

## MODEL DE COMPORTAMENT REOLÒGIC DE LA LLET. ASSAIGS D'ENVELLIMENT

SERAFÍ GARCÍA<sup>1</sup>, MARC BARRACÓ<sup>2</sup>, M.<sup>a</sup> ÀNGELS ADRIÀ<sup>1</sup>,  
M.<sup>a</sup> ASSUMPCIÓ ALSINA<sup>1</sup>, MÀRIUS GORCHS<sup>2</sup>, MERCÈ RAVENTÓS<sup>2</sup>  
i JOSEP RUSCADELLA<sup>1</sup>

<sup>1</sup> *Departament de Físico-Química Aplicada. Facultat de Farmàcia.  
Universitat de Barcelona.*

<sup>2</sup> *Departament de Mecànica de Fluids.  
Escola Tècnica Superior d'Enginyers Industrials.  
Universitat Politècnica de Catalunya.*

*Rebut 17 abril 1985*

### SUMMARY

Liquid foods are classified and their properties discussed under various types of rheological behavior: Mewtonian, pseudoplastic, shear-thickening, thixotropic and viscoelastic. Rheological data on selected milks are summarized in either tabular form or in the form of equations. The influence of time, temperature and constituents on the rheological behavior is detailed.

### INTRODUCCIÓ

La llet és, essencialment, una emulsió aquosa de glòbuls greixosos visibles al microscopi i envoltats d'una membrana proteínica que fa possible l'estabilitat del glòbul dins l'emulsió.

La composició del conjunt és, aproximadament, d'un 88 % d'aigua, un 4 % de lípids, un 5 % de carbohidrats, principalment lactosa, i un 3 % de proteïna que, fonamentalment, és caseïna. Altres consti-

tuents secundaris són vitamines liposolubles (A, D, E i K), ions i sals orgàniques i inorgàniques així com gasos en dissolució.

Els estudis realitzats han tingut com a primer objectiu definir el model de comportament reològic d'aquest fluid biològic i també les variacions que l'esmentat comportament experimenta en funció de la composició. S'ha analitzat, finalment, la influència de l'envelliment, sia natural o accelerat, sobre el comportament viscos.

TAULA I

|                                              | % Materia grassa | % proteïna | % lactosa | % sals minerals |
|----------------------------------------------|------------------|------------|-----------|-----------------|
| Llet completa esterilitzada UHT directe      | 3,2              | 2,81       | 4,27      | 0,65            |
| Llet completa esterilitzada UHT indirecte    | 3,15             | 3,13       | 4,44      | 0,70            |
| Llet completa pasteuritzada                  | 3,23             | 3,15       | 4,45      | 0,70            |
| Llet desgreixada esterilitzada UHT directe   | 0,44             | 3,09       | 4,36      | 0,70            |
| Llet desgreixada esterilitzada UHT indirecte | 0,45             | 3,47       | 4,77      | 0,75            |
| Llet certificada crua                        | 3,24             | 3,19       | 4,48      | 0,70            |
| Llet evaporada                               | 7,5              | 7,4        | 10,41     | 1,64            |

## MATERIAL I MÈTODE

Les mostres utilitzades als assaigs, totes de vaca, han estat les següents:

- Llet completa esterilitzada, per procediment UHT (ultra high temperature), directe i indirecte.
- Llet completa pasteuritzada.
- Llet desgreixada esterilitzada UHT, per procediment directe i indirecte.
- Llet certificada crua.
- Llet evaporada.

Les mesures s'han realitzat amb un viscosímetre rotacional de con-plat, tipus Wells-Brookfield LVTD, amb lectura digital i adaptació de con CP 40 (radi: 2,4 cm i angle:  $\alpha = 0,8^\circ$ ), equipat amb sistema de termostatació i registrador.

El viscosímetre ha estat calibrat, prèviament, amb fluids "standard" (silicones) de: 9,5 l % cP., i 98 l % cP., a 25 °C.

S'ha col·locat la mostra entre el con i el plat, tot deixant-la deu minuts en repòs —per tal d'aconseguir l'equilibri tèrmic abans de les mesures—, i s'han comunicat, tot seguit, velocitats de deformació creixents de 2,25 a 450 s<sup>-1</sup> i decreixents fins 2,25 s<sup>-1</sup> (Figura 1).

La composició de les mostres estudiades, analitzades amb un Milkoscanner, és l'esmentada a la taula I.

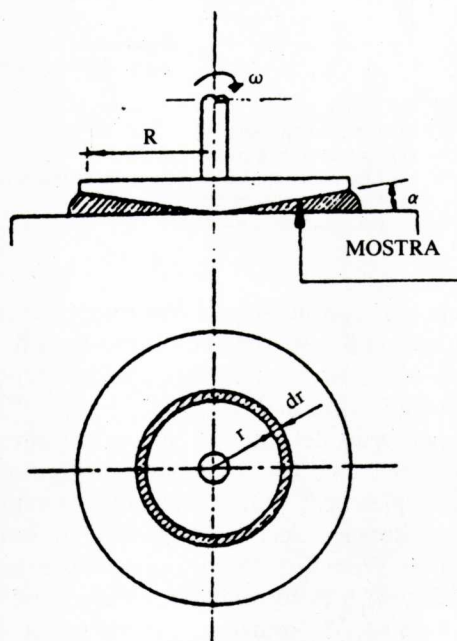


Fig. 1. Detall del viscosímetre rotacional Ferranti-Shirley.

## Determinació dels paràmetres reològics

El motor del viscosímetre fa girar el con amb velocitat constant i es mesura el moment del parell necessari per a vèncer la resistència viscosa que s'oposa al gir del con i que és creada per la presència del fluid de l'assaig (un cop s'han fixat les condicions de termostatació). La mesura del moment s'aconse-

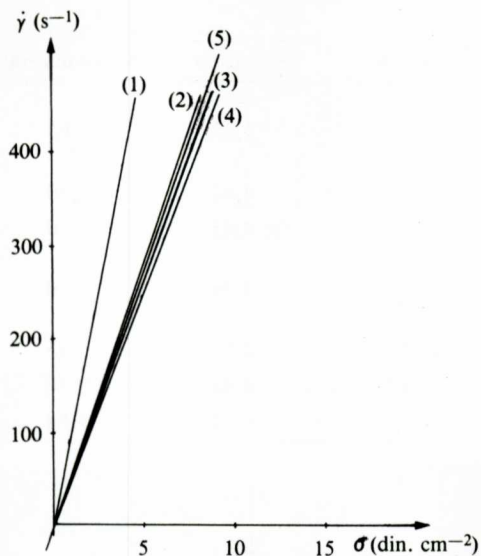


Fig. 2. (1) Aigua  
(2) Llet certificada crua  
(3) Llet completa pasteuritzada  
(4) Llet completa UHT (calentament indirecte)  
(5) Llet desgreixada UHT (calentament indirecte)

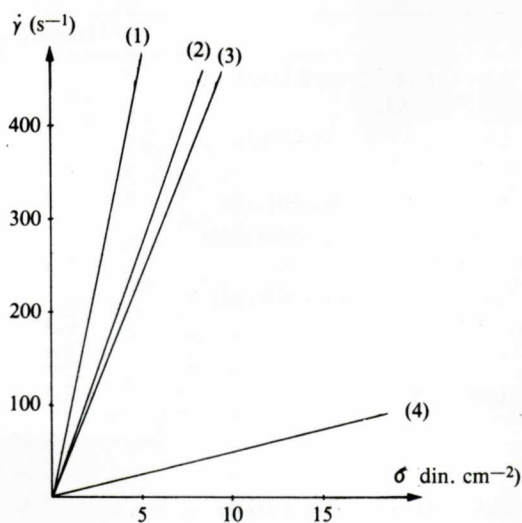


Fig. 3. (1) Aigua  
(2) Llet desgreixada  
(3) Llet completa  
(4) Llet evaporada

gueix per transmissió del moviment del con per una molla espiralada de cupro-beril·li. El grau d'enrotllament de l'espiral és proporcional a la viscositat del fluid.

Si el vèrtex del con està en contacte amb el plat, tal com s'esquematitza a la figura 1, s'acompleix:  $c/r = \operatorname{tg} \alpha = \text{constant}$ , i la velocitat perifèrica  $v$  verifica:  $v/R = \omega = \text{constant}$ . Com  $\gamma = v/c = R \cdot \omega / R \cdot \operatorname{tg} \alpha = \omega / \operatorname{tg} \alpha = \text{constant}$ .

Per tant,  $\gamma$  és constant per a cada velocitat de rotació,  $\omega$ , donada, i independent del radi.

Si  $N$  és la velocitat angular en rpm i  $\omega \cdot R = 2\pi NR/60$  s'obté:  $\gamma = v/c = 2\pi NR/60 \cdot R \cdot \operatorname{tg} \alpha = 2\pi N/60 \cdot \operatorname{tg} \alpha = 0,1047 \cdot N / \operatorname{tg} \alpha$

Per al con CP 40, amb  $\alpha = 0,8^\circ$  ( $\operatorname{tg} \alpha = 0,0139$ ),  $\gamma = 2\pi \cdot N / 60 \cdot 0,0139 = 7,5 \cdot N$  ( $\text{s}^{-1}$ ).

Si es considera que les superfícies de cisallament són com anells concèntrics d'amplada  $dr$ , la força tallant que actua sobre el fluid és:  $dF = \sigma \cdot dS = \sigma 2\pi r \cdot dr$  (din.). El moment del parell sobre l'àrea-anell diferencial és:  $dM = r \cdot dF = r \cdot \sigma \cdot 2\pi \cdot r \cdot dr$  (din. cm).

La integració dóna el moment acumulat de tots els parells elementals segons:  $M = \int_0^R \sigma \cdot 2\pi r^2 \cdot dr = 2/3 \cdot \pi \cdot \sigma \cdot R^3$ . D'on  $\sigma = M / 2/3 \cdot \pi R^3$ , i per al con CP 40 de radi 2,4 cm:  $M = 673,7 \cdot L / 100$  i  $\sigma = 6,737 / 2/3 \cdot \pi \cdot 2,4^3 \cdot L = 0,2337 \cdot L$  (din.  $\text{cm}^{-2}$ ).

El valor de la viscositat val:

$$\eta = 100 \cdot 0,2327 \cdot L / 7,5 \cdot N = 3,1025 \cdot L / N$$

## RESULTATS

### Comportament reològic de les mostres estudiades

Un cop preparades les mostres dels set tipus de llet enumerats a la Taula I, s'ha procedit a l'assaig durant un temps no superior al mes de fabricació, a excepció de la llet crua i la completa pasteuritzada que es varen experimentar al dia següent de la seva elaboració.

Els resultats obtinguts en analitzar la funció de dependència entre:  $\gamma$  i  $\sigma$  es representen a les Figures 2 i 3.

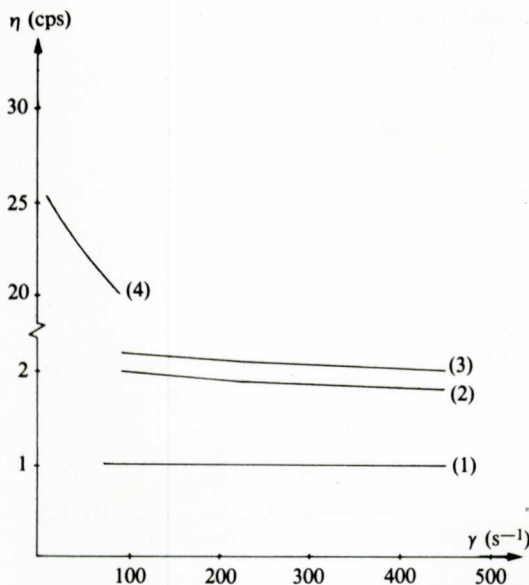


Fig. 4. S'observa un marcat comportament pseudoplàstic en la llet evaporada (4), i lleugera pseudoplasticitat en la llet completa (3) i desgreixada (2).

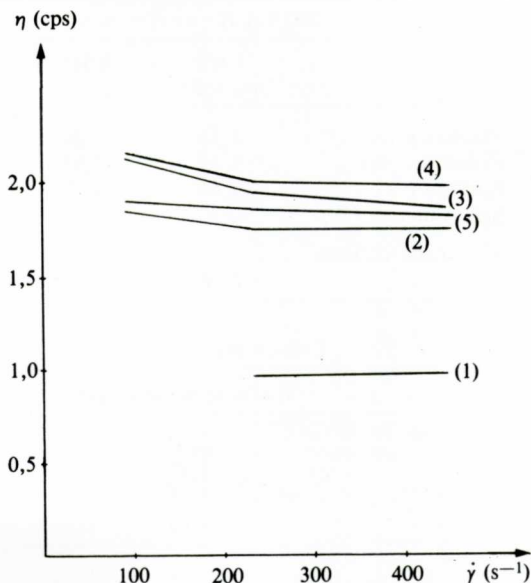


Fig. 5. S'observa un lleuger comportament pseudoplàstic a totes les llets assajades.

Es pot constatar que, malgrat que el comportament de la llet s'aproxima molt al definit com a newtonià, s'hi registren desviacions en augmentar el contingut en extracte sec (llet evaporada; Figures 4 i 5).

D'aquesta manera la llet desgreixada esterilitzada (UHT directe i indirecte), llet completa esterilitzada (UHT directe i indirecte), llet certificada crua i llet completa pasteuritzada, presenten una lleugera tendència pseudoplàstica, que és més marcada en la llet evaporada. La funció reològica que més s'aproxima a les característiques viscoses d'aquest tipus de llet és la llei de la potència d'Ostwald, segons l'expressió:

$$\eta = 3,5 \cdot \sigma^{1,11}$$

De la mateixa manera es dedueix que la influència de la matèria greixosa sobre la viscositat de la llet no és, per als nivells de concentració tractats, massa important, ja que un augment de set vegades el contingut de greix de la llet completa, respecte la desgreixada, produeix, solament un augment

del 14 % en la viscositat. Per contra, per a la llet evaporada, augments de 2,3 vegades el contingut de greix i 2,6 vegades el contingut de proteïnes, incrementen fins a deu vegades el valor de la viscositat de la llet respecte el valor de la completa.

Els processos de pasteurització i esterilització només augmenten lleugerament la viscositat (Figures 4 i 5).

### Tractament UHT directe o indirecte. Modificacions

S'han fet assaigs amb llet completa esterilitzada a la temperatura de  $25 \pm 0,2$  °C i segons la composició descrita a la Taula I.

El lleuger augment de la viscositat aparent mitjana per a la llet tractada amb vapor reescalfat directe (2,11 cP), en front la de la llet tractada pel mètode indirecte (2,06 cP) és inscrit dins del marge d'error propi de les mesures.

Per tant, es pot deduir que el procediment d'esterilització UHT emprat no varia, sen-

TAULA II

|                             | UHT<br>indirecte | UHT<br>directe |
|-----------------------------|------------------|----------------|
| Materia grassa (%)          | 3,15             | 3,20           |
| Proteïnes (%)               | 3,13             | 2,81           |
| Lactosa (%)                 | 4,44             | 4,27           |
| Sals minerals (%)           | 0,70             | 0,65           |
| Viscositat mitjana<br>(cps) | 2,06             | 2,11           |

TAULA III

|         | Viscositat mitjana (cps) |
|---------|--------------------------|
| 26 dies | 2,04                     |
| 48 dies | 1,91                     |
| 70 dies | 1,88                     |
| 90 dies | 1,85                     |

siblement, el comportament reològic de la llet completa.

### Assaigs d'envelliment

El temps límit de caducitat de la llet esterilitzada està establert en tres mesos després d'haver estat envasada hermèticament i a la temperatura ambient. És prou important conèixer com varien les característiques reoviscosimètriques durant aquest període. S'han realitzat, per aquest motiu, una sèrie d'assaigs sobre una mostra de llet completa esterilitzada UHT amb escalfament indirecte durant el seu temps de validesa. Els tipus de proves fetes són:

- 1) Als 26 dies de fabricació.
- 2) Als 48 dies de fabricació.
- 3) Als 70 dies de fabricació.
- 4) Als 90 dies de fabricació (data de caducitat).

Les mostres, envasades en capsos «tetra-brik», es conserven a la temperatura ambient de 17 °C fins el moment d'obrir-les per tal de fer les experimentacions. Els resultats són relacionats a la Taula III.

Si s'inspeccionen els resultats es pot deduir una reducció d'un 9,3 % de la viscositat apa-

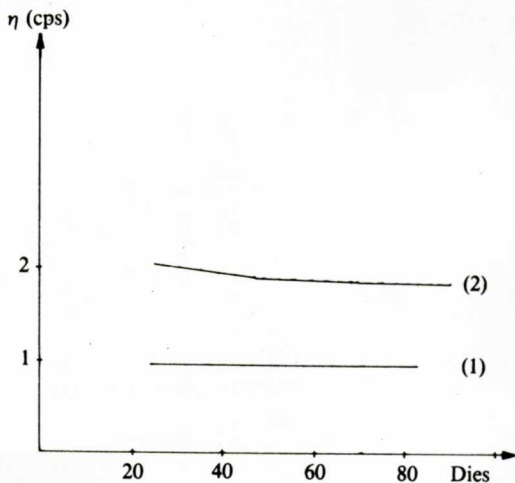


Fig. 6. Envelliment natural de la llet completa UHT (2) a temperatura ambient 90 dies. (1) aigua.

rent mitjana en arribar a la data de caducitat, a la vegada que es constata una pèrdua gradual del comportament, lleugerament pseudoplàstic, essent a la fi un líquid quasi newtonià.

L'aspecte, sabor i d'altres propietats organolèptiques romanen, segons el nostre parer, inalterables durant l'envelliment natural a la temperatura ambient.

### Envelliment accelerat de la llet

Les indústries làctiques necessiten conèixer el comportament de la llet abans de la data de caducitat. És per això que es duen a terme dues sèries d'assaigs d'envelliment accelerat consistens en:

- a) Mantenir una mostra a 32 °C durant 14 dies.
- b) Mantenir una mostra a 55 °C durant 7 dies.

El detall de l'estudi realitzat contemplà la determinació de les propietats reològiques de les mostres sotmeses a les condicions esmentades i la comparació dels resultats obtinguts amb els trobats per envelliment natural.

L'assaig es va fer amb una mostra de llet completa esterilitzada per UHT indirecte,

TAULA IV

| Envelliment accelerat de la llet completa UHT |                               |
|-----------------------------------------------|-------------------------------|
| Llet testimoni                                | viscositat mitjana = 1,96 cps |
| Llet a 32°C<br>als 14 dies                    | viscositat mitjana = 1,93 cps |
| Llet a 55°C<br>als 7 dies                     | viscositat mitjana = 1,67 cps |

utilitzant com a referència una mostra de 20 dies. Els resultats s'expressen a la taula IV.

La interpretació dels esmentats resultats conclou en afirmar que l'envelliment accelerat a 32 °C durant 14 dies no produeix cap canvi apreciable de la viscositat aparent de la llet. Tanmateix, l'envelliment natural provoca una reducció d'un 9,3 % en la viscositat. La característica més important és la pèrdua del caràcter pseudoplàstic que és substituït per un comportament newtonià.

L'envelliment accelerat a 55 °C durant 7 dies causa una minva, significativa, de la viscositat aparent (de l'ordre d'un 15 %), superior al produït per l'envelliment natural. Les característiques resten, en aquest cas, invariables.

## CONCLUSIONS GENERALS

De tot el que s'ha expressat es pot concloure:

— El conjunt de les mostres presenten un comportament newtonià, detectant-se una certa pseudoplasticitat en augmentar la concentració d'extracte sec.

— La variació de concentració de matèria greixosa no modifica el comportament viscos de la llet completa però sí el de la llet evaporada.

— La pasteurització i homogeneïtzació augmenten, lleugerament, les viscositats aparents de les mostres de llet completa.

— L'envelliment natural produeix una minva, substancial, de viscositats aparents (9,3 % a la caducitat) i una pèrdua de pseu-

doplasticitat, sense alterar les propietats organolèptiques.

— L'envelliment accelerat no altera el valor de les viscositats aparents a baixes temperatures, però es constata la pèrdua de pseudoplasticitat. A temperatures elevades les variacions dites són de sentit contrari.

## Agraïments

Cal agrair a RAM «La Lactaria Española, S.A.» el subministrament de mostres i l'assessorament general, en especial al Sr. Hipólito González, que sempre tan amablement ens va atendre.

## Nomenclatura

|          |                           |
|----------|---------------------------|
| M        | moment                    |
| n        | velocitat (rpm)           |
| r/R      | radi/radi total           |
| y        | distància con-plat        |
| $\alpha$ | angle del con             |
| $\gamma$ | velocitat de deformació   |
| $\eta$   | viscositat                |
| $\sigma$ | tensió tangencial         |
| $\omega$ | velocitat angular (rad/s) |

## BIBLIOGRAFIA

1. COX, C.P. (1952). Changes with temperature in the viscosity of whole milk. *J. Dairy Res.* 19:72-82.
2. CROSS, M.M. (1965). Rheology of non-newtonian fluids: a new flow equation for pseudoplastic systems. *J. Colloid. Sci.* 20:417-437.
3. CHARM, S.E. (1960). Viscosimetry of non-newtonian food materials. *Food. Res.* 19:72-82.
4. CHARM, S.E. (1963). The direct determination of shear stress-shear rate behavior of foods in the presence of a yield stress. *J. Food Sci.* 28:107-113.
5. CHARM, S.E. (1963). Effect of yield stress on the power law constants of fluid food materials determined in low shear rate viscometers. *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Development.* 2:62-65.
6. FERNÁNDEZ-MARTÍN, F. (1972). Influence of temperature and composition on some physical properties of milk and milk concentrates. *J. Dairy Res.* 39: 75-82.
7. GREEN, H. (1949). *Industrial Rheology and Rheological Structures.* John Wiley and Sons. New York.
8. HAHN, S.J. T. REE, H. EYRING (1959). Flow mecha-

- nism of thixotropic substances. *Ind. Eng. Chem.* 51: 856-857.
9. HAWKINS, A.E. (1971). Non-newtonian technology associated with some food products. *The Chemical Engineer*. 245:19-23.
10. HERMANSSON, A.M. (1975). Functional properties of proteins for foods-flow properties. *J. Texture Studies*, 5:425-439.
11. HIGGS, S.J. (1971). Rheological properties of selected foodstuffs. *Proc. Biochem.* 6:52-54.
12. HOLDSWORTH, S.D. (1971). Applicability of rheological models to the interpretation of flow and processing behavior of fluid food products. *J. Texture Studies*. 2:393-418.
13. MULLER, H.G. (1969). Routine rheological tests in the food industry. *J. Food Technol.* 4:83-92.
14. MULLER, H.G. (1973). *An introduction to food rheology*. Crame, Russak & Company. New York.
15. NICODEMO, L.L., NICOLAIS, R.F. LANDEL (1974). Shear rate dependent viscosity of suspensions in newtonian and non-newtonian liquids. *Chem. Eng. Sci.* 29:729-735.
16. PRENTICE, J.H. (1972). Rheology and texture of dairy products. *J. Texture Studies*. 3:415-458.
17. RAO, M.A. (1977). Measurement of flow properties of fluid foods-Developments, limitations and interpretation of phenomena. *J. Texture Studies*. 8:257-282.
18. RAO, M.A. (1977). Rheology of liquid foods. A review. *J. Texture Studies*, 8:135-168.
19. SCOTT-BLAIR, G.W. (1953). *Rheology of milk, cream, ice cream mixes and similar products*. North Holland, Amsterdam.
20. SCOTT-BLAIR, G.W. (1969). *Elementary Rheology*. Academic Press. New York.
21. TIU, C., D.V. BOGER (1974). Complete rheological characterization of time dependent food products. *J. Texture Studies*. 5:329-338.
22. WILKINSON, W.L. (1960). *Non-newtonian liquids*. Pergamon Press. New York.