

ESTUDIO REOLÓGICO DE MERMELADAS Y SU RELACIÓN CON OTROS PARÁMETROS FÍSICO-QUÍMICOS

Córpora Roxana^a; Bierbrauer Karina^{a,b}, Reartes Noemí^a, Spahn Gabriel^a

^a CEPROCOR – Centro de Excelencia en Productos y Procesos Córdoba

^b CONICET – Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas
rcorpora@ceprocor.uncor.edu

Resumen

Los estudios reológicos constituyen una valiosa herramienta para la caracterización de alimentos ya que aportan información para la formulación de productos y el control de procesos. El objetivo del trabajo es caracterizar mermeladas comerciales desde el punto de vista reológico y establecer relaciones con otros factores asociados a la gelificación de polisacáridos. Se analizaron muestras de mermeladas de durazno, ciruela y naranja con similar contenido declarado de azúcar de tres marcas diferentes. Para los estudios reológicos se determinaron los perfiles de viscosidad en estado estacionario utilizando un reómetro rotacional. De estas curvas se obtuvieron los respectivos valores de viscosidad de corte nula (η^0). También se estudiaron las propiedades viscoelásticas lineales mediante la obtención de los módulos dinámicos (elástico, G' ; y viscoso, G''). Se realizaron mediciones de pH, sólidos solubles, humedad, cenizas, caracterización de azúcares, contenido y estructura de proteínas y tamaño de partículas. Las muestras presentaron comportamiento pseudoplástico con predominio de G' sobre G'' , presentando mayor viscosidad las mermeladas de naranja. Por otro lado, la relación de la viscosidad con el pH y los sólidos solubles evidenció que la marca comercial con mayor pH presenta viscosidades de más de un orden de magnitud para durazno y ciruela y de un factor de dos para naranja, respecto de las otras marcas. Se concluye que el estudio de las relaciones entre estas variables permite encontrar combinaciones adecuadas para la formulación y control de procesos de gelificación. Particularmente se pretende conocer de manera integral a estas confituras para la elaboración de la matriz de un material de referencia.

Palabras clave: reología, viscosimetría, confituras.

Introducción

Argentina tiene un amplio reconocimiento en producción de alimentos, destacándose la Provincia de Córdoba en la fabricación de confituras. El desarrollo de esta industria requiere fortalecer el aseguramiento de los resultados emitidos por los laboratorios de producción y control ya que existen limitaciones en relación a las metodologías analíticas empleadas en ciertas determinaciones (por ejemplo sulfitos en confituras) y en muchos casos no se dispone de materiales de referencia (MR).

Los MR son empleados en calibraciones, validaciones, controles de calidad, ensayos de comparación interlaboratorio, evaluación de competencia técnica de los laboratorios; en muchos

casos no están desarrollados, no están disponibles en el mercado nacional o son altamente costosos, de allí la necesidad de atender a su desarrollo y producción.

Para dar respuesta a esta problemática se pretende elaborar un MR para determinaciones de sulfitos en confituras.

Un buen MR debe estar formado por una matriz similar a las muestras de rutina y debe plantear dificultades analíticas similares a las muestras diarias. Esto se traduce en la necesidad de conocer las características tanto de la matriz como del mensurando de interés y garantizar que el material sintético reúna propiedades específicas, como viscosidad, estabilidad y apariencia similares a las de la matriz real.

Para conocer las características estructurales de la mermelada se realizan ensayos reológicos rotacionales y oscilatorios. Los primeros permiten obtener información de la viscosidad, el comportamiento viscoelástico general y la tixotropía del material, mientras que los oscilatorios brindan información de los módulos de almacenamiento, G' y de pérdida, G'' (1).

Objetivos

Estudiar el comportamiento reológico de mermeladas comerciales para formular geles que constituyan la matriz de un material de referencia para determinaciones de sulfitos.

Establecer relaciones entre parámetros reológicos, pH y concentración de sólidos solubles con la finalidad de evaluar su impacto en el proceso de gelificación.

Materiales y métodos

Se llevaron a cabo ensayos en mermeladas de tres frutas y tres marcas comerciales con similar contenido declarado de azúcar. A los fines de incluir posibles variaciones de matriz se seleccionaron mermeladas de durazno (D), ciruela (C) y naranja (N). Con respecto a las marcas, éstas se codificaron: fabricante 1, fabricante 2 y fabricante 3.

Para la medición de pH se utilizó un electrodo tipo pincha carne Mettler Toledo modelo LE 427. El procedimiento se basó en AOAC Official Method 981.12 “pH of Acidified Food”. Se calibró el pHmetro a pH 4, 7 y 10. Se trasvasó una porción de cada muestra a un frasco de vidrio y se introdujo el electrodo aproximadamente 2 cm de profundidad hasta lograr la inmersión completa del bulbo que contiene la membrana. El procedimiento se realizó dos veces para cada muestra.

Para la determinación de sólidos solubles se empleó un refractómetro manual Atago, modelo 2340. Previo a su uso el refractómetro se calibró con agua destilada. Luego una porción de muestra previamente homogeneizada se colocó sobre el prisma principal del refractómetro y se procedió a leer la escala en °Brix. Se realizaron tres réplicas para cada muestra.

Para estudiar el comportamiento reológico se utilizó un reómetro rotacional Anton Paar MCR 302. La

geometría empleada tanto en los ensayos rotatorios como oscilatorios fue cono-plato con un diámetro de plato de 25 mm y un ángulo de cono de 1° . La distancia entre el cono y el plato fue de 0,05 mm. La temperatura se mantuvo controlada a 25°C .

Para la determinación de los perfiles de viscosidad se colocó una porción de muestra de aproximadamente 2 g en el plato del reómetro. Se seleccionó el método instrumental propuesto por el fabricante: *Viscosity of viscoelastic liquids (accurate acquisition)* y se estableció un rango de medición de velocidades de corte de $0,01\text{ s}^{-1}$ hasta 100 s^{-1} . Los ensayos se realizaron por duplicado.

Los perfiles de viscosidad en función de la velocidad de corte fueron ajustados empleando los modelos matemáticos de Cross y de Carreau. RMSE es el error cuadrático medio, se utiliza para comparar la bondad del ajuste de parámetros al modelo.

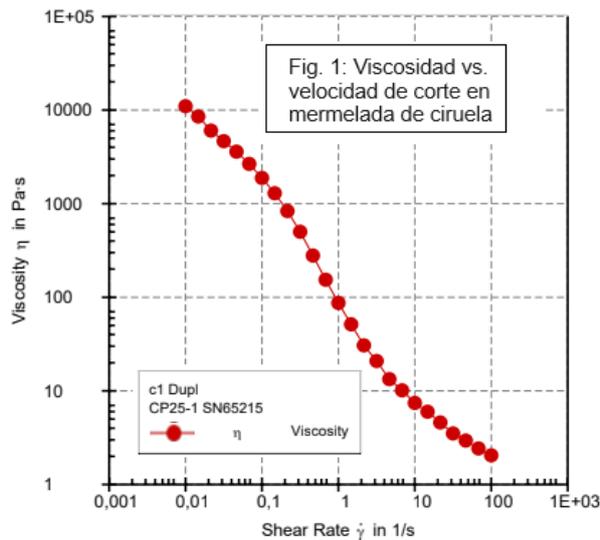
Con respecto a los ensayos oscilatorios en primer lugar se llevó a cabo un barrido de amplitud en donde se estableció la zona de la deformación de corte en la cual los módulos G' y G'' permanecieron constantes a velocidad angular de 10 s^{-1} (rango viscoelástico lineal, LVR). Una vez definida esta zona, se efectuaron mediciones de ambos módulos a frecuencias angulares comprendidas entre $0,01\text{ rad} \cdot \text{s}^{-1}$ y $100\text{ rad} \cdot \text{s}^{-1}$ y deformación constante.

Resultados

Los valores de pH estuvieron comprendidos entre 3,25 y 3,50 para los fabricantes 1 y 3 y pH cercano a 4 para el fabricante 2.

El contenido de sólidos solubles se encontró en el rango $65,2^\circ\text{Brix}$ y $67,2^\circ\text{Brix}$ excepto en una muestra de mermelada de naranja (N2) cuyo resultado fue $62,9^\circ\text{Brix}$.

La figura 1 muestra el perfil de viscosidad de una mermelada de ciruela.



La tabla 1 resume los resultados obtenidos experimentalmente.

Mermelada	Fabricante	pH	Sólidos solubles °Brix	Viscosidad [Pa·s] a 0,01s ⁻¹
D	1	3,33	66,1	6,31E+03
	2	4,15	65,3	1,84E+05
	3	3,41	65,7	1,61E+04
C	1	3,25	65,7	1,12E+04
	2	3,94	66,9	1,13E+05
	3	3,30	65,6	7,24E+03
N	1	3,23	65,9	4,71E+04
	2	4,00	62,9	1,04E+05
	3	3,47	65,5	6,82E+04

Tabla 1: Valores de pH, sólidos solubles y viscosidad

De los ensayos oscilatorios se obtuvo valores de G' mayores a G'' en todos los casos.

Se realizaron ajustes con los modelos de Cross y Carreau. Los valores de RMSE se muestran en la tabla 2.

Mermelada	Fabricante	RMSE Carreau	RMSE Cross
D	1	42	42
	2	397	337
	3	34	25
C	1	86	87
	2	284	388
	3	39	40
N	1	30	124
	2	623	991
	3	204	196

Tabla 2: Ajuste de modelos

Discusión y conclusiones

Las muestras de mermeladas en estudio presentan un comportamiento no newtoniano, de sólido viscoelástico característico de fluidos pseudoplásticos (shear thinning) con predominio de G' sobre G'' . Esto es comparable al perfil característico de un gel. Las mermeladas presentaron contenidos de sólidos solubles similares, sin embargo los valores de pH y viscosidad del fabricante 2 son mayores para todas las mermeladas.

De la comparación de los modelos matemáticos se observa que las mermeladas de naranja presentan valores de RMSE más altos y en las representaciones gráficas se observó que la desviación a los modelos ocurre a mayores velocidades de corte. Esto permite inferir que el comportamiento de viscosidad es diferente.

Los resultados de este estudio brindan, por un lado, información para la caracterización de la matriz a emular, y por otro lado, sientan las bases para el diseño de la formulación y el control del proceso de gelificación de la matriz sintética requerida para la elaboración del MR.

Bibliografía

(1) Estaji, M.et al (2020). *International Journal of Food Properties*, 23(1), 1979-1992.



Universidad
Nacional
de San Juan



FACULTAD DE
INGENIERÍA



confedi