat òptima de pidolat càlcic en funció del contingut de sucre de la mermelada. Aquesta proporció òptima, que proporciona valors més alts de viscositat aparent, és de 0,2% per a la mermelada preparada amb 10% de sucre i del 0,1% en les mostres preparades amb un 20 o un 30% de sacarosa. D'altra banda, també s'observa que com més gran sigui el contingut de pidolat càlcic, la quantitat de sucre té menys influència en la viscositat aparent de la mermelada. Comparant les viscositats aparents obtingudes amb les de les mostres comercials es veu com la combinació pectina-pidolat càlcic permet obtenir valors similars i fins i tot força superiors a les dues mostres de referència.

#### 4. RESULTATS I DISCUSSIÓ.



**Figura 4.4.5.** Viscositat aparent a  $50\text{ s}^{-1}$  de les mostres de mermelada de préssec experimentals i comercials.

El calci necessari per a formar el gel també pot ésser subministrat mitjançant d'altres molècules, essent el clorur de calci una de les més emprades a nivell industrial en una gran quantitat d'aliments. En aquest sentit, s'ha comparat els resultats obtinguts amb la mostra que ofereix la viscositat aparent més alta (30% de sucre i 0,1% de pidolat) amb una altra mostra preparada amb la quantitat de clorur de calci equivalent per a proporcionar el mateix contingut de cations  $\text{Ca}^{2+}$ , que és del 0,053%. El resultat, la mostra amb clorur de calci mostrà una viscositat aparent a  $50\text{ s}^{-1}$  de 5,28 Pa·s, un 22% més baixa que la mostra preparada utilitzant la quantitat equivalent de pidolat.

### 4.4.3. Gelatines.

Una altra possibilitat que ofereix l'addició de pidolat càlcic als derivats de fruita és la incorporació a la formulació de gelatines. En aquest cas, s'ha estudiat el desenvolupament d'aquest producte a partir d'un suc clarificat. Es dugueren a terme anàlisis tixotròpiques i les dades experimentals foren ajustades al model de Figoni-Shoemaker. Entre tots els paràmetres d'aquest model, el més adequat per a comparar les mostres de la gelatina és, com s'explicà en l'apartat de *Material i mètodes*, l'esforç tallant inicial ( $\sigma_i$ ). La variació d'aquest paràmetre en les diferents mostres preparades pot trobar-se a l'Annex I.

Novament, en cadascuna de les sèries preparades amb un determinat contingut de sacarosa es pot trobar una quantitat òptima de pidolat de calci amb la qual s'obtenen els millors resultats. I, com en el cas de les mermelades, a major contingut de sucre la quantitat òptima de pidolat càlcic és menor. Així, en les mostres amb un 10 o un 20% de sucre es troba en un 0,06%, mentre que en les d'un 30% del sucre és en un 0,04% i en les preparades amb un 40% de sacarosa es redueix al 0,02%. Picout *et al.* (2000) trobaren que les xarxes estructurals que es formen quan la pectina es refreda en presència de  $\text{Ca}^{2+}$  es poden reforçar, debilitar o no veure's afectades en funció del grau d'esterificació de la pectina i la concentració de  $\text{Ca}^{2+}$ . Així, l'enfortiment es va observar només en concentracions relativament baixes de  $\text{Ca}^{2+}$ .

En aquest cas, la formulació que proporcionà l'esforç tallant inicial més elevat (30% de sucre i 0,04% de pidolat càlcic) fou també analitzada afegint aquests equivalents de  $\text{Ca}^{2+}$  en forma de clorur, en lloc de pidolat. Com en el cas de la mermelada, amb el clorur els resultats foren un 33% pitjors, obtenint un esforç tallant inicial de 254 Pa comparat amb els 379 Pa obtinguts emprant pidolat.

D'aquesta manera, la utilització de pidolat càlcic en la formulació de mermelades i gelatines fa possible no només acomplir la funció tecnològica de gelificant, sinó també aportacions significatives des del punt de vista nutricional com són la suplementació en un calci fàcilment assimilable i la producció de derivats de fruita hipocalòrics.

## 4. RESULTATS I DISCUSSIÓ.

### 4.5. Desenvolupament d'un nou model de definició del comportament al flux.

Fins ara, l'equació de Herschel-Bulkley ha estat utilitzada per caracteritzar el comportament reològic dels diversos productes estudiats, i també per inferir-ne dades que resultin útils en el disseny de les operacions unitàries i processos a nivell industrial. No obstant, si hom requereix aquesta informació per calcular un balanç de quantitat de moviment, per exemple, caldrà prendre els paràmetres de l'equació de Herschel-Bulkley i calcular la viscositat aparent a una velocitat de deformació determinada. I per tant, tal i com ja s'ha introduït, convindria estudiar la relació directa entre aquests dos paràmetres per descriure-la de la manera més pràctica possible.

En tots els fluids pseudoplàstics amb o sense llindar de fluència, si les dades de viscositat aparent obtingudes experimentalment es representen en funció de la velocitat de deformació, s'obté per a cada temperatura una corba decreixent. Aquest decreixement pot expressar-se, a cada punt, com la suma d'una viscositat aparent d'equilibri, a la qual s'arriba per a velocitats de deformació altes ( $\eta_{\infty}$ ) i d'un segon terme que correspondria a la diferència entre la viscositat aparent a velocitat de deformació zero ( $\eta_0$ ) i aquesta mateixa  $\eta_{\infty}$ , multiplicada per un coeficient  $\lambda$ . La Figura 4.5.1 mostra una representació d'aquests valors.

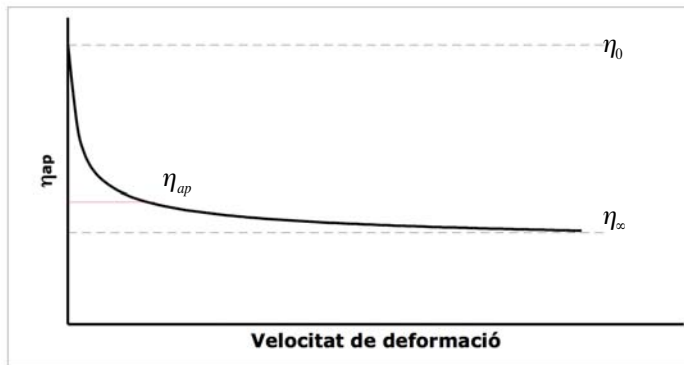


Figura 4.5.1. Descripció de la viscositat aparent en funció dels nous paràmetres proposats.

En termes matemàtics:

$$\eta_{ap} = \eta_{\infty} + (\eta_0 - \eta_{\infty}) \cdot \lambda \quad [4.5.1]$$

Estudiant detalladament els valors de  $\lambda$ , es té que:

$$\text{Per a } \dot{\gamma} = 0 \rightarrow \eta_{ap} = \eta_0 \rightarrow \lambda = 1.$$

$$\text{Per a } \dot{\gamma} = \infty \rightarrow \eta_{ap} = \eta_\infty \rightarrow \lambda = 0.$$

És a dir, el coeficient  $\lambda$  prendria valors entre 1 i 0, disminuint a mesura que augmenta la velocitat de deformació. Si s'assumeix que aquest decreixement és potencial, es té que:

$$\lambda = \dot{\gamma}^{(-k)} \quad [4.5.2]$$

Substituint, doncs, l'expressió [4.5.2] en la [4.5.1]:

$$\eta_{ap} = \eta_\infty + (\eta_0 - \eta_\infty) \cdot \dot{\gamma}^{(-k)} \quad [4.5.3]$$

Obtenint-se una nova expressió que relaciona la viscositat aparent amb la velocitat de deformació. Si en lloc d'assumir-se que el decreixement  $\lambda$  és potencial es troba que segueix una funció exponencial, l'expressió quedaria:

$$\eta_a = \eta_\infty + (\eta_0 - \eta_\infty) \cdot \exp\left(-k \cdot \dot{\gamma}\right) \quad [4.5.4]$$

Altres autors han desenvolupat equacions matemàtiques per definir l'evolució de la viscositat aparent amb la velocitat de deformació. Algunes de les més conegudes són les de Cross, Carreau-Yasuda o Tscheuschner (Maestro, 2002). No obstant, tots aquests models són matemàticament complexos, amb quatre o cinc paràmetres relacionats de diverses maneres. El model proposat és una equació senzilla i intuïtiva que descriu el comportament al flux dels fluids no newtonians amb només tres paràmetres, que són també fàcilment interpretables.

✓ Primera avaluació del model: suc de taronja concentrat.

Per tal d'avaluar la validesa del model, les viscositats aparents experimentals obtingudes en l'anàlisi del comportament al flux a temperatures d'entre -12 i +30°C del suc de taronja no clarificat concentrat (apartat 4.2.1) han estat ajustades a l'equació 4.5.3 mitjançant una regressió no lineal. Els paràmetres obtinguts es mostren a la Taula 4.5.1.

#### 4. RESULTATS I DISCUSSIÓ.

**Taula 4.5.1.** Ajust de la viscositat aparent del suc de taronja no clarificat al model

$$\eta_a = \eta_\infty + (\eta_0 - \eta_\infty) \gamma^{(-k)}$$

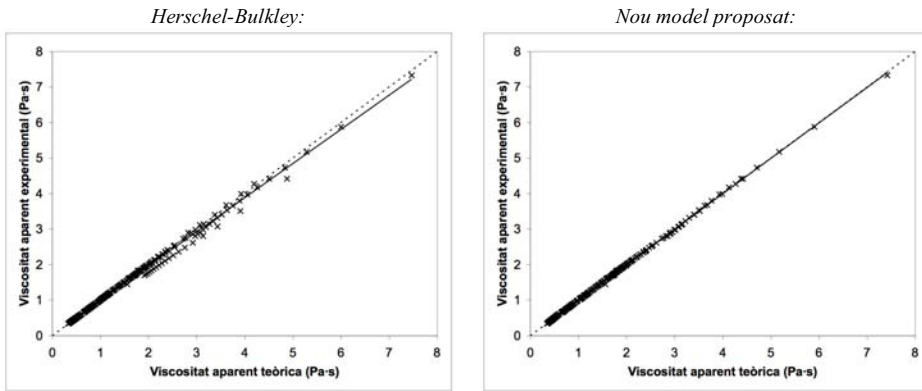
T (°C)	$\eta_\infty$ (Pa·s)	$\eta_0$ (Pa·s)	$k$ (-)	R <sup>2</sup>
-12	0,24 ± 0,12	20,80 ± 0,07	0,344 ± 0,005	0,9999
-9	0,11 ± 0,03	12,227 ± 0,018	0,3380 ± 0,0020	0,9999
-6	0,27 ± 0,06	12,00 ± 0,04	0,352 ± 0,004	0,9999
-3	0,32 ± 0,09	11,73 ± 0,06	0,371 ± 0,007	0,9999
0	0,330 ± 0,013	11,240 ± 0,011	0,3864 ± 0,0012	0,9999
3	0,326 ± 0,018	10,875 ± 0,023	0,4323 ± 0,0022	0,9999
6	0,381 ± 0,016	10,834 ± 0,024	0,4637 ± 0,0023	0,9999
10	0,287 ± 0,021	9,531 ± 0,038	0,483 ± 0,004	0,9999
15	0,306 ± 0,020	8,60 ± 0,04	0,521 ± 0,005	0,9999
20	0,220 ± 0,014	5,95 ± 0,03	0,542 ± 0,005	0,9999
25	0,214 ± 0,013	6,08 ± 0,04	0,584 ± 0,006	0,9999
30	0,206 ± 0,013	6,11 ± 0,05	0,624 ± 0,007	0,9999

[Nivell de significació:  $\alpha=0,05$ ]

En primer lloc, cal observar que amb l'aplicació d'aquest nou model els coeficients de determinació no disminueixen respecte als aconseguits amb l'equació de Herschel-Bulkley. La viscositat aparent d'equilibri ( $\eta_\infty$ ) sembla que varia molt poc amb la temperatura i de forma no definida, mantenint-se al voltant dels  $0,3 \pm 0,1$  Pa·s en la majoria de casos. Aquest fet indica que, per a velocitats de deformació molt altes, independentment de la temperatura (en el rang estudiat) es tindran viscositats aparents similars.

Pel que fa a  $\eta_0$ , viscositat aparent a velocitat de deformació zero i que, per tant, podria ésser denominada viscositat aparent estàtica, es veu clarament com segueix una tendència decreixent amb l'augment de la temperatura. Per tant, tal com era de preveure, com més baixa sigui la temperatura de l'assaig la mostra de suc de taronja concentrat tindrà inicialment una viscositat aparent més elevada. A partir dels valors de  $\eta_0$  es dedueix que el llindar de fluència, que es pot calcular fàcilment com el producte d'aquest paràmetre per la velocitat de deformació, disminuirà a mesura que augmenta la temperatura (a una velocitat de deformació constant).

Per últim, la constant  $k$  presenta una clara evolució ascendent amb l'increment de la temperatura d'assaig. Conseqüentment, la viscositat aparent disminuirà de manera més ràpida amb l'increment de la velocitat de deformació com més alta sigui la temperatura.



**Figura 4.5.2.** Valors experimentals de la viscositat aparent del suc de taronja concentrat vs. valors predits pel model de Herschel-Bulkley (esquerra) i pel nou model proposat (dreta). La línia discontinua representa la funció de pendent 1 i ordenada a l'origen 0, mentre que la línia continua representa la regressió dels valors obtinguts amb cada model a la recta  $\eta_{ap\ Experimental} = a \cdot \eta_{ap\ Teòrica} + b$ .

Per tal de comparar l'ajust a les dades experimentals aconseguit amb el nou model amb el proporcionat pel de Herschel-Bulkley, els 240 valors experimentals de la viscositat aparent foren enfrontats amb els predits per les dues equacions, tal com s'ha procedit en altres casos en el present treball. La Figura 4.5.2 mostra aquests ajusts, representant-se l'expressió  $\eta_{ap\ Experimental} = a \cdot \eta_{ap\ Teòrica} + b$ .

Primerament, la dispersió observada en els punts respecte la diagonal és major en el cas del model de Herschel-Bulkley, fet que indica que la precisió és menor. A més a més, tal com indica la Taula 4.5.2, el coeficient de determinació obtingut amb el model proposat és lleugerament superior, el pendent és més proper a la unitat i l'ordenada a l'origen a zero, i els intervals de confiança del 95% contenen aquests valors. De fet, a la Figura 4.5.2 s'aprecia com la recta de regressió és més propera a la bisectriu del primer quadrant en el cas del nou model proposat. Per tant, aquest model és capaç de predir de manera més acurada els valors experimentals.

**Taula 4.5.2.** Adaptació del nou model proposat i del de Herschel-Bulkley a les dades experimentals de viscositat aparent del suc de taronja concentrat.

Model	a	b	R <sup>2</sup>
Herschel-Bulkley	0,963 ± 0,008	0,032 ± 0,017	0,9955
Model proposat	0,9982 ± 0,0020	0,002 ± 0,004	0,9998

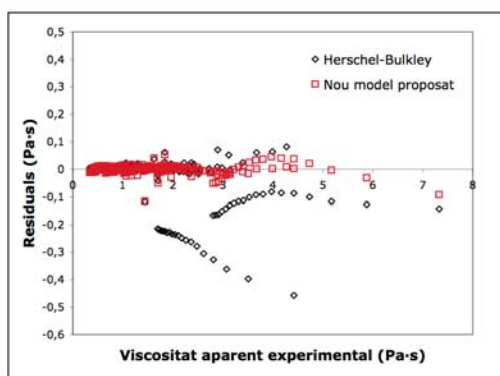
[Nivell de significació:  $\alpha=0,05$ ]

Si s'estudien els residuals de cadascun dels models respecte als valors experimentals (Figura 4.5.3) es veu clarament com, en el cas de l'equació de Herschel-Bulkley, hi ha



#### 4. RESULTATS I DISCUSSIÓ.

dos subconjunts de dades que s'allunyen del model més que la resta. Aquests subconjunts corresponen a les viscositats obtingudes a les temperatures més baixes (-12 i -9°C). No obstant, el nou model proposat sí que és capaç d'ajustar-se també a aquestes dades experimentals, tal com es pot veure a la mateixa figura i, per tant, pot considerar-se que és vàlid per un rang de temperatures més ampli que no pas el model de Herschel-Bulkley. El test d'hipòtesi dut a terme demostra que la mitjana dels residuals obtinguts amb el nou model és significativament més petita que la mitjana dels residuals obtinguts per al model de Herschel-Bulkley amb un nivell de confiança del 95%.



**Figura 4.5.3.** Residuals vs. valors experimentals de la viscositat aparent per al model de Herschel-Bulkley i per al nou model proposat.

#### ✓ Segona avaluació del model: suc de tomàquet comercial.

El mateix procediment s'ha dut a terme a partir de les viscositats aparents experimentals obtingudes en l'estudi del comportament al flux del suc de tomàquet comercial a temperatures d'entre 0 i 80°C (Apartat 4.2.3). La Taula 4.5.3 mostra els paràmetres resultants de l'ajust al model proposat.

**Taula 4.5.3.** Ajust de la viscositat aparent del suc de tomàquet comercial al model

$$\eta_a = \eta_\infty + (\eta_0 - \eta_\infty) \gamma^{(-k)}$$

T (°C)	$\eta_\infty$ (Pa·s)	$\eta_0$ (Pa·s)	$k$ (-)	$R^2$
0	0,011 ± 0,001	1,207 ± 0,050	0,774 ± 0,004	0,9999
20	0,008 ± 0,001	1,114 ± 0,039	0,807 ± 0,005	0,9999
40	0,006 ± 0,001	0,894 ± 0,015	0,807 ± 0,008	0,9999
60	0,004 ± 0,001	0,668 ± 0,009	0,772 ± 0,010	0,9999
80	0,003 ± 0,001	0,519 ± 0,007	0,719 ± 0,006	0,9999

[Nivell de significació:  $\alpha=0,05$ ]

En aquest cas s'observa un decreixement de la viscositat aparent d'equilibri ( $\eta_{\infty}$ ) amb l'increment de la temperatura, que no fou observat en les dades corresponents al suc de taronja concentrat. Així, per a velocitats de deformació molt altes, la viscositat aparent serà més petita com més alta sigui la temperatura (en el rang estudiat). La viscositat aparent estàtica,  $\eta_0$ , segueix la mateixa tendència, indicant novament que com més baixa sigui la temperatura de l'assaig la mostra de suc de tomàquet comercial tindrà inicialment una viscositat aparent més elevada. En canvi, la constant  $k$  no ha mostrat cap evolució definida, mantenint-se en valors al voltant de  $(0,79 \pm 0,02)$ . Les diferències observades en les tendències entre els suc de taronja i de tomàquet poden deure's fonamentalment a la diferència en el contingut en sòlids solubles d'ambdós ( $65,3^{\circ}\text{Brix}$  el de taronja i  $5,4^{\circ}\text{Brix}$  el de tomàquet).

Novament, s'ha comparat l'ajust oferit pel model proposat amb el proporcionat pel de Herschel-Bulkley. La Taula 4.5.4 correspon als ajusts de les viscositats aparents experimentals i predites a l'expressió  $\eta_{ap\ Experimental} = a \cdot \eta_{ap\ Teòrica} + b$ .

**Taula 4.5.4.** Adaptació del nou model proposat i del de Herschel-Bulkley a les dades experimentals de viscositat aparent del suc de tomàquet comercial.

Model	$a$	$b$	$R^2$
Herschel-Bulkley	0,965 $\pm$ 0,007	0,195 $\pm$ 0,008	0,993
Model proposat	0,976 $\pm$ 0,004	0,001 $\pm$ 0,002	0,994

[Nivell de significació:  $\alpha=0,05$ ]

S'observa com el model proposat també és capaç de predir amb més exactitud el conjunt global de dades experimentals, ja que el coeficient de determinació obtingut és lleugerament més elevat, el pendent s'acosta més a la unitat i l'ordenada a l'origen a zero. A més, el test d'hipòtesi sobre la mitjana dels residuals s'ha dut a terme en les mateixes condicions que en el cas anterior, trobant-se també que l'obtinguda amb el nou model és significativament més petita que l'obtinguda per a l'equació de Herschel-Bulkley amb un nivell de probabilitat del 95%.

Per tant, el model proposat ha resultat útil per definir el comportament al flux del suc de taronja concentrat a  $65,3^{\circ}\text{Brix}$  i del suc de tomàquet comercial de  $5,4^{\circ}\text{Brix}$ , representant l'evolució de la viscositat aparent en funció de la velocitat de deformació i adaptant-se a les dades experimentals significativament millor que el model de Herschel-Bulkley.



## 5. CONCLUSIONS

---

## **5. CONCLUSIONS I RECOMANACIONS.**

---

### **5.1. Conclusions.**

Segons els resultats exposats i discutits en el capítol anterior, les conclusions que es poden extreure de la caracterització reològica dels productes derivats de fruites que han estat analitzats són les següents:

1. Els suc de fruites clarificats es comporten com fluids newtonians en els rangs de concentració i temperatura estudiats, sempre que aquesta última no sigui propera al punt de congelació de la mostra. A mesura que la temperatura s'aproxima al punt de congelació, el suc perd progressivament el seu caràcter newtonià, fet que es tradueix en una disminució de l'índex de comportament al flux. En altres paraules, el suc va adquirint un caràcter pseudoplàstic. Aquest efecte és més marcat com més gran és el contingut en sòlids solubles del suc.
2. La viscositat dels suc clarificats creix exponencialment amb l'augment del contingut en sòlids solubles, i disminueix seguint el model d'Arrhenius amb l'increment de la temperatura. Les energies d'activació al flux trobades per als suc clarificats es mouen en un rang d'entre  $9,4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  per al suc de taronja de  $10^\circ\text{Brix}$  i  $91 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  per al suc de pera de  $70^\circ\text{Brix}$ . Per a tots els suc es compleix que, a major contingut en sòlids solubles, major és l'energia d'activació al flux. Per tant, la temperatura té un major efecte sobre la viscositat en les mostres més concentrades.
3. Els suc de fruites no clarificats es comporten com fluids pseudoplàstics amb llinard de fluència (o fluids de Herschel-Bulkley), tot i que en alguns casos aquest llinard pugui ésser negligit en funció del suc, la concentració i la temperatura. Generalment, el llinard de fluència ( $\sigma_0$ ) i el coeficient de consistència ( $K$ ) tendeixen a disminuir amb l'augment de la temperatura, mentre que l'índex de comportament al flux ( $n$ ) es manté invariable. En els suc no clarificats, com a fluids no newtonians, l'energia d'activació al flux que defineix la influència de la temperatura sobre la viscositat aparent és dependent, a més a més de la concentració, de la velocitat de deformació. En qualsevol cas, per a valors fixats d'aquestes dues variables es compleix la llei d'Arrhenius per descriure la disminució de la viscositat aparent amb l'augment de la temperatura en tots els suc estudiats. L'energia d'activació al flux creix a mesura que augmenten la velocitat de deformació i el contingut en sòlids solubles.

## **5. CONCLUSIONS I RECOMANACIONS.**

---

Comparant valors similars en els paràmetres de composició i experimentals per a un mateix suc clarificat i no clarificat, pot dir-se que la presència de sòlids en suspensió fa disminuir l'energia d'activació al flux.

4. Des del punt de vista del comportament al flux, els cremogenats es comporten de la mateixa manera que els suc no clarificats, és a dir, seguint les tendències pròpies dels fluids pseudoplàstics amb llinard de fluència. Si s'avalua la influència del contingut en fibra del producte, s'obté un canvi progressiu de comportament. En el cas estudiat del suc de préssec amb addició de fibra, a l'incrementar aquest contingut (entre el 2,5 i el 12,5% w/w) el fluid es mostra paulatinament més pseudoplàstic disminuint el seu índex de comportament al flux de manera sigmoïdal, mentre que el coeficient de consistència augmenta seguint una funció potencial. A partir d'un contingut del 10,0% en fibra apareix un llinard de fluència.
5. El factor que té més influència en la consistència del cremogenat de préssec és la data en la qual els fruits són recol·lectats. Aquesta influència és tan gran que emmascara la dels diferents tractaments de reg i nitrogen aplicats. Les mesures analitzades sobre els préssecs, que són més ràpides i senzilles d'obtenir que les avaluades sobre el propi cremogenat, resulten alhora més útils per predir l'índex de consistència Bostwick. Així, la mesura més important per predir la consistència és el rati polpa/os en sec, seguida per la fermesa del fruit i el seu pes sec, mentre que la resta de variables tenen una influència menor.
6. Els suc no clarificats i cremogenats presenten un caràcter tixotròpic, és a dir, formen una estructura interna que és destruïda progressivament quan són sotmesos a una velocitat de deformació constant en el temps, fent que disminueixi l'esforç tallant mesurat. De manera general, els models de Weltman, Hahn i Figoni-Shoemaker acostumen a resultar vàlids per descriure aquest comportament tixotròpic, excepte el primer en alguns casos (suc de mandarina i cremogenat de plàtan). Quan tots resulten correctes, el model més adient en cada cas dependrà del nivell d'informació que es vulgui extreure (que comportarà una diferent complexitat matemàtica), essent el model més simple el de Weltman i el més complex, i per tant més explicatiu, el de Figoni i Shoemaker.

## 5. CONCLUSIONS I RECOMANACIONS.

7. Els sucres de fruites no clarificats, cremogenats i sucres amb fibra presenten un comportament viscoelàstic, combinant característiques pròpies de sòlids elàstics amb altres de fluids viscosos. La predominància del caràcter elàstic, definit pel mòdul d'emmagatzematge ( $G'$ ), o del caràcter viscós, definit pel mòdul de pèrdues ( $G''$ ), depèn del producte considerat, de la seva composició i de la temperatura i freqüència de l'anàlisi. Les propietats viscoelàstiques també poden ésser definides per la tangent de l'angle de fase ( $\tan \delta$ ) o bé mitjançant l'aplicació de la norma de Cox-Merz modificada.
8. Els sucres clarificats no són fluids tixotròpics, ja que l'esforç tallant resultant de l'aplicació d'una velocitat de deformació uniforme és constant amb el transcurs del temps, ni tampoc viscoelàstics, ja que no és possible avaluar valors del mòdul d'emmagatzematge ( $G'$ ) i, per tant, no tenen caràcter elàstic. Així, els sòlids (polpa i pectines) eliminats en el procés de clarificació són els responsables dels comportaments tixotròpic i viscoelàstic dels sucres, com a conseqüència de la formació d'estructures més complexes i d'una xarxa més compacta.
9. La combinació entre pectines de baix metòxil i pidolat càlcic contribueix a millorar significativament les propietats reològiques de gels alimentaris tals com melmelades i gelatines. En les melmelades de préssec avaluades s'ha aconseguit viscositats aparents notablement superiors a les de mostres comercials però amb quantitats inferiors de sucre en la formulació. De la mateixa manera, en les gelatines de taronja preparades s'han obtingut esforços tallants inicials superiors. En ambdós casos els resultats obtinguts amb pidolat càlcic han estat millors que els obtinguts emprant clorur càlcic. Per tant, la utilització de pidolat càlcic en la formulació de melmelades i gelatines fa possible no només acomplir la funció tecnològica de gelificant, sinó també aportacions significatives des del punt de vista nutricional com són la suplementació en un calci fàcilment assimilable i la producció de derivats de fruita hipocalòrics.
10. S'ha desenvolupat un nou model matemàtic per definir el comportament al flux dels fluids no newtonians, representat per l'equació  $\eta_{ap} = \eta_{\infty} + (\eta_0 - \eta_{\infty}) \cdot \dot{\gamma}^{(-k)}$ , que expressa l'evolució de la viscositat aparent en funció de la velocitat de deformació.



## **5. CONCLUSIONS I RECOMANACIONS.**

---

Aquest nou model ofereix una adaptació a les dades experimentals significativament superior al model de Herschel-Bulkley en els dos casos comprovats, per al suc de taronja concentrat de 65,3 °Brix i per al suc de tomàquet comercial de 5,4 °Brix.

11. En els dos productes sobre els quals el nou model de defnició del comportament al flux ha estat avaluat s'ha trobat que la *viscositat aparent d'equilibri* ( $\eta_{\infty}$ ) disminueix amb l'increment de la temperatura en un dels casos, indicant que per a velocitats de deformació molt altes la viscositat aparent serà més petita com més alta sigui la temperatura, mentre que en l'altre es manté constant. La *viscositat aparent estàtica* ( $\eta_0$ ) sempre decreix amb l'augment de la temperatura, fet que vol dir que com més baixa sigui la temperatura de l'assaig el producte tindrà inicialment una viscositat aparent més elevada. La constant  $k$ , que expressa la rapidesa amb què la viscositat aparent disminueix amb l'increment de la velocitat de deformació, augmenta notablement amb l'increment de la temperatura en un dels casos, mentre que es manté constant en l'altre.

### **5.2. Recomanacions.**

A partir de la discussió dels resultats i de les conclusions obtingudes en aquesta tesi, alguns aspectes que convindria desenvolupar dins la recerca en aquest àmbit són:

- ✓ Aplicar la gran quantitat de dades extretes sobre el tipus de comportament reològic i sobre les viscositats aparents dels diferents sucus a baixes temperatures al disseny d'instal·lacions experimentals de crioconcentració.
- ✓ Aprofundir en el coneixement de la influència del contingut i tipus de fibra sobre les propietats reològiques i la seva estabilitat en sucus de diferents fruites, per tal d'optimitzar la seva composició i, arribat el moment, avaluar la possibilitat de llençar aquest producte al mercat com a nou aliment funcional.
- ✓ Aplicar el nou model proposat per definir el comportament al flux sobre una major quantitat de sucus de diferents tipus, per tal d'avaluar la seva validesa i establir les tendències generals que segueixen els seus paràmetres en funció de diferents variables com la temperatura o el contingut en sòlids solubles.
- ✓ Avaluar també la validesa del nou model proposat en fluids newtonians de naturalesa no alimentària buscant, si és necessari, noves expressions per a la disminució del paràmetre  $\lambda$  diferents a la potencial, com per exemple exponencial (també proposada) o polinòmica, que permetin que una adaptació d'aquesta expressió segueixi essent vàlida per descriure l'evolució de la viscositat aparent en funció de la velocitat de deformació.



# REFERÈNCIES

---

## **REFERÈNCIES.**

---

**Referències.**

- Abu-Jdayil, B., Banat, F., Jumah, R., Al-Asheh, S., Hammad, S.A. (2004). Comparative study of rheological characteristics of tomato paste and tomato powder solutions. *International Journal of Food Properties* 7(3), 483–497.
- Ahmed, J., Ramaswamy, H.S. (2006). Viscoelastic and thermal characteristics of vegetable puree-based baby foods. *Journal of Food Process Engineering* 29, 219-233.
- AIJN (Association of the Industry of Juices and Nectars). (2008). *Facts and figures about the EU fruit juice industry* [en línia]. Brusel·les: AIJN. Consultat: 22 de novembre de 2010. Disponible a Internet: <http://www.aijn.org>.
- Altan, A., Kus, S., Kaya, A. (2005). Rheological behaviour and time dependent characterization of gılaburu juice (*Viburnum opulus* L.). *Food Science and Technology International* 11(2), 129–137.
- Álvarez, M.D., Fernández, C., Canet, W. (2004). Rheological behaviour of fresh and frozen potato puree in steady and dynamic shear at different temperatures. *European Food Research & Technology* 218, 544-553.
- Arvanitoyannis, I.S., Chalhouh, C., Gotsiou, P., Lydakis-Simantiris, N., Kefalas, P. (2005). Novel quality control methods in conjunction with chemometrics (multivariate analysis) for detecting honey authenticity. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* 45(3), 193-203.
- Arvanitoyannis, I.S., Vlachos, A. (2007). Implementation of Physicochemical and Sensory Analysis in Conjunction with Multivariate analysis towards Assessing Olive Oil Authentication/Adulteration. . *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* 47(5), 441-498.
- Augusto, P.E.D., Falguera, V., Cristianini, M., Ibarz, A. (2011). Rheological behaviour of tomato juice: Steady-state shear and time-dependent modeling. *Food and Bioprocess Technology*. DOI: 10.1007/s11947-010-0472-8.
- Barbosa-Cánovas, G.V., Ibarz, A., Peleg, M. (1993). Propiedades reológicas de alimentos fluidos. Revisión. *Alimentaria* 241, 39-89.
- Basu, S., Shivare, U.S., Raghavan, G.S.V. (2007). Time dependent rheological characteristics of pineapple jam. *International Journal of Food Engineering* 3(3), 1-10.
- Bayod, E., Mansson, P., Innings, F., Bergenstahl, B., Tornberg, E. (2007). Low shear rheology of concentrated tomato products. Effect of particle size and time. *Food Biophysics* 2,146-157.

## REFERÈNCIES.

---

- Bayod, E., Willers, E.P., Tornberg, E. (2008). Rheological and structural characterization of tomato paste and its influence on the quality of ketchup. *LWT - Food Science and Technology* 41, 1289-1300.
- BeMiller, J.N., Huber, K.C. (2008). Carbohydrates. In: Damodaran, S., Parkin, K.L., Fennema, O. *Fennema's Food Chemistry*. 4<sup>th</sup> ed. Boca Raton: CRC Press.
- Brereton, R.G. (2003). *Chemometrics. Data Analysis for the laboratory and Chemical Plant*. John Wiley & Sons, Chichester, UK.
- Canet, W., Álvarez, M.D., Fernández, C.; Luna, P. (2005). Comparisons of methods for measuring yield stresses in potato puree: effect of temperature and freezing. *Journal of Food Engineering* 68, 143-153.
- Carpita, N.C., Gibeaut, D.M. (1993). Structural models of primary cell walls in flowering plants: consistency of molecular structure with the physical properties of walls during growth. *The Plant Journal* 3, 1-30.
- Cepeda, E., Villarán, M.C. (1999). Density and viscosity of *Malus floribunda* juice as a function of concentration and temperature. *Journal of Food Engineering* 41, 103-107.
- Cheng, G.W., Crisosto, C.H. (1995). Browning potential, phenolic composition and polyphenoloxidase activity of buffer extracts of peach and nectarine skin tissue. *Journal of the American Society for Horticultural Science* 120(5), 835-838.
- Crisosto, G.M., Watkins, M. (1998). Chemical and organoleptic description of white flesh nectarines and peaches. *Acta Horticulturae* 465, 497-505.
- Coronado, M., Hilario, R. 2001. Elaboración de mermeladas. In: *Procesamiento de Alimentos para Pequeñas y Microempresas Agroindustriales*. Unión Europea, CIED, EDAC, CEPACO. Lima, Perú.
- Crandall, P.G., Chen, C.S., Carter, R.D. (1982). Models for predicting viscosity of orange juice concentrate. *Food Technology* 36, 245-252.
- Dawson-Hughes, B. (1991). Calcium supplementation and bone mass: A review of controlled clinical trials. *American Journal of Clinical Nutrition* 54, 274S-280S.
- Da Silva, J. A.L., Rao, M.A. (1992). Viscoelastic Properties of Food Hydrocolloid Dispersions. A: Rao, M.A.; Steffe, J.F. *Viscoelastic Properties of Foods*. Londres: Elsevier Science Publishers Ltd.
- De Souza, P., Araújo, L. (2008). Nutrição e saúde óssea. Nestlé bio nutrição e saúde 3(6), 23-29.
- EC - European Commission (1998). *Report on osteoporosis in the European community: Action for prevention*. Luxembourg: Office for Official Publications for the European Commission.

- Esteve, M. J., Frígola, A., Rodrigo, C., Rodrigo, D. (2005). Effect of storage period under variable conditions on the chemical and physical composition and colour of Spanish refrigerated orange juices. *Food and Chemical Toxicology* 43(9),1413-1422.
- Falguera, V., Ibarz, A. (2010a). A new model to describe flow behaviour of concentrated orange juice. *Food Biophysics* 5, 114–119.
- Falguera, V., Vélez-Ruiz, J.F., Alins, V., Ibarz, A. (2010b). Rheological behaviour of concentrated mandarin juice at low temperatures. *International Journal of Food Science & Technology* 45, 2194-2200.
- Falguera, V., Gatiús, F., Pascual, J., Villar, J.M., Cubero, M.A., Ibarz, A., Rufat, J. (2012). Influence of fresh and processed fruit quality attributes on peach purée consistency index. *LWT-Food Science and Technology* 45, 123-131.
- Farrerons, J., Olazábal, A., Díaz, C., López, A., Rams, A. (1989). An analysis of calcium pidolate absorption and a comparison with that of a salt in common use, gluconate–lactate–carbonate, in postmenopausal osteoporosis. *Anales de medicina interna* 6, 361–365.
- Figoni, P.I., Shoemaker, C.F. (1983). Characterization of time dependent flow properties of mayonnaise under steady shear. *Journal of Texture Studies* 14, 431-442.
- FNB – Food Nutrition Board, Institute of Medicine (1997). *Dietary reference intakes for calcium, phosphorus, Magnesium, vitamin D and fluoride*. Washington, DC: National Academy Press.
- Fusté, E., Ibarz, A., Garza, S. (2002). Efecto del contenido en calcio y glucosa en las características texturales de geles de pectina de bajo metoxilo. *Actas del II Congreso Español de Ingeniería de Alimentos (CESIA II)* [cd-rom]. Lleida.
- Garza, S. (1998). *Caracterización reológica y microbiológica, y cinéticas de deterioro en cremogenado de melocotón*. A. Ibarz / V. Sanchís (dir.). Lleida: Servei de Publicacions de la Universitat de Lleida. Tesi doctoral. Universitat de Lleida. Escola Tècnica Superior d'Enginyeria Agrària.
- Gatiús, F. (1998). *Aplicació de tècniques de l'anàlisi multivariant a la caracterització i calibratge de constituents químics en diferents tipus de mostres*. J. Puy (tut.). Projecte Final de Carrera. Universitat de Lleida. Departament de Química. Escola Tècnica Superior d'Enginyeria Agrària.
- Gatiús, F. (2005). *Métodos de calibración para la determinación de parámetros de calidad de forrajes en fresco y deshidratados mediante espectroscopia NIR*. J. Puy (dir.). Tesi doctoral. Universitat de Lleida. Departament de Química. Escola Tècnica Superior d'Enginyeria Agrària.



## REFERÈNCIES.

---

- Geladi, P., Kowalski, B.R. (1986). Partial Least Squares Regression. A tutorial. *Analytica Chimica Acta* 185, 1-17.
- Genovese, D. B., Rao, M. A. (2005). Components of vane yield stress of structured food dispersions. *Journal of Food Science* 70(8), E498-E504.
- Giner, J., Ibarz, A., Garza, S., Xhian-Quan, S. (1996). Rheology of clarified cherry juices. *Journal of Food Engineering* 30, 147-154
- Grigelmo-Miguel, N., Gorinstein, S., Martín-Belloso, O. (1999). Characterisation of peach dietary fibre concentrate as a food ingredient. *Food Chemistry* 65, 175-181.
- Guitart, E. (2006). *Determinació de densitat i caracterització reològica d'un suc de taronja clarificat i concentrat*. S. Garza (tut.). Treball pràctic tutorat. Universitat de Lleida. Departament de Tecnologia d'Aliments. Escola Tècnica Superior d'Enginyeria Agrària.
- Gunasekaran, S., Ak, M.M. (2000). Dynamic oscillatory shear testing of foods – selected applications. *Trends in Food Science and Technology* 11, 115-127.
- Hahn, S.L., Ree, T., Eyring, H. (1959). Flow mechanism of thixotropic substances. *Industrial and Engineering Chemistry* 51, 856-857.
- Haminiuk, C.W.I., Sierakowski, M.R., Izidoro, D.R., Masson, M.L. (2006). Rheological characterization of blackberry pulp. *Brazilian Journal of Food Technology* 9(4), 291–296.
- Heaney, R.P. (2000). Calcium, dairy products and osteoporosis. *Journal of the American College of Nutrition* 19, 83S–99S.
- Ibarz, A., Pagán, J. (1987). Consideraciones reológicas sobre zumos de frambuesa. *Alimentación. Equipos y tecnología* maig-juny 1987, 175-182.
- Ibarz, A., Bermejo, M. L. (1991). Efecto de la temperatura de almacenamiento sobre zumos concentrados de pera. *Revista de Agroquímica y Tecnología de Alimentos* 31(2), 195-204.
- Ibarz, A., Lozano, J. E. (1991). Caracterización reológica de pulpas concentradas de ciruela y melocotón. *Revista Española de Ciencia y Tecnología de Alimentos* 32(1), 85-94.
- Ibarz, A., González, C., Esplugas, S., Vicente, M. (1992a). Rheology of clarified fruit juices. I: Peach juices. *Journal of Food Engineering* 15, 49-61.
- Ibarz, A., Pagán, J., Miguelsanz, R. (1992b) Rheology of clarified fruit juices. II: Blackcurrant juices. *Journal of Food Engineering* 15, 63-73.

- Ibarz, A., Marco, F., Pagán, J. (1993). Rheology of persimmon juices. *Fruit processing* 5/93, 182-187.
- Ibarz, A., González, C., Esplugas, S. (1994). Rheology of clarified fruit juices. III: Orange juices. *Journal of Food Engineering* 21, 485-494.
- Ibarz, A., Giner, J., Pagán, J., Gimeno, V., Garza, S. (1995). Rheological behaviour of kiwi fruit juice concentrates. *Journal of Texture Studies* 26, 137-145.
- Ibarz, A., Garvín, A., Costa, J. (1996). Rheological behavior of loquat (*Eriobotrya japonica*) juices. *Journal of Texture Studies* 27, 175-184.
- Ibarz, A., Barbosa-Cánovas, G.V. (2005). *Operaciones Unitarias en la Ingeniería de Alimentos*. Madrid: Ed, Mundiprensa.
- Ibarz, A.; Pagán, A.; Tribaldo, F.; Pagán, J. (2006). Improvement in the measurement of spectrophotometric data in the *m*-hydroxydiphenyl pectin determination methods. *Food Control* 17(11), 890-893.
- Ibarz, R., Falguera, V., Garvín, A., Garza, S., Pagán, J., Ibarz, A. (2009). Flow behavior of clarified orange juice at low temperatures. *Journal of Texture Studies* 40, 445-456.
- IFFJP (1972, 1984, 1991). *International Federation of Fruit Juice Producers Methods. Analysen-analyses*. Zug, Switzerland: Fruit-Union Suisse, Assoc. Svizzera Frutta.
- Khalil, K.E., Ramakrishna, P., Nanjundaswamy, A.M., Patwardhan, M.V. (1989). Rheological behavior of clarified banana juice: Effect of temperature and concentration. *Journal of Food Engineering* 10, 231-240.
- Kimball, D. A. (2001). *Procesado de Cítricos*. Zaragoza: Ed. Acribia.
- Kin, C., Yoo, B. (2006). Rheological properties of rice starch-xanthan gum mixtures. *Journal of Food Engineering* 72, 120-128.
- Ma, L., Barbosa-Cánovas, G.V. (1995). Rheological characterization of mayonnaise. Part II: Flow and viscoelastic properties at different oil and xanthan gum concentrations. *Journal of Food Engineering* 25, 409-425.
- Maestro, A. (2002). *Reología de espesantes celulósicos para pinturas al agua: Modelización y mecanismo de espesamiento*. C. González / J.M. Gutiérrez (dir.). Tesi doctoral. Universitat de Barcelona. Departament d'Enginyeria Química i Metal·lúrgia.

## REFERÈNCIES.

---

- Marchandise, X., Pagniez, D., Ythier, H., Gilquin, B., Duquesnoy, B., Wemeau, J.L. (1987). Influence of accompanying anion on intestinal radiocalcium absorption. *Calcified Tissue International* 40(1), 8–11.
- Martins, M.M., Caetano, S., Cecilia, C., Nicoletti, V.R., Telis, J. (2006). Influence of temperature and concentration on thermophysical properties of yellow mombin (*Spondias mombin*, L.). *European Food Research and Technology* 223, 585–593.
- Martens, H., Naes, T. (1989). *Multivariate Calibration*. John Wiley & Sons, Chichester, UK.
- Mevik, B.H., Cederkvist, H.R. (2004). Mean squared error of prediction (MSEP) estimates for principal component regression (PCR) and partial least squares regression (PLSR). *Journal of Chemometrics* 18, 422-429.
- Ministerio de Medio Ambiente, Rural y Marino. (2008). *Anuario de estadística agroalimentaria 2007*. Madrid: Ministerio de Medio Ambiente, Rural y Marino (MARM).
- Moresi, S., Spinosi, M. (1984). Engineering factors in the production of concentrated fruit juices II. Fluid physical properties of grape juices. *Journal of Food Technologies* 19, 519-533.
- Muller, H.G. (1973). *Introducción a la reología de los alimentos*. Saragossa: Editorial Acribia.
- Nagata, S. (1975). Power consumption of mixing impellers. A: *Mixing Principles and Applications*. Kodansha Ltd., Tokio.
- NIH – National Institute of Health Consensus Statement (2000). *Osteoporosis Prevention, Diagnosis and Therapy* 17(1), 1–45.
- Nindo, C.I., Tang, J., Powers, J.R., Singh, P. (2004). Viscosity of blueberry and raspberry juices for processing applications. *Journal of Food Engineering* 69, 343-350.
- Özvural, E.B., Vural, H., Gökbulut, I, Özboy-Özba, Ö. (2009). Utilization of brewer's spent grain in the production of Frankfurters. *International Journal of Food Science & Technology* 44(6), 1093-1099.
- Pagán, J., Ibarz, A., Llorca, M., Coll, L. (1999). Quality of industrial pectin extracted from peach pomace at different pH and temperatures. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 79, 1038-1042.
- Pereira, E.A., Brandão, E.M., Borges, S.V., Maia, M.C.A. (2008). Influence of concentration on the steady and oscillatory shear behavior of umbu pulp. *Revista Brasileira de Engenharia Agrícola e Ambiental* 12(1), 87–90.

- Picout, D.R., Richardson, R.K., Morris, E.R. (2000). Ca<sup>2+</sup>-induced gelation of low- methoxy pectin in the presence of oxidised starch. Part 2. Quantitative analysis of moduli. *Carbohydrate Polymers* 43(2), 123–131.
- Primo, E. (1982). *Química Agrícola III: Alimentos*. Madrid: Ed. Alhambra.
- Ramos, A.M., Ibarz, A. (1998). Thixotropy of orange juice concentrate and quince puree. *Journal of Texture Studies* 29: 313-324.
- Ramamoorthi, L., Lee, Y., Brewer, S. (2009). Effect of food matrix and heat treatment on the rheological properties of salmon-based baby food. *Journal of Food Engineering* 95, 432–437.
- Ramos, A.M., Ibarz, A. (2006). Comportamiento viscoelástico de pulpa de membrillo en función de la concentración en sólidos solubles. *Ciência e Tecnologia de Alimentos, Campinas* 26(1), 214-219.
- Rao, M.A. (1977). Rheology of liquid foods. A review. *Journal of Texture Studies* 8, 135-168.
- Rao, M.A., Cooley, H.J. (1984). Determination of effective shear rates in rotational viscometers with complex geometries. *Journal of Texture Studies* 15, 327-335.
- Rao, M.A., Cooley, H.J., Vitali, A.A. (1984). Flow properties of concentrated juices at low temperatures. *Food Technology* 38, 113-119.
- Rao, M.A., Cooley, H.J. (1992). Rheological behavior of tomato pastes in steady and dynamic shear. *Journal of Texture Studies* 23, 415-425.
- Rao, M.A. (1999a). Flow and functional models for rheological properties of fluid foods. A: Rao, M.A. (Ed.). *Rheology of Fluid and Semisolid Foods: Principles and Applications*. Gaithersburg: Aspen Publishers.
- Rao, M.A. (1999b). Rheology of Food Gum and Starch Dispersions. A: Rao, M.A. (Ed.). *Rheology of Fluid and Semisolid Foods: Principles and Applications*. Gaithersburg: Aspen Publishers.
- Rao, M.A. (2005). Rheological Properties of Fluid Foods. A: Rao, M.A., Rizvi, S.S. H., Datta, A.K. (Ed.). *Engineering Properties of Foods*. Boca Raton: CRC Press, 3rd ed.
- Raventós, M., Hernández, E., Auleda, J.M., Ibarz, A. (2007). Concentration of aqueous sugar solutions in a multi-plate cryoconcentrator. *Journal of Food Engineering* 79, 577-585.
- Ravi, R., Bhattacharya, S. (2006). The time-dependent rheological characteristics of a chickpea flour dispersion as a function of temperature and shear rate. *International Journal of Food Science & Technology* 41, 751–756.

## REFERÈNCIES.

---

- Reid, I.R., Ames, R.W., Evans, M.C., Gamble, G.D., Sharpe, S.J. (2005). Long-term effects of calcium supplementation on bone loss and fractures in postmenopausal women: A randomized controlled trial. *American Journal of Medicine* 98, 331–335.
- Rico, H., Revilla, M., Villa, L.F., Alvarez de Buergo, M., Arribas, I. (1994). Longitudinal study of the effect of calcium pidolate on bone mass in eugonadal women. *Calcified Tissue International* 54(6), 477–480.
- Roudot, A.C. (2004). *Reología y análisis de la textura de los alimentos*. Saragossa: Ed. Acribia.
- Sabanis, D., Lebesia, D., Tzia, C. (2009). Effect of dietary fibre enrichment on selected properties of gluten-free bread. *LWT - Food Science and Technology* 42, 1380-1389.
- Sánchez-Zapata, E., Muñoz, C.M., Fuentes, E., Fernández-López, J., Sendra, E., Sayas, E., Navarro, C., Pérez-Álvarez, J.A. (2010). Effect of tiger nut fibre on quality characteristics of pork burger. *Meat Science* 85(1), 70-76.
- Saravacos, G.D. (1970). Effect of temperature on viscosity of fruit juices and purees. *Journal of Food Science* 35, 122-125.
- Sato, A.C.K., Cunha, R.L. (2009). Effect of particle size on rheological properties of jaboticaba pulp. *Journal of Food Engineering* 91, 566–570.
- Self, K.P., Wilkins, M.J., Mokey, M.J., Bailey, C. (1990). Rheological and heat transfer of starch-water suspensions during cooking. *Journal of Food Engineering* 11, 291-316.
- Sendra, E., Kuri, V., Fernández-López, J., Sayas-Barberá, E., Navarro, C., Pérez-Alvarez, J. A. (2010). Viscoelastic properties of orange fibre enriched yogurt as a function of fibre dose, size and thermal treatment. *LWT - Food Science and Technology* 43, 708–714.
- Skelland, A.P.H. (1967). Mixing and agitation. A: *Non-Newtonian Flow and Heat Transfer*. J.Wiley & Sons, Inc., New York
- Staffolo, M.D., Bertola, N., Martino, M., Bevilacqua, A. (2004). Influence of dietary fibre addition on sensory and rheological properties of yogurt. *International Dairy Journal* 14, 263–268.
- Steffe, J. (1996). *Rheological Methods in Food Process Engineering*. 2nd ed. East Lansing, Michigan: Freeman Press.
- Sun, A., Gunasekaran, S. (2009). Yield stress in foods: measurements and applications. *International Journal of Food Properties* 12, 70-101.

- Symon, K.R. (1971). *Mechanics*. 3rd ed. Reading, Massachusetts: Addison – Wesley Publishing Company.
- Tabilo-Munizaga, G., Barbosa-Cánovas, G.V. (2005). Rheology for the food industry. *Journal of Food Engineering* 67, 147-156.
- Tavares, D.T., Alcántara, M.R., Tadini, C.C., Telis-Romero, J. (2005). Rheological properties of frozen concentrated orange juice at subzero temperatures. 2nd Mercosur Congress on Chemical Engineering.
- Ting, S.V., Rouseff, R.L. (1986). *Citrus Fruits and Their Products: Analysis and Technology*. New York (USA): Marcel Dekker, Inc.
- Tonon, R.V., Alexandre, D., Hubinger, M.D., Cunha, R.L. (2009). Steady and dynamic shear rheological properties of açai pulp (*Euterpe oleracea* Mart.). *Journal of Food Engineering* 92, 425–431.
- Toralles, R.P., Vendruscolo, J.L., Tondo-Vendruscolo, C. (2006). Reologia de purê homogeneizado de pêssego: Efeito da temperatura e concentração. *Brazilian Journal of Food Technology* 9(1), 1-8.
- Tzouros, N.E., Arvanitoyannis, I.S. (2001). Agricultural produces: Synopsis of employed Quality Control methods for the authentication of foods and for the classification of foods according to their variety of geographical origin. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* 41(4), 287-319.
- Ulbrecht, J.J., Carreau, P. (1985). Mixing of viscous non-Newtonian liquids. A: *Mixing of Liquids by Mechanical Agitation*. Ulbrecht, J.J. i Patterson, G.K. (ed.) Gordon and Breach Science Publishers, New York.
- Valencia, C., Sánchez, M.C., Ciruelos, A., Latorre, A., Franco, J.M., Gallegos, C. (2002). Linear viscoelasticity of tomato sauce products: influence of previous tomato paste processing. *European Food Research and Technology* 214, 394–399.
- Vandresen, S., Quadri, M.G.N., Souza, J.A.R., Hotza, D. (2009). Temperature effect on the rheological behavior of carrot juices. *Journal of Food Engineering* 92, 269–274.
- Vitali, A.A., Rao, M.A. (1982). Flow behaviour of guava puree as a function of temperature and concentration. *Journal of Texture Studies* 13, 275-289.
- Vitali, A.A., Rao, M.A. (1984b). Flow properties of low-pulp concentrated orange juice: effect of temperature and concentration. *Journal of Food Science* 49, 882-888.
- Weltman, R.N. (1943). Breakdown of thixotropic structure as a function of time. *Journal of Applied Physics* 14, 343-350.

## REFERÈNCIES.

---

- Westwood, M.N. (1993). *Temperate-zone Pomology: Physiology and Culture*. 3rd ed. Portland (OR): Timber Press.
- WHO - World Health Organization (1998). *Human vitamin and mineral requirements. Draft report of a joint FAO/WHO expert consultation*. pp. 151–179. Bangkok, Thailand, Geneva: World Health Organization.
- Wold, S., Sjöström, M., Eriksson, L. (2001). PLS-regression: a basic tool of chemometrics. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems* 58, 109–130.
- Yoo, B., Rao, M.A. (1996). Creep and dynamic rheological behavior of tomato concentrates: effect of concentration and finisher screen size. *Journal of Texture Studies* 27, 451-459 .
- Zykwinska, A.W., Ralet, M.C.J., Garnier, C.D., Thibault, J.F.J. (2005). Evidence for in vitro binding of pectin side chains to cellulose. *Plant Physiology* 139, 397–407.

## **Nomenclatura.**

$a, P$	paràmetres del model de Hahn <i>et al.</i>
$A, B$	paràmetres del model de Weltman
$Ea$	energia d'activació
$G'$	mòdul d'emmagatzematge
$G''$	mòdul de pèrdues
$k$	constant cinètica
$k', n'$	paràmetres de la relació entre el mòdul d'emmagatzematge i la freqüència
$k'', n''$	paràmetres de la relació entre el mòdul de pèrdues i la freqüència
$K$	coeficient de consistència (model de Herschel-Bulkley)
$K_0$	factor preexponencial de la llei d'Arrhenius
$n$	índex de comportament al flux (model de Herschel-Bulkley)
$PC$	component principal
$PCA$	anàlisi de components principals
$PLS-1$	regressió per <i>partial least squares</i> per a una sola variable dependent
$R$	constant dels gasos ideals
$s_0$	amplitud de l'esforç aplicat en els experiments dinàmics
$T$	temperatura
$\alpha, \beta$	factors de correcció de la regla de Cox-Merz
$\gamma_0$	amplitud de la tensió màxima aplicada en els experiments dinàmics
$\dot{\gamma}$	gradient de velocitats en la direcció perpendicular a l'esforç
$\delta$	desfasament (o angle de pèrdues mecàniques)
$\eta$	viscositat
$\eta^*$	viscositat complexa
$\eta_{ap}$	viscositat aparent
$\eta_0$	viscositat aparent estàtica (nou model proposat)
$\eta_\infty$	viscositat aparent d'equilibri (nou model proposat)
$\sigma$	esforç tallant
$\sigma_0$	llindar de fluència (model de Herschel-Bulkley)
$\sigma_i$	esforç tallant inicial en el model de Figoni i Shoemaker
$\sigma_e$	esforç tallant d'equilibri en el model de Figoni i Shoemaker
$\omega$	freqüència





# ANNEXES

---



# ANNEX I

---



**I.1. Sucs clarificats.***Taula I.1.1. Viscositat del suc de taronja clarificat en funció de la concentració i la temperatura.*

T (°C)	65,8 °Brix		50,3 °Brix		40,1 ° Brix	
	$\eta$ (mPa·s)	R <sup>2</sup>	$\eta$ (mPa·s)	R <sup>2</sup>	$\eta$ (mPa·s)	R <sup>2</sup>
-15	5410 ± 130	0,9908	1090 ± 180	0,7131		
-12	2773 ± 12	0,9997	254 ± 19	0,9529		
-9	1957 ± 9	0,9997	76,68 ± 0,14	0,9999		
-6	1332 ± 5	0,9997	61,06 ± 0,12	0,9999		
-3	898 ± 11	0,9976	50,33 ± 0,05	0,9999	20,24 ± 0,09	0,9999
0	665 ± 6	0,9988	39,69 ± 0,12	0,9999	18,23 ± 0,14	0,9997
3	571 ± 6	0,9979	33,20 ± 0,18	0,9998	15,82 ± 0,14	0,9996
6	415 ± 3	0,9994	31,34 ± 0,10	0,9999	13,81 ± 0,14	0,9994
10	302 ± 3	0,9988	25,87 ± 0,14	0,9998	12,12 ± 0,13	0,9993
15	208,2 ± 1,4	0,9992	20,18 ± 0,08	0,9997	10,37 ± 0,13	0,9991
20	137,8 ± 0,8	0,9994	15,15 ± 0,13	0,9996	8,32 ± 0,12	0,9987
25	99,8 ± 0,3	0,9998	12,40 ± 0,13	0,9993	6,90 ± 0,11	0,9984
30	71,8 ± 0,4	0,9995	10,49 ± 0,14	0,9990	5,83 ± 0,11	0,9980
					5,15 ± 0,10	0,9979
T (°C)	29,8 °Brix		20,0 °Brix		10,0 ° Brix	
	$\eta$ (mPa·s)	R <sup>2</sup>	$\eta$ (mPa·s)	R <sup>2</sup>	$\eta$ (mPa·s)	R <sup>2</sup>
-3	8,84 ± 0,10	0,9993	5,27 ± 0,09	0,9984		
0	7,99 ± 0,12	0,9987	4,78 ± 0,09	0,9980	3,4 ± 0,3	0,9760
3	7,10 ± 0,11	0,9986	4,35 ± 0,10	0,9971	3,3 ± 0,3	0,9671
6	6,38 ± 0,11	0,9984	4,02 ± 0,16	0,9910	3,1 ± 0,3	0,9610
10	5,56 ± 0,10	0,9981	3,60 ± 0,23	0,9779	3,0 ± 0,3	0,9525
15	4,65 ± 0,10	0,9971	3,4 ± 0,3	0,9641	2,7 ± 0,3	0,9484
20	4,17 ± 0,20	0,9878	3,1 ± 0,3	0,9560	2,6 ± 0,3	0,9472
25	3,8 ± 0,3	0,9761	2,9 ± 0,3	0,9515	2,4 ± 0,3	0,9448
30	3,5 ± 0,3	0,9645	2,8 ± 0,3	0,9468	2,3 ± 0,3	0,9446

[Nivell de significació:  $\alpha=0,05$ ]

## ANNEX I: TAULES.

**Taula I.1.2.** Viscositat del suc clarificat de pera a baixes temperatures en funció de la concentració.

T(°C)	10 °Brix		20 °Brix		30 °Brix		40 °Brix	
	$\eta$ (Pa s)	R <sup>2</sup>	$\eta$ (Pa s)	R <sup>2</sup>	$\eta$ (Pa s)	R <sup>2</sup>	$\eta$ (Pa s)	R <sup>2</sup>
-1	0,0069 ± 0,0004	0,9429	0,0082 ± 0,0005	0,9281	0,0123 ± 0,0008	0,9299	0,01598 ± 0,00015	0,9985
-3					0,0126 ± 0,0008	0,9311	0,01752 ± 0,00014	0,9990
-6							0,02017 ± 0,00012	0,9994
T(°C)	50 °Brix		60 °Brix		70 °Brix			
	$\eta$ (Pa s)	R <sup>2</sup>	$\eta$ (Pa s)	R <sup>2</sup>	$\eta$ (Pa s)	R <sup>2</sup>		
-1	0,04092 ± 0,00007	0,9999	0,1833 ± 0,0009	0,9996	4,70 ± 0,14		0,9857	
-3	0,04687 ± 0,00006	0,9999	0,2192 ± 0,0011	0,9996	5,73 ± 0,22		0,9774	
-6	0,05708 ± 0,00003	0,9999	0,2834 ± 0,0015	0,9995	8,3 ± 0,3		0,9814	
-9	0,07063 ± 0,00013	0,9999	0,3805 ± 0,0018	0,9996	12,440 ± 0,009		0,9999	
-12	0,08840 ± 0,00021	0,9999	0,4744 ± 0,0014	0,9999	19,674 ± 0,013		0,9999	
-15			0,6434 ± 0,0017	0,9999	30,15 ± 0,04		0,9999	
-18			0,8597 ± 0,0034	0,9997	67,3 ± 1,9		0,9871	

[Nivell de significació:  $\alpha=0,05$ ]

**Taula I.1.3.** Viscositat del suc clarificat de poma a baixes temperatures en funció de la concentració.

T(°C)	10 °Brix		20 °Brix		30 °Brix		40 °Brix	
	$\eta$ (Pa s)	R <sup>2</sup>	$\eta$ (Pa s)	R <sup>2</sup>	$\eta$ (Pa s)	R <sup>2</sup>	$\eta$ (Pa s)	R <sup>2</sup>
-1	0,0070 ± 0,0004	0,9420	0,0082 ± 0,0006	0,9270	0,0121 ± 0,0008	0,9337	0,0152 ± 0,0003	0,9957
-3					0,0125 ± 0,0008	0,9306	0,01657 ± 0,00016	0,9986
-6							0,01865 ± 0,00012	0,9993
T(°C)	50 °Brix		60 °Brix		70 °Brix			
	$\eta$ (Pa s)	R <sup>2</sup>	$\eta$ (Pa s)	R <sup>2</sup>	$\eta$ (Pa s)	R <sup>2</sup>		
-1	0,04295 ± 0,00009	0,9999	0,1665 ± 0,0005	0,9998	2,625 ± 0,016		0,9994	
-3	0,04601 ± 0,00006	0,9999	0,1967 ± 0,0011	0,9995	3,474 ± 0,013		0,9998	
-6	0,05126 ± 0,00003	0,9999	0,2569 ± 0,0021	0,999	5,095 ± 0,015		0,9999	
-9	0,06490 ± 0,00007	0,9999	0,3308 ± 0,0017	0,9996	7,189 ± 0,016		0,9999	
-12	0,07951 ± 0,00016	0,9999	0,4315 ± 0,0038	0,9988	11,615 ± 0,011		0,9999	
-15			0,630 ± 0,013	0,9933	19,36 ± 0,08		0,9997	
-18			0,895 ± 0,020	0,9921	34,25 ± 0,24		0,9992	

[Nivell de significació:  $\alpha=0,05$ ]

**Taula I.1.4.** Viscositat del suc clarificat de grosella.

T (°C)	68 °Brix		65 °Brix	
	$\eta$ (mPa·s)	R <sup>2</sup>	$\eta$ (mPa·s)	R <sup>2</sup>
5	1866 ± 15	0,9999	682 ± 7	0,9999
10	1116 ± 10	0,9999	396 ± 4	0,9999
15	674 ± 8	0,9999	144,4 ± 1,3	0,9999
20	406 ± 6	0,9999	176,6 ± 1,6	0,9999
25	272 ± 3	0,9999	120,3 ± 1,4	0,9999
30	177,6 ± 2,0	0,9999	86,9 ± 1,0	0,9999
35	124,6 ± 1,5	0,9999	66,1 ± 0,7	0,9999
40	93,2 ± 1,0	0,9999	52,6 ± 0,6	0,9999
45	72,0 ± 1,0	0,9999	41,2 ± 0,5	0,9999
50	57,0 ± 0,9	0,9999	35,2 ± 0,4	0,9999
55	45,1 ± 0,7	0,9999	29,6 ± 0,3	0,9999
60	43,1 ± 0,7	0,9999	27,1 ± 0,3	0,9999
T (°C)	60 °Brix		55 °Brix	
	$\eta$ (mPa·s)	R <sup>2</sup>	$\eta$ (mPa·s)	R <sup>2</sup>
5	194,7 ± 2,0	0,9999	70,6 ± 1,0	0,9998
10	123,2 ± 1,4	0,9998	52,5 ± 0,6	0,9997
15	86,2 ± 0,9	0,9997	38,0 ± 0,7	0,9997
20	63,9 ± 0,7	0,9998	28,5 ± 0,5	0,9995
25	48,2 ± 0,5	0,9999	24,2 ± 0,3	0,9993
30	36,3 ± 0,3	0,9999	18,1 ± 0,3	0,9989
35	29,5 ± 0,4	0,9988	15,10 ± 0,20	0,9986
40	25,5 ± 0,3	0,9989	13,00 ± 0,20	0,9985
45	21,90 ± 0,20	0,9974	11,70 ± 0,20	0,9978
50	19,6 ± 0,3	0,9976	9,40 ± 0,20	0,8788
55	17,2 ± 0,3	0,9968	9,40 ± 0,10	0,9975
60	15,30 ± 0,20	0,9967	8,30 ± 0,10	0,9978
T (°C)	50 °Brix		45 °Brix	
	$\eta$ (mPa·s)	R <sup>2</sup>	$\eta$ (mPa·s)	R <sup>2</sup>
5	36,7 ± 0,5	0,9998	21,3 ± 0,3	0,9986
10	27,4 ± 0,4	0,9996	17,00 ± 0,20	0,9961
15	21,9 ± 0,3	0,9992	14,20 ± 0,20	0,9942
20	17,4 ± 0,3	0,9975	12,10 ± 0,20	0,9932
25	14,9 ± 0,3	0,9975	10,40 ± 0,20	0,9948
30	9,00 ± 0,20	0,9943	9,00 ± 0,10	0,9948
35	10,70 ± 0,20	0,9962	8,20 ± 0,10	0,9956
40	9,40 ± 0,10	0,9973	7,00 ± 0,10	0,9973
45	8,30 ± 0,10	0,9978	6,70 ± 0,10	0,9972
50	7,20 ± 0,10	0,9998	6,30 ± 0,07	0,9974
55	7,90 ± 0,10	0,9997	5,60 ± 0,07	0,9948
60	6,80 ± 0,10	0,9982	4,90 ± 0,06	0,9923

[Nivell de significació:  $\alpha=0,05$ ]



## ANNEX I: TAULES.

### I.2. Sucos no clarificats.

**Taula I.2.1.** Paràmetres del model de Herschel-Bulkley per al suc de taronja concentrat.

T (°C)	$\sigma_0$ (Pa)	$K$ (Pa·s <sup>n</sup> )	$n$ (-)	R <sup>2</sup>
-12	2,3 ± 1,1	19,0 ± 0,3	0,690 ± 0,003	0,9999
-9	1,5 ± 1,8	12,6 ± 0,5	0,685 ± 0,007	0,9999
-6	1,6 ± 2,4	10,5 ± 0,6	0,694 ± 0,010	0,9999
-3	2,6 ± 2,4	9,7 ± 0,7	0,694 ± 0,012	0,9999
0	1,9 ± 2,1	9,3 ± 0,6	0,683 ± 0,011	0,9999
3	1,9 ± 1,3	8,5 ± 0,4	0,657 ± 0,008	0,9999
6	2,5 ± 1,8	7,7 ± 0,5	0,658 ± 0,011	0,9999
10	1,9 ± 0,6	6,87 ± 0,18	0,636 ± 0,005	0,9999
15	2,4 ± 0,7	5,42 ± 0,21	0,645 ± 0,007	0,9999
20	1,9 ± 0,6	3,44 ± 0,18	0,650 ± 0,009	0,9999
25	2,2 ± 0,5	3,13 ± 0,16	0,643 ± 0,009	0,9999
30	2,6 ± 0,6	2,70 ± 0,18	0,645 ± 0,012	0,9999

[Nivell de significació:  $\alpha=0,05$ ]

**Taula I.2.2.** Valors calculats de la viscositat aparent a diferents velocitats de deformació.

T (°C)	$\eta_a(10 \text{ s}^{-1})$ (Pa·s)	$\eta_a(50 \text{ s}^{-1})$ (Pa·s)	$\eta_a(100 \text{ s}^{-1})$ (Pa·s)	$\eta_a(150 \text{ s}^{-1})$ (Pa·s)
-12	9,518	5,685	4,572	4,027
-9	6,262	3,710	2,973	2,613
-6	5,371	3,215	2,590	2,284
-3	5,014	2,973	2,391	2,107
0	4,667	2,726	2,177	1,911
3	4,065	2,270	1,779	1,545
6	3,777	2,083	1,629	1,413
10	3,165	1,693	1,305	1,122
15	2,625	1,395	1,077	0,928
20	1,726	0,912	0,705	0,608
25	1,599	0,818	0,626	0,537
30	1,458	0,727	0,554	0,474

*Taula I.2.3. Paràmetres obtinguts en l'ajust de les mesures tixotòpiques del suc de taronja al model de Weltman.*

$\dot{\gamma}$ (s <sup>-1</sup> )	T (°C)	A (Pa)	B (Pa·s <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
3	-12	119,26 ± 0,27	5,98 ± 0,05	0,9834
	-9	100,50 ± 0,75	5,47 ± 0,13	0,9192
	-6	69,10 ± 0,11	2,895 ± 0,019	0,9890
	-3	58,21 ± 0,14	2,18 ± 0,03	0,9654
	0	50,51 ± 0,05	1,862 ± 0,009	0,9940
	3	51,20 ± 0,11	2,147 ± 0,019	0,9802
	6	48,70 ± 0,09	2,099 ± 0,016	0,9846
10	-12	237,5 ± 0,7	15,19 ± 0,12	0,9834
	-9	152,4 ± 0,3	7,95 ± 0,05	0,9915
	-6	135,57 ± 0,21	5,81 ± 0,04	0,9891
	-3	110,94 ± 0,27	4,85 ± 0,05	0,9757
	0	92,59 ± 0,10	4,075 ± 0,018	0,9949
	3	91,13 ± 0,16	4,41 ± 0,03	0,9900
	6	89,06 ± 0,13	4,138 ± 0,023	0,9922
30	-12	357,6 ± 1,3	18,73 ± 0,24	0,9606
	-9	270,0 ± 0,8	11,53 ± 0,15	0,9585
	-6	220,9 ± 1,0	9,74 ± 0,18	0,9203
	-3	201,6 ± 0,3	8,87 ± 0,04	0,9937
	0	168,00 ± 0,21	7,86 ± 0,04	0,9941
	3	159,36 ± 0,21	7,77 ± 0,04	0,9941
	6	130,43 ± 0,19	6,73 ± 0,04	0,9935

[Nivell de significació:  $\alpha=0,05$ ]

## ANNEX I: TAULES.

**Taula I.2.4.** Paràmetres obtinguts en l'ajust de les mesures tixotròpiques del suc de taronja al model de Hahn.

$\dot{\gamma}$ (s <sup>-1</sup> )	T (°C)	$\sigma_c$ (Pa)	P (Pa)	$a$ (Pa·s <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
3	-12	82,15 ± 0,15	3,211 ± 0,019	0,0092 ± 0,0003	0,9346
	-9	66,15 ± 0,06	3,124 ± 0,010	0,00793 ± 0,00013	0,9864
	-6	50,70 ± 0,05	2,445 ± 0,009	0,00705 ± 0,00014	0,9816
	-3	43,16 ± 0,17	2,112 ± 0,018	0,00369 ± 0,00022	0,9280
	0	38,52 ± 0,04	1,968 ± 0,011	0,00608 ± 0,00016	0,9737
	3	37,77 ± 0,06	2,159 ± 0,020	0,0082 ± 0,0003	0,9236
	6	35,03 ± 0,09	2,058 ± 0,018	0,0054 ± 0,0003	0,9232
10	-12	137,8 ± 0,3	4,054 ± 0,007	0,00524 ± 0,00010	0,9869
	-9	100,4 ± 0,3	3,409 ± 0,014	0,00535 ± 0,00020	0,9522
	-6	97,25 ± 0,21	3,090 ± 0,013	0,00503 ± 0,00018	0,9598
	-3	78,24 ± 0,20	2,919 ± 0,011	0,00435 ± 0,00015	0,9668
	0	66,06 ± 0,14	2,737 ± 0,015	0,00553 ± 0,00021	0,9506
	3	62,26 ± 0,12	2,827 ± 0,010	0,00535 ± 0,00015	0,9723
	6	61,82 ± 0,15	2,746 ± 0,012	0,00508 ± 0,00018	0,9588
30	-12	225,1 ± 1,6	4,295 ± 0,018	0,00332 ± 0,00019	0,9404
	-9	192,9 ± 0,4	3,797 ± 0,010	0,00471 ± 0,00014	0,9726
	-6	152,6 ± 0,3	3,694 ± 0,006	0,00378 ± 0,00008	0,9922
	-3	144,35 ± 0,24	3,526 ± 0,012	0,00599 ± 0,00018	0,9643
	0	117,10 ± 0,21	3,407 ± 0,012	0,00583 ± 0,00018	0,9665
	3	109,35 ± 0,21	3,402 ± 0,012	0,00617 ± 0,00019	0,9640
	6	86,71 ± 0,19	3,247 ± 0,012	0,00570 ± 0,00019	0,9660

[Nivell de significació:  $\alpha=0,05$ ]

**Taula I.2.5.** Paràmetres obtinguts en l'ajust de les mesures tixotròpiques del suc de taronja al model de Figoni i Shoemaker.

$\dot{\gamma}$ (s <sup>-1</sup> )	T (°C)	$k$ (s <sup>-1</sup> )	$\sigma_e$ (Pa)	$\sigma_i$ (Pa)	$\sigma_i - \sigma_e$ (Pa)	R <sup>2</sup>
3	-12	0,0096 ± 0,0004	82,25 ± 0,14	107,5 ± 0,5	72,9 ± 0,4	0,9345
	-9	0,00787 ± 0,00015	66,14 ± 0,05	88,80 ± 0,23	44,59 ± 0,18	0,9864
	-6	0,00718 ± 0,00016	50,73 ± 0,04	62,30 ± 0,12	40,20 ± 0,08	0,9815
	-3	0,00391 ± 0,00023	43,31 ± 0,13	51,53 ± 0,15	34,10 ± 0,02	0,9278
	0	0,00621 ± 0,00017	38,54 ± 0,04	45,72 ± 0,09	30,26 ± 0,05	0,9737
	3	0,0080 ± 0,0003	37,75 ± 0,07	46,38 ± 0,18	30,13 ± 0,11	0,9236
	6	0,0057 ± 0,0003	35,11 ± 0,08	42,98 ± 0,16	25,78 ± 0,08	0,9230
10	-12	0,00530 ± 0,00011	138,0 ± 0,3	195,6 ± 0,5	57,68 ± 0,20	0,9868
	-9	0,00554 ± 0,00022	100,6 ± 0,3	130,9 ± 0,5	30,31 ± 0,20	0,9521
	-6	0,00519 ± 0,00019	97,41 ± 0,18	119,4 ± 0,3	22,012 ± 0,012	0,9596
	-3	0,00448 ± 0,00016	78,38 ± 0,17	96,90 ± 0,23	18,52 ± 0,06	0,9667
	0	0,00567 ± 0,00023	66,14 ± 0,13	81,6 ± 0,3	15,48 ± 0,17	0,9505
	3	0,00547 ± 0,00016	62,34 ± 0,11	79,25 ± 0,20	16,92 ± 0,09	0,9722
	6	0,00523 ± 0,00020	61,92 ± 0,13	77,53 ± 0,23	15,61 ± 0,10	0,9587
30	-12	0,00343 ± 0,00020	226,0 ± 1,2	298,9 ± 1,1	25,28 ± 0,10	0,9403
	-9	0,00482 ± 0,00015	193,2 ± 0,3	237,8 ± 0,5	22,67 ± 0,20	0,9726
	-6	0,00378 ± 0,00008	152,6 ± 0,3	192,78 ± 0,22	11,6 ± 0,8	0,9922
	-3	0,00615 ± 0,00020	144,52 ± 0,22	178,6 ± 0,5	8,21 ± 0,3	0,9642
	0	0,00600 ± 0,00020	117,26 ± 0,19	147,5 ± 0,4	7,18 ± 0,21	0,9664
	3	0,00633 ± 0,00020	109,49 ± 0,19	139,6 ± 0,4	8,63 ± 0,21	0,9639
	6	0,00585 ± 0,00019	86,84 ± 0,17	112,6 ± 0,4	7,87 ± 0,23	0,9659

[Nivell de significació:  $\alpha=0,05$ ]**Taula I.2.6.** Paràmetres del model de Herschel-Bulkley per al suc de mandarina concentrat.

T (°C)	$\sigma_0$ (Pa)	$K$ (Pa·s <sup>n</sup> )	$n$ (-)	R <sup>2</sup>
-12	0,78	8,77	0,692	0,9999
-9	1,83	10,00	0,705	0,9999
-6	1,51	6,24	0,713	0,9999
-3	1,98	4,16	0,712	0,9999
0	1,94	4,10	0,705	0,9999
3	1,90	3,98	0,699	0,9999
6	1,97	4,10	0,691	0,9999

[Nivell de significació:  $\alpha=0,05$ ]**Taula I.2.7.** Paràmetres de la llei de la potència per al suc de mandarina concentrat.

T (°C)	$K$ (Pa·s <sup>n</sup> )	$n$ (-)	R <sup>2</sup>
-12	8,94	0,730	0,9999
-9	6,91	0,746	0,9999
-6	5,38	0,742	0,9999
-3	3,98	0,721	0,9999
0	3,76	0,724	0,9999
3	3,66	0,718	0,9999
6	3,97	0,699	0,9999

[Nivell de significació:  $\alpha=0,05$ ]

## ANNEX I: TAULES.

**Taula I.2.8.** Paràmetres obtinguts en l'ajust de les mesures tixotròpiques sobre el suc de mandarina concentrat als tres models emprats.

$\dot{\gamma}$ (s <sup>-1</sup> )	T (°C)	Weltman			Figoni-Shoemaker					Hahn			
		A (Pa)	B (Pa s <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	$\sigma_0$ (Pa)	$\sigma_e$ (Pa)	k (s <sup>-1</sup> )	$\sigma_0 - \sigma_e$ (Pa)	R <sup>2</sup>	$\sigma_e$ (Pa)	P (Pa)	a (Pa s <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
30	-9	135,7	3,99	0,8696	121,4	102,6	0,0016	18,8	0,9980	102,64	2,93	0,0016	0,9980
30	-6	121,8	4,66	0,8665	105,8	85,8	0,0021	20,0	0,9896	85,79	3,00	0,0021	0,9896
30	-3	91,3	2,38	0,9003	82,5	71,3	0,0014	11,2	0,9886	73,28	2,26	0,0021	0,9819
30	0	73,8	2,00	0,9364	67,0	58,9	0,0024	8,1	0,9889	58,91	2,09	0,0023	0,9889
30	3	64,9	1,19	0,8102	60,4	52,0	0,0008	8,3	0,9974	51,45	2,19	0,0007	0,9975
30	6	56,5	1,20	0,8759	52,2	46,6	0,0016	5,5	0,9989	46,64	1,71	0,0016	0,9989
10	-9	64,9	1,20	0,8671	60,5	54,8	0,0015	5,8	0,9666	54,76	1,75	0,0015	0,9666
10	-6	58,7	0,94	0,8468	55,1	49,7	0,0010	5,4	0,9900	51,29	1,39	0,0018	0,9781
10	-3	45,4	1,02	0,9439	42,0	38,0	0,0028	4,0	0,9886	38,06	1,38	0,0029	0,9886
10	0	39,7	0,84	0,9297	36,8	33,3	0,0022	3,5	0,9705	33,28	1,25	0,0021	0,9705
10	3	33,2	0,71	0,9484	28,1	30,8	0,0027	2,8	0,9800	28,07	1,02	0,0027	0,9800
3	-12	41,3	1,04	0,9394	38,0	34,0	0,0034	4,0	0,9041	28,91	1,77	0,0108	0,9133
3	-9	31,7	0,83	0,9143	30,6	26,3	0,0098	4,2	0,9313	26,35	1,45	0,0100	0,9312
3	-3	23,4	0,40	0,9081	22,0	20,2	0,0016	1,8	0,9899	20,23	0,57	0,0017	0,9899
3	0	22,2	0,37	0,9169	20,8	19,1	0,0015	1,7	0,9654	19,09	0,55	0,0014	0,9655
3	3	18,4	0,31	0,9386	17,2	15,9	0,0020	1,3	0,9037	15,95	0,26	0,0020	0,9037
3	6	16,4	0,18	0,9488	15,8	15,1	0,0025	0,7	0,8971	12,46	0,14	0,0011	0,9198

**Taula I.2.9.** Paràmetres del model de Herschel-Bulkley per al suc de tomàquet comercial.

T (°C)	$\sigma_0$ (Pa)	K (Pa·s <sup>n</sup> )	n (-)	R <sup>2</sup>
0	0,93 ± 0,03	0,27 ± 0,00	0,56 ± 0,00	0,9999
20	0,94 ± 0,05	0,19 ± 0,01	0,56 ± 0,02	0,9999
40	0,73 ± 0,02	0,16 ± 0,00	0,56 ± 0,00	0,9999
60	0,56 ± 0,02	0,14 ± 0,00	0,56 ± 0,00	0,9999
80	0,48 ± 0,04	0,13 ± 0,01	0,58 ± 0,07	0,9999

Nivell de significació:  $\alpha=0,05$ .

**Taula I.2.10.** Paràmetres obtinguts en l'ajust de les mesures tixotròpiques sobre el suc de tomàquet als tres models emprats.

$\dot{\gamma}$ (s <sup>-1</sup> )	Figoni-Shoemaker			Weltman		Hahn		
	$\sigma_e$ (Pa)	$\alpha_i$ (Pa)	k (s <sup>-1</sup> )	A (Pa)	B (Pa·s <sup>-1</sup> )	$\sigma_e$ (Pa)	A (Pa)	B (Pa·s <sup>-1</sup> )
50	2,39	3,26	0,0043	3,93	0,228	2,39	0,139	0,0044
100	3,52	4,15	0,0046	4,62	0,163	3,52	0,466	0,0047
250	5,12	5,70	0,0052	6,10	0,148	5,12	0,560	0,0052
400	6,55	7,36	0,0059	7,87	0,200	6,55	0,203	0,0060
500	7,17	8,17	0,0077	8,64	0,227	7,16	0,003	0,0074

*Taula I.2.11. Paràmetres del model de Herschel-Bulkley per al suc de grosella.*

C (°Brix)	T (°C)	$\sigma_0$ (Pa)	$K$ (Pa·s <sup>n</sup> )	$n$ (-)	R <sup>2</sup>
63	5	19,4 ± 0,1	12,3 ± 1,4	0,73 ± 0,05	0,9955
	10	15,2 ± 0,1	8,0 ± 1,0	0,75 ± 0,05	0,9942
	15	10,6 ± 0,1	5,5 ± 0,9	0,78 ± 0,05	0,9926
	20	11,0 ± 0,2	3,3 ± 0,9	0,79 ± 0,07	0,9863
	25	8,4 ± 0,1	2,4 ± 0,5	0,80 ± 0,06	0,9911
	30	7,8 ± 0,1	2,6 ± 0,3	0,71 ± 0,03	0,9988
	35	5,8 ± 0,1	2,4 ± 0,3	0,79 ± 0,05	0,9956
	40	5,3 ± 0,1	0,50 ± 0,04	0,94 ± 0,16	0,9636
	45	4,0 ± 0,1	2,4 ± 0,2	0,80 ± 0,05	0,9918
	50	3,8 ± 0,1	2,62 ± 0,21	0,71 ± 0,02	0,9986
	55	1,8 ± 0,1	2,41 ± 0,09	0,79 ± 0,05	0,9951
60	1,9 ± 0,1	0,50 ± 0,10	0,94 ± 0,19	0,9638	
58	5	5,8 ± 0,1	3,6 ± 1,1	0,80 ± 0,09	0,9776
	10	3,0 ± 0,1	2,6 ± 0,6	0,77 ± 0,06	0,9883
	15	3,6 ± 0,1	1,6 ± 0,6	0,82 ± 0,09	0,9797
	20	2,6 ± 0,2	0,8 ± 0,3	0,86 ± 0,08	0,9805
	25	3,3 ± 0,1	0,9 ± 0,3	0,82 ± 0,08	0,9849
	30	3,0 ± 0,1	0,56 ± 0,16	0,83 ± 0,06	0,9926
	35	1,9 ± 0,1	0,44 ± 0,14	0,84 ± 0,06	0,9936
	40	1,6 ± 0,1	0,31 ± 0,11	0,87 ± 0,07	0,9907
	45	1,4 ± 0,1	0,18 ± 0,07	0,91 ± 0,07	0,9938
	50	1,0 ± 0,1	0,16 ± 0,05	0,89 ± 0,06	0,9949
	55	0,9 ± 0,1	0,11 ± 0,04	0,91 ± 0,06	0,9958
60	0,6 ± 0,1	0,08 ± 0,05	0,94 ± 0,10	0,9888	
53	5	3,5 ± 0,1	1,76 ± 0,21	0,75 ± 0,03	0,9974
	10	3,8 ± 0,1	0,9 ± 0,3	0,83 ± 0,07	0,9858
	15	2,6 ± 0,1	0,69 ± 0,24	0,83 ± 0,08	0,9863
	20	2,4 ± 0,1	0,62 ± 0,15	0,79 ± 0,05	0,9939
	25	2,1 ± 0,1	0,43 ± 0,13	0,81 ± 0,06	0,9922
	30	2,2 ± 0,1	0,28 ± 0,09	0,84 ± 0,06	0,9928
	35	2,1 ± 0,1	0,23 ± 0,07	0,84 ± 0,06	0,9941
	40	1,4 ± 0,1	0,19 ± 0,05	0,85 ± 0,05	0,9960
	45	1,2 ± 0,1	0,43 ± 0,05	0,81 ± 0,07	0,9928
	50	0,9 ± 0,1	0,28 ± 0,04	0,84 ± 0,07	0,9922
	55	0,7 ± 0,1	0,23 ± 0,03	0,84 ± 0,06	0,9948
60	0,7 ± 0,1	0,19 ± 0,05	0,85 ± 0,08	0,9960	
44	5	1,9 ± 0,1	0,24 ± 0,02	0,93 ± 0,06	0,9970
	10	1,5 ± 0,1	0,17 ± 0,07	0,93 ± 0,07	0,9928
	15	1,0 ± 0,1	0,12 ± 0,06	0,86 ± 0,08	0,9902
	20	1,4 ± 0,1	0,09 ± 0,05	0,89 ± 0,09	0,9907
	25	1,1 ± 0,1	0,10 ± 0,05	0,85 ± 0,06	0,9953
	30	0,6 ± 0,1	0,09 ± 0,04	0,83 ± 0,07	0,9943
	35	0,4 ± 0,1	0,05 ± 0,02	0,89 ± 0,08	0,9940
	40	0,4 ± 0,1	0,05 ± 0,02	0,87 ± 0,08	0,9969
	45	0,4 ± 0,1	0,15 ± 0,15	0,69 ± 0,26	0,8019
	50	0,4 ± 0,1	0,04 ± 0,03	0,87 ± 0,11	0,9932
	55	0,3 ± 0,1	0,03 ± 0,11	0,88 ± 0,10	0,9988
60	0,3 ± 0,1	0,02 ± 0,02	0,90 ± 0,11	0,9961	
38	5	0,9 ± 0,1	0,06 ± 0,04	0,95 ± 0,10	0,9917
	10	1,5 ± 0,2	0,12 ± 0,01	0,81 ± 0,02	0,9990
	15	1,0 ± 0,1	0,07 ± 0,04	0,88 ± 0,06	0,9963
	20	0,6 ± 0,1	0,06 ± 0,02	0,88 ± 0,07	0,9955
	25	0,4 ± 0,1	0,04 ± 0,02	0,90 ± 0,08	0,9968
	30	0,4 ± 0,1	0,03 ± 0,02	0,91 ± 0,09	0,9952
	35	0,4 ± 0,1	0,03 ± 0,03	0,90 ± 0,11	0,9940
	40	0,3 ± 0,1	0,02 ± 0,02	0,91 ± 0,10	0,9967
	45	0,2 ± 0,1	0,43 ± 0,01	0,81 ± 0,10	0,9928
	50	0,3 ± 0,1	0,28 ± 0,02	0,84 ± 0,12	0,9929
	55	0,3 ± 0,1	0,23 ± 0,03	0,84 ± 0,15	0,9947
60	0,2 ± 0,1	0,19 ± 0,02	0,85 ± 0,16	0,9969	



**I.3. Cremogenats.**

*Taula I.3.1. Paràmetres del model de Herschel-Bulkley per al cremogenat de plàtan.*

C (°Brix)	T (°C)	$\sigma_0$ (Pa)	K (Pa·s <sup>n</sup> )	n (-)	$\eta_{ap 100s^{-1}}$ (Pa·s)	R <sup>2</sup>
22	5	4,19±0,06	20,8±0,8	0,203±0,04	0,57±0,1	0,9745
	15	2,29±0,04	22,8±0,6	0,179±0,03	0,54±0,09	0,9338
	25	1,90±0,3	17,2±0,8	0,209±0,02	0,47±0,06	0,9317
	35	1,14±0,08	20,5±0,7	0,187±0,08	0,49±0,2	0,9200
	45	1,64±0,05	13,7±0,5	0,214±0,07	0,38±0,1	0,9861
	55	1,73±0,06	14,0±0,5	0,216±0,01	0,39±0,03	0,9860
	65	1,31±0,07	11,4±0,7	0,251±0,05	0,37±0,1	0,9578
75	1,90±0,5	11,5±0,8	0,225±0,06	0,34±0,1	0,9581	
18	5	5,48±0,9	7,98±0,7	0,327±0,01	0,41±0,06	0,9725
	15	4,74±0,8	7,10±0,6	0,322±0,01	0,36±0,05	0,9717
	25	2,88±0,2	6,52±0,2	0,319±0,01	0,31±0,02	0,9695
	35	1,21±0,4	6,33±0,4	0,226±0,03	0,19±0,04	0,9181
	45	1,35±0,2	6,41±0,2	0,274±0,02	0,24±0,03	0,8989
	55	1,10±0,07	6,40±0,06	0,294±0,007	0,26±0,1	0,9908
	65	1,06±0,1	7,69±0,2	0,185±0,05	0,19±0,05	0,8874
75	1,71±0,1	6,70±0,3	0,217±0,05	0,20±0,05	0,9049	
15	5	2,45±0,5	2,46±0,3	0,419±0,01	0,19±0,03	0,9750
	15	2,29±0,5	2,07±0,2	0,422±0,02	0,17±0,03	0,9668
	25	2,28±0,5	2,59±0,2	0,386±0,04	0,18±0,05	0,9142
	35	2,20±0,4	2,67±0,3	0,361±0,01	0,16±0,03	0,9688
	45	1,87±0,4	2,46±0,3	0,359±0,01	0,15±0,02	0,9657
	55	1,93±0,3	2,11±0,2	0,367±0,01	0,13±0,02	0,9784
	65	1,80±0,2	1,90±0,1	0,375±0,01	0,12±0,01	0,9835
75	2,00±0,2	1,41±0,1	0,401±0,01	0,11±0,01	0,9824	
12	5	2,22±0,4	1,11±0,1	0,49±0,02	0,13±0,02	0,9717
	15	1,91±0,5	1,10±0,2	0,46±0,03	0,11±0,03	0,9443
	25	1,90±0,4	0,85±0,1	0,48±0,02	0,10±0,02	0,9601
	35	1,98±0,6	1,21±0,4	0,34±0,03	0,08±0,03	0,9809
	45	1,40±0,3	1,05±0,1	0,42±0,02	0,09±0,02	0,9636
	55	1,38±0,2	0,96±0,1	0,42±0,02	0,08±0,01	0,9679
	65	1,00±0,2	0,70±0,08	0,44±0,01	0,06±0,01	0,9761
75	1,19±0,2	0,52±0,08	0,47±0,02	0,05±0,01	0,9644	

[Nivell de significació:  $\alpha=0,05$ ]



## ANNEX I: TAULES.

**Taula I.3.2.** Paràmetres obtinguts en l'ajust de les mesures tixotròpiques sobre el cremogenat de plàtan als tres models emprats.

$\gamma$ (s <sup>-1</sup> )	T (°C)	Weltman			Figoni-Shoemaker					Hahn			
		A (Pa)	B (Pa s <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	$\sigma_i$ (Pa)	$\sigma_e$ (Pa)	k (s <sup>-1</sup> )	$\sigma_i - \sigma_e$ (Pa)	R <sup>2</sup>	$\sigma_e$ (Pa)	P (Pa)	a (Pa s <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
10	5	37,84	2,31	0,9242	36,09	26,10	0,0289	9,99	0,9846	26,09	2,302	0,0288	0,9845
10	15	39,66	2,60	0,9392	37,26	25,85	0,0245	11,41	0,9893	25,85	2,434	0,0245	0,9893
10	25	37,15	2,50	0,8802	34,74	24,26	0,0284	10,48	0,9593	24,26	2,350	0,0284	0,9591
10	35	30,34	1,87	0,9312	29,01	20,82	0,0278	8,19	0,9815	20,82	2,101	0,0278	0,9816
10	45	30,14	2,04	0,8895	28,54	19,95	0,0311	8,59	0,9783	19,95	2,151	0,0311	0,9783
10	55	27,52	1,48	0,9282	26,82	20,12	0,0337	6,7	0,9887	20,12	1,901	0,0337	0,9887
10	65	26,41	1,10	0,9387	25,24	20,79	0,0250	4,45	0,9855	20,79	1,493	0,0250	0,9855
10	75	23,96	0,79	0,7829	24,26	20,11	0,0473	4,15	0,8959	20,11	1,425	0,0473	0,8960
20	5	40,93	1,98	0,7888	43,34	31,40	0,0630	11,94	0,9739	31,40	2,479	0,0636	0,9739
20	15	39,53	1,88	0,8314	41,73	30,53	0,0625	11,2	0,9826	30,53	2,415	0,0625	0,9826
20	25	36,53	1,69	0,7287	39,28	28,50	0,0663	10,78	0,9823	28,50	2,377	0,0663	0,9824
20	35	31,19	1,30	0,7761	33,25	24,63	0,0700	8,62	0,9525	24,63	2,154	0,0700	0,9525
20	45	26,65	0,68	0,4595	30,43	23,48	0,0978	6,95	0,8618	23,48	1,938	0,0979	0,8619
20	55	27,60	0,87	0,4598	30,81	23,43	0,0916	7,38	0,8627	23,42	1,990	0,0915	0,8627
20	65	24,93	0,58	0,6308	27,84	22,13	0,0895	5,71	0,7717	22,13	1,740	0,0895	0,7718
20	75	26,68	0,74	0,6054	28,30	23,09	0,0722	5,21	0,8742	23,09	1,649	0,0722	0,8732

**Taula I.3.3.** Rang, mitjana i desviació estàndard dels tres conjunts de mostres (de calibració dels anys 2008 i 2009 i de validació de l'any 2009) implicats en el model de regressió de la consistència sobre les 7 variables analitzades en els fruits de préssec.

**Conjunt de calibració de l'any 2008 (72 mostres):**

Variable:	COI	CaF	DIF	FIF	FWF	DWF	FRF	DRF
Min	1.500	-16.348	55.050	13.600	89.628	8.613	9.560	1.842
Max	11.000	5.908	78.346	71.000	213.115	30.829	28.132	5.909
Mean	6.134	-2.678	67.861	39.571	157.111	16.620	18.041	3.574
SDev	2.338	6.905	6.478	18.202	34.960	4.487	4.555	1.000

**Conjunt de calibració de l'any 2009 (72 mostres):**

Variable:	COI	CaF	DIF	FIF	FWF	DWF	FRF	DRF
Min	0.500	-15.258	46.570	27.600	56.050	9.217	6.723	1.458
Max	5.750	0.958	68.128	81.400	165.285	25.103	19.624	4.561
Mean	2.357	-9.039	55.484	60.783	93.683	13.829	11.281	2.427
SDev	1.226	4.061	5.749	13.597	26.984	3.099	3.403	0.593

**Conjunt de validació de l'any 2009 (36 mostres):**

Variable:	COI	CaF	DIF	FIF	FWF	DWF	FRF	DRF
Min	1.000	-15.395	49.254	31.800	61.650	9.964	6.921	1.399
Max	6.500	-0.574	66.500	75.600	152.755	21.348	20.664	4.076
Mean	2.708	-8.135	56.985	58.033	99.250	14.366	11.828	2.502
SDev	1.644	4.655	5.578	14.574	27.465	3.080	3.737	0.641

**I.4. Productes derivats de la fruita.****Taula I.4.1.** Paràmetres definidors de l'evolució de  $G'$  i  $G''$  en funció de la freqüència, per al suc de préssec amb diferents continguts en fibra.

$C_f$ (%)	T (°C)	$G'$		$G''$	
		$k'$ (Pa·s <sup>n'</sup> )	$n'$ (-)	$k''$ (Pa·s <sup>n''</sup> )	$n''$ (-)
10,0	0	395,5 ± 44,6	0,28 ± 0,02	194,0 ± 11,7	0,33 ± 0,03
10,0	20	312,0 ± 24,0	0,24 ± 0,01	125,8 ± 8,0	0,40 ± 0,01
10,0	30	301,9 ± 16,1	0,22 ± 0,01	109,3 ± 10,4	0,41 ± 0,05
10,0	40	263,9 ± 4,2	0,14 ± 0,01	59,8 ± 7,5	0,54 ± 0,05
12,5	0	1567,1 ± 101,2	0,25 ± 0,01	616,6 ± 22,5	0,24 ± 0,02
12,5	20	1102,0 ± 82,6	0,22 ± 0,01	385,0 ± 18,5	0,33 ± 0,02
12,5	30	988,1 ± 68,6	0,18 ± 0,01	268,4 ± 38,3	0,38 ± 0,00
12,5	40	813,7 ± 86,8	0,18 ± 0,01	223,4 ± 23,2	0,37 ± 0,01

[Nivell de significació:  $\alpha=0,05$ ]**Taula I.4.2.** Viscositat aparent de les melmelades de préssec i paràmetres del model de Herschel-Bulkley.

Sucre (%)	Pidolat càlcic (%)	Paràmetres de Herschel-Bulkley.			$\eta_{ap}$ a 50 s <sup>-1</sup> (Pa·s)
		$\sigma_0$ (Pa)	$K$ (Pa·s <sup>n</sup> )	$n$ (-)	
10	0,0	1,3 ± 1,2	21 ± 3	0,323 ± 0,019	1,51 ± 0,15
	0,1	16,6 ± 1,7	29,2 ± 1,1	0,330 ± 0,005	2,45 ± 0,05
	0,2	2,3 ± 2,1	50,9 ± 1,5	0,285 ± 0,004	3,15 ± 0,08
	0,3	1,4 ± 1,3	49,9 ± 2,2	0,249 ± 0,006	2,67 ± 0,09
20	0,0	9,4 ± 2,2	43,0 ± 1,3	0,329 ± 0,004	3,31 ± 0,18
	0,1	3,5 ± 2,4	73 ± 5	0,310 ± 0,008	5,0 ± 0,5
	0,2	1,6 ± 1,2	38,8 ± 2,1	0,324 ± 0,007	2,80 ± 0,24
	0,3	3,8 ± 3,1	32,8 ± 1,7	0,361 ± 0,007	2,8 ± 0,3
30	0,0	18 ± 5	42 ± 5	0,401 ± 0,017	4,4 ± 0,5
	0,1	48 ± 4	44 ± 6	0,48 ± 0,03	6,8 ± 0,9
	0,2	12 ± 3	25 ± 4	0,430 ± 0,024	3,0 ± 0,3
	0,3	9 ± 3	26 ± 4	0,412 ± 0,019	2,8 ± 0,3

[Nivell de significació:  $\alpha=0,05$ ]**Taula I.4.3.** Esforç tallant inicial de les mostres de gelatina de taronja sotmeses a una velocitat de deformació de 50 s<sup>-1</sup>.

Sucre (%)	Pidolat càlcic (%)	$\sigma_f$ (Pa)	Sucre (%)	Pidolat càlcic (%)	$\sigma_f$ (Pa)
10	0,00	90,7 ± 0,5	30	0,00	132 ± 3
	0,02	103 ± 3		0,02	192 ± 5
	0,04	115,55 ± 2,4		0,04	379 ± 5
	0,06	126 ± 5		0,06	314 ± 7
	0,08	96 ± 4		0,08	202 ± 5
20	0,00	142 ± 5	40	0,00	193 ± 5
	0,02	155 ± 5		0,02	238 ± 4
	0,04	159 ± 8		0,04	232 ± 5
	0,06	173 ± 6		0,06	117,9 ± 2,4
	0,08	166 ± 5		0,08	69,4 ± 1,1

[Nivell de significació:  $\alpha=0,05$ ]



# ANNEX II

---



**Annex II. Introducció a la reologia: conceptes bàsics.**

La reologia és la ciència que estudia la deformació i el flux de la matèria, i la manera com els materials responen a l'aplicació de forces i tensions. Tots els materials tenen propietats reològiques, motiu pel qual aquesta sapiència resulta molt rellevant en nombrosos camps d'estudi com ara geologia, mecànica de sòls, processat de plàstics, síntesi de polímers i compostos, dispersió de pigments, bioenginyeria, cosmètica, materials estructurals, etc. (Steffe, 1976). La reologia alimentària és, doncs, l'extensió d'aquesta definició al camp dels productes alimentaris. La *psicoreologia* és la branca de la psicofísica relacionada amb la percepció sensorial de les propietats reològiques dels aliments, així com amb la relació que existeix entre aquestes propietats i les preferències dels consumidors (Roudot, 2004). En la tecnologia d'aliments, les principals aplicacions de la reologia són (Muller, 1973; Steffe, 1996):

- Càlculs sobre enginyeria de processos incloent un ampli rang d'equipaments com canonades, bombes, extrusionadors, mescladores, intercanviadors de calor, homogeneïtzadors, viscosímetres online,... En el disseny d'aquests equips es treballa sempre amb uns marges de seguretat o d'incertesa, que costen diners. Com millor es coneixin les característiques reològiques dels productes, més eficients seran les instal·lacions.
- Determinació de la funcionalitat de certs ingredients en el disseny de nous productes alimentaris.
- Control de qualitat de productes finals o intermitjos.
- Anàlisi de la vida útil.
- Avaluació de la textura dels aliments per correlació amb l'anàlisi sensorial. Les característiques reològiques influeixen de manera decisiva en l'acceptació del producte.
- Anàlisi de les equacions d'estat reològiques. Coneixement de l'estructura dels compostos.

En l'estudi de la reologia es troben dues dificultats essencials. D'una banda, existeixen una gran quantitat de materials de naturalesa molt diversa, fet que fa difícil la seva classificació i el seu estudi en condicions homogènies. De l'altra, és ben sabut que qualsevol producte mostra un comportament diferent en funció de les condicions en les quals és estudiat. En algunes ocasions, fins i tot, en situacions diferenciades de la vida

## ANNEX II: INTRODUCCIÓ A LA REOLOGIA.

---

quotidiana alguns d'aquests materials poden comportar-se com a sòlids o com a líquids (Muller, 1973).

### II.1- Els patrons reològics: substàncies ideals.

Com en moltes disciplines, en la reologia s'intenta agrupar els elements a analitzar que tinguin propietats similars per tal de fer més senzill el seu estudi. D'aquesta manera, resolent la primera dificultat esmentada al paràgraf anterior, es prenen alguns punts de referència constituïts per substàncies ideals, i a partir de combinacions de les característiques d'aquests models s'intenta definir la resta.

Així, els dos models principals en els quals es basa la teoria reològica són el sòlid ideal, descrit per Hooke, i el líquid ideal, descrit per Newton. Tant l'un com l'altre constitueixen els límits del comportament reològic, i es defineixen com a isotròpics, carents d'estructura i segueixen amb precisió les seves respectives lleis. No cal dir que en la realitat ni l'un ni l'altre existeixen.

D'altra banda, per tal de resoldre la segona dificultat que es plantejava, constituïda pel diferent comportament de qualsevol producte en funció de les condicions en les quals es troba, s'especifiquen tots els paràmetres que poden influir en la realització de les determinacions, essencialment longituds, massa, temps i temperatura (Muller, 1973).

### II.2- Els fluids. Propietats generals.

Els fluids són agregacions de molècules, molt separades entre si en els gasos i més properes en els líquids, essent molt més gran la distància entre molècules que el seu propi diàmetre en ambdós casos. Les molècules es mouen lliurement i es considera que la variació de les seves propietats és tan suau que es pot utilitzar el càlcul diferencial per analitzar-les. Algunes propietats interessants dels fluids són (Symon, 1971):

- Isotropia: Les propietats dels fluids són iguals en totes les direccions.
- Mobilitat: No tenen forma pròpia i s'adapten al recipient que els conté. En altres paraules, un esforç infinitament petit provoca una deformació infinitament gran.
- Compressibilitat: Variació de volum a l'ésser sotmesos a un esforç. La majoria de líquids són pràcticament incompressibles.

- Viscositat: Mesura de la resistència que ofereix un fluid al ser deformat per un esforç tallant.

II.3- Fluids newtonians.

Per definició, un *fluid newtonià* és un fluid ideal, que no té propietats elàstiques, és incompressible, isotròpic i no té estructura. No existeix en la realitat, però molts dels fluids reals mostren un comportament newtonià en un rang molt ample d'esforços tallants; són els anomenats fluids newtonians. Gran part dels fluids d'interès en l'enginyeria, com l'aigua, l'oli, la gasolina, l'alcohol, l'aire o el vapor d'aigua són newtonians. (Muller, 1973).

Un fluid newtonià es caracteritza perquè l'esforç de cisallament és linealment proporcional al gradient de velocitats en el pla perpendicular a l'aplicació de l'esforç, essent la constant de proporcionalitat la *viscositat* del fluid en qüestió, tal i com s'expressa en la llei de Newton:

$$\sigma = -\eta \frac{dv}{dx} \quad \text{[II.1]}$$

on:

$\sigma$             esforç de cissallament aplicat.

$\eta$              viscositat dinàmica.

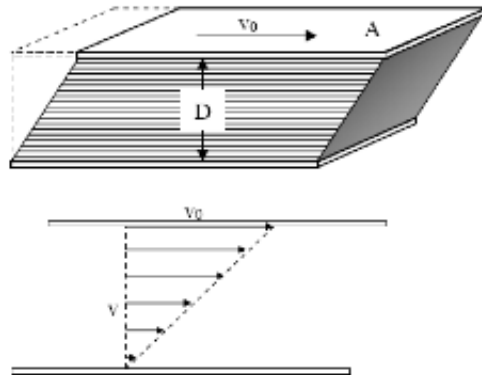
$\frac{dv}{dx}$         gradient de velocitats en la direcció perpendicular a l'esforç.

Segons aquesta expressió, l'esforç de cissallament és directament proporcional al gradient de velocitats que apareix en la direcció perpendicular a la qual s'aplica aquest esforç, essent la constant de proporcionalitat la viscositat dinàmica. Aquest fet és senzillament observable a partir de la Figura II.1, que mostra dues plaques de superfície infinita entre les quals hi ha un fluid. Si la placa inferior resta immòbil i a la superior se li aplica una força F constituint un esforç de cisallament, es mourà a una velocitat uniforme en una direcció paral·lela al seu propi pla. Llavors, les capes del fluid que estiguin en contacte amb la placa superior es mouran a la mateixa velocitat que aquesta mentre que la capa inferior, en contacte amb l'altra placa, restarà immòbil. D'aquesta manera apareixerà un gradient de velocitats al llarg de la direcció perpendicular a



## ANNEX II: INTRODUCCIÓ A LA REOLOGIA.

l'esforç que, si el fluid és newtonià, serà lineal. En aquest tipus de fluids, la viscositat només depèn de la temperatura i composició, essent independent del temps, de la velocitat de deformació i de la història prèvia del fluid (Rao, 1977).



**Figura II.1.** Gradient de velocitats entre dues plaques paral·leles que contenen un fluid newtonià.

Òbviament, per tal que es compleixin aquests plantejaments, cal que el flux que es formi entre les plaques, en el si del fluid, sigui laminar, és a dir, que el mòdul de Reynolds sigui inferior a 2.300 (Muller, 1973).

### II.4- Fluids no newtonians.

En els fluids newtonians, la constant de proporcionalitat entre l'esforç tallant i el gradient de velocitats és un valor fix, que s'ha definit com a viscositat ( $\eta$ , equació II.1). D'aquesta manera, la representació de la funció és una recta que passa per l'origen de coordenades fet que representa, a la pràctica, que n'hi ha prou amb una sola determinació per tal de caracteritzar completament el comportament al flux del líquid.

No obstant, hi ha una gran quantitat de líquids emprats freqüentment en les indústries alimentàries en els quals no es compleix aquesta relació tan simple. Sol tractar-se de suspensions de sòlids en el si d'un fluid o emulsions de líquids, de manera que les partícules disperses poden interaccionar entre sí o amb el medi que les conté. Si la interacció depèn de la velocitat del flux, el coeficient de viscositat deixa d'ésser una constant. Llavors, en lloc de viscositat, sol parlar-se de *viscositat aparent* ( $\eta_{ap}$ ). A aquests líquids se'ls anomena *fluids no newtonians* (Muller, 1973).

El model clàssic que descriu de manera general el comportament reològic dels fluids no newtonians és el de Herschel-Bulkley (equació 1.1). A partir dels paràmetres d'aquesta equació, la viscositat aparent es calcula també com el quocient entre esforç tallant i gradient de velocitat:

$$\eta_{ap} = \frac{\sigma_0}{\dot{\gamma}} + K \left( \dot{\gamma} \right)^{n-1} \quad \text{[II.2]}$$

**- Fluids amb comportament independent del temps:**

**✓ Fluids plàstics.**

Els fluids plàstics es defineixen com aquells que mantenen la seva forma quan només actua sobre ells la força de la gravetat, però que comencen a fluir quan se'ls aplica una força suficientment gran. Dit d'una altra manera, en aquest tipus de fluids l'esforç de cisallament ha d'arribar a un mínim abans que comenci el flux, anomenat llindar de fluència o tensió de deformació plàstica ( $\sigma_0$ ).

El producte plàstic ideal està definit pel model de Bingham, que es troba inclòs en l'equació de Herschel – Bulkley [1.1] fent l'índex de comportament al flux igual a 1, és a dir, la representació gràfica gradient de velocitat – esforç tangencial és una recta que no passa per l'origen de coordenades, sinó que talla l'eix d'ordenades en un valor  $\sigma_0$ . A esforços inferiors a aquest valor, el comportament de la substància es regirà per les mateixes equacions que el sòlid de Hooke. A esforços superiors, el seu comportament serà molt similar al d'un fluid newtonià, podent-se parlar de *viscositat plàstica* ( $\eta_{pl}$ ) calculada a partir de l'*esforç de cisallament eficaç* ( $\sigma - \sigma_0$ ) (Barbosa-Cánovas *et al.*, 1993).

**✓ Fluids pseudoplàstics.**

Es caracteritzen pel fet que la seva viscositat dinàmica decreix a mesura que augmenta l'esforç de cisallament al qual es sotmeten. Dit d'una altra manera, la pendent de la representació de l'esforç tallant front a la velocitat de deformació decreix a mesura que augmenta  $\dot{\gamma}$ . La viscositat aparent depèn de la velocitat de deformació, però no del temps durant el qual hi estan sotmesos. Aquest comportament indica una reorganització

## **ANNEX II: INTRODUCCIÓ A LA REOLOGIA.**

---

de l'estructura del fluid, que dona com a resultat una menor resistència al flux. El nom *pseudoplàstic* deriva de mostres en les quals a tensions petites corresponen velocitats de deformació també molt petites, de manera que les gràfiques obtingudes s'assemblen molt a les d'un cos de Bingham. En l'equació de Herschel – Bulkley [1.1], els fluids pseudoplàstics presentarien un índex de comportament al flux entre 0 i 1 i un llindar de fluència nul. El comportament pseudoplàstic pot ésser degut a la presència de (Barbosa-Cánovas *et al.*, 1993):

- Compostos d'elevat pes molecular o partícules allargades a concentració suficientment baixa.
- Alta interacció entre partícules, causant la seva agregació o associació per enllaços secundaris.
- Relació axial elevada i asimetria de les partícules, requerint la seva orientació al llarg de les línies de corrent.
- Variació de la forma i mida de les partícules, permetent el seu apilament.
- Partícules no rígides o flexibles, que poden patir un canvi en la seva geometria o conformació.

### **✓ Fluids dilatants.**

Al contrari que els fluids pseudoplàstics, els fluids dilatants presenten un augment de la seva viscositat dinàmica a mesura que augmenta l'esforç de cisallament al qual es sotmeten. És a dir, la pendent de la representació de l'esforç tallant front a la velocitat de deformació augmenta a mesura que creix  $\dot{\gamma}$ . El comportament d'aquests fluids es pot descriure també amb el model de Herschel – Bulkley [1.1], fent el llindar de fluència igual a zero i l'índex de comportament al flux superior a la unitat.

S'anomenen fluids dilatants perquè experimenten un augment de volum quan se'ls sotmet a un gradient de velocitats elevat. Aquest efecte s'explica per la composició interna d'aquest tipus de fluid, formada per partícules sòlides de mides variades envoltades per una fracció líquida que les lubrica. En aquestes condicions, mentre el gradient de velocitats sigui baix, la viscositat aparent serà baixa. Un cop el gradient de velocitats augmenta, les partícules s'estiren i canvien la seva estructura de forma que el líquid que les lubrica no és suficient, i per tant augmenta la viscositat aparent i el volum del fluid (Garza, 1998).

**- Fluids amb comportament dependent del temps:**

✓ **Fluids tixotròpics.**

Els fluids tixotròpics són fluids no newtonians en els que la viscositat aparent depèn de la velocitat de deformació i del temps d'aplicació d'aquesta. La seva viscositat dinàmica disminueix a mesura que augmenta el temps d'aplicació de l'esforç de cisallament. És a dir, es dona un canvi de propietats similar al de la pseudoplasticitat, però amb la diferència que no només hi intervé la variació del gradient de velocitat sinó també el temps. La tixotropia indica un canvi continu de l'estructura del material que acaba facilitant-ne el flux, és a dir, es destrueix part de la xarxa interna que formen les partícules en suspensió que conté el fluid (Muller, 1973; Rao, 1977).

Una possible representació gràfica de la tixotropia consisteix en traçar l'esforç tallant en front de la velocitat de deformació, augmentant aquesta darrera a intervals definits fins a un màxim i disminuint-la posteriorment de la mateixa manera fins a zero, essent molt important mantenir constant l'interval de temps entre dues lectures. Quan la velocitat de deformació decreix, el producte s'espesseix lentament, fins a reprendre el seu comportament original, indicant que torna a formar-se l'estructura destruïda. Si l'esforç tallant és dependent del temps s'acaba formant un bucle d'histèresi.

✓ **Fluids reopèctics.**

Els fluids reopèctics, talment com els fluids tixotròpics, són fluids no newtonians en els que la viscositat aparent depèn de la velocitat de deformació i del temps d'aplicació d'aquesta. En aquest cas, la viscositat dels fluids reopèctics creix a mesura que augmenta el temps d'aplicació de l'esforç de cisallament, contràriament als fluids tixotròpics. En certa mesura són semblants als fluids dilatants, l'única diferència recau en si és o no és detectable el temps de formació o de destrucció de la seva estructura (Garza, 1998). La reopèxia és el fenomen invers a la tixotropia, motiu pel qual el control dels temps també resulta fonamental en la realització dels experiments.

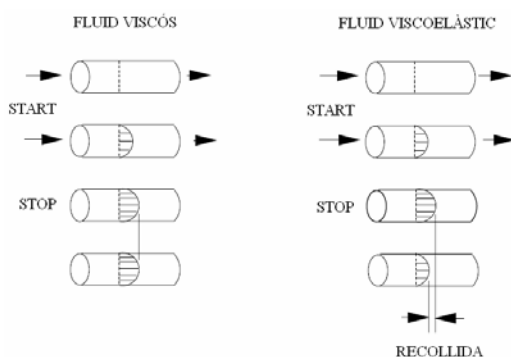
II.5- La viscoelasticitat.

El típic exemple per descriure un fluid amb propietats viscoelàstiques és la mescla formada per aigua i farina de blat. Si es separa una tira de la massa i s'estira traccionant els seus extrems, s'allargarà i semblarà que flueixi com un líquid viscos. Si es deixen els

## ANNEX II: INTRODUCCIÓ A LA REOLOGIA.

extrems lliures, la tira de massa es contreurà com una peça tova de goma (*efecte recollida*, Figura II.2), tot i que la recuperació de la forma serà solament parcial i no adquirirà la seva longitud inicial, de manera que no és perfectament elàstica. Aquest petit experiment posa de manifest que la massa mostra simultàniament les propietats viscoses pròpies d'un líquid i les elàstiques característiques d'un sòlid, és a dir, la massa és viscoelàstica.

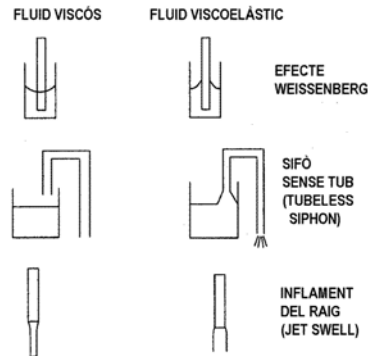
Les característiques dels productes viscoelàstics varien des de les dels líquids viscósos amb propietats elàstiques (model de Maxwell), fins a un sòlid elàstic amb propietats viscósos (model de Kelvin-Voigt). En condicions normals, l'elasticitat deguda a l'estirament dels enllaços interatòmics no és apreciable, i pot afirmar-se que la dels aliments viscoelàstics és deguda a la deformació elàstica de les macromolècules. A més a més, és freqüent que només es doni una recuperació parcial, ja que la xarxa tridimensional elàstica es desintegra progressivament sota l'efecte de l'esforç. D'aquesta manera, com més complerta i resistent sigui aquesta xarxa, major serà l'elasticitat. Contràriament, com més fàcilment es desintegri, major serà el component viscós (Muller, 1973).



**Figura II.2.** Efecte recollida en els fluids viscoelàstics.

La Figura II.3 il·lustra altres fenòmens típics dels fluids viscoelàstics. Entre ells es troba l'anomenat *efecte Weissenberg*, que consisteix en el fet que durant la mescla o agitació circular aquests líquids tendeixen a enfilarse per l'eix de rotació, mentre que els fluids viscósos formen un vòrtex. D'altra banda, quan un líquid newtonià emergeix d'un tub de secció circular el raig sortint es contreurà, mentre que en un fluid

viscoelàstic tindrà lloc un *inflament del raig* o *jet swell*. El darrer efecte típic d'aquests fluids, especialment dels que tenen una major component elàstica, consisteix en provocar un efecte de *sifó sense tub* (Steffe, 1996).



**Figura II.3.** Altres efectes en els fluids viscoelàstics.

La gran diversitat de productes viscoelàstics determina l'existència de tècniques d'assaig molt diverses. Contràriament al cas dels productes plàstics, on els components elàstic i viscosos queden definits eficaçment pel valor de la deformació plàstica, en els viscoelàstics s'han dissenyat algunes tècniques per donar separatament ambdós paràmetres. D'aquestes, una de les més adequades per a la realització d'estudis sobre sucs concentrats és la *determinació vibracional* o *experimentació dinàmica* (Muller, 1973; Ramos i Ibarz, 2006).

Si un líquid viscoelàstic es deixa fluir a través d'un viscosímetre capil·lar en condicions constants, les diverses capes del fluid adquiriran una deformació constant degut al component elàstic, i el flux serà degut exclusivament al comportament viscos. L'element elàstic no es posarà de manifest si no es dona un canvi bruscat de l'esforç o la velocitat del flux. La tècnica de variar l'esforç o la velocitat del flux constitueix la base de les determinacions vibracionals, en les que s'apliquen repetidament cicles alternatius d'esforços o deformacions relatives. El procediment per aplicar aquesta tècnica d'anàlisi i les seves particularitats s'han definit a l'apartat de *Material i mètodes*.

Els *experiments dinàmics* poden dur-se a terme de dues maneres: en equips de deformació controlada on la deformació és fixa i es mesura l'esforç produït, o bé en

## ANNEX II: INTRODUCCIÓ A LA REOLOGIA.

equips d'esforç controlat on es dóna la situació inversa. Ambdós procediments solen donar resultats similars. En els equips d'esforç controlat la mostra es sotmet a un esforç que varia en el temps, normalment de manera sinusoidal (Steffe, 1996).

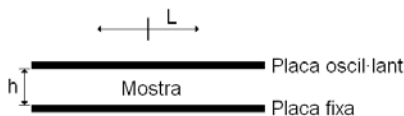


Figura II.4. Esquema de funcionament d'un experiment dinàmic.

La Figura II.4 mostra dues plaques rectangulars orientades paral·lelament. La placa inferior és fixa i la superior pot moure's horitzontalment endavant i endarrere, quedant entre ambdues la mostra objecte de l'experiment. Es suposa que la deformació del material serà una funció del temps, definida per la funció:

$$\gamma = \gamma_0 \cdot \sin(\omega t) \quad [\text{II.3}]$$

on  $\gamma_0$  és l'amplitud de la deformació o deformació màxima, que serà igual a  $L/h$  quan el moviment de la placa superior sigui  $L \cdot \sin(\omega t)$ .  $\omega$  és la freqüència expressada en rad/s, que és equivalent a  $\frac{\omega}{2\pi}$  Hz. Així, per exemple, si les plaques estiguessin separades 1,5 mm i la placa superior es moguéssim 0,3 mm, l'amplitud de la tensió màxima seria del 20%:

$$\gamma_0 = \frac{L}{h} = \frac{0,3}{1,5} = 0,2$$

Emprant una funció sinusoidal com a entrada, s'obté una resposta periòdica que es pot trobar derivant la funció [II.3]:

$$\frac{d\gamma}{dt} = \dot{\gamma} = \frac{d(\gamma_0 \cdot \sin(\omega t))}{dt} = \gamma_0 \omega \cos(\omega t) \quad [\text{II.4}]$$

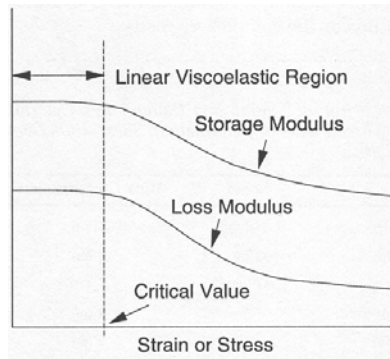
Si l'amplitud de la tensió aplicada és petita, de manera que el material es comporti en una regió de viscoelasticitat lineal, l'esforç produït per aquesta tensió input serà:

$$\sigma = s_0 \sin(\omega t + \delta) \quad [1.5]$$

a partir del qual poden calcular-se els mòduls d'emmagatzematge ( $G'$ ) i de pèrdues ( $G''$ ) i l'angle de fase ( $\delta$ ).

Els reòmetres disponibles al mercat poden operar en diversos modes: escombrat d'esforços, escombrat de freqüències i escombrat de temps. Un escombrat d'esforços,

dut a terme variant l'amplitud de la senyal d'entrada a una freqüència constant, s'empra per determinar els límits de la zona de viscoelasticitat lineal, identificant un valor d'*esforç crític*. En aquesta zona lineal, les propietats reològiques no depenen de la tensió aplicada ni de l'esforç tallant resultant (Muller, 1973, Figura II.5).



**Figura II.5.** Resposta típica d'un escombrat d'esforços, mostrant la zona lineal definida per l'esforç crític (Muller, 1973).

L'escombrat de freqüències és probablement el mode d'operació més comú, ja que mostra com el comportament elàstic i viscos del material canvien amb la variació d'aplicació de l'esforç. En aquests assaigs, la freqüència és augmentada progressivament mentre que l'amplitud de l'esforç aplicat es manté constant. Normalment, els materials exhibeixen més caràcter propi dels sòlids com més alta és la freqüència (Steffe, 1996).

#### II.6. Influència de la temperatura.

Fins que són consumits, els aliments es veuen sotmesos a variacions contínues de temperatura, ja sigui en el mateix procés d'elaboració o bé en els períodes de transport i emmagatzematge. D'altra banda, durant la crioconcentració es produeix també una variació elevada de la temperatura. Per aquests motius resulta molt important conèixer com varien les propietats reològiques d'un aliment en funció de la temperatura.

Usualment, gran quantitat d'autors han emprat equacions de tipus Arrhenius per a descriure la influència de la temperatura en la viscositat (Saravacos, 1970; Vitali i Rao, 1982; Crandall *et al.*, 1982; Rao *et al.*, 1984; Manohar *et al.*, 1991; Ibarz *et al.*, 1992a). Per als fluids newtonians, aquesta expressió és:



$$\eta = K_0 \cdot e^{\frac{E_a}{RT}} \quad \text{[II.5]}$$

on  $K_0$  és el factor de freqüència,  $E_a$  l'energia d'activació del flux,  $R$  la constant dels gasos ideals i  $T$  la temperatura absoluta.

En el cas dels fluids no newtonians, en lloc de la viscositat es correlaciona la viscositat aparent a una velocitat de deformació fixa (Vitali *et al.*, 1984b; Rao *et al.*, 1984; Moresi i Spinosi, 1984):

$$\eta_{ap} = \eta_{\infty} \cdot e^{\frac{E_a}{RT}} \quad \text{[II.6]}$$

essent  $\eta_{ap}$  la viscositat aparent i  $\eta_{\infty}$  una constant denominada *viscositat de deformació infinita*. En alguns casos, altres autors han dut a terme l'avaluació de l'efecte de la temperatura emprant l'índex de consistència del model de Herschel-Bulkley ( $K$ ) en lloc de la viscositat aparent (Ibarz i Lozano, 1991; Ibarz *et al.*, 1995; Toralles *et al.*, 2006).

# ANNEX III

---



**Annex III: Introducció a l'anàlisi multivariant: conceptes bàsics.**

En la majoria de casos de la vida quotidiana, l'estudi de qualsevol fenomen ha de tenir en compte diversos factors, ja que les propietats que el defineixen rarament depenen d'una sola variable. Per tant, és generalment necessari observar simultàniament diverses variables en un determinat estudi que estan relacionades amb la propietat a estudiar. Els mètodes univariants (que estudien una sola variable) també poden resultar pràctics en alguns casos determinats, però sovint resulten insuficients per a una anàlisi completa de les dades. En aquest Annex es definiran els conceptes bàsics de l'anàlisi multivariant, així com els principis de les tècniques emprades en aquesta tesi per tal de poder interpretar fàcilment els fruits de l'estudi, però no els mecanismes de càlcul ni els algorismes que donen lloc a aquests resultats. Per a més informació teòrica, es poden consultar els treballs de Martens i Naes (1989), Mevik i Cederkvist (2004) i Gatiús (1998 i 2005).

En primer lloc, cal esmentar la diferència entre *observació directa* i *observació indirecta*. Una mesura directa és simplement la mesura d'una determinada propietat amb un aparell (temperatura mesurada amb el termòmetre, per exemple); d'altra banda, una mesura indirecta implica la determinació del valor d'una propietat mitjançant la mesura de quelcom diferent d'aquesta propietat, que ens portarà a determinar el valor de la magnitud objecte d'estudi a través d'una transformació de la dada.

Les dades han de contenir necessàriament informació sobre la propietat que es vol determinar, fet que es pot expressar com que *hi ha d'haver una relació modelable entre el grup de variables mesurades i la propietat objecte d'estudi*. Si canvia el valor de les variables, com a conseqüència, el valor de la propietat també ha de canviar. Matemàticament, es diu que la propietat objecte d'estudi (generalment anomenada Y) és una funció de les variables mesurades (anomenades X). La variable Y sol ser una mesura més cara o difícil d'obtenir, mentre que les variables X són més fàcils d'obtenir i/o més barates.

D'altra banda, les mesures o observacions que es fan sempre contenen elements que són irrellevants per a la propietat que s'estudia. Aquests elements són una sèrie d'efectes com el soroll instrumental i altres errors aleatoris de mesura, juntament a d'altres imprecisions que poden ésser captades al mateix temps que les nostres mesures.

### **ANNEX III: INTRODUCCIÓ A L'ANÀLISI MULTIVARIANT.**

Les *observacions* es poden entendre com una suma de dues parts diferenciades: l'*estructura* de les dades, que és la part correlacionada amb la propietat objecte d'estudi, i el *soroll*, que és quelcom diferent (contribucions d'altres components, soroll instrumental, etc.). L'anàlisi multivariant s'empra com una eina útil per separar les dues parts.

#### **Definicions.**

Abans de res, cal aclarir una sèrie de conceptes fonamentals i nomenclatura:

*Objecte*: conjunt d'observacions d'una mostra.

*Variables X*: observacions que es poden obtenir fàcilment i/o més barates en un objecte determinat.

*Variables Y*: observacions d'obtenció més difícil i/o més cares del mateix objecte.

*n*: designa el nombre d'objectes.

*p*: designa el nombre de variables X.

*q*: designa el nombre de variables Y.

*Variància*: en una variable determinada, és una mesura de la dispersió dels valors de la variable. Generalment, és més útil expressar la mesura d'aquesta dispersió en les mateixes unitats que les mesures de les dades, llavors s'anomena *desviació estàndard* (rel quadrada de la variància).

*Covariància*: és una mesura de la relació lineal entre dos variables  $x_1$  i  $x_2$ : si apareixen valors grans de la variable  $x_1$  juntament amb valors grans de la variable  $x_2$ , la covariància serà positiva; d'altra banda, si valors grans de la variable  $x_1$  apareixen juntament amb valors petits de la variable  $x_2$ , i viceversa, la covariància serà negativa. Una covariància gran (en valor absolut) significa que hi ha una forta dependència lineal entre dues variables, mentre que si la covariància és baixa les dues variables no són molt dependents.

*Correlació*: és una forma més pràctica de comparar dependències lineals; és una mesura adimensional que es calcula dividint la covariància pel producte de les desviacions estàndard de les variables implicades.

Les equacions que caldrà tenir present en el càlcul dels paràmetres bàsics són les següents:

Mitjana: 
$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n}$$

Variància: 
$$Var(x) = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}$$

Desviació estàndard: 
$$S_x = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}}$$

Covariància entre x i y: 
$$cov(x,y) = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})}{n - 1}$$

Correlació entre x i y: 
$$r = \frac{cov(x,y)}{S_x S_y}$$

### **Objectius de les tècniques d'anàlisi multivariant.**

S'agrupen en 3 funcions bàsiques:

- *Descripció de les dades*: una gran part de l'anàlisi multivariant està relacionada amb la simple observació de les dades, caracteritzant-les i extraient la informació que s'hi troba continguda. Un mètode freqüentment emprat per acoplar aquesta funció és l'Anàlisi de Components Principals (PCA).
- *Discriminació i classificació*: la discriminació es basa en la separació o diferenciació de grups de dades. La classificació és similar, però aquí ja es coneix abans de l'anàlisi quins grups són rellevants (la classificació requereix una descripció prèvia de les classes).
- *Regressió i predicció*: la regressió és una aproximació per relacionar dos grups de variables entre ells. Això correspon a determinar una (o unes) variables Y prenent com a base una variable (o un conjunt de variables) X. Com es pot veure, aquest concepte està relacionat amb els d'observacions directes i indirectes esmentats anteriorment. D'altra banda, la predicció significa determinar valors de Y en nous objectes basats en un model X prèviament calibrat.

### **L'Anàlisi de Components Principals (Principal Component Analysis, PCA).**

El mètode d'Anàlisi de Components Principals consisteix en descompondre una matriu de dades en una part *estructural* i una part de *soroll*. Per tant, es parteix d'una

### **ANNEX III: INTRODUCCIÓ A L'ANÀLISI MULTIVARIANT.**

matriu de dades  $X$  que està formada per  $n$  objectes i  $p$  variables, la qual s'anomenarà matriu de dades. Els objectes poden ser observacions, mostres, experiments, ... mentre que les variables poden ser mesures per cada experiment, atributs o qualsevol propietat relacionada amb els objectes. D'aquesta forma, es pot afirmar que les variables caracteritzen als objectes. Aquesta matriu  $X$  de dades de la qual es parla, amb  $n$  files i  $p$  columnes, pot ser presentada en un sistema cartesià (ortogonal) de coordenades de dimensió  $p$ . Aquest sistema de coordenades s'anomena *espai* de les variables (espai matemàtic donat per les  $p$  variables). Per tant, aquesta matriu de dades es pot entendre com un núvol de punts en un espai  $p$ -dimensional donat per les variables.

L'anàlisi de Components Principals parteix d'assumir que la variable més important per a descriure aquest conjunt de mostres és la que presenta màxima variància, és a dir, aquella respecte de la qual les mostres prenen valors més diferents. S'anomena *Primer Component Principal* (PC1) a l'eix central determinat al llarg de la direcció de màxima variància en el conjunt de dades. Atès que les direccions en aquest espai indiquen variables, aquest eix també identificarà alguna variable que en particular es podria posar com a combinació lineal dels eixos ortogonals pesats amb els corresponents cosinus dels angles directors.

Hi ha un altre camí per trobar aquest eix que s'ha definit (PC1). Si es projecta cada punt del conjunt de dades perpendicularment a aquest eix que s'ha definit, la distància perpendicular a l'eix s'anomena *residual* de cada punt. Llavors, es pot definir el PC1 com la línia més adequada per a tots els punts emprant el principi dels mínims quadrats, és a dir, la línia que minimitza la suma de les distàncies al quadrat. D'aquesta forma, es pot veure que tots els objectes prenen part en aquesta "recerca" del PC1.

Si el núvol de punts no és tant simple com per ser modelat amb un únic PC cal pensar en trobar el Segon Component Principal (PC2), el qual discorrerà en una direcció ortogonal a la del primer PC determinada per la direcció de màxima variància (o de mínims quadrats de les projeccions dels punts en ell). Així successivament s'anirien trobant la resta de Components Principals. Aquest sistema de PCs constitueix un nou sistema de coordenades relacionat amb el sistema original definit per les  $p$  variables, i la seva principal característica és el fet de que les noves variables no covarien entre elles (són variables independents).

El nombre màxim de components principals serà el menor de  $n$  o  $p$ , segons sigui més petit el nombre d'objectes o el de variables. Tots els PCs són ortogonals i, per definició, representen successivament variàncies més petites cada cop. Els últims PCs transcorren al llarg de direccions on hi ha molt poca dispersió dels objectes; per tant, es diu que en aquestes direccions hi ha molt poca informació. Progressivament, aquestes direccions es poden prendre com a direccions de *soroll*. Aquesta és la idea de com el PCA pot descompondre la matriu  $X$  original en una part estructurada i en la part de soroll (part, aquesta darrera, on la variància és tant petita que és negligible). L'origen dels nous eixos es pot entendre com una translació de l'origen en l'espai de les variables al centre del núvol de punts. Aquest procediment s'anomena *centrat*, considerant-se aquest centre com el PC0 (punt on s'uneixen els dos eixos definits pels dos primers components principals).

Un cop ha quedat definit el nou espai determinat pels Components Principals, cal descriure tres conceptes molt importants dins del PCA: els *scores*, els *loadings* i els *residuals*:

- *Scores*: en el núvol de punts determinat pels objectes de la matriu de dades, projectant cadascun d'aquests objectes perpendicularment sobre cada Component Principal apareix en cada eix i per a cada objecte una coordenada relativa a l'origen dels eixos (PC); aquesta coordenada s'anomena *score* i la notació emprada per a definir-lo és  $t_{ij}$  (score de l'objecte  $i$  sobre el PC  $j$ ). Els scores per a tots els objectes formen la matriu de scores (notada  $T$ ). Llavors, els vectors de scores són les columnes d'aquesta matriu  $T$  que s'ha definit i corresponen als scores de tots els objectes respecte d'un eix  $j$ .
- *Loadings*: els Components Principals són vectors en l'espai de les variables. Cadascun dels PCs es pot presentar com una combinació lineal de  $p$  vectors unitaris de l'espai de les variables. Els coeficients d'aquesta combinació lineal s'anomenen *loadings* (es tindran, doncs,  $p$  loadings per a cada PC). Els loadings per a tots els PCs constitueixen la matriu  $P$ , és a dir, la matriu de transformació entre l'espai de variables original i l'espai determinat pels components principals. Una columna d'aquesta matriu representa les direccions de cada PC relatives al sistema de coordenades original.



- *Residuals*: quan es passa de l'espai original de les variables a l'espai determinat pels PCs es perd informació si el número de PCs que s'agafa és menor que la dimensió de la matriu de dades original. Aquesta informació que s'ha perdut com a conseqüència del canvi en la representació ve donada per les distàncies de projecció ( $e_i$ ) sobre el subespai agafat. Aquestes distàncies s'anomenen *residuals* dels objectes. Si es recorda que els PCs s'han obtingut de la minimització de la suma dels quadrats de les distàncies, es pot arribar a la conclusió que si aquestes distàncies (residuals) són grans, el model no s'ajusta gaire (no representa massa bé) a les dades originals.

#### **Interpretació dels resultats de l'Anàlisi de Components Principals: els diagrames de scores i loadings.**

Un dels principals avantatges que ofereix l'Anàlisi de Components Principals és el fet de reduir la dimensionalitat efectiva o rellevant de les dades que s'estudien. Això permet l'ús de diagrames bidimensionals o tridimensionals (que són els únics que es poden representar) per a la seva visualització i interpretació. Aquest pas de la interpretació analítica a la interpretació gràfica facilita molt l'estudi de les dades. Així doncs, els gràfics seran les eines principals que s'empren per a extreure les conclusions dels diferents estudis realitzats en aquest camp.

Els gràfics més importants de tot estudi PCA són els diagrames de scores i els diagrames de loadings. Un diagrama de scores consisteix simplement a representar els objectes en un subespai definit per uns determinats PCs. El diagrama de scores més emprat és el PC1 vs. PC2, ja que són els Components Principals que donen major dispersió de les mostres (i que representen una major variabilitat). Ara bé, si la variància explicada pel model únicament amb aquests 2 Components Principals és massa baixa, generalment es procedeix a estudiar els diagrames PC1 vs. PC $i$  on  $i$  anirà des de 2 fins al nombre de PCs que es consideri necessari per a explicar el model, sempre i quant el PC1 representi una variable interessant per a l'estudi realitzat. Els diagrames de scores poden emprar-se per a la identificació de mostres que s'ajusten malament al model (anomenades *outliers*), identificació de grups de mostres, tendències de les mostres, identificació de la variable relacionada amb cada Component Principal, etc. Els objectes que apareixen lluny de l'origen són els més extrems, mentre que els més propers són més típics; els objectes (i grups d'objectes) propers són semblants i els llunyans són diferents entre sí.

Els diagrames de loadings també poden ésser impresos en un diagrama. Els loadings posen de manifest quant (en quina mesura) contribueix cada variable a cada PC, és a dir, la importància de cada variable per al Component Principal seleccionat. Es fan representacions gràfiques d'aquests loadings de la següent manera: en un espai definit per uns PCs determinats es representa cada variable en el punt tal que la projecció a cada eix (a cada PC) indiqui el loading (el pes) d'aquesta variable en la definició d'aquest eix. Variables que apareixen properes a l'origen de coordenades no tenen pes (importància) en la definició de cap d'aquests PCs. També es pot veure com covarien les variables (si estan juntes o agrupades es diu que covarien positivament o que estan positivament correlacionades respecte del PC que es considera; mentrestant, covarien negativament quan el seu loading té signe contrari respecte d'un determinat PC).

#### **La regressió multivariant.**

La modelització multivariant o calibratge multivariant implica la relació de dues matrius de dades, X i Y, mitjançant la regressió. La relació resultant o model serà emprada posteriorment per a futures prediccions, ja que, en general, la predicció és la segona etapa del calibratge multivariant. El principal objectiu del calibratge multivariant és fer tant poques mesures Y com sigui possible, ja que aquestes mesures acostumen a ser cares, difícils, èticament indesitjables, perilloses, llargues, ... El que tenen en comú, en resum, és que generalment és preferible substituir aquestes mesures per mesures X, que són més simples, més barates, més ràpides, ...

Un aspecte molt important a tenir en compte és escollir el nombre correcte de Components Principals a considerar en el model. En fer un model de calibratge multivariant, la diferència entre valors predits i valors reals de la variable Y en el conjunt de calibratge disminueix en augmentar el nombre de PCs, però en testar-lo sobre el conjunt de validació aquesta diferència es va fent més petita fins un punt, a partir del qual torna a augmentar. Aquest punt determina el nombre òptim de components principals del model.

L'error de predicció és la variància residual de les Y basada en la validació. Pot ésser expressat de diverses formes, essent una de les més significatives l'arrel quadrada de l'error de predicció (R.M.S.E.P.). Aquest paràmetre ve donat per l'expressió:

$$RMSEP = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_{i,exp} - y_{i,pred})^2}{n}} = \sqrt{Var_{y,val}}$$

on  $y_{i,exp}$  i  $y_{i,pred}$  són els valors experimentals i predits (respectivament) de la variable  $y$ , en les mostres del conjunt de validació que estan indicades en el sumatori amb l'índex  $i$ , el qual pren valors de 1 a  $n$ . De forma equivalent,  $Var_{y,val}$  és la variància residual de validació de la variable  $y$ . Per tant, es pot arribar a la conclusió de que la millor habilitat de predicció del model ve donada per la mínima variància de predicció.

Existeix una gran varietat de mètodes i algorismes de regressió multivariant, els més importants dels quals són la Regressió Multilínia (MLR), la Regressió per Components Principals (PCR) i la Regressió per Mínims Quadrats Parcial (PLS). Aquest darrer és el mètode més utilitzat per part de molts científics fora dels estadístics i analistes pràctics, ja que els seus resultats contenen una menor complexitat i són més senzills d'interpretar, tot i que els seus algorismes no estan tan ben estudiats i definits com en el cas del PCR (Gatius, 1998).

La idea fonamental per a descriure el sistema de regressió PLS és que es permet que l'estructura de les dades  $Y$  (la variància de les  $Y$ ) intervingui directament com a guia en la descomposició de les dades  $X$ , és a dir, aquest mètode emprà la informació continguda en  $Y$  per a trobar l'estructura rellevant de  $Y$  en les dades  $X$ . En conseqüència, amb el sistema PLS es poden obtenir els mateixos resultats de predicció que amb el PCR, però basant-se en un nombre menor de PCs. En contrapartida, la base de càlcul d'aquesta regressió és molt més complicada i els seus algorismes són molt més complexos. Avui dia, però, aquest fet ja no representa cap inconvenient, ja que els programaris disponibles al mercat porten tots els algorismes implementats i són capaços d'emprar-los en ordinadors de relativament poca potència en poc temps.

Hi ha dues versions de PLS: PLS-1, la qual modela únicament una variable  $Y$ , i PLS-2, que modela diverses variables  $Y$  simultàniament. PLS-2 dóna un conjunt de scores de  $X$  i  $Y$  i un conjunt de loadings de  $X$  i  $Y$ , els quals són vàlids per a totes les variables  $Y$ ; d'altra banda, PLS-1 dóna un conjunt de scores de  $X$  i  $Y$  i un conjunt de loadings de  $X$  i  $Y$  per a cada variable  $y$  que es considera (una en cada model).

---

### **ANNEX III: INTRODUCCIÓ A L'ANÀLISI MULTIVARIANT.**

Un altre aspecte a tenir en compte és que els components en PLS no són Components Principals, ja que estan trobats (calculats) de forma diferent. Per això de vegades se'ls anomena factors o components PLS (*PLS-factors*); ara bé, per simplificar, s'acostuma a emprar la notació PC tant si es parla d'un tipus de component com d'un altre.