



Treball Final de Grau

Stabilization of smoothies with emulsifiers, thickeners and gelling agents.

Estabilització de batuts amb emulgents, espessants i gelificants.

Ariadna Fàbregas Freixas

June 2014

Aquesta obra esta subjecta a la llicència de:
Reconeixement–NoComercial–SenseObraDerivada



<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/3.0/es/>

*Si la teva intenció es descriure la veritat, fes-ho
amb senzillesa i l'elegància deixa-li al sastre.*

Albert Einstein

Dono les gràcies als meus tutors, José María Gutiérrez i Carme González, per la seva implicació i per guiar-me durant aquests mesos.

També m'agradaria donar les gràcies a en David pel seu suport, dedicació i ajuda.

Per últim, i no menys important, vull agrair a la meva família pel seu suport incondicional.

REPORT

CONTENTS

SUMMARY	3
RESUM	5
1. INTRODUCTION	7
1.1. Emulsifiers	8
1.1.1. Lecithin (E322)	9
1.2. Gelling agents	9
1.2.1. Agar-Agar (E406)	10
1.2.2. Gellan gum (E418)	10
1.2.3. Kappa-carrageenan (E407)	11
1.3. Thickeners	12
1.3.1. Xanthan gum (E415)	12
2. OBJECTIVES	14
3. MATERIALS I MÈTODES	15
3.1. Materials	15
3.2. Mètodes experimentals	15
3.2.1. Assajos reològics	16
3.2.2. Homogeneïtzació	18
3.2.3. Mesura d'estabilitat	19
3.3. Mètodes experimentals	20
4. RESULTATS I DISCUSSIÓ	22
4.1. Reologia	22
4.1.1. Escombrat d'esforços	22
4.1.2. Assaig osil·latori	25
4.1.3. Escombrat de gradient	29

4.2. Estabilitat	33
5. CONCLUSIONS	43
REFERENCES AND NOTES	45
ACRONYMS	47
ANNEX	49
ANNEX 1: ESCOMBRAT D'ESFORÇOS	51
ANNEX 2: ASSAIG OSCIL·LATORI	57
ANNEX 3: ESCOMBRAT DE GRADIENTS	63
3.1. Viscositat en funció del gradient	63
3.2. Esforç en funció del gradient	67
ANNEX 4: BACKSCATTERING	71

SUMMARY

Nowadays, animal milk is the most common in the dairy field, although alternative milks have been increasing its presence due to intolerance to animal milk.

Vegetables milk and derivatives do not contain vegetables themselves, since they are removed from the product once milk is extracted from the vegetable. Thus, the vegetable properties are wasted. For example, nuts contain omega-3 fatty acids, complex B vitamins, E vitamins and minerals such as magnesium, potassium and phosphor.

Regarding this new society demand, it could be interesting to find an innovative and healthy substitute for animal milk and, furthermore, make the most of vegetables properties: a nuts smoothie. The main problem is that a smoothie is an aqueous dispersion of solid and fat particles that tends to present sedimentation of solid particles and creaming of fat globules. For this reason, the aim of this project is to stabilize an aqueous dispersion of nuts powder.

To achieve it, a study of different food additives is carried out in order to determine their stabilizing effect. The different functional stabilizers that are studied are listed as follows:

- Lecithin as emulsifier that enables the stabilization of insoluble substances.
- Agar-agar, gellan gum and kappa-carrageenan as gelling agents, whose addition provides a jelly texture to the product.
- And finally, xanthan gum as thickener, so as give consistency to the product.

These stabilizers, except lecithin, were dissolved in water, and in a different range of concentrations, were submitted to rheological tests to determine their behaviour in water. All the rheological characterization was made in a Rheometer Haake-Mars, at 25°C and using plate and plate sensor.

The rheological behaviour studied of the stabilizers in water was the gelling point, the yield shear stress, the viscosity at different shear rates and the frequency test.

Later on and based on the results, stability tests were performed. Stability was measured by light backscattering profiles of each dispersion in different periods of time. The apparatus used

was TurbiScan. The profiles evolution reveals if destabilization exists and if so, by which mechanism is triggered according its form.

The dispersions were made with 10% of nuts and stabilizer; the concentration of which is modified according to the obtained results in order to find a suitable composition for the product. Dispersions were mixed following the same procedure to avoid the preparation influence in the results. The dispersion was homogenised by Ultra Turrax.

Dispersions with best results were chosen to complete a further assay, which allowed the samples validation; they were manually re-dispersed and their stability was determined. This procedure is relevant so as to achieve social acceptance to product since smoothies should remain stable and maintain a good appearance as long as possible after the consumer has shaken them.

To sum up, the study of the stabilizers behaviour and their stability effect on the product is performed in order to select the best stabilizer and the best composition that maintains the nuts particles and fats in suspension.

RESUM

Avui en dia, la llet animal és la més comuna en el sector dels làctics, no obstant, les llets alternatives han anat augmentant el seu protagonisme com a conseqüència de les intoleràncies a la llet animal.

Les llets i derivats d'origen vegetal no contenen el vegetal pròpiament dit, sinó que un cop extreta la llet dels vegetals, aquests són eliminats del producte. D'aquesta manera es desaprofiten les propietats dels vegetals. Per exemple, els fruits secs contenen àcids grassos omega-3, vitamina E i del complex B i minerals com magnesi, potassi i fòsfor.

Respecte a aquesta nova demanda social, seria interessant trobar un innovador i saludable substitut per la llet animal, que a més a més, aprofités al màxim les propietats dels vegetals: un batut de fruit secs. El problema principal és que un batut és una dispersió aquosa de partícules sòlides i grasses que normalment presenten sedimentació de les partícules i formació de glòbuls de grassa. Per aquesta raó, l'objectiu del projecte és establir una dispersió aquosa de fruit sec en pols.

Per aquest motiu, es fa un estudi de diferents additius alimentaris per tal de determinar el seu efecte estabilitzant. S'estudien estabilitzants amb diferents funcions:

- Lecitina com a emulgent: que permet estabilitzar substàncies insolubles.
- Agar-agar, goma gellan i kappa-carragenat com a gelificants, l'addició dels quals proporciona una textura de gelatina al producte.
- I finalment, goma xantana com espessant, amb la funció de donar consistència

Aquests estabilitzants, excepte la lecitina, són dissolts en aigua, i en un rang diferent de concentracions, van ser sotmesos a assajos reològics per tal de determinar el seu comportament en aigua. Tota la caracterització reològica va ser feta amb el Reòmetre Haake-Mars, a una temperatura de 25°C i utilitzant el sensor placa-placa.

El comportament reològic estudiat dels estabilitzants en aigua va ser el punt de gel, els esforços de fluència, la viscositat a diferents esforços i l'assaig de freqüència.

A partir dels resultats obtinguts, es van fer proves d'estabilitat. L'estabilitat va ser mesurada mitjançant els perfils obtinguts per retransmissió de llum de cada dispersió a diferents temps. L'aparell emprat va ser el TurbiScan. L'evolució dels perfils determina si hi ha desestabilització i, segons la forma d'aquesta, per quin mecanisme.

Les dispersions es van fer amb un 10% de fruit sec i amb estabilitzant, concentració del qual es modificava en funció dels resultats obtinguts per tal de poder trobar una composició idònia pel producte. Les dispersions eren mesclades seguint el mateix procediment per evitar que la preparació influeixi en els resultats. La dispersió s'homogeneïtzava amb l'Ultra Turrax.

Les dispersions que presentaven millors resultats se'ls hi va fer una última prova per acabar de determinar la seva validesa, van ser re-dispersades manualment i es va estudiar la seva estabilitat. Aquest procediment és important per tal d'aconseguir l'acceptació social del producte ja que el batut s'hauria de mantenir estable i amb un bon aspecte el màxim temps possible després d'haver estat agitat pel consumidor.

Per resumir, es fa un estudi del comportament dels estabilitzants i del seu efecte en el nostre producte per tal de seleccionar el millor estabilitzant i la millor composició amb l'objectiu de mantenir les partícules de fruit sec i els greixos en suspensió.

1. INTRODUCTION

In the market we can find many types of milk and, each one, in a wide variety of products: as a liquid, powder, concentrate or high calcium. The most common is animal milk, although the vegetable milk consumption is growing fast due to allergies or intolerance.

We can distinguish four types of vegetables milk:

- Grain milk: it could be rice milk or oat milk.
- Legumes-based milk: the famous soy milk or peanut milk.
- Nut milk: hazelnut milk or walnut milk among.
- Seed milk: two examples are coconut milk or sesame seed milk

These milks are produced by shredding the vegetables mixed in water and then filtered, which causes the waste of many of the properties of plants, as they are not included in the final product.

Nuts, for example, are considered a great energy source, rich in fat, protein and trace element (potassium, iron...). They also provide large amounts of vitamins and omega 3 fatty acids. All these properties motivate the study about how achieve a product similar to vegetable milk without removing the nut. The main problem is that nuts have a high content in fatty acids making them insoluble in water so it is difficult to produce a stable mixture, unless the use of additives.

Food additives are present in the vast majority of products we eat and they are used to enhance the flavour, texture, shelf life and nutritional properties. They are substances added to food for a specific technical purpose and they are classified depending on their function. Some examples are preservatives, antioxidants, acidity regulators, anti-caking agents, anti-foaming agents, bulking agents, emulsifiers, flavours enhancers, gelling agents, glazing agents or thickeners. [2]

The purpose of this project is to stabilize suspensions, so the food additives such as emulsifiers, thickeners and gelling agents will be studied.

1.1. EMULSIFIERS

Emulsions are usually mixtures of immiscible liquids where one of the phases is dispersed in the other one (continuous phase). These systems are unstable and they tend to separate. For this reason an emulsifier is used to stabilize the dispersion thanks to its structure.

They contain two parts, a hydrophilic (1) and lipophilic or hydrophobic one (2). The first one is easy to hydrate because it is water-soluble, and the second one is impossible or very difficult to hydrate, so it is oil soluble. [3]

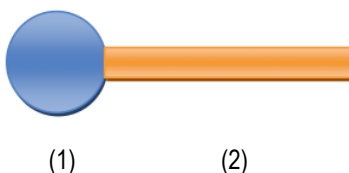


Figure 1. Stabilizer's structure

(imatge extreta de Brenntag specialties, ref 4)

One of the most common dispersions is oil/water. There are two possibilities: oil in water (o/w) and water in oil (w/o). The difference is which one of them acts as a dispersed phase and which one as the continuous phase.

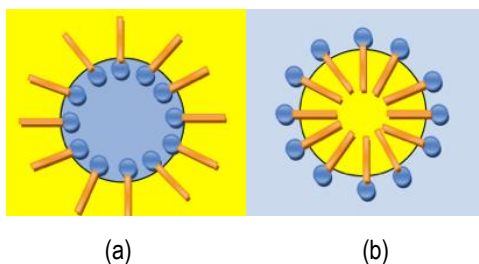


Figure 2. (a) water in oil (b) oil in water

(imatge extreta de Brenntag specialties, ref 4)

The emulsion stability depends on different factors: [4]

- Droplet size: a smaller droplet size facilitates emulsion stability.
- Viscosity of continuous phase: a higher viscosity facilitates emulsion stability. The viscosity of this phase can be influenced by the addition of hydrocolloids or thickening agents.

- Specific density of the two phases: the emulsion will be more stable if the difference is small. To increase the density we can use weighting agents.
- Quality of the interfacial film: this can consist of emulsifiers or proteins.

1.1.1. Lecithin (E322)

Lecithin is a generic term to designate any group of yellow-brownish fatty substances occurring in animal and plant tissues composed of phosphoric acid, choline, fatty acids, glycerol, glycolipids, triglycerides and phospholipids. It can easily be extracted chemically or mechanically. It has low solubility in water, but is an excellent emulsifier. It can be used to prevent sticking too. [1]

It is usually available from sources such as soybeans, eggs, milk, marine sources, rapeseed, cottonseed and sunflower. In this project is used soy lecithin.

There is no maximum amount allowed, it can be used as needed (*quantum satis*). [5]

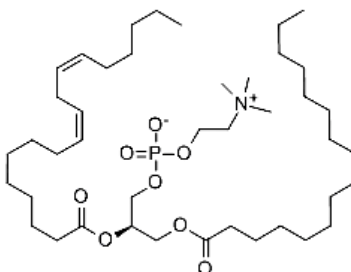


Figure 3. Chemical structure of lecithin.

1.2. GELLING AGENTS

They stabilize emulsions by forming a gel; they are dissolved in the liquid phase as a colloid mixture that forms a weakly cohesive internal structure. Gelling agents also can act as thickeners.

European Parliament and Council Directive No 95/2/EC on food additives other than colours and sweeteners says that the next gelling agents may be added to all foodstuffs following the *quantum satis* principle. [5]

1.2.1. Agar-Agar (E406)

It is obtained from red algae and discovered in the 17th century in Kanten, Japan. It is derived from the polysaccharide agarose, which is released on boiling. Actually, agar consists of a mixture of agarose and agaropectin.

It is an excellent gelling agent. Even a concentration of 1% is sufficient to achieve a good gel. Agar reaches its liquid state at 95°, so the gel is stable at higher temperatures than other gels and solidifies at 45°. It is also applicable in a wide range of pH. [6]

It can be used as a laxative, an appetite suppressant, thickening soups, canned fruit, ice cream and other desserts, cheeses and in the development of beer.

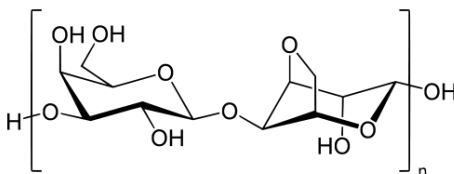


Figure 4. Chemical structure of Agar-agar

1.2.2. Gellan gum (E418)

Gellan gum is a vegetable gum in the form of polysaccharide obtained from the aerobic fermentation of glucose by the bacterium *Sphingomonas elodea*. [7]

It is an effective and useful agent for foods because is effective at very low concentrations, ensuring no flavour masking, gels on cooling and give a wide range of textures from brittle to elastic. [8] Gellan reaches its liquid state at 90° and solidifies at 60°.

There are two varieties of gellan depending on production's process. First one is low acyl, which enables to prepare temperature resistance gels; however, it gives way to a brittle gel. The other one is high acyl, it produces flexible elastic gels that melt at 85° and do not tolerate salt or acidic. [9]

It is used in desserts, bakery fillings, puddings, yogurts, soy milks, sauces, salad dressings and frozen products. (Duxbury, 1993) [10]

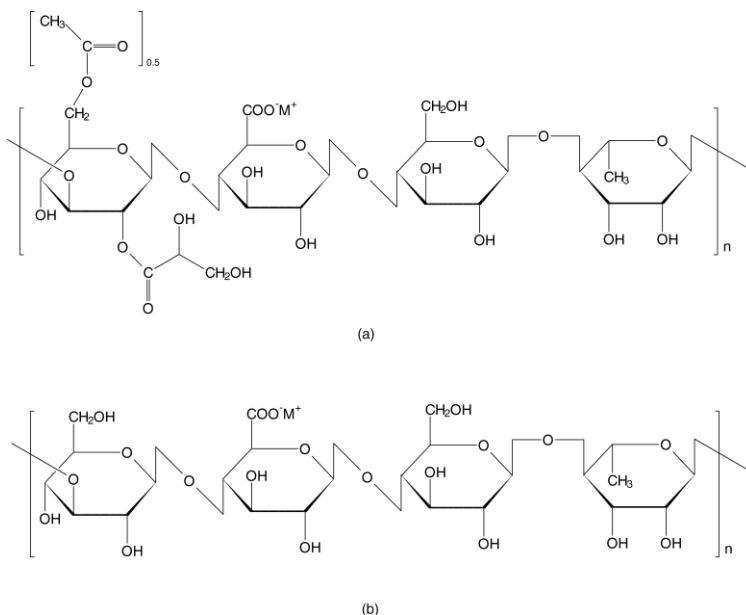


Figure 5. The chemical structure of Gellan gum: (a) high acyl; (b) low acyl

1.2.3. Kappa-carrageenan (E407)

It is a hydrocolloid obtained from red algae, mainly from *Chondrus* and *Euchema* genera. It is like agar-agar but the gel formed with kappa is firmer but more brittle [7]. In spite of the improvements obtained in the results with the presence of potassium ions, a high concentration generates gels that are likely to create syneresis.

Kappa-carrageenan reaches its liquid state at 75° and solidifies at 50°. It doesn't tolerate salt because her presence prevents gelling. Gels don't resist freezing/unfreezing. It is used in concentrations between 0,02% and 2%. [6]

In the food industry is often used in ice cream, sauces, sausages and beverages, baked goods, improving the texture, conservation and freshness of food. [11]

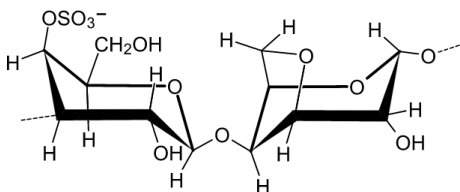


Figure 6. Chemical structure of Kappa-carrageenan.

1.3. THICKENERS

Thickening agents or thickeners are substances that increase the viscosity of a solution without modifying its other properties, specially the taste. There are two types of food thickeners, those from polysaccharides and those from proteins. They provide body and improve the suspension of emulsions, which increases the stability of the product. [1]

Polysaccharides make a thick liquid when the starch granules absorb water and increase in size. This process causes the starch granule catches water molecules and consequently, it thickens liquids. [12]

1.3.1. Xanthan gum (E415)

It is a polysaccharide secreted by the bacterium *Xanthomonas campestris*. It was discovered by the United States Department of Agriculture in 20th century.

The most remarkable property is its ability to produce a large increase in the viscosity of a liquid by adding a very small quantity, on the order of 1%. Xanthan gum solutions are pseudo plastics (viscosity decreases with higher shear rates). It is very stable under a wide range of temperatures and pH. [13]

It is used in salad dressings, sauces, ice creams, frozen foods and beverages. [1]

European Parliament and Council Directive No 95/2/EC on food additives other than colours and sweeteners says that xanthan gum may be added to all foodstuffs following the *quantum satis*, but it may not be used to produce dehydrated foodstuffs intended to rehydrate on ingestion. [5]

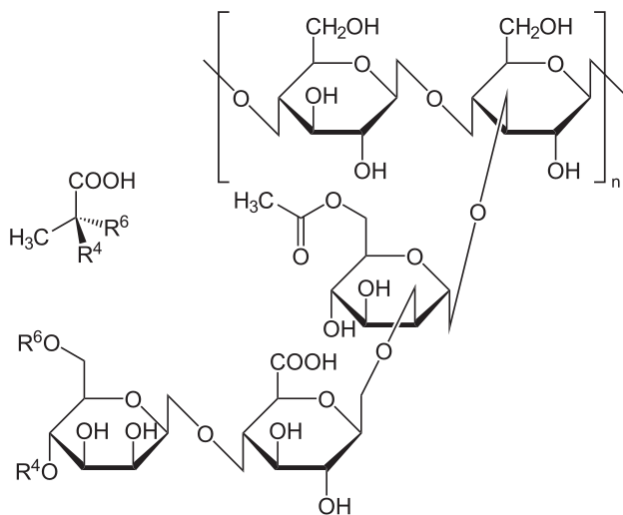


Figure 7. Chemical structure of Xanthan gum

2. OBJECTIVES

The main aim of this project is the stabilization of nuts powder (in this case, hazelnut) dispersed in water with a milkshake aspect. To achieve it, there are different objectives:

- Study the different stabilizers behaviour in a range of concentrations in order to find the optimal by the rheological analysis.
- Find the possible synergies between stabilizers at different ratios and see how their behaviour changes.
- Verify the stability of a nut-water mixture with different stabilizers concentration.

The results of this project, it could be, in a future, the beginning of an ambitious and innovative project with the aim of developing walnut milk or derivatives to satisfy a lot of human needs in one product.

3. MATERIALS I MÈTODES

3.1. MATERIALS

Additius alimentaris:

- Gelificants: goma Agar Agar i goma Gellan, ambdós de la gama de productes TEXTURES d'Albert i Ferran Adrià, i Kappa-carragenat de l'empresa Sosa.
- Espessant: La goma Xantana de la gama de productes TEXTURES d'Albert i Ferran Adrià.
- Emulgent: lecitina de soja de la gama de productes TEXTURES d'Albert i Ferran Adrià.

Aigua milli-Q (tota l'aigua utilitzada en aquest treball és milli-Q)

Avellana triturada de l'empresa Sosa

3.2. MÈTODES EXPERIMENTALS

Per preparar les dissolucions d'estabilitzant amb aigua es pesen 5g d'estabilitzant, a la balança analítica KERN ABJ-NM/ABS-N que té una precisió de 0,1mg i es dissolen en aigua. A l'hora d'afegir l'aigua cal fer-ho amb quantitats petites i repetides vegades. Després de cada addició cal barrejar bé i esperar un temps per tal que el sòlid s'hidrati completament. Les dissolucions es preparen a temperatura ambient però es conserven en fred.

Aquest procés es duu a terme a temperatura ambient i es segueix per cada estabilitzant esmentat, excepte la lecitina que com ja s'ha comentat anteriorment, no és soluble en aigua. La dissolució de goma xantana, un cop preparada, s'ha de portar fins al punt d'ebullició per tal de treure les bombolles d'aire, sempre amb agitació constant i tapat per tal de no concentrar més la dissolució.

El rang de concentracions s'escull de tal manera que es pugui observar el comportament de les dissolucions al reòmetre, observant la transició líquid-gel al augmentar la concentració.

El comportament de les mostres s'estudia mitjançant els assajos reològics explicats a l'apartat 3.2.1.

Per preparar la mescla de fruit sec amb l'estabilitzant s'ha de seguir un procediment concret i igual per tots, d'aquesta manera s'evita que la metodologia influeixi en els resultats. El volum de mescla són 150 ml, amb un contingut d'avellana del 10% i diferents concentracions d'estabilitzants. La mescla es prepara en un vas de precipitats; primer s'afegeix l'avellana triturada, després l'estabilitzant dissolt en aigua i finalment l'aigua. En el cas que la mescla contingui lecitina (emulgent), primer cal barrejar-la amb l'avellana en pols i mesclar-ho bé abans d'afegir-hi l'espessant o el gelificant i l'aigua. Després s'homogeneïtza la mescla tal i com s'explica a l'apartat 3.2.2.

Les dissolucions es poden desestabilitzar per diferents mecanismes i cal conèixer-los per poder-los evitar. L'estudi d'estabilitat es fa mitjançant retransmissió de llum, a l'apartat 3.2.3 s'explica en detall.

3.2.1. Assajos reològics

El comportament dels estabilitzants amb aigua s'estudia amb el Reòmetre HAAKE-MARS (Modular Advanced Rheometer System) amb uns sensors placa-placa de 20 mm de diàmetre (figura 8). Sempre es treballa a una temperatura de 25°C.

Els assajos reològics duts a terme són:

- Escombrat d'esforços

Aquest assaig consisteix en mesurar el gradient de velocitat en funció de l'esforç i permet determinar l'esforç tallant de fluència, τ_0 . Els fluids amb τ_0 , es comporten com un sòlid per sota l'esforç de fluència, un cop sobrepassat aquest, flueixen.

- Assaig oscil·latori

L'assaig oscil·latori consisteix en aplicar al material una deformació sinusoidal. Les deformacions han de ser de petita amplitud per mantenir el rang de respostes lineals. Per un material viscoelàstic G^* és el mòdul complex i és una constant de proporcionalitat entre les amplituds de l'esforç i la deformació. Aquest es compon de dues variables G' i G'' les quals tenen sentit físic; G' anomenat mòdul d'emmagatzematge està relacionat amb la part d'energia que queda emmagatzemada,

correspon a la part elàstica del material. G'' o mòdul de pèrdues està relacionat amb la part de l'energia que es dissipa i correspon a la part viscosa del material.

Per tal de dur a terme l'assaig de freqüència, primer s'ha de fer un assaig anomenat escombrat d'esforços oscil·latori per trobar en quin valor d'esforç tallant la mostra presenta un comportament lineal i per tant el valor de G^* és independent de la freqüència aplicada. Aquest esforç tallant constant serà un paràmetre constant a l'assaig de freqüència.

A l'assaig de freqüència es visualitza el comportament dels mòduls G' i G'' , i a partir dels resultats es determinarà si la mostra té un comportament més viscos o més elàstic, i si hi ha un punt d'encreuament entre els dos mòduls. Aquest punt, a concentracions elevades pot ser que no aparegui o es trobi a freqüències molt baixes, i a concentracions més baixes, el trobarem a freqüències més elevades. Representa la freqüència en que una dissolució amb una concentració determinada canvia el seu comportament d'elàstic a viscos.

A partir d'aquest assaig per cada concentració, es pot trobar el punt de gel, representa a la concentració a la qual una dissolució passa de tenir un comportament elàstic a un de viscos, però a diferència que el punt d'encreuament aquest només depèn del material i no de la freqüència aplicada (Winter y Chambon, 1986). [14]

- Escombrat de gradients de cisalla

Aquest assaig determina la viscositat estacionaria a diferents gradients. A partir dels valors obtinguts es poden ajustar diferents models reològics, com per exemple l'ajust de la viscositat segons el model de Carreau.

Aquest assaig també determina els esforços estacionaris en funció del gradient i mitjançant diferents models, es poden calcular els esforços de fluència de cada mostra. En aquest cas s'utilitza el model de Casson i es comparen amb els obtinguts a partir de l'escombrat d'esforços.



Figura 8. Reòmetre HAAKE-MARS i els sensors placa-placa

3.2.2. Homogeneïtzació

Un cop es té la dispersió de fruit sec amb els estabilitzants i l'aigua al vas de precipitats s'ha de mesclar per tal que quedi homogeni. Per aquesta operació s'utilitza l'homogeneïtzador Ultra-Turrax T.25 basic IKA-WERKE, és una màquina de dispersió d'alt rendiment que és utilitzada per la producció d'una gran varietat d'emulsions i suspensions que no poden ser agitades amb els mètodes convencionals. Utilitza el principi del rotor-estator [15]. Pot treballar en un rang de velocitats molt ampli, des de 11.000 min^{-1} fins 24.000 min^{-1} . Es treballa a temperatura ambient.

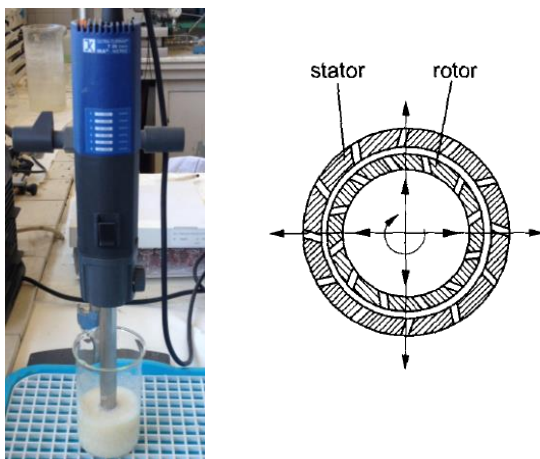


Figura 9. A l'esquerra Ultra Turrax, a la dreta: sistema rotor-estator

3.2.3. Mesura d'estabilitat

Per comprovar l'estabilitat de les mescles s'utilitza el Turbiscan MA2000, un instrument de caracterització òptica d'un líquid dispers. La seva tecnologia consisteix en mesurar intensitats de llum en transmissió i reflexió (comunament anomenat *Backscattering*) en funció de l'altura de la mostra per detectar el canvi de mida de partícula en processos de coalescència i floculació, i separació de fases en processos de sedimentació o sedimentació inversa [16]. Les mostres es disposen dins l'equip amb unes cel·les de vidre. S'obtenen perfils de la mostra al llarg del temps i això permet caracteritzar la dispersió. Segons la variació de perfil es detecten els possibles mecanismes de desestabilització presents.

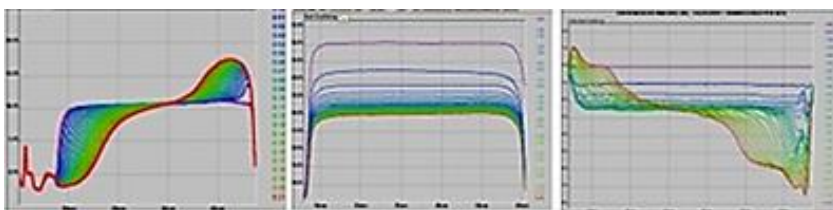
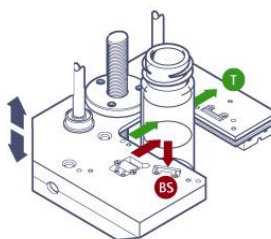


Figura 10. Perfils d'estabilitat mesurats amb backscattering. Mecanismes de desestabilització.
d'esquerra a dreta: Sedimentació inversa, Coalescència i Sedimentació

(imatge extreta de Productos iesmat, ref 16)



(a)



(b)

Figura 11. (a)Turbiscan (b) esquema del mecanisme intern on BS significa *backscattering* i T llum transmesa

(imatge extreta de Productos iesmat, ref 16)

3.3. MODELS MATEMÀTICS

Número de Deborah (De)

És un paràmetre utilitzat per caracteritzar o classificar les substàncies d'acord al seu comportament elàstic, viscos o viscoelàstic. (Reiner, 1945) [17]

El número de Deborah, està definit com:

$$De = \frac{\lambda_{REL}}{T}$$

Equació 1. Número de Deborah

on T és un temps característic del procés de deformació al que es veu sotmesa la substància i λ_{REL} és un temps de relaxació característic de la substància que es pot calcular de la següent manera:

$$\lambda_{REL} = \frac{\mu (f(G' = G''))}{G' (= G'')}$$

Equació 2. Temps de relaxació característic

on G' és el mòdul d'emmagatzematge, G'' el mòdul de pèrdues i $\mu [f(G'=G'')]$ és la viscositat a la freqüència on G' és igual a G'' (punt d'encreuament).

D'acord al número de Deborah totes les substàncies poden ser classificades:

- $De \ll 1$: comportament viscos
- $De \approx 1$: comportament visco-elàstic
- $De \gg 1$: comportament elàstic

Model de Casson

A partir dels valors obtinguts amb l'assaig d'escombrat de gradient, es pot ajustar una funció que relaciona els esforços i el gradient, que permet extrapolar un valor de τ_0 .

$$\sqrt{\tau} = \sqrt{\tau_0} + k\sqrt{\dot{\gamma}}$$

Equació 3. Model de Casson

on τ és l'esforç en Pa, τ_0 l'esforç de fluència en Pa, k és la pendent i $\dot{\gamma}$ és el gradient en s^{-1} .

Model de Carreau

A partir dels valors obtinguts a l'assaig d'escombrat de gradients, es fa un ajust de la viscositat segons el model de Carreau. Aquest conté 4 paràmetres a determinar, μ_0 , μ_∞ , $\dot{\gamma}_C$ i s.

D'aquests 4 se'n fixaran dos a partir de les dades experimentals, que seran les viscositats inicial i infinit.

$$\frac{\mu - \mu_{\infty}}{\mu_0 - \mu_{\infty}} = \frac{1}{\left[1 + \left(\dot{\gamma}/\dot{\gamma}_c\right)^2\right]^S}$$

Equació 4. Model de Carreau

On μ és la viscositat en Pa·s, μ_0 i μ_{∞} són les viscositats a temps 0 i temps infinit en Pa·s, $\dot{\gamma}$ $\dot{\gamma}_c$ són el gradient i el gradient crític en s⁻¹, i S és una constant.

Factor de cisallament

Amb el símbol SF, de l'anglès *shear factor*, és el quocient de viscositats a diferents gradients. Els valors són obtinguts a l'assaig d'escombrat de gradient.

$$SF = \frac{\mu(\dot{\gamma}_1)}{\mu(\dot{\gamma}_2)}, \text{ on } \dot{\gamma}_1 < \dot{\gamma}_2$$

Equació 5. Equació del factor de cisallament

On $\mu(\dot{\gamma}_i)$ és la viscositat a cada gradient en Pa·s.

Els fluids amb un comportament pseudoplàstic, la seva viscositat disminueix amb l'esforç aplicat. L'esforç està directament relacionat amb el gradient, quan aquest augmenta l'esforç també, per tant, es pot dir que la viscositat disminueix a l'augmentar gradient. Segons la concentració de la mostra, la dependència de la viscositat amb el gradient serà més gran o més petita; com més gran sigui el quocient, més concentrada estarà la dissolució.

4.RESULTATS I DISCUSSIÓ

En aquest apartat es presenten els resultats obtinguts a cada un dels estudis experimentals realitzats, per ordre d'execució: primer l'estudi de la reologia dels estabilitzants en aigua i seguidament l'estudi de l'estabilitat de les dispersions aquoses de fruit sec en pols.

4.1. REOLOGIA

Per estudiar la reologia com ja s'ha explicat a l'apartat anterior es fan tres assajos: escombrat d'esforços, assaig de freqüència i escombrat de gradients. Aquests ens permetran conèixer el comportament dels estabilitzants dissolts en aigua en un rang de concentracions.

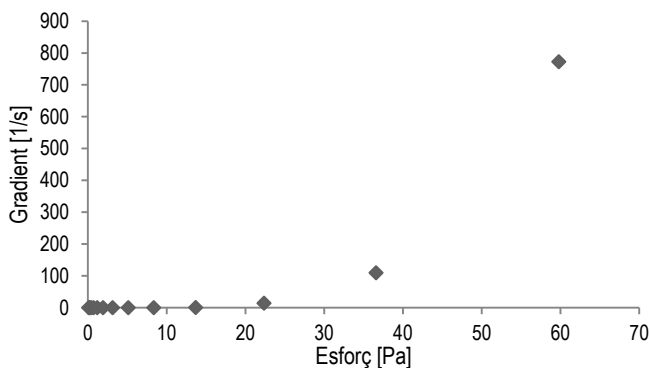
Els estabilitzants sotmesos sota els assajos reològics són la goma xantana i la goma gellan. La goma agar agar forma una gelatina sòlida a temperatura ambient, tal com ja s'havia previst, però s'esperava que molt diluït pogués tenir una textura de gel que no trenqués. Al no aconseguir el resultat esperat aquest gelificant no s'estudia.

Amb el gelificant kappa-carragenat passa una cosa semblant a la goma agar-agar, amb la diferència que el kappa a concentracions molt baixes té una textura de gel, però al ser una gelatina fràgil, trenca i no es pot estudiar el seu comportament.

4.1.1. Escombrat d'esforços

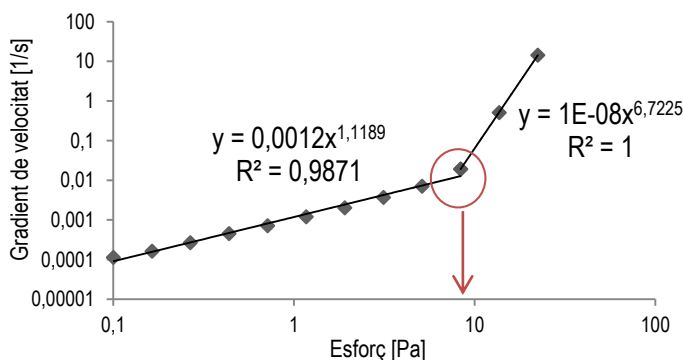
Com ja s'ha explicat anteriorment, en aquest assaig es mesura el gradient en funció de l'esforç i permet trobar l'esforç de fluència de les dissolucions. Per evitar que tingui lloc una desestabilització per sedimentació, la dissolució cal que presenti un esforç de fluència.

El gràfic següent, el qual correspon a una dissolució de xantana en aigua amb una concentració al 1,8% p/p, n'és un exemple.



Gràfic 1. Escombrat d'esforços d'una dissolució aquosa de xantana al 1,8% p/p

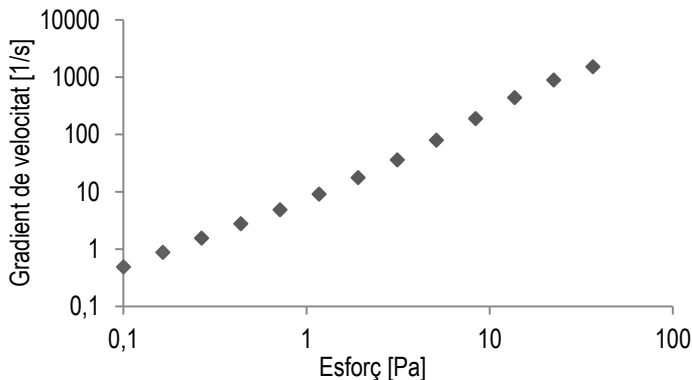
L'esforç de fluència, τ_0 , és el punt on hi ha un canvi de tendència, però com es pot observar, l'estimació de l'esforç amb aquesta gràfica és molt imprecisa i el fet d'escollir-lo a ull, provocaria un error associat molt gran. El problema és que la diferència de gradients és molt elevada, per tant per solucionar el problema el que es fa és posar els eixos en escala logarítmica. Com es pot veure al gràfic 2, d'aquesta manera es poden distingir dos trams i el punt on hi ha el canvi de pendent és el τ_0 . Per trobar-lo, de manera exacte, es busca l'equació de la recta de cada tram, s'igualen i la x resultant és l'esforç de fluència.



Gràfic 2. Escombrat d'esforços per tal de trobar τ_0 .

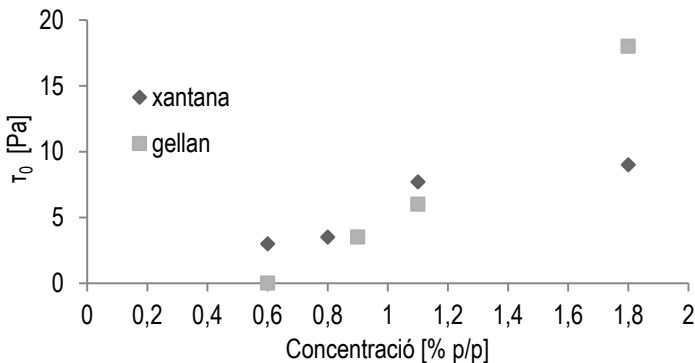
Si es comparen les dues gràfiques, es pot veure l'error que s'hauria comès, ja que al gràfic 1 sembla que l'esforç de fluència estigui aproximadament als 20 Pa, en canvi, al gràfic 2, es veu clarament que el canvi de pendent es troba als 10 Pa aproximadament.

En el cas que no hi hagi un canvi brusc de pendent i no es distingeixin els dos trams significa que no hi ha τ_0 , és a dir, la mostra es comporta com un líquid. El gràfic 3 n'és un exemple i correspon a una dissolució de gellan al 0,6% en pes.



Gràfic 3. Escombrat d'esforços per tal de trobar τ_0 sense canvi de pendent

Seguint el mateix procediment, es poden trobar els τ_0 de totes les dissolucions i establir una relació de com afecta la concentració i el tipus d'espessant en aquest paràmetre.



Gràfic 4. Variació de τ_0 en funció de la concentració i d'espessant

Com es pot veure al gràfic anterior, la τ_0 varia en funció de la concentració i també del tipus d'espessant. Cal destacar que la diferència de τ_0 que hi ha d'una concentració a l'altre varia notablement en les dissolucions aquoses de la goma gellan, mentre que la diferència en les dissolucions de la goma xantana és relativament petita. També es pot observar que, en

general, en el rang de concentracions que es treballa, la xantana necessita menys esforç per comportar-se com un líquid que la gellan, excepte a la concentració de 0,6% p/p, que la gellan no té esforç de fluència, és a dir, que ja es comporta com un líquid.

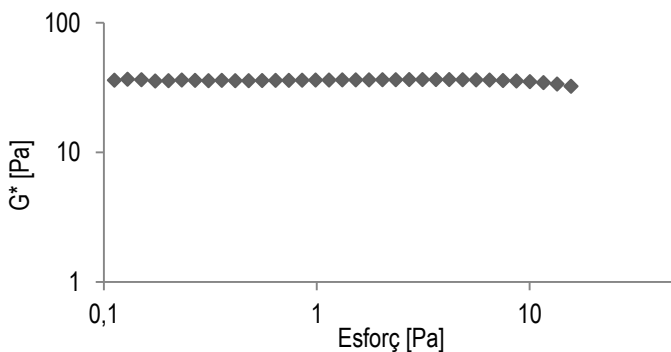
Després de veure com es comporten per separat, també es és interessant estudiar els esforços de fluència de les mescles. Els valors de τ_0 de les dissolucions són tan baixos que gairebé es podrien considerar 0 (taula 1). Aquest fet és degut a la baixa concentració d'espessant a les dissolucions.

Dissolucions xantana (X) - gellan (G)	
concentració [% p/p]	τ_0 [Pa]
0,3X + 0,3G	0,54
0,2X + 0,4G	0,50
0,4X + 0,2G	0,56

Taula 1. Valors de τ_0 de les dissolucions xantana-gellan

4.1.2. Assaig oscil·latori

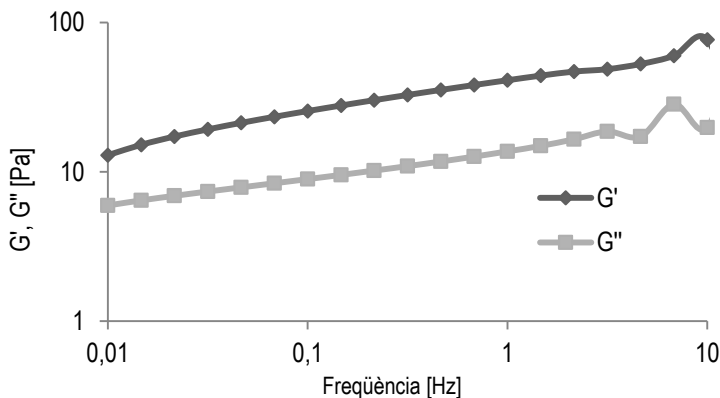
Com ja s'ha explicat a l'apartat 3.2.1, el primer que s'ha de fer és buscar l'esforç en el qual el mòdul complex G^* és lineal i per tant, independent de la freqüència aplicada. El gràfic següent és un exemple d'assaig, correspon a una dissolució aquosa de xantana al 1,8% p/p.



Gràfic 5. Assaig d'esforç oscil·latori d'una dissolució aquosa de xantana al 1,8% p/p

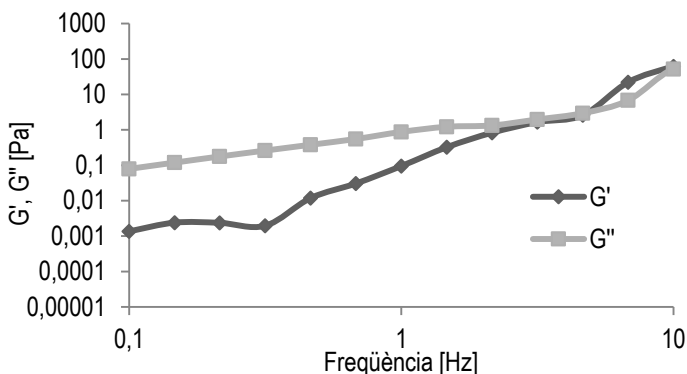
Al gràfic 5 es pot veure que G^* és constant des de gairebé 0,1 fins a 10Pa, punt que comença a trencar. El valor que s'escolliria en aquest cas, per exemple, seria de 4 Pa. Aquest

valor serà utilitzat a l'assaig de freqüència, en el qual es mesuren els valors de G' i G'' en funció de la freqüència.



Gràfic 6. Assaig de freqüència d'una dissolució aquosa de xantana amb un 1,8% p/p

Com es pot observar al gràfic anterior G' està per sobre G'' , això indica que en aquesta concentració té més comportament elàstic que viscos. Al contrari del comportament de la gellan a una concentració de 0,6%, p/p com es pot veure al gràfic 7, on G'' està per sobre G' implicant, d'aquesta manera, un comportament més viscos que elàstic.



Gràfic 7. Assaig de freqüència d'una dissolució aquosa de gellan amb un 0,6% p/p

Al gràfic 7 també es pot veure el punt d'encreuament entre la G' i la G'' , aquest significa que a una freqüència determinada l'energia emmagatzemada és igual a la dissipada i això vol dir que la mostra es deixa de comportar com un sòlid i passa a comportar-se com un líquid.

Les taules següents mostren informació de quines són les freqüències en que es troben els punts d'encreuament segons espessant i concentracions. També es poden veure els gràfics a l'annex 1.

XANTANA			GELLAN		
concentració [% p/p]	f [Hz]	G'=G'' [Pa]	concentració [% p/p]	f [Hz]	G'=G'' [Pa]
1,8	-	-	1,8	-	-
1,1	-	-	1,1	0,0147	4,15
0,8	-	-	0,9	0,3160	5,9
0,6	-	-	0,6	4,6420	2,8

Taula 2. Punt de gelificació en funció de l'estabilitzant i la concentració

Dissolucions xantana (X) - gellan (G)		
concentració [% p/p]	f [Hz]	G'=G'' [Pa]
0,3X + 0,3G	0,0683	0,65
0,2X + 0,4G	0,215	0,73
0,4X + 0,2G	0,0683	0,75

Taula 3. Punt de gelificació de les mescles xantana-gellan

Es pot veure que la goma xantana en el rang de concentracions i freqüències treballat no hi ha punt d'encreuament mentre que a la goma gellan hi ha encreuament a tres de les quatre concentracions estudiades. Com menys concentrada és la dissolució, a més freqüència es troba el punt on l'energia emmagatzemada és igual a la dissipada, el punt d'encreuament. Pel que fa a les dissolucions dels dos estabilitzants també hi ha encreuament, a baixes freqüències.

A partir del punt d'encreuament també es pot calcular el número de Deborah tal com s'ha explicat anteriorment. Només es calcula per les dissolucions que a hi hagi punt d'encreuament. La taula següent mostra el resultat per les dissolucions de gellan:

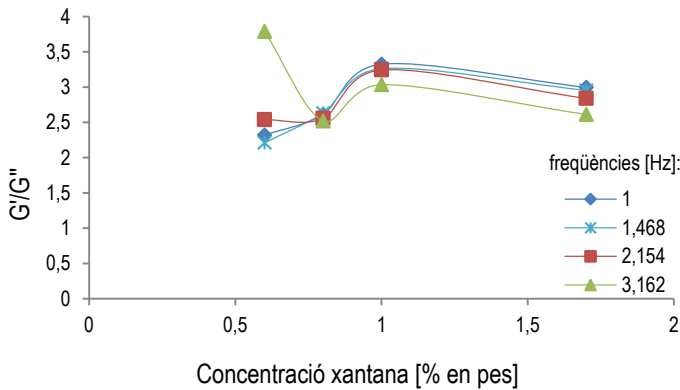
Concentració gellan [% p/p]	G'=G'' [Pa]	μ [f (G'=G'')] [Pa·s]	λ_{REL} [s]	t [s]	De [-]	Comportament
1,1	4,15	63,880	15,40	68,11	0,23	Viscós
0,9	5,90	4,184	0,71	3,16	0,23	
0,6	2,80	0,135	0,05	0,21	0,23	

Taula 4. Càlcul del número de Deborah per les dissolucions de gellan

El número de Deborah ens determina que el comportament de la dissolució de gellan al rang de concentracions treballat és un comportament viscós.

Per les dissolucions de xantana i gellan junts, es segueix el mateix procediment i es calculen els números de Deborah, en aquest cas no donen exactament el mateix De perquè es tenen tres experiments amb diferent proporció d'estabilitzants, tot i que donen semblants i conclouen que les dissolucions tenen un comportament viscós.

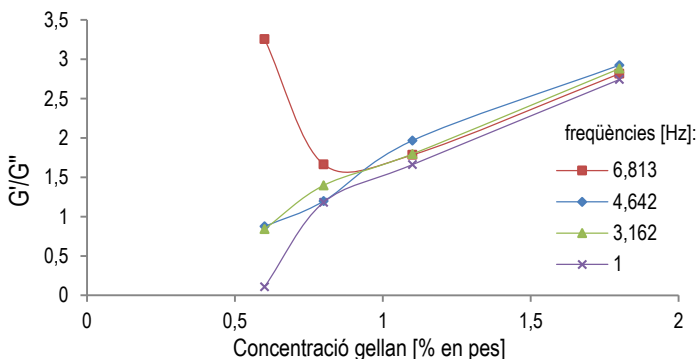
A partir dels assajos de freqüència es pot trobar el punt de gel. S'ha de recordar que marca l'inici de la transformació en què el material passa des d'un estat líquid viscós fins a un estat de gel elàstic. És estrictament dependent del material i independentment de la freqüència aplicada. Per trobar-lo, cal representar el quocient G' i G'' a diferents freqüències en funció de concentració. A mode d'exemple, es pot veure al gràfic 8, com s'ha trobat el de la goma xantana.



Gràfic 8. Punt de gel de la xantana

Al gràfic 8 s'han agafat com exemple aquestes 4 freqüències però utilitzant qualsevol freqüència donaria el mateix. Com es pot veure el punt de gel de la xantana es troba a una concentració d'aproximadament 0,8% p/p.

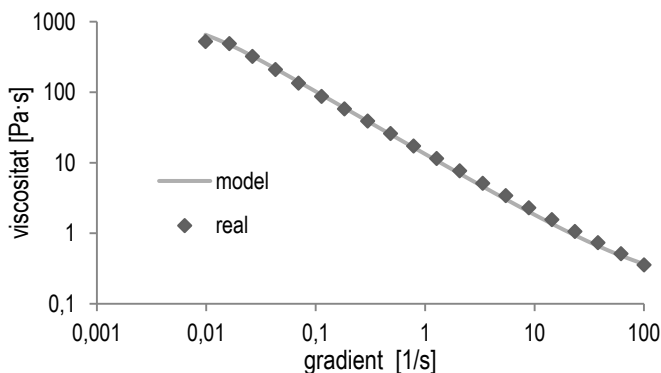
Pel gellan es fa el mateix (gràfic 9). Tot i que no sigui tan clar com l'anterior, el punt de gel de la goma gellan seria aproximadament entre 0,8-0,9% p/p.



Gràfic 9. Punt de gel del gellan

4.1.3. Escombrat de gradient

Aquest assaig determina la viscositat estacionària a diferents gradients com es pot veure al gràfic 10. A partir dels valors experimentals, es fixen els paràmetres de viscositat inicial i viscositat infinita i s'ajusta la viscositat segons el model de Carreau (equació 4).



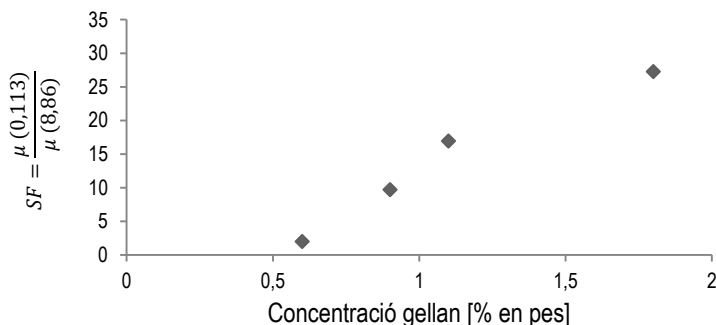
Gràfic 10. Assaig d'escombrat de gradient

L'exemple anterior correspon a la dissolució aquosa de xantana amb una concentració del 1,8% en pes, es pot veure que el model s'ajusta bastant bé, té un error relatiu del 8,2%. L'equació de l'ajust segons el model de Carreau per la viscositat seria:

$$\frac{\mu - 0,15}{1000 - 0,15} = \frac{1}{\left[1 + (\dot{\gamma}/0,0078)^2\right]^{0,446}}$$

Per comparar com afecta el gradient a la viscositat, s'utilitza el factor de cisallament (SF, shear factor). Com ja s'ha explicat, es divideix la viscositat a dos gradients diferents i el resultat és el factor de cisallament. Els gradients escollits són 0,113 i 8,86 s⁻¹.

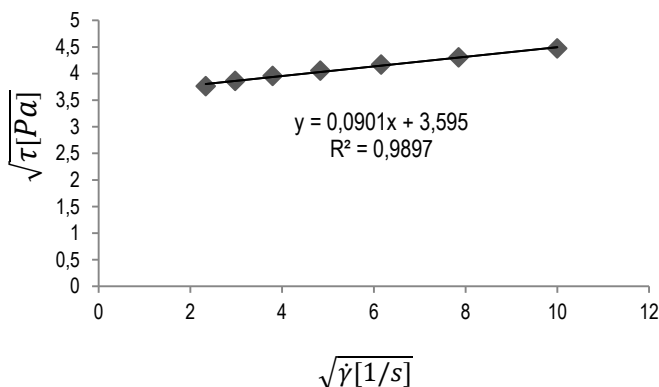
El gràfic següent es pot veure com varia el factor de cisallament en funció de la concentració de gellan.



Gràfic 11. Factor de cisallament en funció de la concentració de gellan

Com més gran és el factor de cisallament, més efecte té el gradient en la viscositat de la dissolució. El fet de tenir les mostres més concentrades implica tenir una diferència de viscositats molt grans a l'hora d'aplicar-hi un gradient, o un esforç ja que són directament proporcionals.

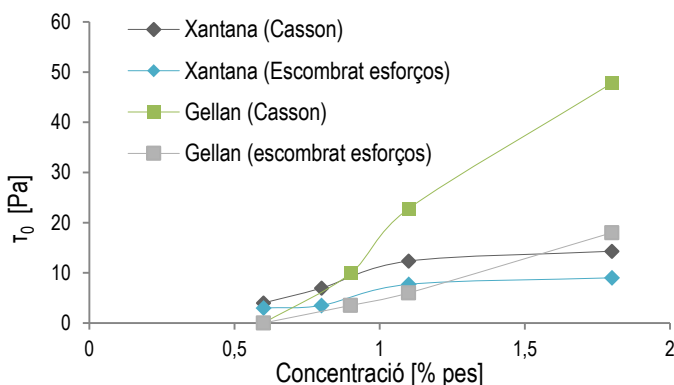
A més a més, l'assaig d'escombrat de gradient permet trobar τ_0 . En aquest cas s'utilitza el model de Casson (equació 3). El gràfic següent és un exemple, correspon a la dissolució de xantana a una concentració de 1,1% en pes:



Gràfic 12. Exemple d'aplicació del model de Casson

L'ajust dels punts més alineats ens dona l'equació de la recta on l'ordenada a l'origen és $\sqrt{\tau_0}$.

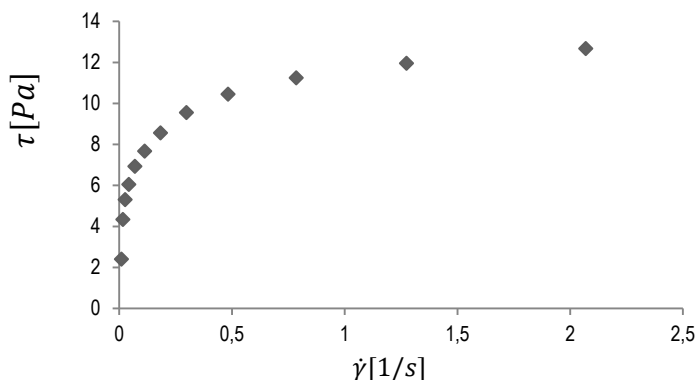
Es segueix aquest procediment per totes les dissolucions i es troben els esforços de fluència de cada un. Es representen al gràfic següent juntament amb els calculats anteriorment amb els valors obtinguts a l'assaig d'escombrat d'esforços (gràfic 4).

Gràfic 13. τ_0 en funció de la concentració

Si es comparen els valors de τ_0 obtinguts amb el model de Casson i els obtinguts a partir de l'assaig d'escombrat d'esforços es pot veure que no són iguals però que segueixen la mateixa tendència. Aquest fet és degut a que el model de Casson és una extrapolació del valor

de τ_0 a partir de gradients alts. És un model que s'utilitzava quan no hi havia aparells que poguessin mesurar l'esforç a gradients tant baixos, i per tant l'ajust de l'esforç de fluència dóna més gran del que realment és.

Si es representen els resultats obtinguts a l'assaig, els esforços estacionaris en funció del gradient, es pot trobar el valor de l'esforç de fluència sense necessitat d'aplicar el model de Casson com es pot veure al gràfic 14, que seria aproximadament 2 Pa. Correspon a una dissolució aquosa amb un 1,1% en pes de xantana.



Gràfic 14. Esforços estacionaris en funció del gradient d'una dissolució de xantana al 1,1% p/p

Si s'extreuen directament de les dades obtingudes a l'assaig sense aplicar cap model, els valors de τ_0 donen més similars als calculats a l'assaig d'escombrat d'esforços, la diferència és deguda a la diferència en el rang de gradients treballat. Com es pot veure a la taula 5.

Pel que fa als valors d'esforços de fluència de les dissolucions que contenen xantana i gellan, en ambdós casos són baixos i presenten molt poca diferència.

XANTANA			GELLAN		
concentració [% p/p]	τ_0 [Pa] Escombrat d'esforços	τ_0 [Pa] Escombrat de gradient	concentració [% p/p]	τ_0 [Pa] Escombrat d'esforços	τ_0 [Pa] Escombrat de gradient
1,8	9	5	1,8	18	8
1,1	6	2,5	1,1	6	2
0,8	3,5	1	0,9	3,5	0,5
0,6	3	0,5	0,6	-	-

Taula 5. Valors de τ_0 [Pa] en funció de les concentracions

4.2. ESTABILITAT

Tal com s'ha explicat a l'apartat de mètodes i materials, s'utilitza el Turbi Scan per mesurar l'estabilitat de la dispersió.

Mentre que la concentració de fruit sec, avellana en pols, en la dispersió serà sempre del 10% en pes, la concentració dels estabilitzants variarà en funció dels resultats obtinguts.

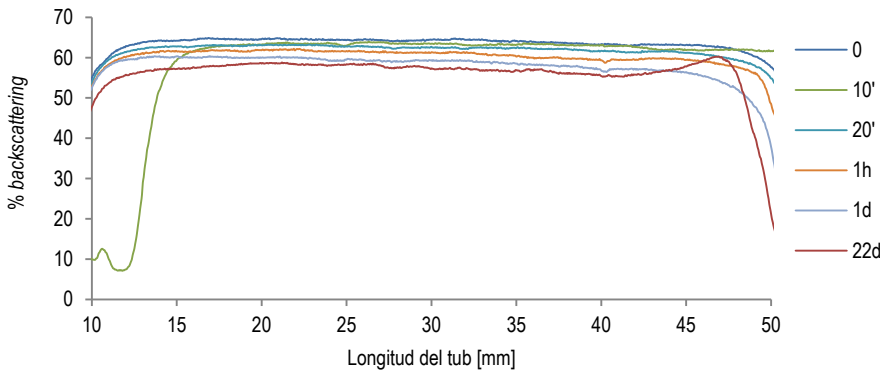
Després d'estudiar el comportament de la xantana i el gellan en aigua a diferents concentracions, en relació a lo que interessa pel producte final, un producte líquid que mantingui les partícules en suspensió, la concentració de partida d'estabilitzant en la mescla serà de 0,3% p/p. S'ha comprovat que utilitzant les concentracions de les dissolucions dels estabilitzants en aigua estudiades a la caracterització reològica, les dispersions tenen una aparença sòlida lluny del producte líquid que es vol aconseguir.

Es fan experiments de xantana i gellan per separat i junts amb diferents relacions, sempre mantenint una concentració del 0,3% en pes. A la taula següent es poden veure els experiments realitzats:

	1	2	3	4	5	6
% p/p xantana	-	0,3	-	0,15	0,1	0,2
% p/p gellan	-	-	0,3	0,15	0,2	0,1
% p/p avellana	10					

Taula 6. Concentracions d'estabilitzant i avellana en les dispersions

La primera mesura amb el Turbiscan es fa just després de preparar la dispersió amb l'Ultra Turrax, les següents es fan passats 10 minuts, 1 hora, 1 dia,... fins que ja no canviï el perfil. Un exemple de *backscattering* és el gràfic 15 que correspon a una dispersió amb el 0,3% en pes de xantana.

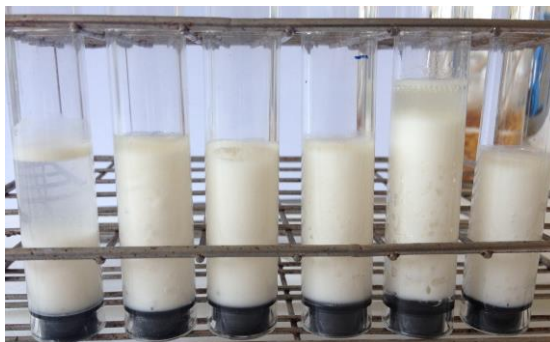


Gràfic 15. *Backscattering* d'una dispersió amb un 10% p/p de fruit sec i un 0,3% p/p de xantana

El que permet veure l'estabilitat de la dispersió és la tendència que té la corba als diferents temps. Es pot veure que al llarg del temps les corbes mostren un perfil paral·lel a l'inicial però amb un % de llum retornada més baixa, aquesta tendència és deguda a la coalescència, tot i que aquest mecanisme de desestabilització no té molt efecte ja que es dona en un llarg període de temps.

Als 10 minuts es veu un perfil fora de la tendència que podria ser que la dispersió s'estigués desestabilitzant per el mecanisme de sedimentació inversa, però com que als 20 minuts aquest ja no apareix, no es té en compte.

En general es podria dir que és una dispersió bastant estable, però la realitat és que la mostra ha passat d'un estat líquid a un estat sòlid. No només la dispersió d'exemple ha mostrat aquest comportament, sinó que totes les que contenen un 0,3% p/p d'estabilitzant també.



(a)



(b)

Figura 11. D'esquerra a dreta: concentracions taula 6.

(a) 2h més tard (b) 1 dia després

Com es pot veure a la figura 11 les dispersions gairebé no presenten cap canvi al llarg del temps, excepte la cinquena la qual presenta un comportament fora de lo esperat. Aquest experiment correspon a una dispersió amb els dos estabilitzants junts amb un contingut superior de gellan que de xantana, la inversió de fases ha estat provocada per l'aire que contenia la mostra.

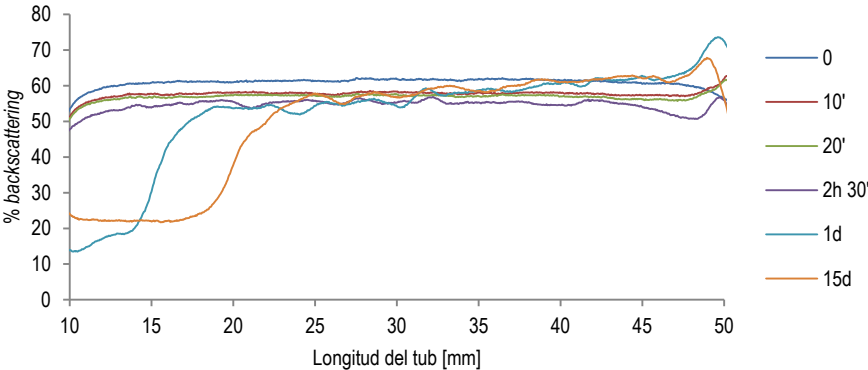
La suposició que s'ha fet sobre el canvi de comportament dels estabilitzants a les dispersions és correcta, inclús la concentració d'estabilitzant és massa alta encara.

Per aquest motiu, els següents experiments es realitzen amb una concentració de 0,1% en pes d'estabilitzant.

	7	8	9	10	11
% p/p xantana	0,1	-	0,05	0,07	0,03
% p/p gellan	-	0,1	0,05	0,03	0,07
% p/p avellana	10				

Taula 7. Concentracions d'estabilitzant i avellana en les dispersions

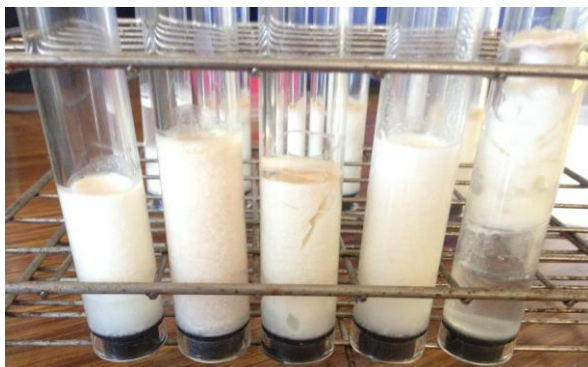
Per poder-ho comparar amb l'anterior, l'exemple següent correspon al 0,1% en pes de xantana:



Gràfic 16. Backscattering d'una dispersió amb un 10% p/p en fruit sec i un 0,1% p/p de xantana

Durant els primers 20 minuts i fins aproximadament les dues hores i mitja, la dispersió es manté estable. A partir d'aquest moment la dispersió es desestabilitza presentant sedimentació inversa. El *backscattering* del gràfic 16, correspon a la primera dispersió de la figura 13 i es pot veure com hi ha separació de fases, sent la part de baix més clara i per tant degut a la sedimentació inversa.

El resultat obtingut és bastant bo, ja que la desestabilització es dona després d'un dia d'haver estat preparada.



(a)



(b)

Figura 13. D'esquerra a dreta: concentracions taula 7:

(a) 1 dia després (b) 5 dies després

En aquest cas, també hi ha hagut dues mostres que han passat d'estat líquid a sòlid, aquestes són la dispersió que conté els dos estabilitzants en la mateixa proporció i la dispersió on hi ha més contingut de gellan.

Cal comentar que el que es veu a la figura 13b de color marronós sobre les mostres és la pellofa de l'avellana.

Amb aquests experiments ja es poden treure algunes conclusions: En primer lloc, les dispersions amb menys concentració d'estabilitzant donen millor resultat ja que la majoria, amb el temps no presenten un estat sòlid. De totes les dispersions amb una concentració d'un 0,1% en pes d'estabilitzant, les que tenen millor comportament són les que contenen estabilitzants

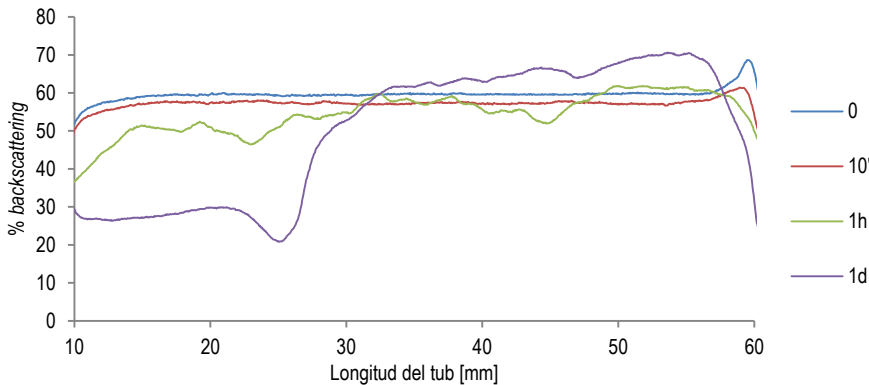
per separat i la mescla dels dos amb més xantana, mentre que la mescla dels dos estabilitzants amb la mateixa proporció i la que conté més gellan presenten separació de fases i solidificació.

El fet que concentracions més baixes s'obtinguessin més bons resultats, va portar a fer experiments amb menys concentració d'estabilitzant per tal de comprovar si els resultats encara donaven millor. Es va seguir la mateixa dinàmica i es van fer els següents experiments:

	12	13	14	15	16
xantana [% p/p]	0,05	-	0,025	0,035	0,015
gellan [%p/p]	-	0,05	0,025	0,015	0,035
avellana [%p/p]	10				

Taula 8. Concentracions d'estabilitzant en les dispersions

Els resultats no van ser els esperats, ja que amb aquesta concentració tant baixa, les dispersions es desestabilitzaven molt ràpid. Al gràfic 17 es pot veure el *backscattering* de la dispersió amb un 10% p/p de fruit sec i un 0,05% en pes de xantana.



Gràfic 17. *Backscattering* d'una dispersió amb un 10% p/p en fruit sec i 0,05% p/p xantana

La dispersió es manté estable els primers 10 minuts però a la mitja hora es comença a desestabilitzar pel mecanisme de sedimentació inversa i al cap d'una hora, les fases estan completament separades.

Després de veure com es comporten amb el temps les dispersions, comprovar la seva estabilitat i concloure que la millor concentració d'estabilitzant és de 0,1% en pes, es fan experiments afegint-hi lécitina per tal de solucionar la sedimentació inversa. Com ja s'ha

explicat a l'apartat 3.1.1, la lecitina és un emulgent que permet que dues substàncies insolubles s'estabilitzin mitjançant la seva estructura amb una part hidrofòbica i una hidrofílica. Per tant, estabilitzarà els àcids grassos dels fruits secs i l'aigua.

Els experiments amb lecitina es fan amb les dispersions que hagin donat millors resultats. Aquestes són, amb un 0,1% en pes d'estabilitzant, les que contenen xantana i gellan per separat i la dispersió amb una mescla dels dos amb un contingut més alt de xantana.

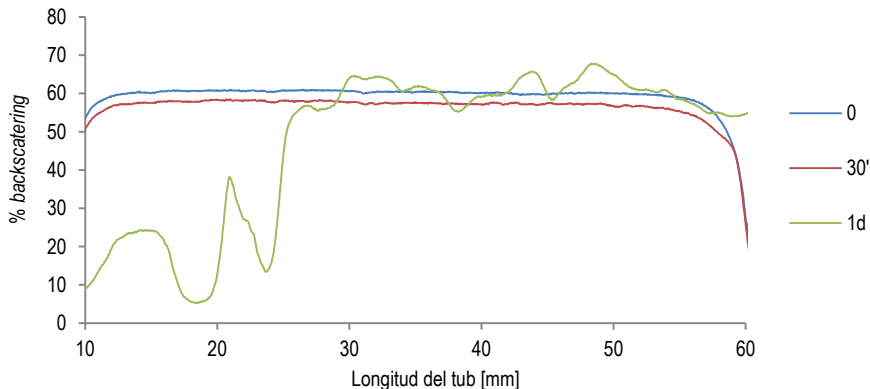
Es fan dues proves amb diferents % de lecitina, amb un 0,1% i un 0,2% en pes.

	17	18	19	20	21	22
xantana [% p/p]	0,1	-	0,07	0,1	-	0,07
gellan [% p/p]	-	0,1	0,03	-	0,1	0,03
lecitina [% p/p]	0,1			0,2		
avellana [% p/p]	10					

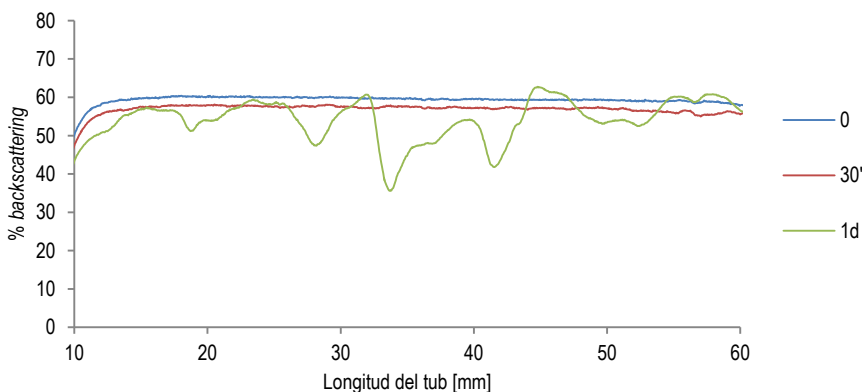
Taula 9. Concentracions d'estabilitzant i avellana en les dispersions

Als gràfics següents es pot veure la diferència en l'estabilitat de la dispersió en funció de la quantitat de lecitina que conté. Corresponen als experiments 18 i 21 (taula 9), els dos amb un 0,1% p/p de gellan, un amb una concentració del 0,1% p/p de lecitina (gràfic 18) i l'altre amb un 0,2% p/p (gràfic 19).

Tal com es pot comprovar, amb el mateix període de temps, la dispersió amb més concentració de lecitina presenta un comportament més estable, ja que la que en té menor quantitat al cap d'un dia es desestabilitza i presenta sedimentació inversa.



Gràfic 18. *Backscattering* d'una dispersió de 0,1% p/p gellan amb un 0,1% p/p de lecitina



Gràfic 19. *Backscattering* d'una dispersió de 0,1% p/p gellan amb un 0,2% p/p de lecitina

Molts dels productes porten la recomanació "agitar abans d'utilitzar", per aquest motiu es fa una última prova per acabar de concloure quina és la millor composició.

De tots els experiments realitzats s'escullen els que han presentat un bon resultat, aquests són els experiments 7, 9, 11, 17, 18, 19, 20, 21 i 22. El que tenen en comú és que tots tenen una concentració de 0,1% en pes d'espessant o gelificant. Els experiments 7, 9 i 11 no contenen lecitina, mentre que els altres si, amb una concentració del 0,1% p/p del 17 al 19 i una concentració del 0,2% p/p del 20 al 22. (Veure taules 7 i 9)

S'agiten les mescles manualment durant dos segons. Seguidament es mesura l'estabilitat amb el Turbi Scan.

Els resultats obtinguts confirmen que la lecitina és fonamental per establitzar les dispersions i que amb una major concentració s'obtenen millors resultats.

Per tant, els tres experiments amb millor resultat són els experiments 20, 21 i 22 (taula 9).

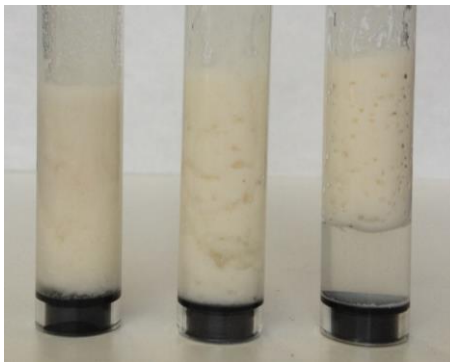
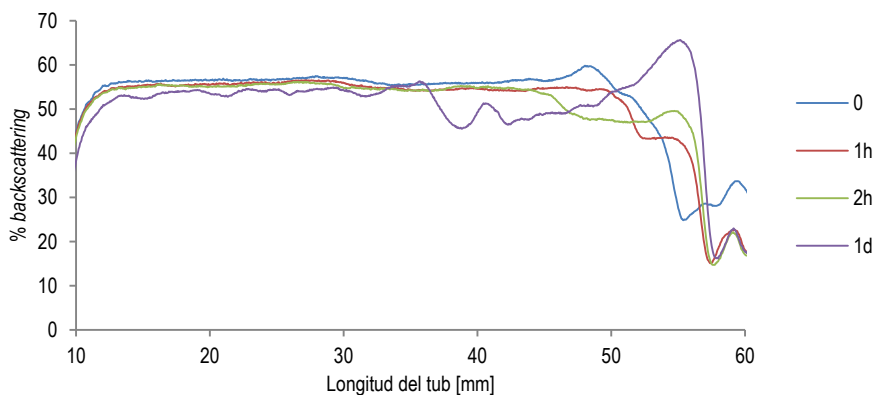


Figura 14. D'esquerra a dreta: experiments 20, 21 i 22

Després de re-dispersar-los i deixar-los reposar dos hores, el resultat és el que es pot veure a la figura 14. Com es pot comprovar, la dispersió més estable és l'experiment número 20, el qual conté un 0,1% en pes de xantana i un 0,2% en pes de lecitina. Al gràfic següent es pot veure el *backscattering*. A partir dels 50 mm, les desviacions dels perfils són degudes a que les parets del tub s'han mullat a l'hora d'agitar-ho.



Gràfic 20. *Backscattering* d'una dispersió de 0,1% p/p de xantana amb un 0,2% p/p de lecitina

Al ser un producte alimentari, l'estabilitat i l'aspecte són dues característiques fonamentals a l'hora de desenvolupar el producte. El fet que la dispersió continuï estable un dia després de ser agitada manualment, indica que estem complint l'objectiu principal; trobar una composició que permeti mantenir estable una dissolució aquosa amb partícules suspeses de fruit sec.

5. CONCLUSIONS

Respect to thickeners and gelling agents selection

- Aqueous solutions of Kappa-carrageenan, Agar-agar, Gellan and Xanthan gum were studied.
- Kappa-carrageenan was discarded because at low concentrations presents a brittle gel behaviour.
- Agar-agar was also discarded, since even at low concentrations shows elastic gel behaviour.
- Gellan and xanthan gum were the most promising additives to stabilize nuts powder dispersion.

Respect to rheological characterization of gellan and xanthan aqueous solutions

- At the range of concentrations studied, both gellan and xanthan solutions present a low yield shear stress, except Gellan at the lowest concentration, which has not yield shear stress.
- Frequency tests show liquid to gel evolution for Gellan solutions, while xanthan solutions present an elastic behaviour at the range of concentrations studied.
- Solutions with the two stabilizers present gel behaviour.
- Values of G' and G'' of gellan vary from 0,001 to 100 Pa, while values of xanthan do not vary significantly, from 2 to 80 Pa, at the range of concentrations and frequency studied.
- Gelation point for both solutions is at a concentration of 0,8% w/w.
- Steady state viscosity measurements show a shear thinning behaviour, in which viscosities at zero and infinite gradient could not be determined.

Respect to nuts powder dispersion stabilization

- For the formulation of the dispersion, much lower concentrations than the ones used in the rheological characterization must be used because stabilizers behaviour is modified with the presence of hazelnuts

- At such lower concentrations, gellan and xanthan aqueous solutions do not present yield shear stress. However, sedimentation does not take place in this situation.
- The most stable mixtures are those that contain gellan or xanthan separately.
- There is not a synergy between gellan and xanthan.
- Lecithin improves the stability, acting as an emulsifier of nuts fatty acids.

As an overall conclusion, 0,1% w/w of xanthan gum and 0,2% w/w of lecithin mixed together can stabilize adequately an aqueous dispersion containing 10% w/w nuts powder.

REFERENCES AND NOTES

1. Wikipedia. Plant milk, nuts, lecithin and thickeners. [Online] <www.wikipedia.org> [Accessed February, 2014]
2. European Food Information Council, EUFIC. Additivos [Online] <<http://www.eufic.org/article/es/artid/Informacion-aditivos-alimentarios/>> [Accessed March, 2014]
3. N.D. Lal, Charmian J. O'Connor, Laurence Eyres. Application of emulsifiers/stabilizers in dairy products of high rheology. Department of Food Science, University of Auckland, New Zealand. June 2006
4. Brenntag specialties, Inc. USA. Food&Nutrition Europe. Emulsifiers. [Online] <<http://www.brenntagspecialties.com/en/index.html>> [Accessed April, 2014]
5. European Parliament and council directive No 95/2/EC of 20 February 1005 on food additives other than colours and sweeteners. Agar-agar, gellan gum, kappa-carrageenan, lecithin and xanthan gum. [Online] <http://ec.europa.eu/food/fs/sfp/addit_flavor/flav11_en.pdf> [Accessed March, 2014]
6. AGARGEL. Agar-agar and carrageenan. [Online] <<http://www.agargel.com.br/>> [Accessed May, 2014]
7. TEXTURES, Albert i Ferran Adrià. Agar-agar, gellan, lecithin and xanthan. [Online] <<http://www.albertyferranadria.com/esp/texturas-emulsificacion-lecite.html>> [Accessed February, 2014]
8. Kelcogel® Gellan Gum Book, CP Kelco, Huber Company. Gellan gum and xanthan gum. [Online] <<http://cpkelco.com/products/xanthan-gum/>> [Accessed April, 2014]
9. R. Mao, J. Tang, B.G. Swanson. Texture properties of high and low acyl mixed gellan gels. Department of Food Science and Human Nutrition, Washington State University, July 1999.
10. Gellan gum Handling/Processing. Technical Evaluation Report Compiled by ICF Consulting for the USDA National Organic Program. [Online] <<http://www.ams.usda.gov/AMSv1.0/getfile?dDocName=STELPRDC5057602>> [Accessed April, 2014]
11. Hispanagar, Oceans of experience. Carrageenan. [Online] <<http://www.hispanagar.com/esp/carragenato.htm>> [Accessed March, 2014]
12. Nichole Rees, Fine cooking magazine. Thickeners [Online] <<http://www.finecooking.com/articles/thickeners-food-science.aspx>> [Accessed May, 2014]
13. B.R.Sharma, Narres L., N.C. Dhuldhoya, S.U. Comerciante y U.C. Comerciante Lucid Colloids Limited. Rajasthan, India. La goma xantana en la Industria Alimentaria. [Online] <http://alimentariaonline.com/PaDs9lu5/wp-content/uploads/MA041_gxan.pdf> [Accessed May, 2014]
14. H.Henning Winter and Francois Chambon. Analysis of Linear Viscoelasticity of a Crosslinking Polymer at the Gel Point. Department of Chemical engineering and department of polymer science and engineering, University of Massachusetts. 1986.
15. IKA Process. Ultra-Turrax. [Online] <<http://www.ikaprocess.com.es/Products/Batch-disperser-dispersing-machine-cph-13/ULTRA-TURRAX-UTC-csb-UTC/>> [Accessed May, 2014]
16. Iesmat. Turbi Scan. [Online] <<http://www.iesmat.com/Productos-FO-EES-Lab.htm>> [Accessed blbl]
17. J.S. Ramírez-Navas, Introducción a la Reología de los alimentos. Universidad del Valle Cali-Colombia. [online] [Accessed February 2014]

ACRONYMS

$\dot{\gamma}$ [s^{-1}]: gradient

$\dot{\gamma}_c$ [s^{-1}]: gradient crític

De [-]: número de Deborah

f [Hz]: freqüència

G' [Pa]: mòdul d'emmagatzematge

G'' [Pa]: mòdul de pèrdues

G* [Pa]: mòdul complex

k [$(\text{Pa}/\text{s})^{0.5}$]: constant de l'equació de Casson

λ_{REL} [s]: temps de relaxació característic de la substància

μ [Pa·s]: viscositat

μ_0 [Pa·s]: viscositat inicial

μ_∞ [Pa·s]: viscositat a temps infinit

t [s]: temps de relaxació

T [s]: temps característic del procés de deformació que es veu sotmesa una substància

τ_0 [Pa]: esforç de fluència

s [-]: constant de l'equació de Carreau

SF [-]: Factor de cisallament (*shear factor*)

% p/p: tant per cent en pes

ANNEX

ANNEX 1: ESCOMBRAT D'ESFORÇOS

Gràfic 1. Dissolució aquosa amb una concentració de 1,8% p/p de gellan

Gràfic 2. Dissolució aquosa amb una concentració de 1,1% p/p de gellan

Gràfic 3. Dissolució aquosa amb una concentració de 0,9% p/p de gellan

Gràfic 4. Dissolució aquosa amb una concentració de 0,6% p/p de gellan

Gràfic 5. Dissolució aquosa amb una concentració de 1,8% p/p de gellan

Gràfic 6. Dissolució aquosa amb una concentració de 1,1% p/p xantana

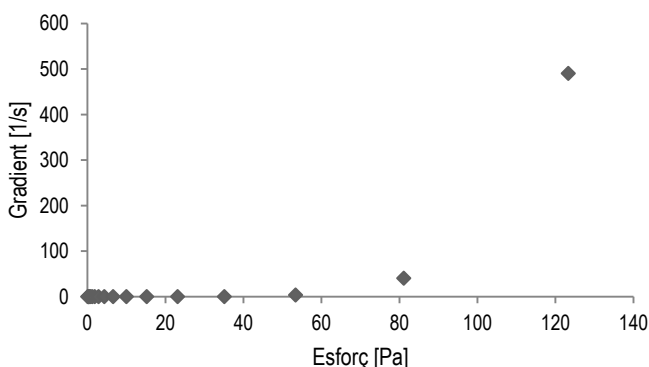
Gràfic 7. Dissolució aquosa amb una concentració 0,8% p/p xantana

Gràfic 8. Dissolució aquosa amb una concentració 0,6% p/p xantana

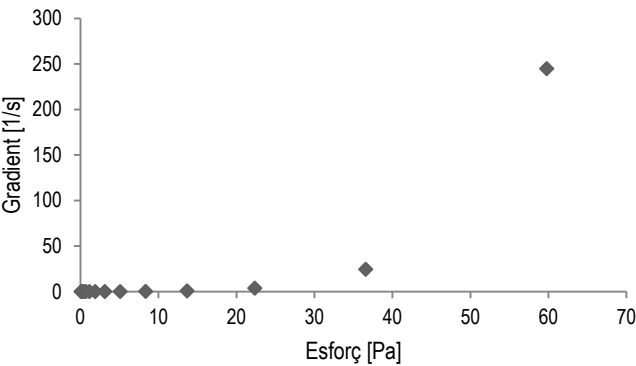
Gràfic 9. Dissolució aquosa amb una concentració de 0,3% p/p gellan i 0,3% p/p xantana

Gràfic 10. Dissolució aquosa amb una concentració de 0,4% p/p gellan i 0,2% p/p xantana

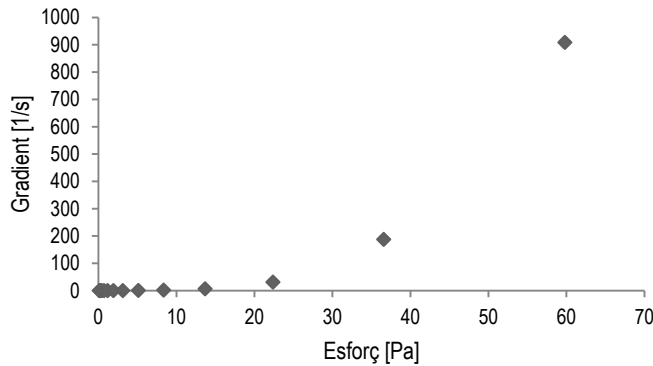
Gràfic 11. Dissolució aquosa amb una concentració de 0,2% p/p gellan i 0,4% p/p xantana



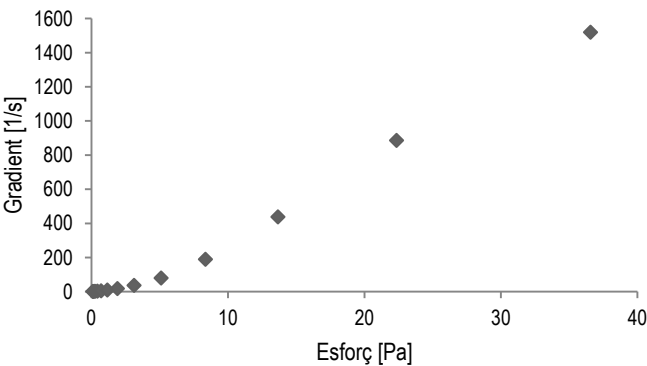
Gràfic 1. Dissolució aquosa amb una concentració de 1,8% p/p de gellan



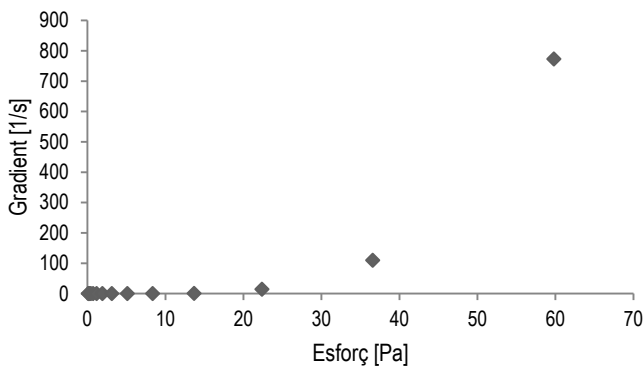
Gràfic 2. Dissolució aquosa amb una concentració de 1,1% p/p gellan



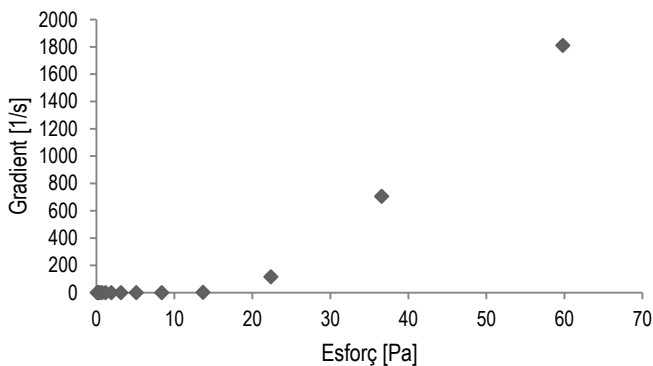
Gràfic 3. Dissolució aquosa amb una concentració de 0,9% p/p gellan



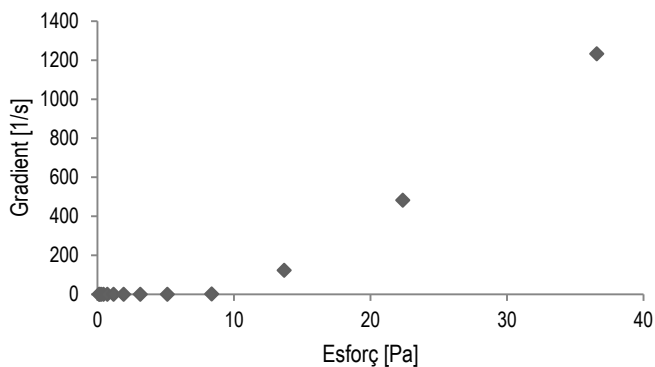
Gràfic 4. Dissolució aquosa amb una concentració de 0,6% p/p gellan



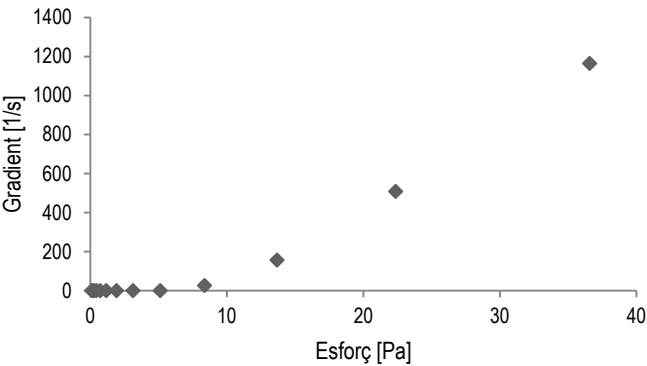
Gràfic 5. Dissolució aquosa amb una concentració de 1,8% p/p xantana



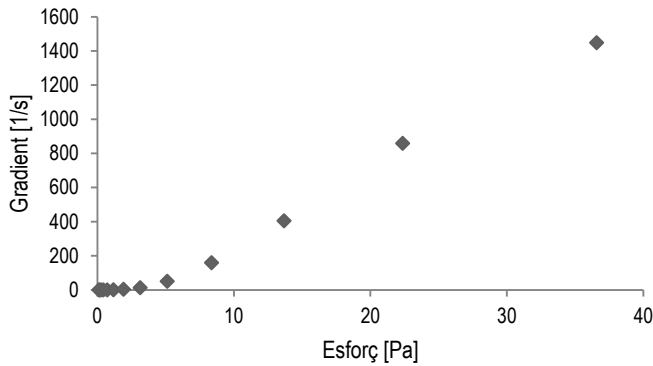
Gràfic 6. Dissolució aquosa amb una concentració de 1,1% p/p xantana



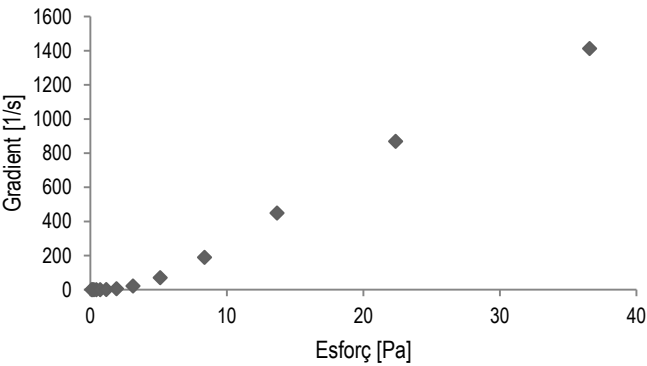
Gràfic 7. Dissolució aquosa amb una concentració de 0,8% p/p xantana



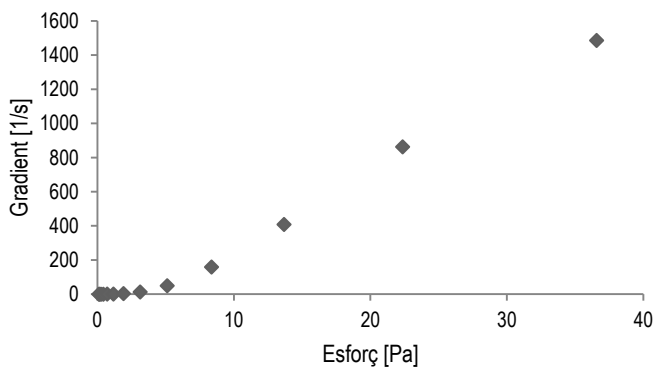
Gràfic 8. Dissolució aquosa amb una concentració de 0,6% p/p xantana



Gràfic 9. Dissolució aquosa amb una concentració de 0,3% p/p gellan i 0,3% p/p xantana



Gràfic 10. Dissolució aquosa amb una concentració de 0,4% p/p gellan i 0,2% p/p xantana



Gràfic 11. Dissolució aquosa amb una concentració de 0,2% p/p gellan i 0,4% p/p xantana

ANNEX 2: ASSAIG OSCIL·LATORI

Gràfic 1. Dissolució aquosa amb una concentració de 1,8% p/p de gellan

Gràfic 2. Dissolució aquosa amb una concentració de 1,1% p/p de gellan

Gràfic 3. Dissolució aquosa amb una concentració de 0,9% p/p de gellan

Gràfic 4. Dissolució aquosa amb una concentració de 0,6% p/p de gellan

Gràfic 5. Dissolució aquosa amb una concentració de 1,8% p/p de gellan

Gràfic 6. Dissolució aquosa amb una concentració de 1,1% p/p xantana

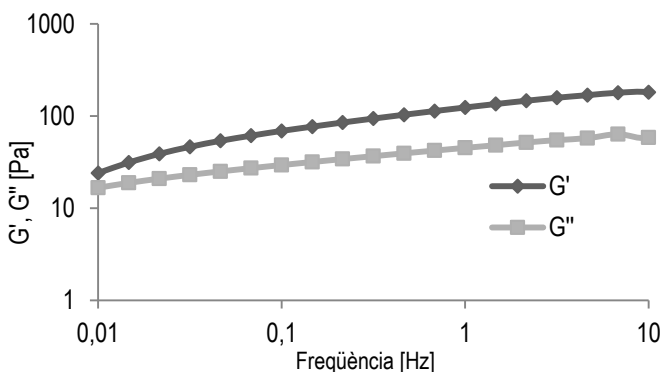
Gràfic 7. Dissolució aquosa amb una concentració 0,8% p/p xantana

Gràfic 8. Dissolució aquosa amb una concentració 0,6% p/p xantana

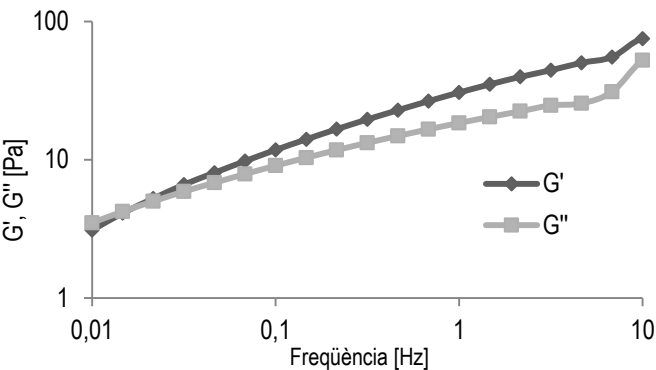
Gràfic 9. Dissolució aquosa amb una concentració de 0,3% p/p gellan i 0,3% p/p xantana

Gràfic 10. Dissolució aquosa amb una concentració de 0,4% p/p gellan i 0,2% p/p xantana

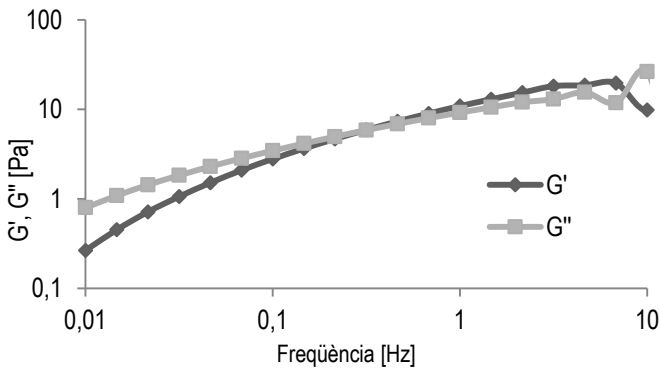
Gràfic 11. Dissolució aquosa amb una concentració de 0,2% p/p gellan i 0,4% p/p xantana



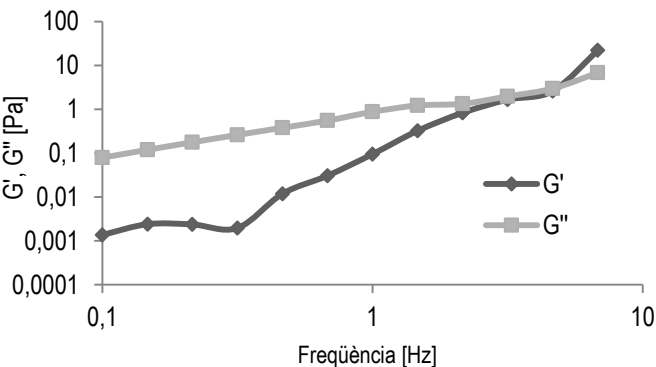
Gràfic 1 Dissolució aquosa amb una concentració de 1,8% p/p gellan



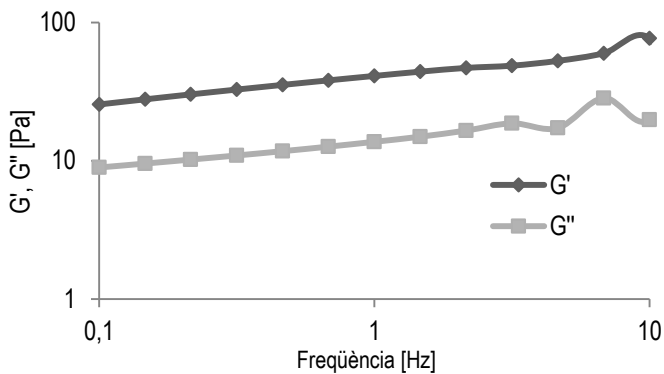
Gràfic 2. Dissolució aquosa amb una concentració de 1,1% p/p gellan



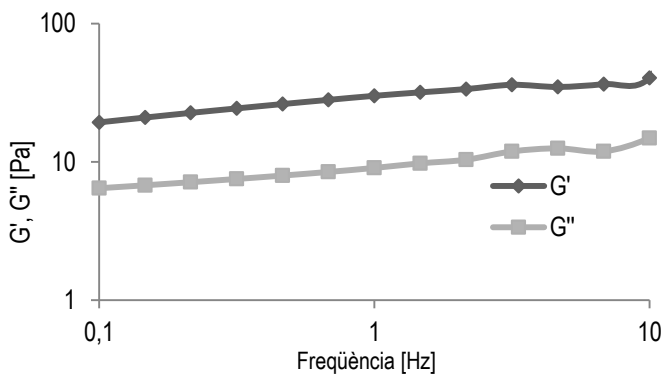
Gràfic 3 Dissolució aquosa amb una concentració de 0,9% p/p gellan



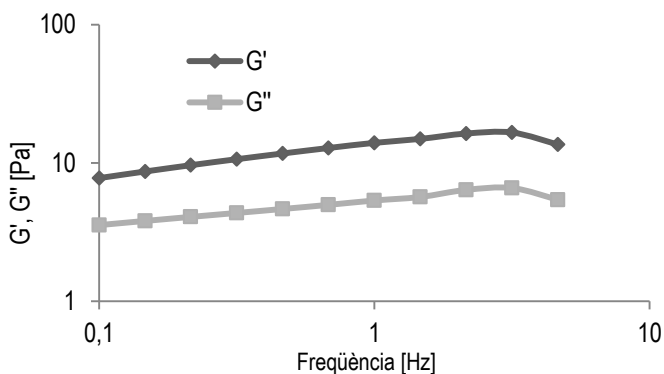
Gràfic 4. Dissolució aquosa amb una concentració de 0,6% p/p gellan



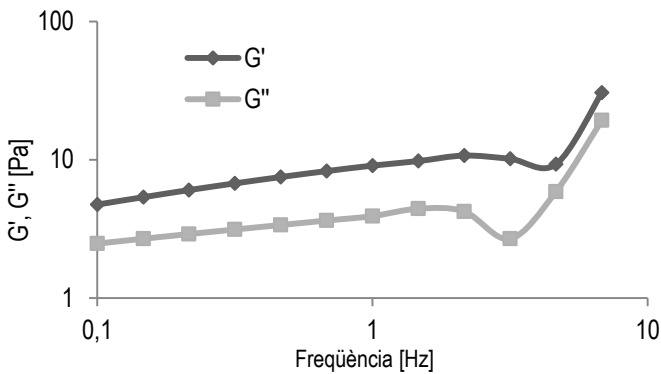
Gràfic 5. Dissolució aquosa amb una concentració de 1,8% p/p xantana



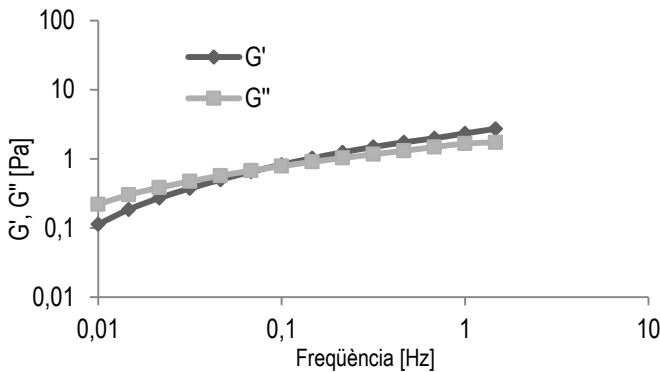
Gràfic 6 Dissolució aquosa amb una concentració de 1,1% p/p xantana



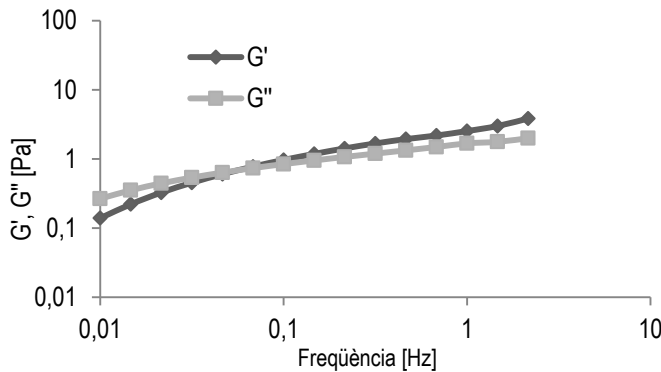
Gràfic 7 Dissolució aquosa amb una concentració de 0,9% p/p xantana



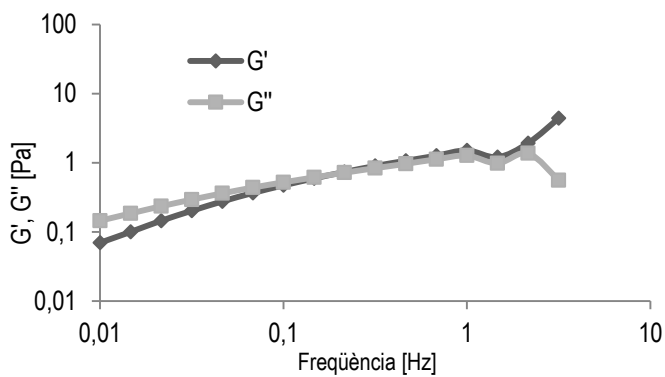
Gràfic 8 Dissolució aquosa amb una concentració de 0,6% p/p xantana



Gràfic 9. Dissolució aquosa amb una concentració de 0,3% p/p gellan i 0,3% p/p xantana



Gràfic 10. Dissolució aquosa amb una concentració de 0,4% p/p gellan i 0,2% p/p xantana



Gràfic 11. Dissolució aquosa amb una concentració de 0,2% p/p gellan i 0,4% p/p xantana

ANNEX 3: ESCOMBRAT DE GRADIENTS

3.1 Viscositat estacionaria en funció del gradient

Gràfic 1. Dissolució aquosa amb una concentració de 1,8% p/p de gellan

Gràfic 2. Dissolució aquosa amb una concentració de 1,1% p/p de gellan

Gràfic 3. Dissolució aquosa amb una concentració de 0,9% p/p de gellan

Gràfic 4. Dissolució aquosa amb una concentració de 0,6% p/p de gellan

Gràfic 5. Dissolució aquosa amb una concentració de 1,8% p/p de gellan

Gràfic 6. Dissolució aquosa amb una concentració de 1,1% p/p xantana

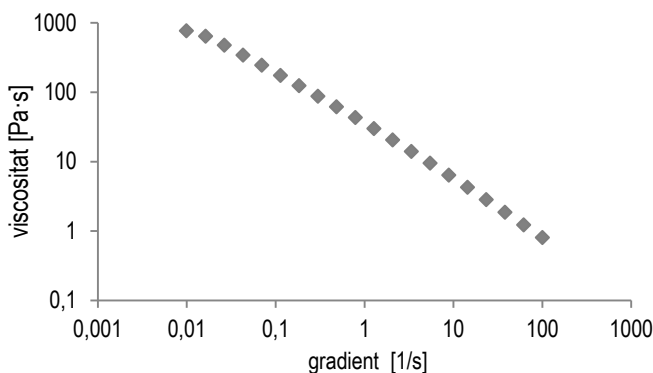
Gràfic 7. Dissolució aquosa amb una concentració 0,8% p/p xantana

Gràfic 8. Dissolució aquosa amb una concentració 0,6% p/p xantana

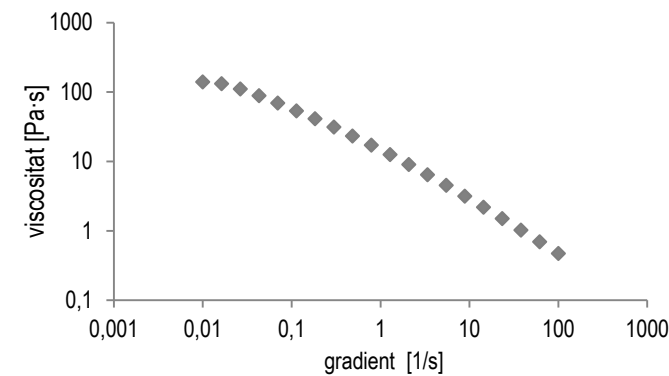
Gràfic 9. Dissolució aquosa amb una concentració de 0,3% p/p gellan i 0,3% p/p xantana

Gràfic 10. Dissolució aquosa amb una concentració de 0,4% p/p gellan i 0,2% p/p xantana

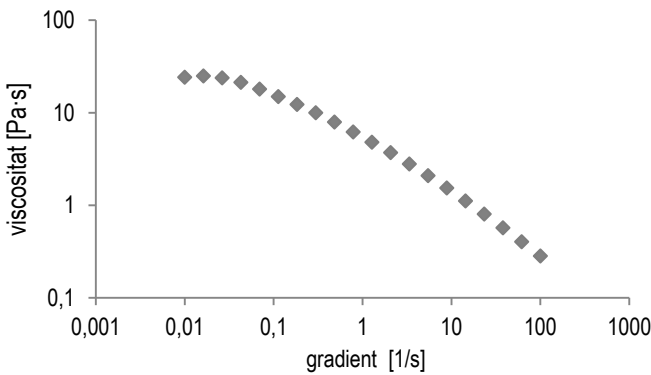
Gràfic 11. Dissolució aquosa amb una concentració de 0,2% p/p gellan i 0,4% p/p xantana



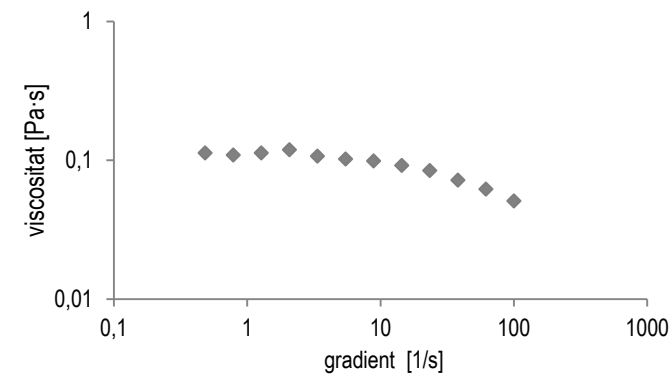
Gràfic 1. Dissolució aquosa amb una concentració de 1,8% p/p gellan



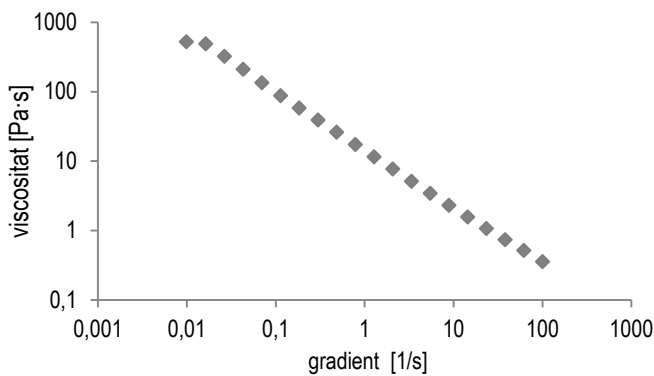
Gràfic 2. Dissolució aquosa amb una concentració de 1,1% p/p gellan



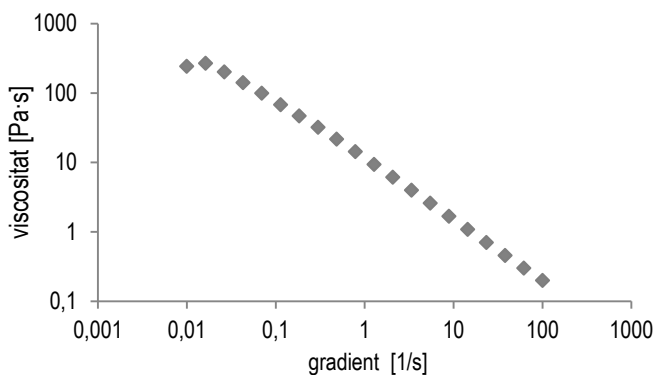
Gràfic 3. Dissolució aquosa amb una concentració de 0,9% p/p gellan



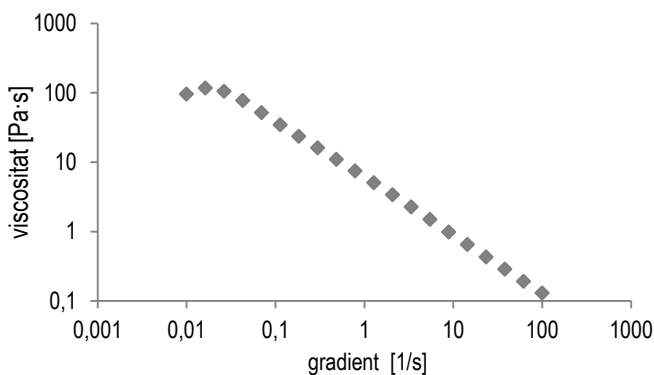
Gràfic 4. Dissolució aquosa amb una concentració de 0,6% p/p gellan



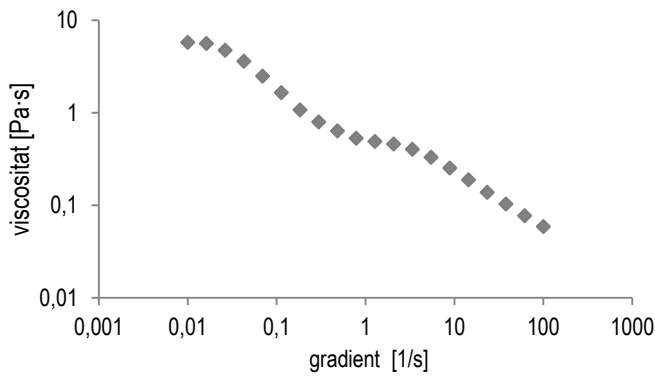
Gràfic 5. Dissolució aquosa amb una concentració de 1,8% p/p xantana



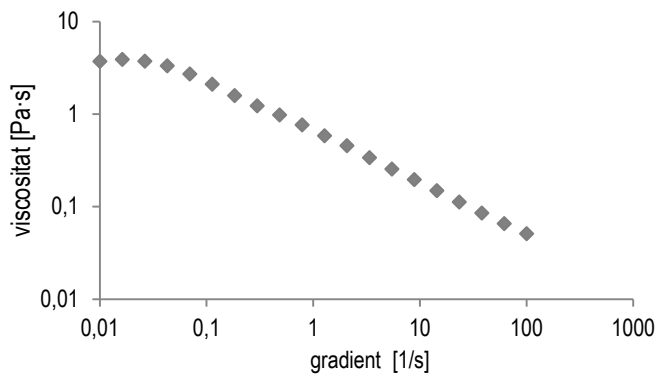
Gràfic 6. Dissolució aquosa amb una concentració de 1,1% p/p xantana



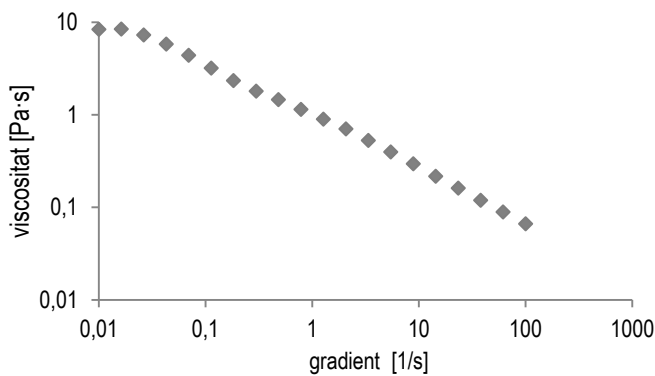
Gràfic 7. Dissolució aquosa amb una concentració de 0,8% p/p xantana



Gràfic 9. Dissolució aquosa amb una concentració de 0,3% p/p gellan i 0,3% p/p xantana



Gràfic 10. Dissolució aquosa amb una concentració de 0,4% p/p gellan i 0,2% p/p xantana



Gràfic 11. Dissolució aquosa amb una concentració de 0,2% p/p gellan i 0,4% p/p xantana

3.2 Esforç estacionari en funció del gradient

Gràfic 1. Dissolució aquosa amb una concentració de 1,8% p/p de gellan

Gràfic 2. Dissolució aquosa amb una concentració de 1,1% p/p de gellan

Gràfic 3. Dissolució aquosa amb una concentració de 0,9% p/p de gellan

Gràfic 4. Dissolució aquosa amb una concentració de 0,6% p/p de gellan

Gràfic 5. Dissolució aquosa amb una concentració de 1,8% p/p de gellan

Gràfic 6. Dissolució aquosa amb una concentració de 1,1% p/p xantana

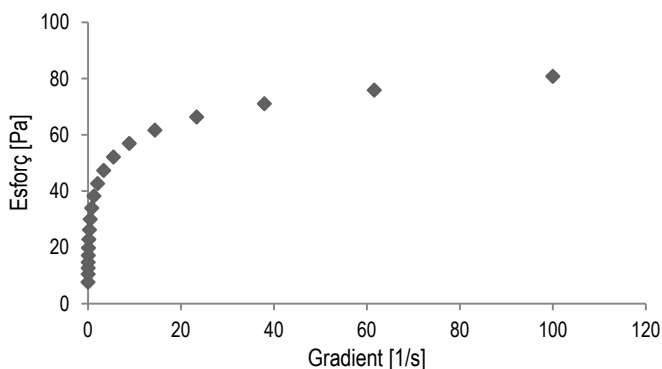
Gràfic 7. Dissolució aquosa amb una concentració 0,8% p/p xantana

Gràfic 8. Dissolució aquosa amb una concentració 0,6% p/p xantana

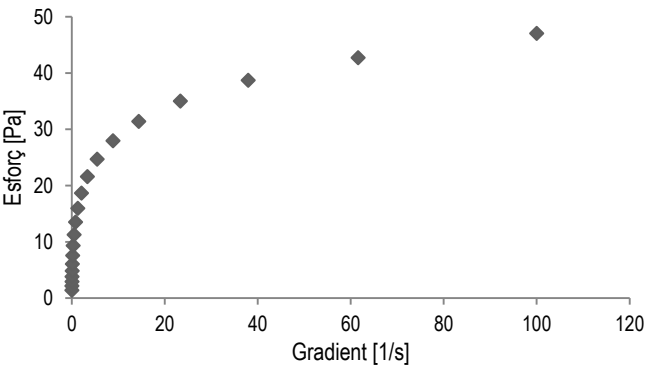
Gràfic 9. Dissolució aquosa amb una concentració de 0,3% p/p gellan i 0,3% p/p xantana

Gràfic 10. Dissolució aquosa amb una concentració de 0,4% p/p gellan i 0,2% p/p xantana

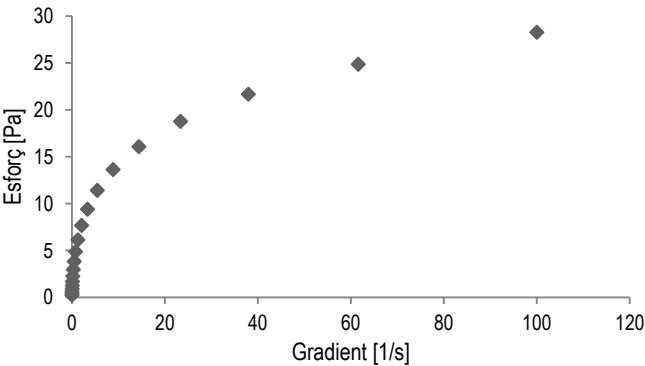
Gràfic 11. Dissolució aquosa amb una concentració de 0,2% p/p gellan i 0,4% p/p xantana



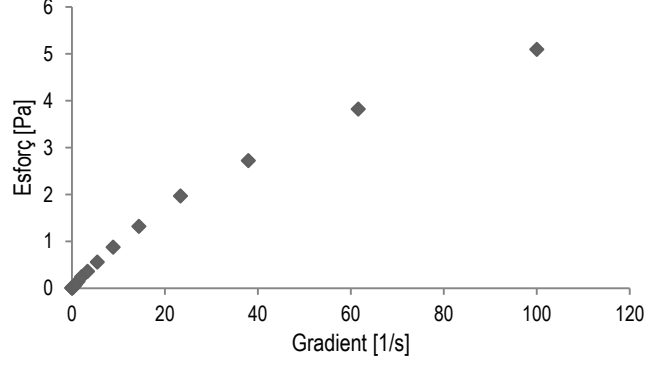
Gràfic 1. Dissolució aquosa amb una concentració de 1,8% p/p gellan



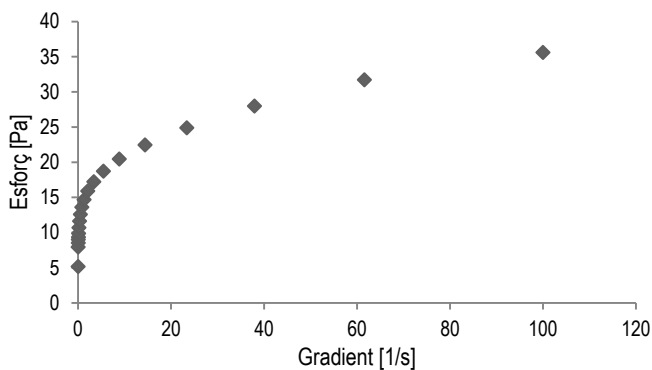
Gràfic 2. Dissolució aquosa amb una concentració de 1,1% p/p gellan



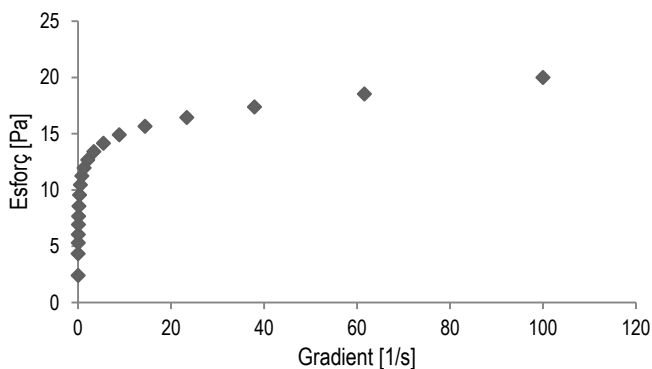
Gràfic 3. Dissolució aquosa amb una concentració de 0,9% p/p gellan



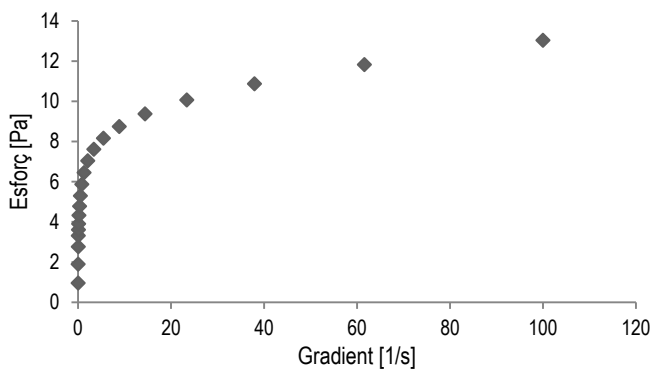
Gràfic 4. Dissolució aquosa amb una concentració de 0,6% p/p gellan



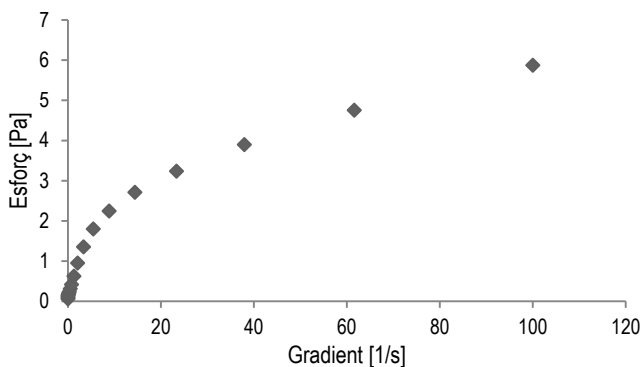
Gràfic 5. Dissolució aquosa amb una concentració de 1,8% p/p xantana



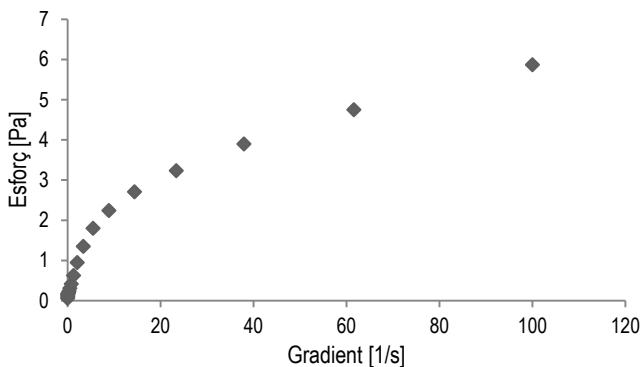
Gràfic 6. Dissolució aquosa amb una concentració de 1,1% p/p xantana



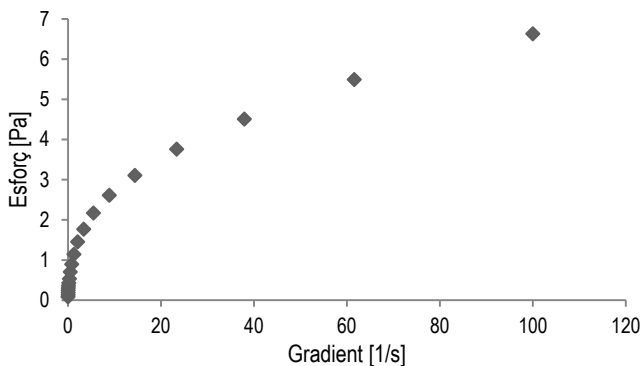
Gràfic 7. Dissolució aquosa amb una concentració de 0,8% p/p xantana



Gràfic 9. Dissolució aquosa amb una concentració de 0,3% p/p gellan i 0,3% p/p xantana



Gràfic 10. Dissolució aquosa amb una concentració de 0,4% p/p gellan i 0,2% p/p xantana



Gràfic 11. Dissolució aquosa amb una concentració de 0,2% p/p gellan i 0,4% p/p xantana

ANNEX 4: **BACKSCATTERING**

Gràfic 1. *Backscattering* experiment 1: 10% p/p fruit sec

Gràfic 2. *Backscattering* experiment 2: 10% p/p Fruit sec, 0,3% p/p xantana

Gràfic 3. *Backscattering* experiment 3: 10% p/p Fruit sec, 0,3% p/p gellan

Gràfic 4. *Backscattering* experiment 4: 10% p/p Fruit sec, 0,15% p/p xantana i 0,15% gellan

Gràfic 5. *Backscattering* experiment 5: 10% p/p Fruit sec, 0,1% p/p xantana i 0,2% gellan

Gràfic 6. *Backscattering* experiment 6: 10% p/p Fruit sec, 0,2% p/p xantana i 0,1% gellan

Gràfic 7. *Backscattering* experiment 7: 10% p/p Fruit sec, 0,1% p/p xantana

Gràfic 8. *Backscattering* experiment 8: 10% p/p Fruit sec, 0,1% p/p gellan

Gràfic 9. *Backscattering* experiment 9: 10% p/p Fruit sec, 0,05% p/p xantana i 0,05% gellan

Gràfic 10. *Backscattering* experiment 10: 10% p/p fruit sec, 0,07% p/p xantana i 0,03% gellan

Gràfic 11. *Backscattering* experiment 11: 10% p/p Fruit sec, 0,03% p/p xantana i 0,07% gellan

Gràfic 12. *Backscattering* experiment 12: 10% p/p Fruit sec, 0,05% p/p xantana

Gràfic 13. *Backscattering* experiment 13: 10% p/p Fruit sec, 0,05% p/p gellan

Gràfic 14. *Backscattering* experiment 14: 10% p/p Fruit sec, 0,025% p/p xantana i 0,025% gellan

Gràfic 15. *Backscattering* experiment 15: 10% p/p fruit sec, 0,035% p/p xantana i 0,015% gellan

Gràfic 16. *Backscattering* experiment 16: 10% p/p Fruit sec, 0,015% p/p xantana i 0,035% gellan

Gràfic 17. *Backscattering* experiment 17: 10% p/p Fruit sec, 0,1% p/p xantana i 0,1%p/p lecitina

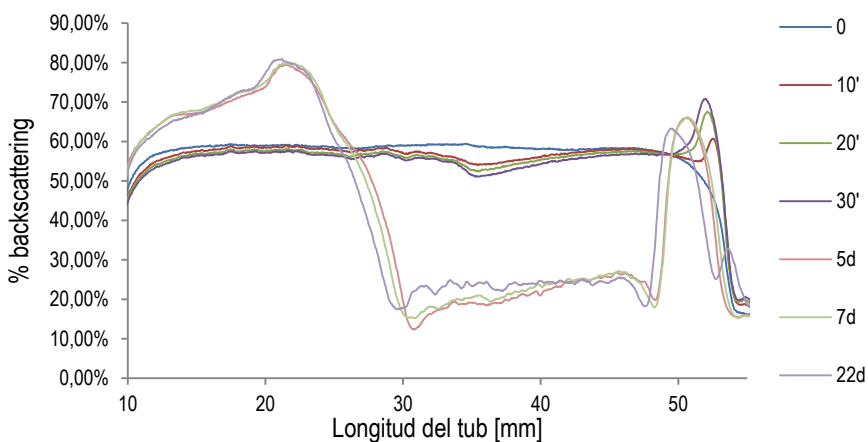
Gràfic 18. *Backscattering* experiment 18: 10% p/p Fruit sec, 0,1% p/p gellan i 0,1%p/p lecitina

Gràfic 19. *Backscattering* experiment 19: 10% p/p Fruit sec, 0,07% p/p xantana, 0,03% gellan i 0,1%p/p lecitina

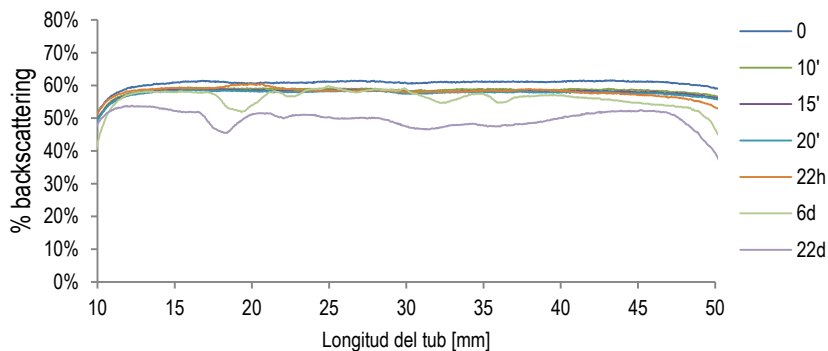
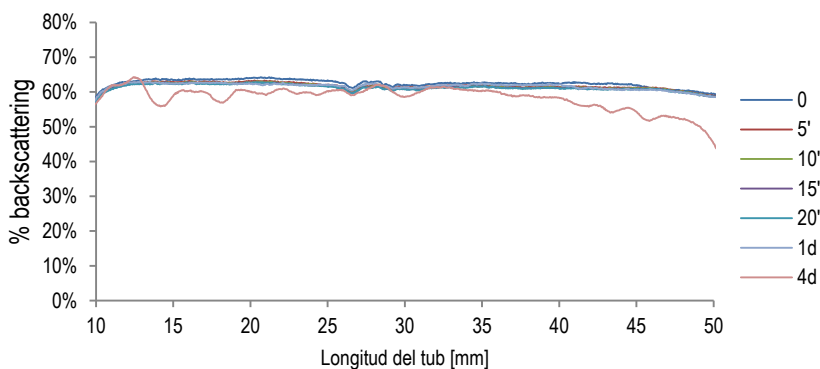
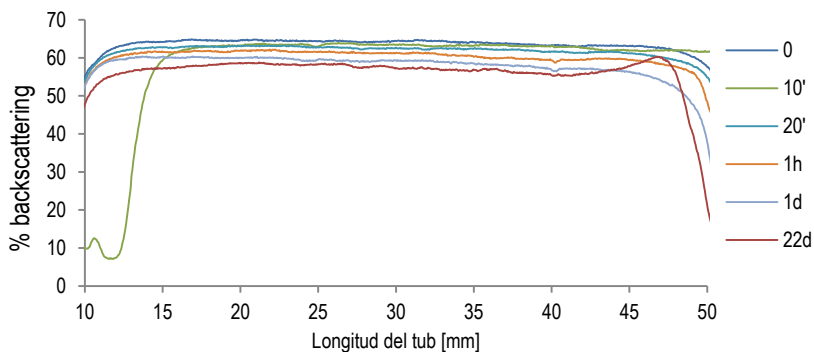
Gràfic 20. *Backscattering* experiment 20: 10% p/p Fruit sec, 0,1% p/p xantana i 0,2% p/p lecitina

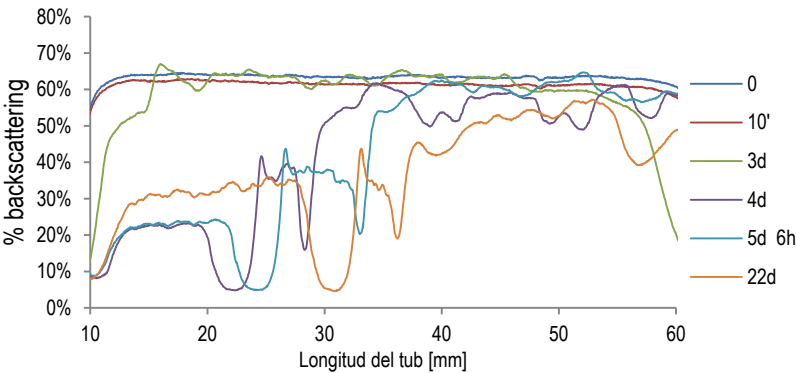
Gràfic 21. *Backscattering* experiment 21: 10% p/p Fruit sec, 0,1% p/p gellan i 0,2% p/p lecitina

Gràfic 22. *Backscattering* experiment 22: 10% p/p Fruit sec, 0,07% p/p xantana, 0,03% gellan i 0,2%p/p lecitina

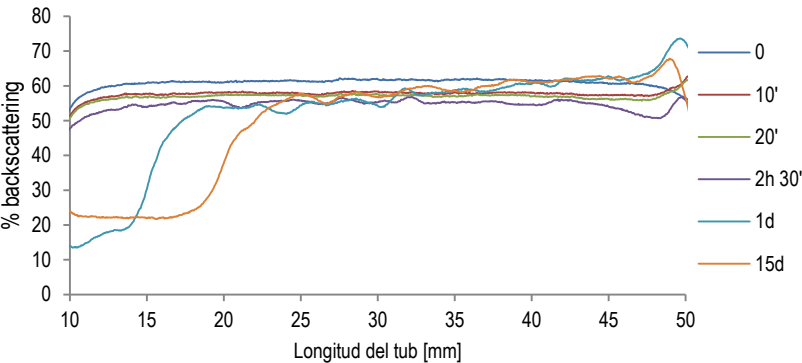


Gràfic 1. *Backscattering* experiment 1: 10% p/p fruit sec

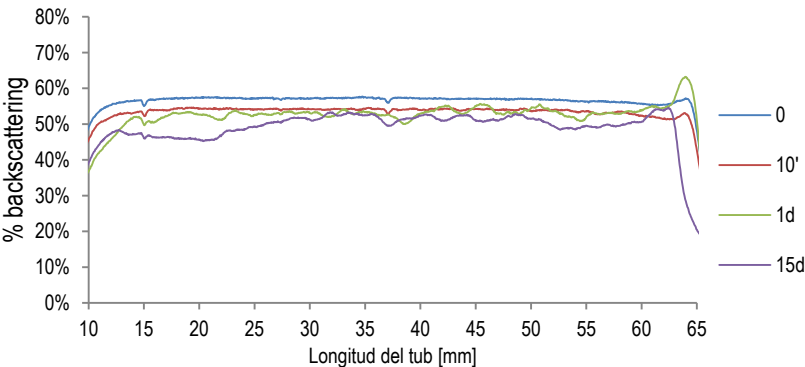




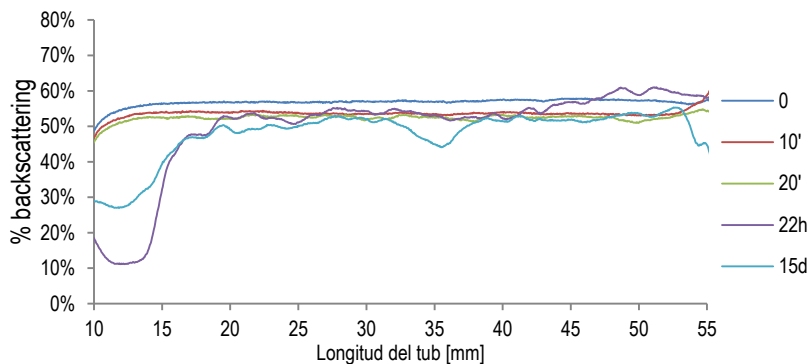
Gràfic 5. *Backscattering* experiment 5: 10% p/p Fruit sec, 0,1% p/p xantana i 0,2% gellan



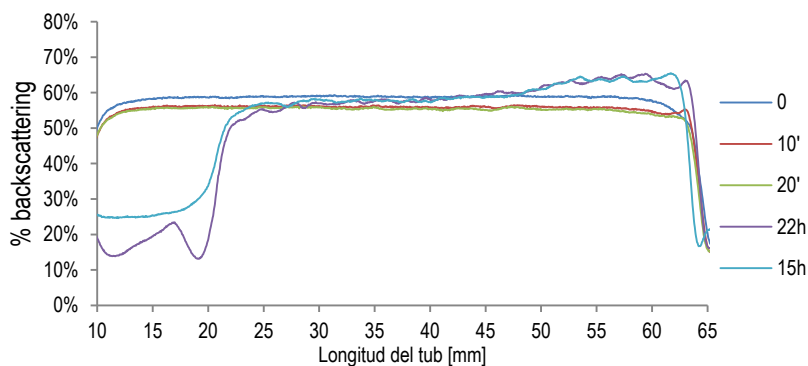
Gràfic 7. *Backscattering* experiment 7: 10% p/p Fruit sec, 0,1% p/p xantana



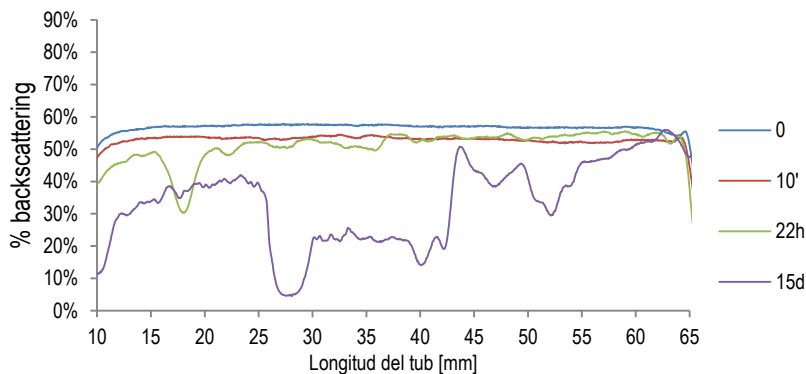
Gràfic 8. *Backscattering* experiment 8: 10% p/p Fruit sec, 0,1% p/p gellan



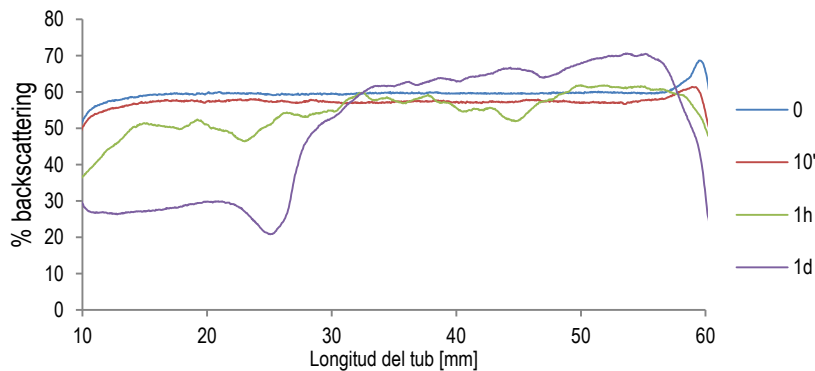
Gràfic 9. *Backscattering* experiment 9: 10% p/p Fruit sec, 0,05% p/p xantana i 0,05% gellan



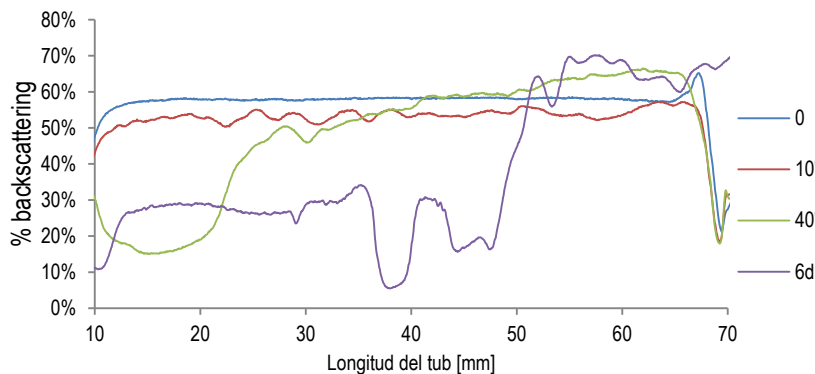
Gràfic 10. *Backscattering* experiment 10: 10% p/p fruit sec, 0,07% p/p xantana i 0,03% gellan



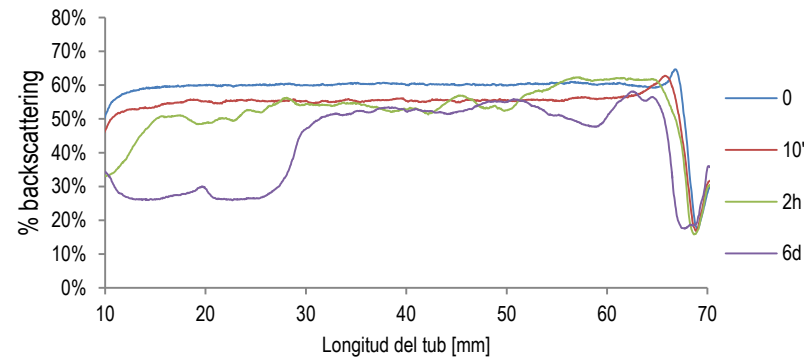
Gràfic 11. *Backscattering* experiment 11: 10% p/p Fruit sec, 0,03% p/p xantana i 0,07% gellan



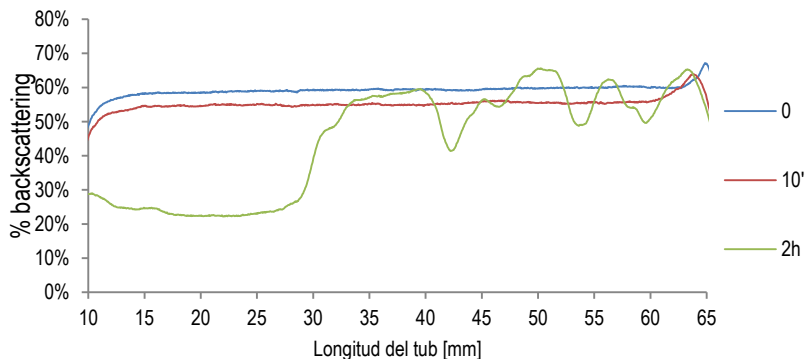
Gràfic 12. Backscattering experiment 12: 10% p/p Fruit sec, 0,05% p/p xantana



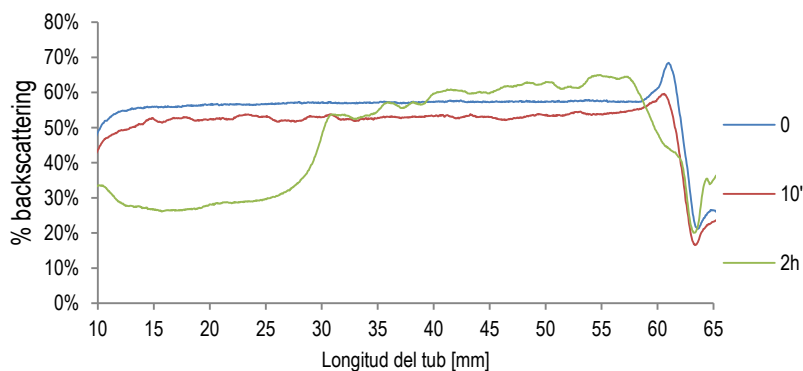
Gràfic 13. Backscattering experiment 13: 10% p/p Fruit sec, 0,05% p/p gellan



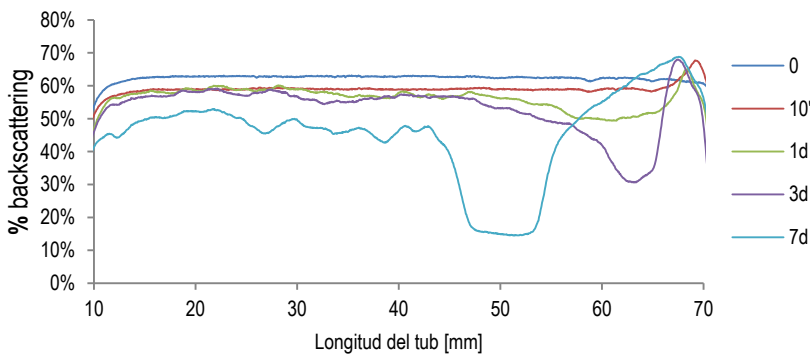
Gràfic 14. Backscattering experiment 14: 10% p/p Fruit sec, 0,025% p/p xantana i 0,025% gellan



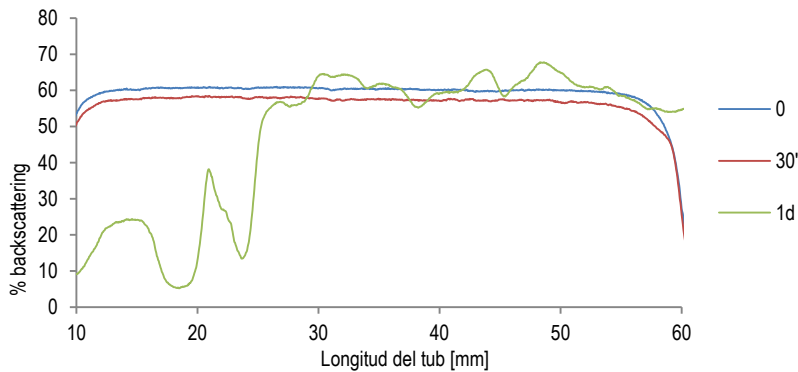
Gràfic 15. Backscattering experiment 15: 10% p/p fruit sec, 0,035% p/p xantana i 0,015% gellan



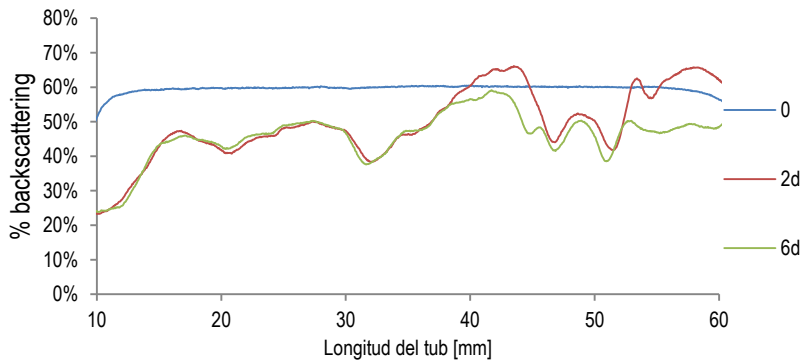
Gràfic 16. Backscattering experiment 16: 10% p/p Fruit sec, 0,015% p/p xantana i 0,035% gellan



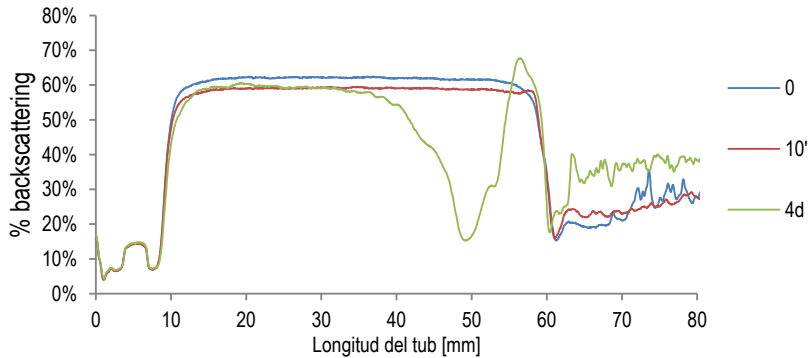
Gràfic 17. Backscattering experiment 17: 10% p/p Fruit sec, 0,1% p/p xantana i 0,1% p/p lecitina



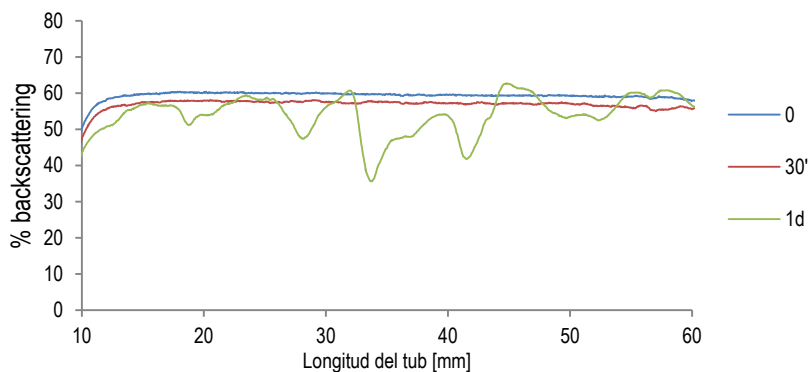
Gràfic 18. Backscattering experiment 18: 10% p/p Fruit sec, 0,1% p/p gellan i 0,1% p/p lecitina



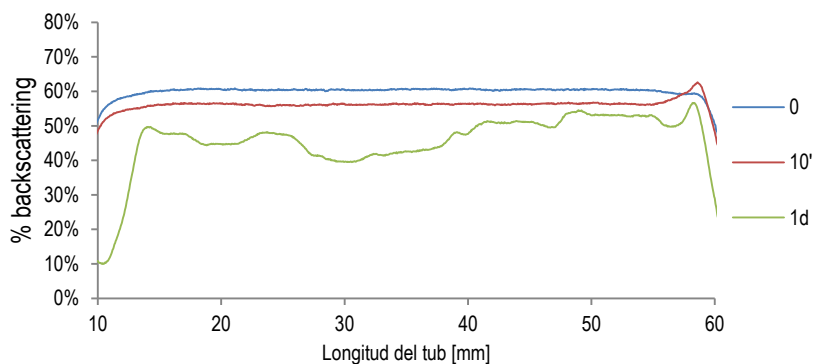
Gràfic 19. Backscattering experiment 19: 10% p/p Fruit sec, 0,07% p/p xantana, 0,03% gellan i 0,1%p/p lecitina



Gràfic 20. Backscattering experiment 20: 10% p/p Fruit sec, 0,1% p/p xantana i 0,2% p/p lecitina



Gràfic 21. Backscattering experiment 21: 10% p/p Fruit sec, 0,1% p/p gellan i 0,2% p/p lecitina



Gràfic 22. Backscattering experiment 22: 10% p/p Fruit sec, 0,07% p/p xantana, 0,03% gellan i 0,2% p/p lecitina