



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO
FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTITLÁN**

**ESTUDIO DE LA ESTABILIDAD Y COMPORTAMIENTO AL
FLUJO DE EMULSIONES A DIFERENTES TEMPERATURAS
EMPLEANDO ALMIDONES CÉREOS MODIFICADOS**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERA EN ALIMENTOS

P R E S E N T A :

PERLA BELEM MERLOS MILLÁN

ASESORES: DRA. MARÍA GUADALUPE SOSA HERRERA

I.A. ALFREDO ÁLVAREZ CÁRDENAS



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Con todo mi corazón para todas aquellas personas que me apoyaron en este camino, en busca del éxito y de la felicidad, mismos que fueron recorridos en cada paso

..A quienes están,

A quienes estuvieron,

A los que se suman

Y a los que aún espero...



Auh tocnihuane,
tlah xoconcaquihcan in itlahtol temictli
xoxopantla technemitia
in teocuitlaxilotl, techonithuitia,
in tlauhquecholelotl, techoncozcatia.
¡In ticmatih ye ontlaneltocha toyollo tocnihuan!

Tecayehuatzin, Sr. de Huexotzinco



AGRADECIMIENTOS

Agradezco de manera muy especial a la Dra. Laura Patricia Martínez Padilla,
por su gran apoyo y dedicación a la mejora del presente trabajo,
siendo un ejemplo a seguir

A la Dra. Guadalupe Sosa Herrera por la dirección y perfección al proyecto
planteado

Por los conocimientos vertidos conllevando siempre a un mayor aprendizaje
a I.A. Alfredo Álvarez Cárdenas

Y a mi familia por su apoyo incondicional y hacer de mi un ser en constante
superación

*“-El venado azul se nos revelará
para encontrar nuestra vida,
vencer nuestros miedos,
quitar los malos pensamientos de
nuestros corazones y
unirlos...dejaremos de ser
ordinarios,
seremos transformados-”*

-ANÓNIMO-

ÍNDICE

Índice de cuadros y figuras	iii
Resumen	1
Introducción	2
Capítulo 1. Antecedentes	
1.1 Emulsiones	7
1.1.1 Conformación de una emulsión	8
1.1.2 Tipos de emulsiones	9
1.1.3 Proceso de homogeneización	10
1.1.4 Formulación de una emulsión	11
1.2 Reología de emulsiones	12
1.2.1 Factores que influyen en la reología de las emulsiones	13
1.3 Estabilidad de emulsiones	16
1.3.1 Tipos de estabilidad	18
1.4 Velocidad de migración de partículas en la fase dispersa	20
1.4.1 Separación gravitacional	20
1.5 Almidón	23
1.5.1 Modificación de los almidones	24
1.6 Caseinato de sodio	27
Capítulo 2. Metodología de investigación experimental	
2.1 Objetivos	29
2.2 Desarrollo experimental	29
2.2.1 Materiales	29
2.2.2 Tamaño de la muestra	30
2.3 Métodos	31
2.3.1 Preparación de fase continua	31
2.3.2 Preparación de emulsiones	32

2.4 Pruebas reológicas en flujo estacionario en función del tiempo de almacenamiento	32
2.5 Prueba de estabilidad en función del tiempo de almacenamiento	33
2.6 Resumen de variables de estudio	34
Capítulo 3. Análisis de resultados	
3.1 Pruebas reológicas en flujo estacionario en función del tiempo de almacenamiento	35
3.2 Prueba de estabilidad en función del tiempo de almacenamiento	56
Conclusiones	68
Bibliografía	70

ÍNDICE DE CUADROS Y FIGURAS

CUADRO

3.1 Parámetros reológicos de emulsiones con almidón no pregelatinizado a diferentes tiempos de almacenamiento	40
3.2 Parámetros reológicos de emulsiones con almidón no pregelatinizado a diferentes tiempos de almacenamiento	46
3.3 Comparación de velocidad de migración de glóbulos entre muestras de almidón pregelatinizado y no pregelatinizado	66

FIGURA

1 Tipo de homogenización	10
2 Arreglo de partículas en sistemas dispersos	15
3 Cremado de una emulsión	21
4 Zonas de una emulsión tipo aceite en agua	21
5 Método de dispersión de luz para monitorear separación gravitacional	22
3.1 Viscosidad emulsión 3% almidón no pregelatinizado a 5 °C a diferentes tiempos de almacenamiento	38
3.2 Viscosidad emulsión 3% almidón no pregelatinizado a 23 °C a diferentes tiempos de almacenamiento	39
3.3 Viscosidad emulsión 3% almidón no pregelatinizado a 40 °C a diferentes tiempos de almacenamiento	39
3.4 Viscosidad emulsión 3% almidón no pregelatinizado a tiempo cero de almacenamiento bajo las tres temperaturas	40
3.5 Viscosidad emulsión 3% almidón pregelatinizado a 5 °C a diferentes tiempos de almacenamiento	44

3.6 Viscosidad emulsión 3% almidón pregelatinizado a 23 °C a diferentes tiempos de almacenamiento	44
3.7 Viscosidad emulsión 3% almidón pregelatinizado a 40 °C a diferentes tiempos de almacenamiento	45
3.8 Viscosidad emulsión 3% almidón pregelatinizado a tiempo cero de almacenamiento bajo las tres temperaturas	45
3.9 Curvas comparativas de viscosidad respecto al tipo de almidón al tiempo cero	50
3.10 Curvas comparativas de viscosidad respecto al tipo de almidón a las 3 horas	51
3.11 Curvas comparativas de viscosidad respecto al tipo de almidón a las 6 horas	51
3.12 Curvas comparativas de viscosidad respecto al tipo de almidón a las 9 horas	52
3.13 Curvas comparativas de viscosidad respecto al tipo de almidón a las 24 horas	52
3.14 Curvas comparativas de viscosidad respecto al tipo de almidón a las 48 horas	53
3.15 Curvas comparativas de viscosidad con factor de correlación respecto al tipo de almidón a las cero horas	53
3.16 Curvas comparativas de viscosidad con factor de correlación respecto al tipo de almidón a las 48 horas	54
3.17 Tubo para instrumento analizador de barrido de luz	56
3.18 Barridos de transmisión y retrodispersión de luz en muestra de almidón no pregelatinizado a 5 °C modo no referencia	59

3.19 Barridos de transmisión y retrodispersión de luz en muestra de almidón no pregelatinizado a 5 °C, modo referencia	59
3.20 Barridos de transmisión y retrodispersión de luz en muestra de almidón pregelatinizado a 5 °C	60
3.21 Barridos de transmisión y retrodispersión de luz en muestra de almidón pregelatinizado a 23 °C	61
3.22 Barridos de transmisión y retrodispersión de luz en muestra de almidón pregelatinizado a 23 °C	62
3.23 Barridos de transmisión y retrodispersión de luz en muestra de almidón no pregelatinizado a 40 °C	62
3.24 Barridos de transmisión y retrodispersión de luz en muestra de almidón pregelatinizado a 40 °C	63
3.25 Cinéticas en muestras de almidón pregelatinizado y no pregelatinizado a distintas temperaturas de almacenamiento	65

RESUMEN

El presente trabajo refiere al estudio de la estabilidad y comportamiento al flujo de emulsiones de caseinato de sodio almacenadas a 5, 23 y 40 °C empleando como estabilizantes almidón de maíz céreo pregelatinizado y no pregelatinizado. Las mezclas acuosas precedentes a las emulsiones, se elaboraron a concentración de almidón de 3% y caseinato de sodio 2%; las emulsiones se mantuvieron en una proporción de 30% aceite y 70% mezcla acuosa, realizándose tres réplicas y dos repeticiones por prueba, debido a la precisión de los equipos y tener una mayor confiabilidad en los resultados, aplicando para el análisis estadística descriptiva.

La comparación entre las diferentes temperaturas de almacenamiento y tipo de estabilizante se realizó mediante pruebas reológicas a las emulsiones en un reómetro rotacional empleando geometría de cilindros concéntricos bajo un programa en tres ciclos (precizamiento, descenso y ascenso). Las pruebas de velocidad de migración de glóbulos se llevaron a cabo mediante el estudio de la distancia de penetración de luz sobre las muestras.

Las pruebas reológicas revelaron que las emulsiones pertenecientes al almidón no pregelatinizado tiene una viscosidad mayor que aquéllas elaboradas con el pregelatinizado, ambos presentan similitud en sus curvas al tratarse del mismo polisacárido, manteniendo la tendencia desde cero hasta nueve horas después de almacenamiento, sin embargo, los cambios son más notorios transcurridas 24 y 48 horas donde disminuye la viscosidad, este efecto se vuelve más pronunciado a 40 °C para ambos almidones. Asimismo, la temperatura acelera la velocidad de migración de los glóbulos, siendo más enfático para el almidón pregelatinizado, lo que se atribuyó a la estructura del gránulo de almidón que suele estar más dañado y expuesto por el tipo de modificación que genera el tratamiento de pregelatinización. Mientras que en almidón no pregelatinizado, la presencia de los gránulos que conservan su estructura provoca un contacto menos estrecho entre los glóbulos, resultando sistemas más estables.

INTRODUCCIÓN

En la industria de alimentos las emulsiones son sistemas de gran relevancia porque conforman la estructura de muchos productos alimenticios. Su estudio es muy complejo debido a los diferentes factores por los cuales se ven modificadas sus propiedades, esto aunado a la disyuntiva que genera la gran variedad de polisacáridos que funcionan como estabilizantes y emulsificantes sobre cual puede brindar las características necesarias para obtener productos más estables a las diversas condiciones de proceso y almacenamiento.

Las emulsiones alimenticias presentan fenómenos de inestabilidad suscitados por la interacción de dos líquidos inmiscibles, que dependen de la capacidad de integración de fases, estos problemas repercuten en el consumo de sus productos, siendo importante evaluar las propiedades durante la elaboración hasta la última etapa de la cadena al llegar al consumidor final, así como condiciones de almacenamiento de acuerdo al tipo de estabilizante y la temperatura empleados, ya que es evidente que las características de los alimentos están delimitadas por las propiedades de sus componentes.

En el caso de las emulsiones es importante conocer las propiedades reológicas de las mismas y la velocidad de separación de las fases inmiscibles que las componen, ya que éstas también se ven modificadas por las condiciones de almacenamiento, destacando así la importancia de llevar a cabo un estudio sobre la estabilidad y comportamiento al flujo de emulsiones a diferentes temperaturas de almacenamiento, empleando almidones céreos modificados, estos últimos considerados recientemente una nueva tendencia de emulsificantes y estabilizantes, así como agentes texturales, adicionados a una de las fases que componen la emulsión, para evaluar el efecto de estos factores sobre la estabilidad del sistema, provocando con esto una mayor aceptación por los consumidores.

Definiendo con base a estudios previos a las emulsiones alimenticias como sistemas complejos que contienen proteínas, carbohidratos, grasas y aditivos alimenticios, entre otros (Lewandowicz y col., 2007).

Las emulsiones de tipo aceite en agua, estabilizadas y con conocimiento de sus propiedades reológicas, han sido asociadas con la percepción sensorial por Dickinson y col. (2005), siendo éste el factor que influye mayormente en su consumo. Dickinson y col. (2004), observan que las proteínas y los polisacáridos como emulsificantes y estabilizantes al ser empleados juntos tienen la habilidad de mejorar la textura, estructura y estabilidad de emulsiones. De acuerdo a lo estudiado por Mandala y col. (2003), las emulsiones alimenticias son en principio, estabilizadas por una capa de proteína alrededor de los glóbulos de aceite, previniendo la coalescencia; adicionalmente los polisacáridos brindan una estabilidad secundaria en características químicas y de textura.

Dentro de los polisacáridos con aplicación en emulsiones se encuentran los almidones de maíz tanto nativos como entrecruzados, considerando para el presente trabajo el empleo de almidones céreos entrecruzados con base a lo especificado por BeMiller y Jung-Ah (2008), en su estudio sobre los efectos del entrecruzamiento en almidones, ya que los canales en los gránulos de almidón se encuentran rodeados por proteínas y fosfolípidos, estableciendo que cuando en el almidón se lleva a cabo un tratamiento para remover esta capa proteínica, previa y posteriormente a un entrecruzamiento, aquellos almidones que fueron entrecruzados, la proteína presente en los canales no es removida totalmente a diferencia del almidón no entrecruzado en los que sí es eliminada por completo, por lo tanto el entrecruzamiento favorece interacciones posteriores entre el almidón y alguna proteína adicional al formar una unión estrecha debido a que se mantiene la composición de estos canales, alcanzando valores de viscosidad final mayores a diferencia de los almidones en que es removida la proteína, por tanto estos últimos al ser no modificados son menos eficientes, asimismo que entre los almidones entrecruzados, los efectos del tratamiento

eliminador de proteína de los canales, son más pronunciados en almidones de maíz normal que en los almidones de maíz céreo, justificando de esta manera la viabilidad e inclinación al estudio de la estabilidad con almidones de maíz céreos entrecruzados al existir una mayor fuerza e interacción entre el almidón y el caseinato de sodio empleados para a su vez, proporcionar en conjunto mayor estabilidad al sistema a diferencia de un almidón no modificado.

Por otro lado, esto es reforzado por Lewandowicz y col. (2007), al estudiar almidones modificados comerciales para alimentos, encontrando que el tipo de modificación del almidón afecta significativamente las propiedades reológicas, cambiando su funcionalidad en las emulsiones en las cuales se emplean. Igualmente reportan que los almidones entrecruzados proporcionan valores de viscosidad mayores en relación a otro tipo de almidones y presentan con ello una mejor estabilidad en un intervalo de pH de 5.5 a 7.0. De modo similar nuevamente corroboran Doublier y Thebaudin (1998), al especificar en su comparación con almidones, modificados y no modificados, que aquéllos que han sido modificados están caracterizados por una alta viscosidad y un comportamiento no tixotrópico, significando que sus dispersiones son menos sensibles a la cizalla en contraste con los normales o no modificados.

En los estudios sobre la estabilidad de emulsiones mediante el empleo de proteínas globulares, realizados por McClements (2004), destaca de todas las variables empleadas, que las proteínas son ampliamente utilizadas como emulsificantes al facilitar la formación de la emulsión, sin embargo que la estabilidad de éstas se ve afectada por la composición de la solución acuosa (pH, biopolímeros presentes, fuerza iónica, entre otras) así como por las condiciones ambientales (calentamiento, enfriamiento y secado) al modificar las propiedades funcionales de los biopolímeros. Uno de los factores más importantes analizados es la adición de biopolímeros, encontrando que si la concentración de éste es excesiva se incrementa la fuerza de atracción entre los glóbulos de la fase dispersa por un mecanismo osmótico, ya que

se altera la fracción volumen del biopolímero y por tanto se da la no adsorción del mismo en parte por la presencia previa de la proteína y además por este exceso en la concentración, alcanzando un fenómeno de floculación reversible.

Este análisis también es reforzado por Dickinson (2004) al concordar en que el caseinato de sodio debido a sus propiedades fisicoquímicas y emulsificantes se utiliza ampliamente en emulsiones del tipo aceite en agua y que en sinergia con un polisacárido tiene la habilidad de mejorar la textura y estabilidad de emulsiones; en cambio resalta también en su estudio al emplear como polisacárido goma xantana, que si la concentración es muy elevada induce visiblemente una separación de fases, atribuida principalmente a la no adsorción por la presencia del caseinato de sodio como emulsificante previo en el sistema dándose igualmente un fenómeno de floculación reversible. Estableciendo que la concentración de caseinato de sodio apropiada como emulsificador al preparar la solución acuosa es de 2% peso-volumen cubriendo la superficie de los glóbulos sin tener una cantidad excesiva en la parte acuosa.

Razón por la cual se emplearon concentraciones fijas, la de caseinato de sodio a un valor de 2%, planteando una diferencia en la manera de llevar a cabo la dispersión de los biopolímeros en la solución acuosa para evitar la no adsorción del polisacárido y no favorecer la inestabilidad del sistema, dispersando de modo separado el caseinato de sodio el almidón, por tanto en una relación 50% de la cantidad total de la solución acuosa a preparar.

Asimismo, las características proporcionadas por el empleo simultáneo de almidón de maíz con caseinato de sodio maximizando los beneficios de ambos, han sido reportadas por Mitchell y col. (1996), encontrando al igual que McClements (2004) que las cantidades elevadas de sal favorecen la separación de fases, por lo que el caseinato de sodio puede inhibir la retrogradación del almidón e incrementar la viscosidad, cuando se utiliza agua desionizada; en este estudio se empleó almidón de

maíz a una concentración de 4%, mas al final se reporta que debería ser del orden de 3%.

Por tanto, la estabilidad de una emulsión en proceso y durante las condiciones de su almacenamiento, depende de las características del emulsificante y el estabilizante empleados. Dickinson (2008), en su estudio sobre hidrocoloides aplicados en emulsiones alimenticias, establece que un emulsificante-estabilizante que funciona de manera efectiva, es aquel que se liga fuertemente a la interface aceite-agua una vez que es adsorbido, restringiendo el movimiento de glóbulos pequeños, evitando de esta forma la coalescencia, por lo cual la estabilidad se mantiene por un periodo más largo y que los fenómenos de inestabilidad se encuentran también asociados con el comportamiento al flujo del sistema, con la estabilidad cinética y las características reológicas de las emulsiones y por lo tanto con el tipo de emulsificante-estabilizante empleado.

Sin embargo, resulta también importante el estudio de la velocidad de migración de glóbulos de aceite y del comportamiento al flujo de emulsiones alimenticias elaboradas con caseinato de sodio y almidones modificados, ya que proporciona información sobre la dependencia de las propiedades de éstas respecto al tiempo, bajo una variación de condiciones ambientales, razón por la cual se realiza el presente estudio, con la aplicación de almidón de maíz céreo entrecruzado, debido a que es un polisacárido de alto potencial en la industria de los alimentos, de bajo costo y con propiedades estabilizantes y emulsificantes que favorecen la formación y estabilización de las emulsiones.

Mientras que el caseinato de sodio se contempla debido a su capacidad emulsificante que facilita la formación de la emulsión.

Esto aporta beneficios a la industria de alimentos al brindar información sobre la estabilidad de emulsiones en función de la temperatura de almacenamiento, mediante la aplicación de caseinato de sodio y almidones céreos modificados.

CAPÍTULO 1

ANTECEDENTES

1. 1 EMULSIONES

Una emulsión es una dispersión coloidal constituida por dos líquidos inmiscibles (usualmente aceite y agua) que se mezclan íntimamente, con uno de los líquidos disperso como pequeñas gotas en el otro (Brennan, 1980; McClements, 2005). En la mayoría de los alimentos, las emulsiones son del tipo aceite en agua y el diámetro de los glóbulos oscila entre 0.1 y 100 μm (Badui, 2006; McClements, 2005).

La sustancia que forma las gotas es denominada fase dispersa, mientras que la que se contempla como el líquido de los alrededores se conoce como fase continua. La concentración de estas gotas en una emulsión usualmente se describe en términos de la fracción volumen de la fase dispersa (McClements, 2005).

La fase dispersa se obtiene al romper uno de los líquidos por medios mecánicos en pequeños glóbulos que se distribuyen en la fase continua. Sin embargo, la emulsión formada de esta manera es termodinámicamente inestable y al dejarla reposar algún tiempo los glóbulos se agregan pasando primero por el estado conocido como floculación para luego producir la coalescencia y por último la separación de las dos fases inmiscibles y diferenciables. La estabilidad de una emulsión sólo se logra si se incorpora una tercera sustancia, que actúe en la interfase de ambos líquidos.

Sin embargo, aún cuando se forma una emulsión estable, existen diversos procesos físicos que afectan dicha estabilidad, representándose en los principales fenómenos de inestabilidad como son el cremado, la floculación/agregación y la coalescencia. El cremado es un proceso reversible que ocurre debido a la diferencia de densidades entre la fase dispersa y la continua, al tener los glóbulos de aceite una densidad más baja que la fase continua, tienden a migrar hacia la parte superior de la muestra; la floculación ocurre por la unión de dos o más de los glóbulos pequeños de la fase dispersa en esta agregación las fuerzas de atracción son mayores que las de repulsión

pero cada glóbulo mantiene sus bordes distintivos, por lo tanto forma e identidad; mientras que la coalescencia, proceso irreversible, ocurre con la ruptura de la película formada por la proteína o estabilizante y genera la formación de una gota mayor sin los bordes de los glóbulos individuales que han flocculado (Badui, 2006; Damodaran y Paraf, 1997; Phillips y col., 1994).

1.1.1 Conformación de una emulsión

Las emulsiones al ser materiales microheterogéneos la composición y propiedades varían de región a región cuando son examinadas en escalas del orden de nanómetros o micrómetros. La mayoría de las emulsiones de alimentos para que sean estables, como se reporta en Damodaran y Paraf, 1997, deben convencionalmente estar constituidas por tres distintas regiones que tienen diferentes propiedades fisicoquímicas:

1. Fase continua
2. Interfase
3. Fase dispersa

Las moléculas se distribuyen entre estas tres regiones de acuerdo a su concentración y polaridad. Las moléculas no polares tienden a localizarse principalmente en la fase dispersa (aceite), moléculas polares en la fase acuosa (agua) y las moléculas anfifílicas en la interfase (emulsificante), en la cual se localiza la energía libre procedente de la desigualdad en fuerzas de cohesión (tensión interfacial) y cuanto mayor es esta tensión entre las fases continua y dispersa, más difícil es formar la emulsión y más inestable tiende a ser ésta (Fellows, 2007), cuando se trata de emulsiones aceite en agua. Debido a las características de estas fases que conforman a la emulsión, es posible que se disuelvan tanto en agua o disoluciones acuosas como disolventes orgánicos y aceites (McClements, 2005; Badui, 2006; Fellows, 2007), ya que llevan a cabo funciones específicas, mismas que se pueden diferenciar en tres

grandes grupos: 1) aquéllos que reducen la tensión superficial y la interfase promoviendo la emulsificación y estabilizando mediante un equilibrio de fases, 2) aquéllos en los que interactúan componentes como almidón y proteína, modificando las propiedades reológicas y texturales y 3) los que afectan la cristalización de las grasas y aceites presentes en la emulsión (Charalambous y Doxastakis, 1989).

La mayoría de las emulsiones alimenticias son mucho más complejas que la simple composición de tres ingredientes (agua, aceite y un emulsificante), ya que pueden contener partículas sólidas y burbujas de gas como en el caso de los helados, contemplando un estado físico que va del líquido al sólido pasando por el semisólido (Badui, 2006). En la región interfacial se puede encontrar una mezcla de varios componentes activos incluyendo proteínas, polisacáridos y ácidos grasos; la fase continua componerse de una variedad de ingredientes solubles en agua, (sustancias hidrófilas) y la fase dispersa usualmente puede contener una mezcla compleja de componentes solubles en lípidos, (sustancias hidrófobas) (Brennan, 1980; McClements, 2005). Asimismo estos componentes pueden formar varios tipos de entidades estructurales entre las tres regiones (McClements, 2005).

1.1.2 Tipos de emulsiones

Las fases que conforman a la emulsión al dispersarse una en la otra, dan lugar a la formación de dos tipos de emulsiones líquido-líquido (Badui, 2006; Fellows, 2007):

- 1) Emulsiones aceite en agua, que consisten en pequeños glóbulos de aceite como fase dispersa contenidas en el agua como fase continua.
- 2) Emulsiones agua en aceite, donde los glóbulos o gotas pequeñas de la fase dispersa son de agua y la fase continua es aceite.

La emulsión formada tiende a exhibir la mayoría de las propiedades del líquido que constituye la fase continua. Una emulsión del tipo aceite/agua, puede diluirse con agua, ser coloreada con colorantes solubles en agua y presenta la conductividad eléctrica que corresponde a la fase continua. Por otra parte, una emulsión agua/aceite, sólo se puede diluir con aceite y colorear con colorantes liposolubles y presenta una conductividad eléctrica baja (Brennan, 1980).

En la industria de los alimentos son más comunes las emulsiones del tipo aceite/agua: mayonesa, aderezos, leche, crema, base para helados y sustitutos de crema para café. Los ejemplos más representativos de las emulsiones agua en aceite son la mantequilla y la margarina; por lo que para entender las características de una emulsión, primero debe establecerse el tipo al que pertenece (Badui, 2006).

1.1.3 Proceso de homogeneización

El proceso de convertir dos líquidos inmiscibles en una emulsión o de reducir el tamaño de los glóbulos presentes en ésta, se conoce como homogeneización. En la industria de los alimentos, este proceso usualmente se lleva a cabo usando aparatos mecánicos de agitación. La creación de una emulsión directamente, a partir de dos líquidos inmiscibles se define como una homogeneización primaria, mientras que la reducción del tamaño de glóbulos en una emulsión que ya ha sido formada se refiere a una homogeneización secundaria (Figura 1) (McClements, 2005).

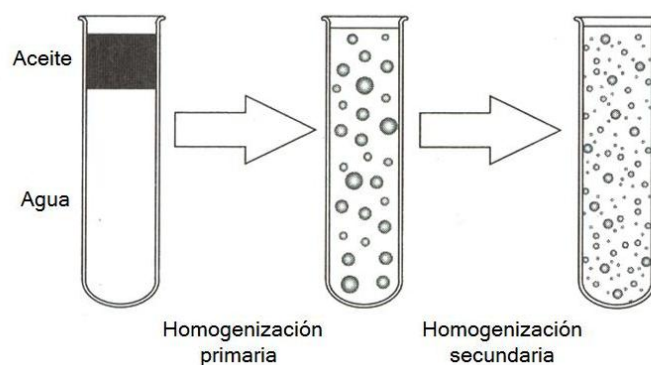


Figura 1. Tipo de homogeneización (McClements, 2005).

Existen diversos dispositivos para llevar a cabo la homogeneización del sistema, como: batidoras, molinos coloidales, homogeneizadores a presión o aparatos ultrasónicos. Independientemente del dispositivo empleado hay que tener precaución con el incremento de temperatura que puede ocurrir debido a la alta fricción presente entre la emulsión y el aparato, así como la posible introducción de aire y espumado de la emulsión (Badui 2006).

1.1.4 Formulación de una emulsión

En la formulación de una emulsión es necesario reducir la tensión interfacial presente en ésta, para que sea estable (Brennan, 1980). La forma más general de conseguirlo es adicionando alguno o ambos de los siguientes ingredientes:

1) El agente emulsificante (conocido también como surfactante), que es un químico simple o una mezcla de componentes tensoactivos, que se adiciona previamente a una de las fases que componen a la emulsión y tiene la capacidad de promover la formación del sistema precisamente por acción interfacial al disminuir la energía libre requerida para un contacto estrecho entre ambas fases inmiscibles, evitando así la tendencia de los glóbulos de aceite a interaccionar entre sí y a producir grandes agregados de baja densidad fácilmente separables que migran a la superficie (Badui, 2006; Lewandowicz y col., 2007; McClements, 2005).

Este agente puede tener un carácter lipófilo o lipófilo de acuerdo con el predominio de una de las fases de la emulsión sobre la otra y por consiguiente presentará una mayor afinidad por el agua o por el aceite, característica conocida como balance hidrófilo-lipófilo (BHL), propiedad importante que debe tomarse en cuenta al seleccionarlo. Los que presentan un BHL bajo (valores inferiores a nueve) son más solubles en aceite y adecuados para emulsiones agua en aceite, aquéllos comprendidos entre ocho y once son intermediarios y se usan como agentes humectantes y los que tienen valores altos son más hidrosolubles y propicios para emulsiones aceite en agua (Fellows, 2007). Las mezclas de los distintos

emulsificantes ofrecen una alternativa cuando no se tiene uno con el BHL deseado para un alimento en particular (Badui, 2006).

Estos agentes utilizados son muy numerosos y variados, entre los de origen natural se tienen los de carácter iónico (sales binarias, lecitina, proteínas y gomas) y los no iónicos (colesterol, saponinas y gomas) (Badui, 2006; Brennan, 1980; Fellows, 2007).

2) El agente estabilizante, que puede ofrecer una estabilidad cinética de larga duración o por un tiempo razonable, por un mecanismo de adsorción a la superficie de los glóbulos formados durante la homogeneización generando una membrana protectora que evita se acerquen lo suficiente entre sí para agregarse, además al incrementar la viscosidad de la fase continua, mantiene una apariencia homogénea respecto a la estructura y textura del sistema, previniendo o evitando cualquier sedimentación o separación entre fases. Los estabilizantes usados comúnmente en la industria de los alimentos son proteínas y polisacáridos (McClements, 2005; Badui, 2006; Fellows, 2007; Lewandowicz y col., 2007).

Sin embargo, especialmente en relación a los hidrocoloides, los términos estabilizante y emulsificante han sido comúnmente utilizados alternadamente y no existe una distinción clara entre éstos, al mencionar que un estabilizante es cualquier ingrediente que puede ser usado para mejorar la estabilidad de una emulsión y es susceptible a ser clasificado como emulsificante o modificador de textura dependiendo de su modo de acción (McClements, 2005; Lewandowicz y col., 2007).

1.2 REOLOGÍA DE EMULSIONES

El conocimiento de las propiedades reológicas de emulsiones alimenticias es importante por una variedad de razones: La eficiencia del rompimiento de gotas en un homogeneizador depende de la viscosidad de los componentes individuales, tanto como de la reología del producto. La vida útil de muchas emulsiones de alimentos

depende de las características reológicas de los componentes de las fases. La información de la reología de las emulsiones se emplea por Ingenieros en alimentos para diseñar operaciones de proceso que dependen de la forma del flujo de los productos, por ejemplo, flujo a través de tuberías, proceso en un intercambiador de calor, envasado en un tipo de contenedores, entre otros. De igual forma muchas de las propiedades sensoriales de las emulsiones de alimentos están relacionadas directamente con sus propiedades reológicas.

Las mediciones reológicas son frecuentemente empleadas como una herramienta analítica para proveer aspectos relevantes sobre la organización estructural y las interacciones de los componentes entre emulsiones, por ejemplo, datos de viscosidad contra velocidad de corte pueden ser usados para proporcionar información acerca de la fuerza de las interacciones coloidales entre los glóbulos.

Las emulsiones de alimentos en estructura y composición son materiales complejos que pueden presentarse en un amplio intervalo de diferentes comportamientos y propiedades reológicas, desde un fluido de baja viscosidad, geles viscoelásticos y sólidos. Por ejemplo, alrededor de una fracción volumen crítica de la fase dispersa los glóbulos están tan estrechamente agregados que no puede fluir; a esta concentración la viscosidad de las emulsión incrementa hasta adquirir propiedades de gel como elasticidad, viscoelasticidad y plasticidad. El comportamiento reológico de un alimento en particular depende del tipo y la concentración de los ingredientes que contiene, así como del proceso y las condiciones de almacenamiento a las cuales se somete (McClements, 2005).

1.2.1 Factores que influyen en la reología de las emulsiones

a) *Fracción volumen*

Dentro de las propiedades reológicas de las dispersiones coloidales que tienen mayor influencia sobre las estabilidad y características reológicas de las mismas, se

encuentra que uno de los factores es el arreglo de las partículas en el sistema, puesto que la dependencia de la viscosidad respecto a la fracción volumen está principalmente determinada por las interacciones coloidales entre los glóbulos, modificando así su apariencia, textura, sabor, estabilidad y costo.

Por lo cual se clasifican los sistemas en base a este factor como (Morrison y Ross, 2002):

Diluidos. ($\varphi < 0.05$): Las partículas se encuentran suficientemente separadas por lo que no interactúan entre ellas y su movimiento es determinado solo por fuerzas brownianas. La emulsión es un fluido con una viscosidad relativamente baja, la cual es dominada por la viscosidad de la fase continua, a bajas concentraciones como en este caso, la viscosidad incrementa linealmente conforme a la fracción volumen, por lo que teóricamente la viscosidad es directamente proporcional a la viscosidad de la fase continua. Consecuentemente cualquier alteración en la reología de la fase continua tendrá una influencia correspondiente sobre la reología de la emulsión (Figura 2).

Concentrados ($0.05 < \varphi < 0.49$): Las partículas interactúan apreciablemente entre ellas a través de interacciones hidrodinámicas y colisiones de partículas, lo cual impide su movimiento. La emulsión es todavía fluida con una viscosidad que comienza a incrementarse paulatinamente conforme la concentración de las partículas aumenta, debido a que la presencia de glóbulos favorece la disipación de energía asociada al flujo del fluido (Figura 2).

Parcialmente cristalinos ($0.49 < \varphi < 0.54$): En este intervalo de concentración las partículas están separadas en dos distintas fases: una fase cristalina que consiste de agregados muy estrechos de partículas y una fase fluida con agregados de partículas que se mueven libremente.

Vitreos ($0.58 < \varphi < 0.64$): El movimiento de las partículas es severamente restringido debido al estrecho acercamiento entre éstas, las cuales se consideran atrapadas en redes, donde pueden tener movimiento vibratorio pero no libremente

pasar entre ellas. Este tipo de emulsión puede presentar comportamiento tanto sólido como fluido, actuando como sólido a bajos esfuerzos de corte y como fluido una vez que la cedencia crítica del esfuerzo ha sido superada y las partículas pueden moverse libremente pasando de una a otra.

Cristalinos ($\phi > 0.64$): Las partículas están agregadas tan estrechamente entre ellas que no pueden tener movimiento vibracional ni translacional. Este tipo de dispersiones coloidales se comporta como un sólido elástico.

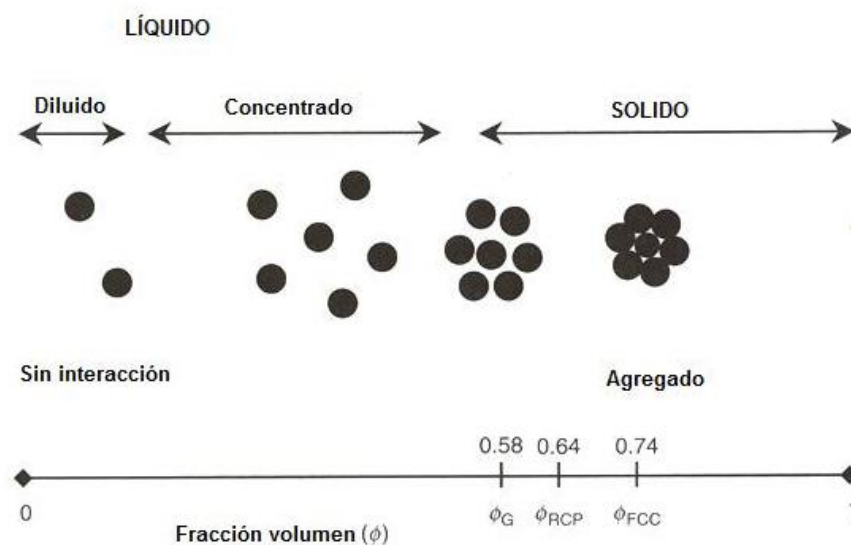


Figura 2. Arreglo de partículas en sistemas dispersos (McClements, 2005; Quemada y Berli, 2002).

b) *Tamaño de glóbulo*

Muchas de las propiedades de emulsiones como vida útil, apariencia, textura y sabor, están determinadas por el tamaño de la partícula. Si todos los glóbulos de una emulsión son del mismo tamaño, se refiere a una emulsión monodispersa, pero si existe un intervalo del tamaño de los glóbulos presentes se conoce como una emulsión polidispersa (McClements, 2005). El tamaño del glóbulo de aceite obtenido es sumamente importante para las propiedades de la emulsión con respecto a la estabilidad ya que puede causar la separación por floculación o coalescencia (McKenna, 2003). Asimismo la influencia del tamaño y distribución de los glóbulos

sobre la reología de una emulsión depende de la fracción volumen de la fase dispersa y de la naturaleza de las interacciones coloidales. En ausencia de interacciones coloidales apreciables, el tamaño del glóbulo altera la reología debido a su influencia sobre la movilidad browniana y los efectos del esfuerzo de corte; esto es sólo apreciable en emulsiones con una concentración relativamente alta (Dickinson, 2005).

c) Interacciones coloidales en base a la carga de la partícula

La naturaleza de las interacciones coloidales entre los glóbulos presentes en una emulsión es otro de los factores que determinan el comportamiento reológico. Las propiedades reológicas de una emulsión dependen de la magnitud relativa y el intervalo de las interacciones de atracción o repulsión entre los glóbulos. La manipulación de las interacciones entre los glóbulos puede ser usada para controlar efectivamente las propiedades reológicas de las emulsiones, por ejemplo la carga de los glóbulos puede influenciarlas en diferentes formas: uno de los efectos más apreciables es que si el pH de la fase continua es alterado para que la repulsión electrostática entre los glóbulos no sea lo suficientemente duradera para favorecer las interacciones de atracción, los glóbulos flocularán, causando un incremento significativo en la viscosidad de la emulsión (McClements, 2005).

1.3 ESTABILIDAD DE EMULSIONES

Recientemente para mejorar la estabilidad de emulsiones alimenticias el modo más efectivo es adicionar agentes texturales o gelificantes como polisacáridos y proteínas a la fase continua, con el fin de modificar su reología, lo cual repercute en las propiedades reológicas del sistema al depender en mayor proporción de la fase acuosa que de la fase dispersa (McKenna, 2003).

El término estabilidad de una emulsión se refiere a la habilidad de la misma para resistir cambios en sus propiedades con respecto al tiempo. Una emulsión puede

volverse inestable debido a un número de diferentes tipos de procesos físicos y químicos. La inestabilidad física resulta en una alteración de la distribución espacial o en la organización estructural de las moléculas, mientras que una inestabilidad química resulta en una modificación en la estructura química de las moléculas. Ejemplos de inestabilidad física son el cremado, la floculación, coalescencia e inversión de fases. La oxidación y la hidrólisis son ejemplos comunes de inestabilidad química. En la práctica dos o más de estos mecanismos pueden ocurrir en conjunto (Whistler, 1984).

Teóricamente la estabilidad de una emulsión involucra un balance entre las fuerzas atractivas y repulsivas de los glóbulos, ya que las fuerzas de atracción como las de Van Der Waals tienden hacia una inestabilidad de la emulsión, mientras que las de repulsión la estabilizan al mantener separados a los glóbulos (Charalambous y Doxastakis, 1989).

La duración del tiempo que una emulsión debe ser estable depende de la naturaleza del alimento. Algunas emulsiones alimenticias se forman como intermediarios de un proceso y sólo necesitan ser estables por un par de segundos, minutos u horas. Otras sin embargo deben ser estables por días, meses e incluso años antes de su consumo.

Empleando una combinación de conocimiento teórico y medidas experimentales se puede predecir la influencia de diferentes ingredientes, operaciones de proceso y condiciones de almacenamiento sobre la estabilidad y propiedades de emulsiones alimenticias. Para la estabilidad de una emulsión, la superficie química, la dinámica de adsorción, la reología de superficie y la cinética fisicoquímica son importantes.

Una apreciación de la diferencia entre la estabilidad termodinámica de un sistema y su estabilidad cinética es crucial para comprender las propiedades de las emulsiones por lo que cuando se considera la estabilidad de una emulsión es importante distinguir entre ambos tipos de estabilidad. La estabilidad termodinámica indica si un proceso determinado ocurre o no, mientras que la estabilidad cinética indica el intervalo en el cual procederá si el proceso ocurre. La mayoría de los problemas

tecnológicos están relacionados con la estabilidad de las emulsiones alimenticias. Muchas emulsiones que son cinéticamente estables no presentan cambios apreciables por un periodo prolongado (McClements, 2005).

El tener información sobre la estabilidad de una emulsión, puede formar una base para optimizar la selección del emulsificante y sintetizar las aplicaciones tecnológicas de las emulsiones, en lugar de un nivel empírico aplicado a esta área (Sjöblom, 2006).

1.3.1 Tipos de estabilidad

El cambio de energía libre asociado con la formación de una emulsión determina si una emulsión es termodinámicamente estable o no, pero no da una indicación del intervalo en el cual las propiedades de una emulsión cambian con el tiempo, el tipo de cambios que ocurren o los mecanismos físicos responsables de esos cambios.

Información sobre la dependencia de la estabilidad de una emulsión respecto al tiempo es particularmente importante para los investigadores en alimentos quienes necesitan crear productos alimenticios manteniendo sus propiedades deseables por un tiempo suficientemente largo bajo una variación de diferentes condiciones ambientales. Por esta razón es más relevante el estudio usualmente en base a la estabilidad cinética de las emulsiones que en su estabilidad termodinámica.

La importancia de los efectos cinéticos se puede realzar comparando la estabilidad de emulsiones de larga duración con la misma composición pero con diferente tamaño de glóbulo. Una emulsión que contiene glóbulos pequeños usualmente tiene un tiempo de vida mayor que una que contiene glóbulos más grandes, incluso si ésta es termodinámicamente más inestable. Conceptualmente la estabilidad cinética de una emulsión se atribuye a la energía de activación. Una emulsión que es cinéticamente estable debe tener una energía de activación que sea significativamente más grande que la energía térmica del sistema.

Los glóbulos en una emulsión están en un estado de movimiento continuo y frecuentemente colindan uno con otro, a causa de su movimiento browniano, gravedad o aplicación de fuerzas externas, por lo que las emulsiones dependen de las interacciones entre ellos. La estabilidad cinética de las emulsiones está fuertemente determinada por la dinámica y las interacciones de los glóbulos que contiene, consecuentemente es importante conocer las interacciones entre los glóbulos y los factores que determinan la migración de los glóbulos en las emulsiones (McClements, 2005). Realizando el hecho de que entre más pequeños sean los glóbulos de la fase dispersa, mayor será la estabilidad de la emulsión formada.

Muchas de las partículas presentes en las emulsiones alimenticias pueden favorecer la estabilidad o por el contrario ser una causa potencial de coalescencia o cambios de estado físico (gelación). La temperatura alta favorece estos procesos de desestabilización, por ejemplo las proteínas tienden a desnaturalizarse causando una floculación (rompimiento de la emulsión) o gelación de la emulsión original, conllevando a un decremento en los valores de viscosidad al soportar ambas fases (ya separadas) en menor proporción las condiciones ambientales a las que está sometido el sistema en comparación a las alcanzadas cuando la emulsión original se encuentra aún homogénea, ya que los glóbulos al flocular presentan una mayor resistencia y valores mayores de viscosidad al encontrarse agregados, pero sólo si se contemplara únicamente esta fase de la emulsión (Dickinson, 2004)

La estabilidad y tipo de emulsión igualmente se ve influenciada por el modo de preparación. En general existe una relación directa entre el tiempo requerido para la formación de una emulsión y la cantidad de fase dispersa, así como la manera en la cual se añade a la fase continua (Badui, 2006).

1.4 VELOCIDAD DE MIGRACIÓN DE PARTÍCULAS EN LA FASE DISPERSA

Para entender las razones de la estabilidad de las emulsiones es necesario determinar primero, la estabilidad y mecanismos de desestabilización.

Por ejemplo, cuando la estabilidad de la fase dispersa se distingue con respecto a la fuerza de gravedad se trata de una separación de las fases por sedimentación, lo cual es un fenómeno típico en las emulsiones con glóbulos dispersos visualizados como asentamientos o sobrenadantes. Por otra parte, las fuerzas de atracción molecular pueden resultar en la formación de un sistema estructurado, con una estabilidad de las fases presentes, ya que en la emulsión se mantiene la dispersión o distribución, así como la individualidad de los glóbulos (Sjöblom, 2006).

1.4.1 Separación gravitacional

En general, los glóbulos en una emulsión tienen una densidad diferente que el líquido que los rodea y así la fuerza gravitacional actúa sobre ellos. Si los glóbulos tienen una densidad más baja que la fase continua, presentan una tendencia a migrar hacia arriba, lo cual se denomina cremado. Contrariamente si éstos tienen una densidad más elevada que la fase continua tienden a migrar a la parte baja lo cual es referido como sedimentación. La densidad de la mayoría de los aceites es más baja que la de la fase acuosa y por eso existe una tendencia del aceite a acumularse en la parte superior de la emulsión y la fase acuosa en la parte inferior. Las emulsiones aceite en agua tienden a presentar cremado, mientras que las de agua en aceite presentan sedimentación (Figura 3). La separación gravitacional se considera usualmente como un efecto adverso en la calidad de emulsiones alimenticias (McClements, 2005).

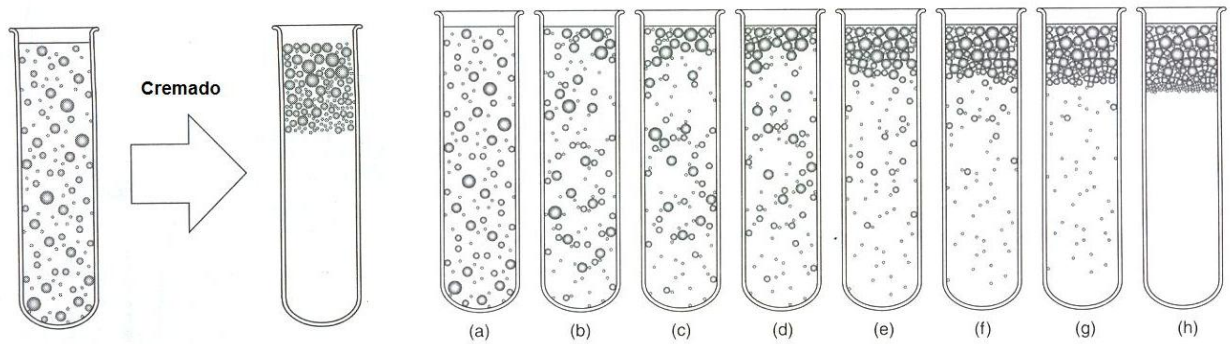


Figura 3. Cremado de una emulsión (McClements, 2005).

a) Caracterización experimental de la separación gravitacional

La distribución del tamaño de glóbulo se puede medir mediante métodos de barrido microscópico con luz, pulsos eléctricos o ultrasónicos mientras que las propiedades reológicas se caracterizan empleando diferentes tipos de viscosímetros o reómetros. En principio es posible predecir la mayor estabilidad de una emulsión alimenticia a partir del conocimiento de estas propiedades fisicoquímicas.

En emulsiones aceite en agua es posible diferenciar visualmente, la capa más baja casi sin presencia de glóbulos, la capa intermedia de la emulsión y la capa rica en glóbulos en la parte superior (Figura 4) (McClements, 2005).

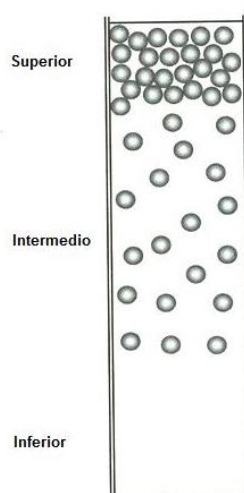


Figura 4. Zonas de una emulsión tipo aceite en agua (McClements, 2005).

b) Analizador de velocidad de migración

Uno de los métodos más sofisticados para monitorear la separación gravitacional, es emplear un barrido con luz a través de una emulsión. La emulsión se coloca en un tubo vertical de vidrio y un rayo monocromático de luz infrarroja lo atraviesa directamente. El porcentaje de luz transmitida y el porcentaje de luz retrodispersa se mide como una función de la altura de la emulsión empleando uno o dos detectores, arriba y debajo de la muestra mediante un motor (Figura 5). La variación de la concentración de los glóbulos en la emulsión con respecto a la altura se puede deducir de un porcentaje de luz transmitida o retrodispersa mediante la interpretación de las curvas proporcionadas. Su uso se ha incrementado para caracterizar la separación gravitacional en las emulsiones alimenticias debido al hecho de que son instrumentos analíticos totalmente automatizados y disponibles comercialmente. Dentro de las principales desventajas se encuentran: 1) que no es adecuado para monitorear la separación gravitacional en algunas emulsiones concentradas y 2) la dificultad para determinar precisamente el perfil completo de la concentración de glóbulos respecto a una altura de la emulsión (Mengual y col., 1999).

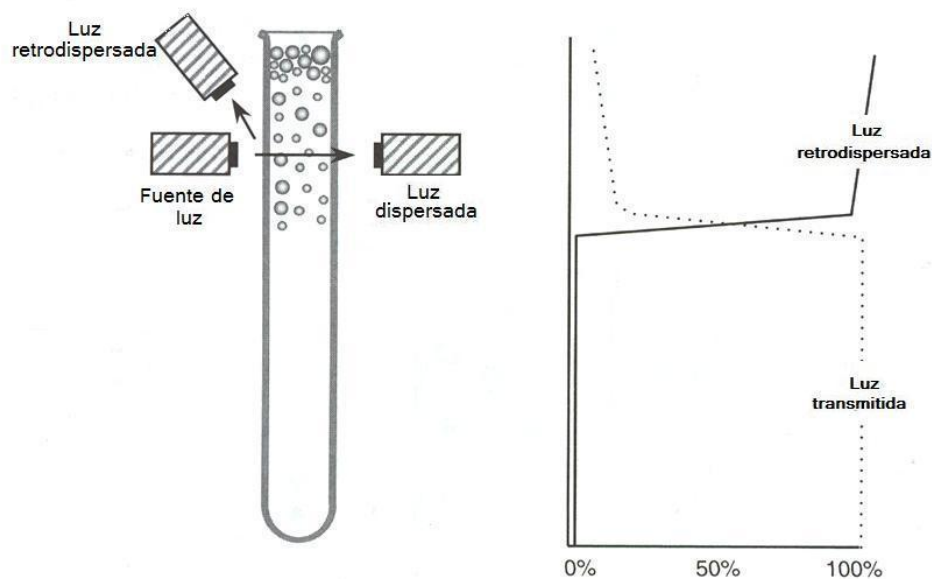


Figura 5. Método barrido de luz para monitorear separación gravitacional (McClements, 2005).

La propagación de luz a través de una emulsión se usa para caracterizar su estabilidad, mediante barridos múltiples que conlleven a la medición de la luz retrodispersa o transmitida por dicho sistema y detectar de esta manera el fenómeno de inestabilidad mucho más rápido que a simple vista. Por lo cual un analizador de velocidad de migración de partículas es capaz de detectar tanto la variación en el tamaño de partícula como el fenómeno de migración de glóbulos, proporcionando así información cinética acerca del proceso de separación de fases en la muestra (Gref y col., 2003).

1.5 ALMIDÓN

El almidón es un biopolímero de alto peso molecular (Lewandowicz y col., 2007), compuesto de dos principales α -D-glucanos: 1) 25% de amilosa, un polímero lineal que tiene enlaces α -1,4 y que es muy inestable en agua, incluso en soluciones diluidas de 1% o menos, debido a la estructura de su cadena y 2) 75% de amilopectina, la cual contrariamente a la amilosa es estable en soluciones acuosas, debido a su estructura ramificada. La proporción de amilopectina puede alcanzar 95% en almidones conocidos como céreos o en almidones modificados (McKenna, 2003; Schenck y Hebeda, 1992; Whistler, 1984).

Dickinson (2004), especifica que al ser un polisacárido de carácter hidrofílico predominantemente es que no presenta actividad superficial, por lo tanto es usualmente adicionado a la fase acuosa de las emulsiones como agente textural y al modificar el comportamiento reológico de la solución acuosa retarda los mecanismos o fenómenos de inestabilidad que pudiesen presentarse en la emulsión.

El almidón se combina a menudo con diferentes hidrocoloides de modo selectivo en la industria de los alimentos para obtener productos con mejoras en sus propiedades (McKenna, 2003); debido a que en presencia de hidrocoloides exhibe valores de viscosidad mayores que aquéllas muestras en las que se emplea solamente almidón, conocido como efecto sinérgico, por lo que una emulsión elaborada con almidón se

verá afectada por el tipo de almidón, el hidrocoloide añadido y sus concentraciones (Doublier y Tecante, 1999). El término hidrocoloide abarca tanto a polisacáridos (almidones nativos o modificados) como proteínas, los cuales actualmente han incrementado su empleo por la gran utilidad que representan en diferentes productos alimenticios (Lewandowicz y col., 2007).

Las propiedades fisicoquímicas y funcionales características de los sistemas con almidón varían no sólo con el origen biológico del almidón (papa, maíz y trigo), siendo el factor más importante que influye en las propiedades fisicoquímicas la relación amilosa-amilopectina tal como lo especifican McKenna (2003); Schenck y Hebeda (1992), sino que igualmente se ven afectadas por el tipo de modificación química presente (Lewandowicz y col., 2007); éste tipo de modificación también afecta de manera significativa a las propiedades reológicas de los sistemas en los que se emplean (Lewandowicz y col., 2007).

1.5.1 Modificación de los almidones

La modificación química del almidón para diferentes propósitos alimenticios está estrictamente limitada en términos del tipo de reacción química.

La modificación de los almidones puede ser de dos tipos: 1) física y 2) química.

Las modificaciones físicas de los gránulos incluyen la pregelatinización y tratamientos con solventes. Estas modificaciones generalmente imparten algún grado de dispersabilidad de los gránulos en agua fría. En los almidones pregelatinizados, la gelatinización y secado frecuentemente ocurren al mismo tiempo. Debido a ello, estos almidones son empleados en alimentos instantáneos como agentes de textura.

Las modificaciones químicas de los almidones incluyen reacciones de sustitución o derivación, entrecruzamiento, oxidación e hidrólisis (Schenck y Hebeda, 1992), mediante las cuales son adicionados a la macromolécula del almidón diversos grupos como resultado del proceso de modificación, por ejemplo los almidones por

oxidación (hipoclorito) contiene grupos polares carboxil, los almidones acetilados como su nombre lo indica contienen grupos acetil relativamente no polares, mientras que los almidones octenilsuccinato de sodio contienen grupos anfifílicos y el grado de sustitución de éstos afecta las propiedades reológicas de los sistemas en los que se emplean, es decir los almidones modificados por oxidación revelan valores más bajos de viscosidad que los almidones nativos y por el contrario los entrecruzados muestran una viscosidad mayor que la alcanzada por los nativos, mientras que los modificados por octenilsuccinato de sodio y acetil proporcionan una viscosidad similar a la de los almidones nativos. Este proceso de modificación permite obtener diferentes propiedades de adsorción para cada tipo de almidón de acuerdo a la cual es sometido por la orientación de los grupos incorporados, es por esto que la capacidad de controlar las propiedades y estabilidad de emulsiones alimenticias es un factor clave en el desarrollo de mejores productos (Lewandowicz y col., 2007).

Almidones pregelatinizados

Los almidones están generalmente considerados en tres categorías: almidones alimentarios nativos, almidones modificados y almidones pregelatinizados. Estos últimos son usados para controlar el flujo a baja temperatura. Algunos problemas asociados con el uso de almidones no modificados en alimentos se debe a que los gránulos no son siempre fáciles de gelatinizar a bajas temperaturas o baja cantidad de agua, una vez que gelatinizan los gránulos son fácilmente disociados y resultan cambios en las propiedades y características reológicas (Whistler, 1984).

Almidón de maíz céreo

Tiene un contenido en porcentaje elevado de amilopectina, por lo que al estar esencialmente libre de amilosa presentan una viscosidad mayor, mejor claridad, mayor resistencia a la sinéresis y una consistencia más fuerte cuando son enfriados, comparados con aquellos que poseen un mayor porcentaje de amilosa, por lo que son un excelente material de modificación para producir una línea versátil de estabilizantes alimentarios (Whistler, 1984).

Derivados

El término almidón derivado incluye aquellas modificaciones que cambian la estructura química de alguna de las unidades de D-glucopiranosil en la molécula. Estas modificaciones usualmente involucran oxidación, esterificación o eterificación. La derivación de los almidones está encaminada a modificar la temperatura de gelatinización y características de cocción de los gránulos de almidón, es por ello que este tipo de almidón presenta temperatura de gelatinización de los gránulos y una firmeza en sus geles menor con respecto a los no modificados, al reducir las tendencias de retrogradación y gelificación de aquéllos que contienen mayormente amilosa, incrementando la capacidad de retención de agua en dispersión a bajas temperaturas minimizando así la sinéresis, impartiendo propiedades hidrofóbicas e introducir sustitutos iónicos, que aumentan el carácter hidrofílico y a su vez estabilizan sistemas con ingredientes incompatibles (Whistler, 1984; Schenck y Hebeda, 1992).

Entrecruzados

El entrecruzamiento se utiliza a menudo en combinación con otros tratamientos de derivación para mantener la viscosidad en dispersión sobre la exposición a alta temperatura, alta cizalla o medio ácido; ocurre cuando el almidón es tratado con reactantes multifuncionales. El reactante genera enlaces intermoleculares o entrecruzamiento entre las moléculas incrementando marcadamente el peso molecular promedio. El control de calidad de un almidón entrecruzado se realiza mediante la medición de propiedades como la viscosidad, poder de absorción o hinchamiento, solubilidad y resistencia a la cizalla. Los gránulos entrecruzados son menos frágiles y más resistentes a la fragmentación por cizalla, alta temperatura y bajo pH debido al hinchamiento de los mismos, que genera una estructura más rígida con respecto a aquellos que no han sido modificados (Whistler, 1984; Schenck y Hebeda, 1992).

Para proporcionar y lograr las propiedades funcionales necesarias en un alimento, una práctica común es combinar la derivación y el entrecruzamiento de los gránulos de almidón para resistir condiciones rigurosas cuando su dispersión se somete a elevadas temperaturas, cizalla o bajos valores de pH (Schenck y Hebeda, 1992).

1.6 CASEINATO DE SODIO

Las proteínas lácteas se adicionan frecuentemente para ayudar en la formación y estabilidad de una emulsión. Las moléculas de dichas proteínas se difunden a la interfase presente entre el aceite y el agua, dispersándose e interactuando para formar una película cohesiva continua alrededor de los glóbulos de aceite. La película interfacial formada por adsorción de la proteína modifica las fuerzas ejercidas entre los glóbulos cercanos que constituyen la fase dispersa, impartiendo así cambios en la viscosidad del sistema. Las propiedades mecánicas y reológicas de la película determinan la estabilidad entre los glóbulos y la modificación de las cargas la interacción entre éstos (Charalambous y Doxastakis, 1989; Phillips y col., 1994).

Una de las proteínas alimenticias comúnmente empleadas por sus excelentes propiedades emulsificantes es el caseinato de sodio, que es una mezcla compleja de diferentes proteínas derivadas de la leche y se obtiene por precipitación en medio ácido o enzimático; se emplea en una amplia variedad de emulsiones alimenticias como agente emulsificante, espesante o gelificante. Las cuatro principales fracciones proteínicas del caseinato son: α_{S1} , α_{S2} , β y κ , las cuales determinan sus propiedades funcionales en los alimentos (Charalambous y Doxastakis, 1989; Damodaran y Paraf, 1997; McClements, 2005).

La capacidad del caseinato de sodio para facilitar la formación de una emulsión del tipo aceite en agua y producir propiedades fisicoquímicas deseables en ésta, se encuentra principalmente determinada por su actividad superficial y la habilidad de sus moléculas para asociarse entre sí, al tener fracciones importantes de regiones no polares a lo largo de su cadena polipeptídica, lo cual favorece dicha asociación; por

lo tanto la carga presente de estas moléculas tiende a prevenir la aproximación de los glóbulos al repeler unos a otros y disminuir la tensión interfacial, mientras que la flexibilidad de la proteína permite adoptar una conformación extendida y formar alrededor de los glóbulos una membrana protectora resistente a la ruptura, retardando la coalescencia durante su almacenamiento (Charalambous y Doxastakis, 1989; Damodaran y Paraf, 1997; McClements, 2004).

Sin embargo a pesar de ofrecer una estabilidad con respecto a la coalescencia por mecanismos estéricos y electrostáticos, las emulsiones elaboradas con caseinato de sodio pueden exhibir fenómenos como cremado o floculación reversible inducida por un exceso de proteína no adsorbida en la fase continua (Dickinson, 2004), estando esto gobernado por factores como: la solubilidad, la composición y las condiciones ambientales a las cuales es sometida, aun así, estas emulsiones tienden a presentar menor separación de fases que las emulsiones elaboradas con otras proteínas lácteas como β -lactoglobulina y α -lactoglobulina, debido a la flexibilidad de las moléculas de caseinato al adsorberse y por lo tanto a no presentar cambios conformacionales incluso durante su calentamiento (McClements, 2005).

Lo cual conlleva, a que las emulsiones estabilizadas por proteínas se ven afectadas por las propias características moleculares de la proteína y por factores como pH, fuerza iónica, temperatura, presencia de surfactantes, de azúcares, el volumen de la fase dispersa, el tipo de proteína, el equipo utilizado para formar la emulsión, la velocidad de incorporación del aceite, nivel de agitación y condiciones de almacenamiento a las cuales son expuestas (Badui, 2006; Phillips y col., 1994), por citar como ejemplo el caseinato de sodio muestra una gran solubilidad y estabilidad al calor cuando se mantiene a un pH igual a 6, se puede dispersar rápidamente en soluciones acuosas y homogeneizar en presencia de grasa o aceites (Charalambous y Doxastakis, 1989).

CAPÍTULO 2

METODOLOGÍA DE INVESTIGACIÓN EXPERIMENTAL

2.1 OBJETIVOS

General

Evaluar la estabilidad y el comportamiento al flujo de emulsiones elaboradas con Caseinato de sodio y almidón céreo modificado, mediante un estudio de velocidad de migración de glóbulos de aceite y pruebas reológicas en flujo estacionario, ambas en función de la temperatura y tiempo de almacenamiento.

Particulares

- 1) Establecer el efecto del tipo de almidón y la temperatura sobre la estabilidad cinética de emulsiones elaboradas con Caseinato de sodio y dos tipos de almidón céreo modificado, mediante un estudio de la velocidad de migración de los glóbulos de aceite presentes en función del tiempo de almacenamiento.
- 2) Determinar la influencia de la temperatura y tipo de almidón con el tiempo de almacenamiento sobre los parámetros reológicos en flujo estacionario, de emulsiones elaboradas con Caseinato de sodio y dos tipos de almidón céreo modificado.

2.2 DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.2.1 Materiales

Los hidrocoloides empleados en las fases acuosas fueron: almidón de maíz céreo entrecruzado pregelatinizado (National Starch Food Innovation, lote AH2963); almidón de maíz céreo entrecruzado no pregelatinizado (Makymat, lote RSA174A), elegidos por sus propiedades estabilizantes, menor retrogradación y resistencia a la cizalla al ser almidones que poseen en mayor proporción amilopectina y por tanto son más estables en medio acuoso (McKenna, 2003; Schenck y Hebeda, 1992;

Whistler, 1984); asimismo se empleo caseinato de sodio (Lactoprot, lote 51031) por sus propiedades emulsificantes y al brindar mayor estabilidad comparando con otras proteínas lácteas (McClements, 2005).

En el caso de las emulsiones se empleó aceite vegetal, de los comercialmente disponibles se eligió el de canola marca Great Value, lote 1141083, debido a su contenido de ácidos grasos insaturados y mayor pureza en relación a otros aceites vegetales. Las emulsiones se elaboraron a una proporción peso-peso 30% aceite y 70% fase acuosa, la cual se preparó previamente, para formar el sistema de estudio.

2.2.2 Tamaño de la muestra

El estudio de las propiedades de las emulsiones se llevó a cabo en muestras de 350 g.

La fase acuosa se mantuvo a un valor del 3% de almidón de maíz céreo entrecruzado pregelatinizado, mismo que presentó una humedad igual a $8.69\% \pm 0.04$. Con la finalidad de poder realizar una comparación, se elaboró respectivamente una mezcla acuosa con almidón de maíz céreo entrecruzado no pregelatinizado bajo una concentración igual en porcentaje a la del almidón pregelatinizado del 3%, con humedad de $10.52\% \pm 0.13$, sin embargo las condiciones de hidratación debido a sus características fueron llevadas a cabo de manera diferente. Al ser un almidón no pregelatinizado se requirió una etapa de calentamiento posterior a la dispersión del polvo. Estas concentraciones se eligieron de acuerdo a lo reportado por Mitchell y col. (1996) en su estudio, al especificar que una concentración mayor al 3% es un factor crítico y por lo tanto favorecer una separación de fases por la no adsorción del polisacárido.

En ambos casos se adicionó caseinato de sodio a una concentración del 2% de acuerdo al estudio de Dickinson (2006) donde establece que esta concentración es más apropiada para cubrir la superficie de los glóbulos sin tener una cantidad excesiva en la parte acuosa, para el cual se consideró su humedad, determinada

igualmente que en el caso de los almidones de forma experimental, mediante termobalanza digital (OHAUS MB45), obteniendo un valor de $6.93\% \pm 0.06$ y 0.03% de azida de sodio como conservador con el objetivo de evitar descomposición por microorganismos.

Posteriormente se procedió a la formación de la emulsiones, bajo las condiciones mencionadas anteriormente.

2.3 MÉTODOS

2.3.1 PREPARACIÓN DE FASE CONTINUA

La fase continua considerada como la mezcla acuosa se elaboró a una concentración del 3% de almidón céreo modificado, 2% de Caseinato de sodio y 0.03% de azida de sodio como conservador.

Estos porcentajes se contemplaron como base seca, por lo cual fue necesario considerar la humedad presente en cada uno de los polvos empleados para conocer la cantidad necesaria, logrando así la concentración deseada.

Las mezclas acuosas de cada componente se prepararon a temperatura ambiente (25 °C) de manera separada en una proporción al 50% del volumen total de agua , dispersando el caseinato y el almidón de manera pausada en el agua purificada, misma que se mantuvo en agitación con un agitador magnético al tratarse del caseinato y mediante un agitador de propelas (Heidolph RZR1) para los almidones; en el caso del almidón de maíz céreo entrecruzado no pregelatinizado se requirió una etapa adicional, posterior a la dispersión, en la cual se llevó a cabo un calentamiento partiendo desde una temperatura de 25 °C hasta alcanzar tras un periodo de 60 minutos un valor aproximadamente igual a 80 °C, para ello se registró en intervalos de un minuto la temperatura alcanzada por la fase acuosa. Para evitar pérdidas de humedad se colocó una tapa superior al recipiente contenedor durante dicho calentamiento.

Las fases acuosas formadas se adicionaron entre sí posteriormente formando la solución acuosa total considerada la fase continua de la emulsión.

2.3.2 PREPARACIÓN DE EMULSIONES

Se procedió a la formación del sistema de estudio adicionando el aceite a la mezcla acuosa, sometiendo ambos líquidos inmiscibles a una agitación mecánica en un agitador de alta velocidad (Ultra-Turrax T25 basic Ika-Werke), a $24\ 000\ \text{min}^{-1}$ y un tiempo de tres minutos aproximadamente. Para evitar calentamiento en la muestra por fricción del equipo se colocó un baño maría con agua fría y se registraron las temperaturas alcanzadas al inicio y final de la preparación del sistema de estudio.

2.4 PRUEBAS REOLÓGICAS EN FLUJO ESTACIONARIO EN FUNCIÓN DEL TIEMPO DE ALMACENAMIENTO

Se realizaron pruebas reológicas a las emulsiones mediante un reómetro Physica LS 100, empleando geometría de cilindros concéntricos de doble espacio anular y en un programa con tres ciclos, el primero para brindar un precizamiento a las muestras a una velocidad de $100\ \text{s}^{-1}$ durante un minuto, el segundo ciclo referente al descenso en un intervalo de velocidad de corte de 100 a $1\ \text{s}^{-1}$ y finalmente un ciclo de ascenso de 1 a $100\ \text{s}^{-1}$.

Para regular la temperatura ($25\ ^\circ\text{C}$) se requirió de un baño maría (Julabo F20 VC) durante de la realización de las pruebas.

Las emulsiones se caracterizaron inmediatamente después de su preparación, posteriormente se mantuvieron en almacenamiento bajo tres diferentes temperaturas (5 , 23 y $40\ ^\circ\text{C}$), caracterizándose nuevamente a las tres, seis, nueve, 24 y 48 horas posteriores a su preparación, atemperando 15 minutos previos a la caracterización ya que las pruebas reológicas fueron realizadas a temperatura de $25\ ^\circ\text{C}$, aproximadamente.

2.5 PRUEBAS DE ESTABILIDAD EN FUNCIÓN DEL TIEMPO DE ALMACENAMIENTO

El estudio y seguimiento de la estabilidad de las emulsiones se realizó mediante un analizador de velocidad de migración de partículas (Turbiscan MA 2000, Formulation, Francia).

Las muestras respectivas a cada temperatura y tipo de estabilizante se colocaron en tubos especiales para Turbiscan una vez que fueron preparadas, considerando ese momento como el tiempo cero para las lecturas. Requiriéndose sólo 7 mL de emulsión por tubo, se realizaron dos repeticiones y tres réplicas por preparación de muestras.

Se dio seguimiento cada hora desde el tiempo cero hasta alcanzar diez horas continuas, debido a la inestabilidad presentada visiblemente, al realizar una observación como actividad preliminar; posteriormente la prueba se realizó cada día hasta completar diez días de seguimiento. Las pruebas se realizaron a temperatura ambiente motivo por el cual se atemperaban los tubos 15 minutos antes de llevarla a cabo.

Los datos fueron tratados en modo de referencia al tiempo cero de cada tubo y analizados mediante el Software Turbisoft^{MR} y Migration^{MR} para obtener las cinéticas y velocidad de migración de las emulsiones contenidas en cada uno de los tubos. Los datos obtenidos en ambas pruebas de estudio fueron tratados y sintetizados mediante estadística descriptiva contemplando media aritmética, desviación estándar y coeficiente de variación.

2.6 RESUMEN DE VARIABLES DE ESTUDIO

En el siguiente cuadro se muestran de manera sintetizada los factores de variación y sus niveles respectivos; así como los métodos e instrumentos empleados durante el estudio con la cantidad de réplicas y repeticiones realizadas para la validación del mismo.

Factores de variación	Niveles de variación	Variable de respuesta	Métodos Técnicas Instrumentos	No. Repeticiones o réplicas
Tipo de estabilizante [3%]	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Almidón de maíz céreo entrecruzado pregelatinizado. ▪ Almidón de maíz céreo entrecruzado no pregelatinizado 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Viscosidad en función de la velocidad de cizalla ▪ Índice de comportamiento al flujo (n) ▪ Índice de consistencia (k). 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Reómetro de cilindros concéntricos. ▪ Curvas de flujo ($\eta-\dot{\gamma}$). 	<u>Réplicas:</u> 3 <u>Repeticiones:</u> 2
Temperatura	<ul style="list-style-type: none"> ▪ 5 °C ▪ 23 °C ▪ 40 °C 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Velocidad de migración de partículas 	<ul style="list-style-type: none"> ▪ Instrumento analizador de velocidad de migración de partículas ▪ Barridos y cinéticas de migración (0-216 h) 	
Tiempo de almacenamiento	Registros continuos en almacenamiento	Tiempo de caracterización: Reología (0-48 h) Migración de partículas (0-216 h)		

CAPÍTULO 3

ANÁLISIS DE RESULTADOS

3.1 PRUEBAS REOLÓGICAS EN FLUJO ESTACIONARIO EN FUNCIÓN DEL TIEMPO DE ALMACENAMIENTO

En las Figuras 3.1, 3.2 y 3.3 se presentan los gráficos en descenso de viscosidad en función de la velocidad de cizalla respecto a las emulsiones elaboradas con almidón de maíz céreo entrecruzado no pregelatinizado (ANP) para las condiciones de temperatura a 5, 23 y 40 °C respectivamente y a los diferentes tiempos de almacenamiento. En las cuales se aprecia que a 5 y 23 °C, las curvas obtenidas en cada tiempo de almacenamiento se superponen al tener la misma tendencia, indicando de esta forma que la composición y propiedades en el sistema de estudio se mantienen constantes con el paso del tiempo.

Sin embargo, esta característica no ocurre del todo a una temperatura de 40 °C, debido a que la tendencia en la curva de la viscosidad inicial en función de la velocidad de cizalla de la muestra decrece conforme al tiempo, debido a que actúan de modo sinérgico ambos factores de almacenamiento, así como el tipo de interacción preventiva a un fenómeno de inestabilidad que ocurre entre el caseinato de sodio y el almidón empleado (Mitchell y col., 1196) por lo que las propiedades impartidas por el caseinato de sodio para reducir la tensión interfacial y mantener la capa protectora alrededor de los glóbulos de aceite sufren modificaciones o rompimiento, ya no siendo lo suficientemente fuerte para retardar la interacción entre los glóbulos de la emulsión (McClements 2004), afectando la estabilidad del sistema y la separación de fases alcanzada es tal, que las propiedades de la muestra respecto al tiempo de almacenamiento son modificadas de manera irreversible, motivo por el cual las curvas después de un periodo de 24 y 48 horas, ya no se superponen, este resultado igualmente se refleja en los parámetros reológicos.

Respecto a los cuales, se encontró que durante el almacenamiento, el índice de comportamiento al flujo (n) disminuye, ya que los glóbulos presentes comienzan a tener un contacto más estrecho entre sí formando agregados, generando con ello primero un sistema con menor tendencia a fluir, lo cual cambia también la apreciación física de la muestra, al compactarse y ser aún más consistente que el sistema formado al inicio, este fenómeno acontece para las tres temperaturas de almacenamiento.

A 5 °C el índice de consistencia continua aumentando hasta las 24 horas de almacenamiento, decayendo después de las 48 horas, debido a que la separación entre las fases presentes ya es detectable por el equipo, aunque visiblemente aún se aprecie una sola fase; mientras que a 40 °C el mismo fenómeno de inestabilidad se detectó por medio del equipo 24 horas antes que a 5 °C, mostrando con esto el efecto de la aceleración en la inestabilidad de la muestra respecto a un gran incremento de temperatura; ya que a 23 °C también es claro el efecto sobre el índice de consistencia, por lo cual debido a las modificaciones que sufre la emulsión se obtiene un C.V de 2.8%. Estos cambios en los parámetros reológicos son atribuidos al tipo de polisacárido empleado, ya que los glóbulos de aceite comienzan a concentrarse en una región de la emulsión y flocculan reversiblemente, sin embargo por periodos prolongados esta reorganización y reestructuración colapsa generando una separación de fases coincidiendo con lo reportado por Dickinson (2004). Por lo que también a causa de esto, los porcentajes alcanzados en los coeficientes de variación de cada caracterización, así como los valores del índice de comportamiento al flujo e índice de consistencia iniciales para las tres muestras presentan variaciones al tiempo cero, ya que no se parte de la preparación de una sola emulsión, sino tres diferentes (condiciones de hidratación del almidón relativamente semejantes) e igualmente les afecta el tiempo de caracterización entre emulsiones, puesto que se realizaron con media hora de distanciamiento, debido al tiempo en que lleva completar las pruebas reológicas, generando una diferencia de una hora entre la caracterización de la primer muestra respecto a la última, siendo específicamente la de 23 °C en

comparación a la de 5 °C; es decir el tiempo que permanece en reposo el sistema, al ser de alguna forma condiciones de almacenamiento, provoca que la consistencia se incremente por la interacción de los glóbulos, fenómeno que como ya se mencionó sucede conforme transcurre el almacenamiento, efecto reflejado claramente también en las curvas obtenidas de viscosidad al tiempo cero, para las muestras a las tres diferentes temperaturas (Figura 3.4). Por lo tanto, a una diferencia de 35 °C (40 °C – 5 °C de almacenamiento) la inestabilidad se favorece con respecto al tiempo presentándose el decremento en k en un lapso de diferencia de 24 horas (Cuadro 3.1).

Asimismo, el índice de comportamiento al flujo indica que las emulsiones independientemente de las condiciones, alcanzan valores muy parecidos a las tres temperaturas, puesto que el estabilizante empleado (ANP) proporciona características similares a los tres sistemas, obteniéndose así un valor promedio en el índice de comportamiento al flujo de 0.68 ± 0.02 y un C.V de 3.23%, para las tres condiciones de almacenamiento manejadas, procurando así la estabilidad del sistema en comportamiento al flujo, ya que la separación e inestabilidad conforme al tiempo de almacenamiento, se presenta más visible en el parámetro reológico de índice de consistencia, es por ello los porcentajes en coeficientes de variación alcanzados en los resultados obtenidos para k son más elevados que para n, sin embargo en ambos parámetros, son mínimos los casos en que se supera el 5% (Cuadro 3.1).

Obteniendo para el almidón no pregelatinizado que la influencia de la temperatura es más apreciable en un intervalo de temperatura entre 23 y 40 °C, ya que los glóbulos interactúan formando agregados e impartiendo cambios notorios en la viscosidad del sistema, por lo que se detecta con mayor rapidez la separación de las fases (Charalambous y Doxastakis, 1989; Phillips y col., 1994), a diferencia de un intervalo de temperatura entre 5 y 23 °C, puesto que en la emulsión conforme transcurre el tiempo, no se ven afectadas significativamente sus propiedades, gracias a la conservación del tamaño de partícula, dándose un fenómeno de inestabilidad, en el cual las características iniciales se mantienen al retardarse la separación de fases

debido a la facultad de los glóbulos para flocular reversiblemente (Dickinson, 2004). La función del almidón como estabilizante dentro de este intervalo de temperatura con respecto al tiempo de almacenamiento, sigue logrando un distanciamiento entre los glóbulos de aceite que mantienen el tamaño alcanzado durante la formación del sistema, a causa de la mínima interacción entre éstos durante el almacenamiento por lo que las propiedades reológicas se siguen manteniendo debido al volumen ocupado por los gránulos de almidón hinchado (Mitchell y col., 1996); en cambio al exceder un tiempo de almacenamiento de 24 horas y a 40 °C, se da una ruptura entre la interacción de los componentes de la emulsión por lo que al incrementarse el tamaño de partícula y darse la separación entre las fases es reducido tanto el efecto del caseinato de sodio como el efecto estabilizante del almidón, no existiendo ya una interacción entre las partes hidrofílicas e hidrófobas que logre unir las nuevamente en un sistema homogéneo.

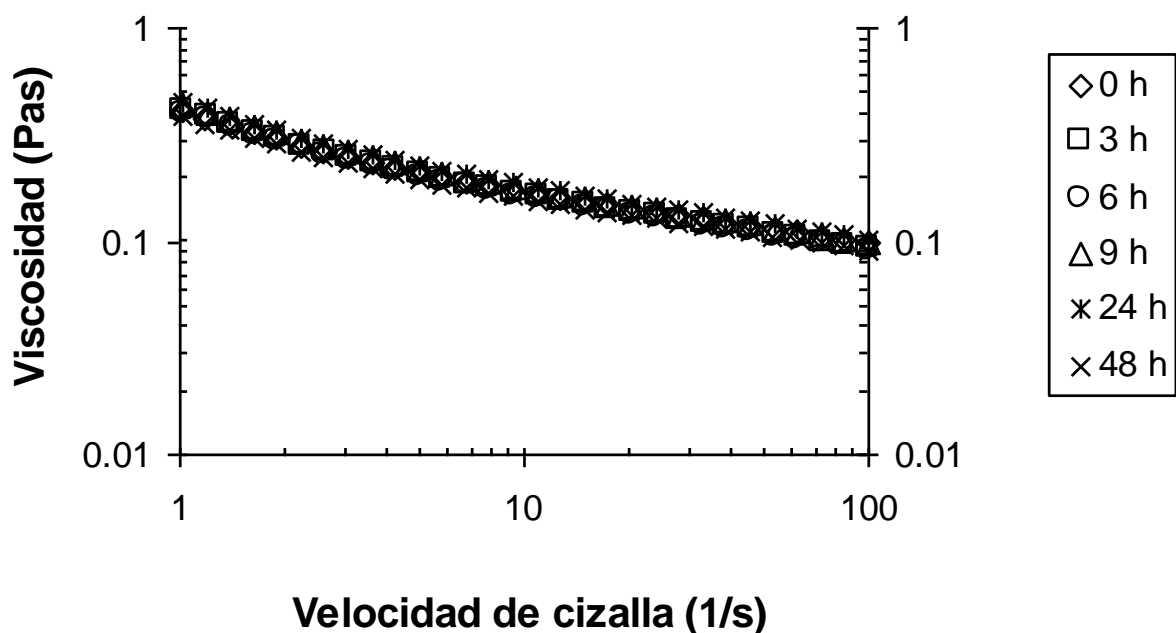


Figura 3.1 Viscosidad en función de la velocidad de cizalla de emulsión 3% almidón no pregelatinizado - 2% caseinato de sodio, almacenada a 5 °C, a los diferentes tiempos de caracterización, ciclo de descenso.

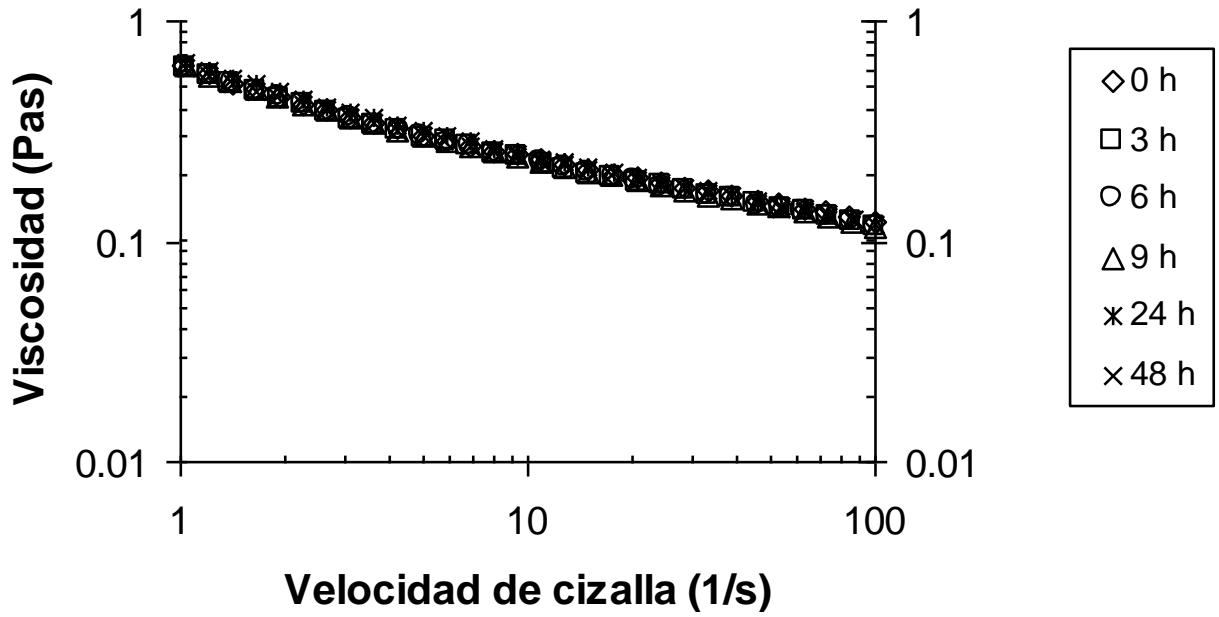


Figura 3.2 Viscosidad en función de la velocidad de cizalla de emulsión 3% almidón no pregelatinizado - 2% caseinato de sodio, almacenada a 23 °C a los diferentes tiempos de caracterización, ciclo de descenso.

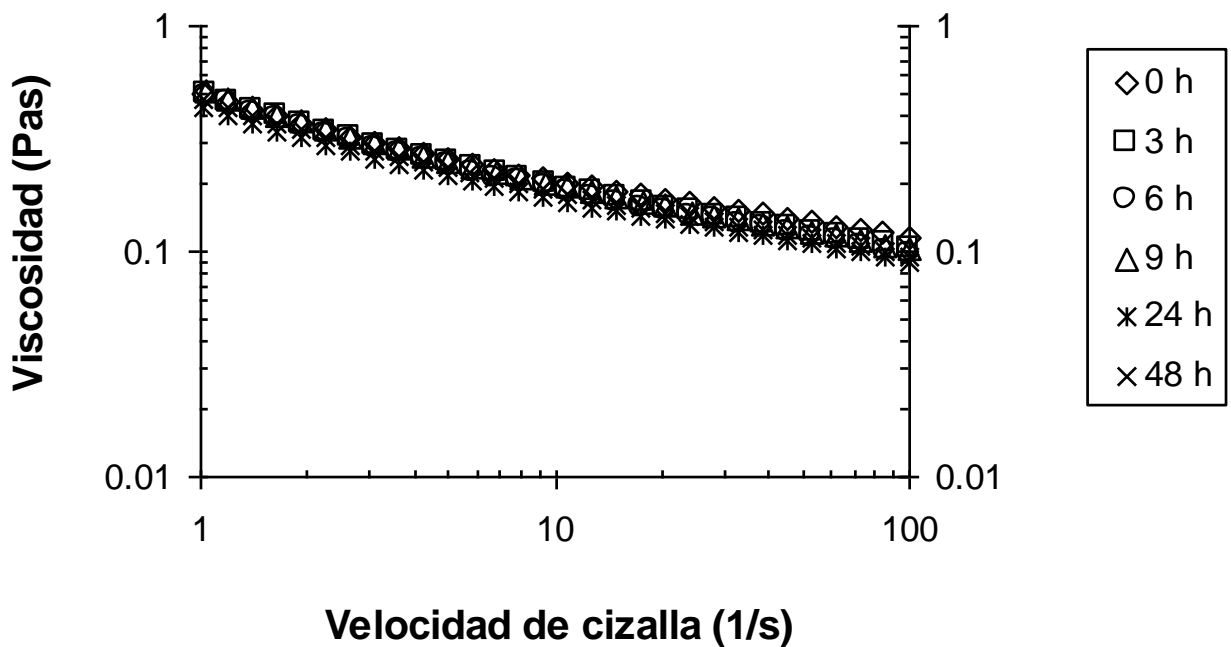


Figura 3.3 Viscosidad en función de la velocidad de cizalla de emulsión 3% almidón no pregelatinizado - 2% caseinato de sodio, almacenada a 40 °C a los diferentes tiempos de caracterización, ciclo de descenso.

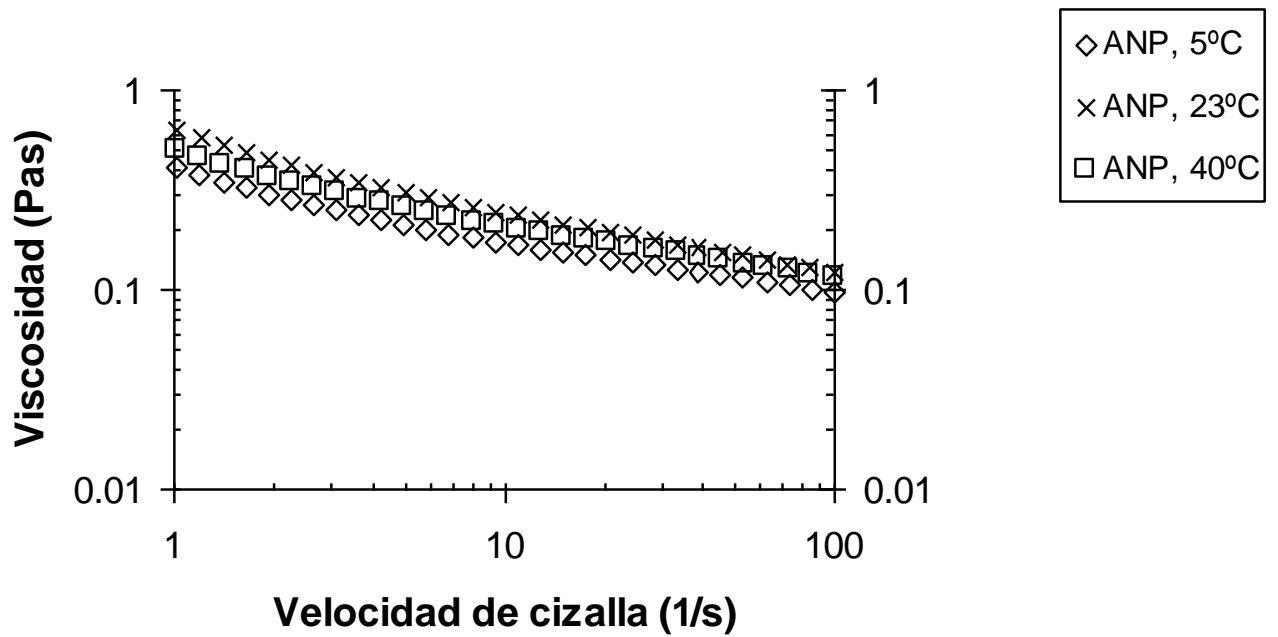


Figura 3.4 Viscosidad en función de la velocidad de cizalla de emulsión 3% almidón no pregelatinizado - 2% caseinato de sodio, a las tres diferentes temperaturas de almacenamiento, tiempo cero, ciclo de descenso.

Cuadro 3.1 Comparación y cambios en valores de n y k para emulsiones de almidón no pregelatinizado a diferentes tiempos de almacenamiento.

T (°C)	Parámetro	t (h)																	
		0			3			6			9			24			48		
		X	D.E	% C.V	X	D.E	% C.V	X	D.E	% C.V	X	D.E	% C.V	X	D.E	% C.V	X	D.E	% C.V
5	n	0.696	0.008	1.2	0.689	0.000	0.0	0.687	0.002	0.3	0.688	0.002	0.3	0.687	0.003	0.5	0.695	0.005	0.7
	k (Pas ⁿ)	0.364	0.005	1.4	0.370	0.000	0.0	0.350	0.005	1.4	0.374	0.012	3.2	0.384	0.020	5.2	0.336	0.003	0.9
23	n	0.656	0.003	0.5	0.616	0.049	7.9	0.646	0.002	0.4	0.646	0.002	0.4	0.642	0.001	0.2	0.648	0.007	1.0
	k (Pas ⁿ)	0.555	0.003	0.5	0.551	0.001	0.1	0.552	0.003	0.5	0.552	0.011	2.0	0.573	0.026	4.5	0.568	0.016	2.8
40	n	0.692	0.002	0.2	0.665	0.002	0.3	0.659	0.001	0.2	0.660	0.002	0.2	0.669	0.002	0.3	0.665	0.002	0.3
	k (Pas ⁿ)	0.426	0.022	5.1	0.445	0.006	1.3	0.440	0.003	0.6	0.445	0.018	3.9	0.404	0.027	6.7	0.423	0.003	0.7

De la misma manera se realizó el tratamiento a los datos y se obtuvieron las curvas de viscosidad en función de la velocidad de cizalla presentadas en ciclo de descenso, para el almidón de maíz céreo entrecruzado pregelatinizado (AP), a las diferentes condiciones de temperatura (5, 23 y 40 °C) en función del tiempo de

almacenamiento, las cuales se muestran en las Figuras 3.5, 3.6 y 3.7, mientras que en la Figura 3.8 se presenta una comparación de dichas curvas entre las tres temperaturas al tiempo cero.

El fenómeno evidente es similar aunque más enfático al acontecido con el almidón no pregelatinizado, debido a que sólo a la temperatura de almacenamiento de 5 °C las curvas de los diferentes tiempos de caracterización se superponen, aspecto que no se cumple totalmente a 23 y 40 °C, por lo cual al emplear caseinato de sodio y almidón pregelatinizado como emulsificante-estabilizante conforme transcurre el tiempo de almacenamiento la tendencia de la curva de viscosidad disminuye apreciablemente y 48 horas después de la preparación y caracterización de la emulsión es muy evidente la separación entre la curva de la viscosidad inicial con la final, confirmándose esto con los valores de los parámetros reológicos resultantes, puesto que a este tiempo y 40 °C de temperatura, el índice de comportamiento al flujo aumenta y el índice de consistencia disminuye aproximadamente a la mitad de su valor inicial (Cuadro 3.2), indicando que el sistema es afectado en sus características moleculares, se vuelve más fluido y pierde sus propiedades iniciales de manera irreversible de acuerdo a estas condiciones de almacenamiento bajo las que se expone, realzando el efecto de los hidrocoloides empleados en la formación de la emulsión sobre la estabilidad de ésta (Badui, 2006; Phillips y col., 1994), al visualizar claramente la diferencia entre el efecto estabilizante del caseinato de sodio-almidón no pregelatinizado y caseinato de sodio-almidón pregelatinizado.

Por otra parte, para las tres condiciones de temperatura de almacenamiento, la interacción y aumento de tamaño de los glóbulos presentes generan conforme transcurre el tiempo de almacenamiento primero que el índice de consistencia se incremente y después se dé un decremento en el mismo (aspecto acontecido igualmente con el almidón no pregelatinizado), aunque estos sistemas formados son más fluidos en comparación con los obtenidos con almidón no pregelatinizado debido a que el tipo de modificación química en el almidón afecta significativamente

las propiedades reológicas impartidas por el estabilizante empleado (Lewandowicz y col., 2007).

Este decremento, para el caso de 23 °C se da después de transcurrir un periodo de 48 horas y en un almacenamiento a 40 °C se da inmediatamente esta disminución, a pesar de que no es detectable a simple vista una separación de las fases, ésta se vuelve notoria tanto para el equipo como macroscópicamente a partir de las 24 y 48 horas de almacenamiento, debido a un acercamiento mayor de las estructuras de los glóbulos de aceite que comienzan a separarse al igual que la fase continua y al ya no estar precisamente integradas es que se presenta este cambio en los parámetros reológicos al momento de su caracterización, ya que son capaces de soportar diferentes condiciones reológicas, estas dos fases separadas aún contenidas en la misma muestra pueden tener una menor resistencia que la emulsión homogénea original de donde deriva la reducción en sus valores de viscosidad (Dickinson, 2004); es por esto que fue necesario someterlas nuevamente a una homogenización durante un minuto, para así hacer más uniforme el sistema y factible de caracterizar reológicamente a estos tiempos de almacenamiento, sin embargo esta segunda homogenización también modifica las propiedades del sistema y por ello los porcentajes en los coeficientes de variación para el índice de consistencia alcanzan a superar el 5%, en 40 °C a las 24 horas y en 23 °C a las 48 horas. Denotando también, al ser siempre este %C.V mayor para el índice de consistencia en todas las condiciones de almacenamiento con respecto al del índice de comportamiento al flujo, que el fenómeno de inestabilidad presente es claramente evidente sobre el primero y que éste se es más enfático conforme se incrementa la temperatura y el tiempo de almacenamiento (Cuadro 3.2).

En cambio, a las tres temperaturas el índice de comportamiento al flujo muestra un valor inicial promedio de 0.77 ± 0.01 y con un C.V de 1.42%, valor que se ve afectado en mayor cantidad a 40 °C, donde alcanza un valor final de 0.81 generando

así ese decremento en el índice de consistencia de aproximadamente 50% respecto al inicial (Cuadro 3.2).

El efecto del almacenamiento en reposo de las emulsiones antes de llevar a cabo su primer caracterización reológica, así como de las condiciones de hidratación del almidón, es menos significativo en comparación con las muestras elaboradas con almidón no pregelatinizado ya que la tendencia de la viscosidad en función de la velocidad de cizalla entre las tres temperaturas tiene más lógica al ser más próxima entre sí (Figura 3.8), así como los valores de n y k al tiempo cero (Cuadro 3.2); debido al procedimiento de dispersabilidad más fácil que el del almidón no pregelatinizado, al no requerir un seguimiento en tiempo y temperatura de dispersión (≈ 80 °C) para alcanzar el hinchamiento y gelatinización de los gránulos (Doublier y Tecante, 1999).

El efecto de las condiciones de almacenamiento sobre la estabilidad en este tipo de almidón se debe a la interacción y acercamiento entre glóbulos que forman más rápido agregados acortando su utilidad o empleo como emulsión de acuerdo a las condiciones de almacenamiento ya que generan una inestabilidad irreversible de manera acelerada al sistema, dándose la separación de fases, a pesar de que la parte no acuosa (ya separadas las fases) es menos rígida que la generada en sistemas de almidón no pregelatinizado, lo cual se debe tanto a las características que imparten las propiedades funcionales del tipo de almidón como a la interacción entre los glóbulos (McClements, 2005; Lewandowicz y col., 2007).

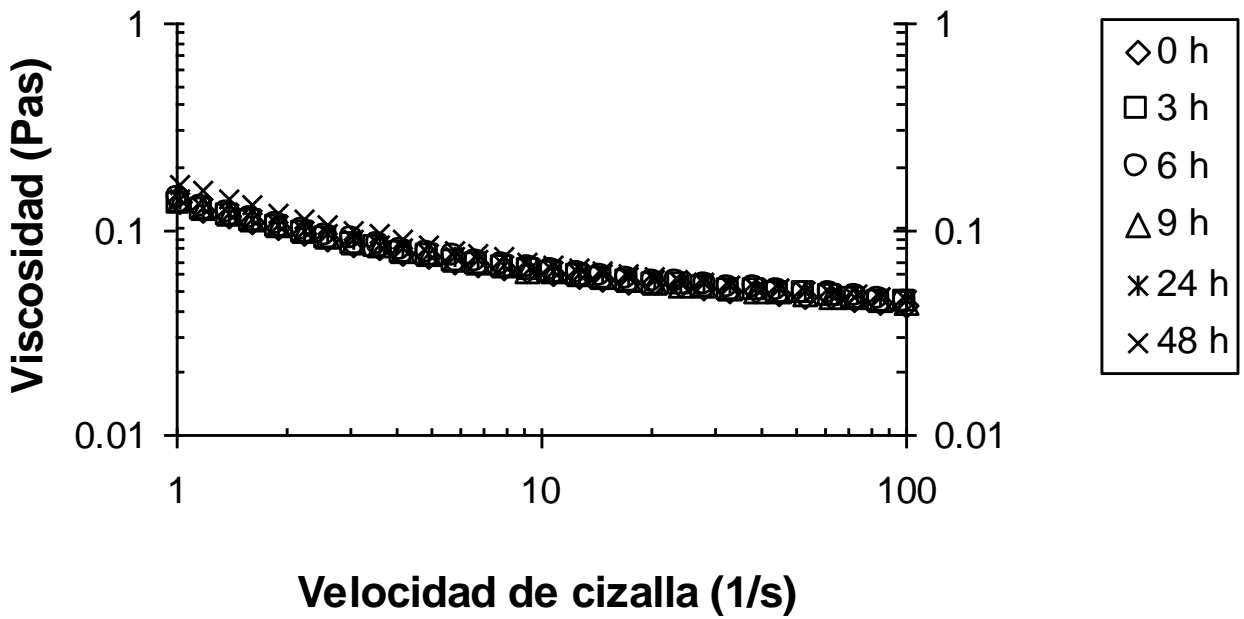


Figura 3.5 Viscosidad en función de la velocidad de cizalla de emulsión 3% almidón pregelatinizado - 2% caseinato de sodio, almacenada a 5 °C a los diferentes tiempos de caracterización, ciclo de descenso.

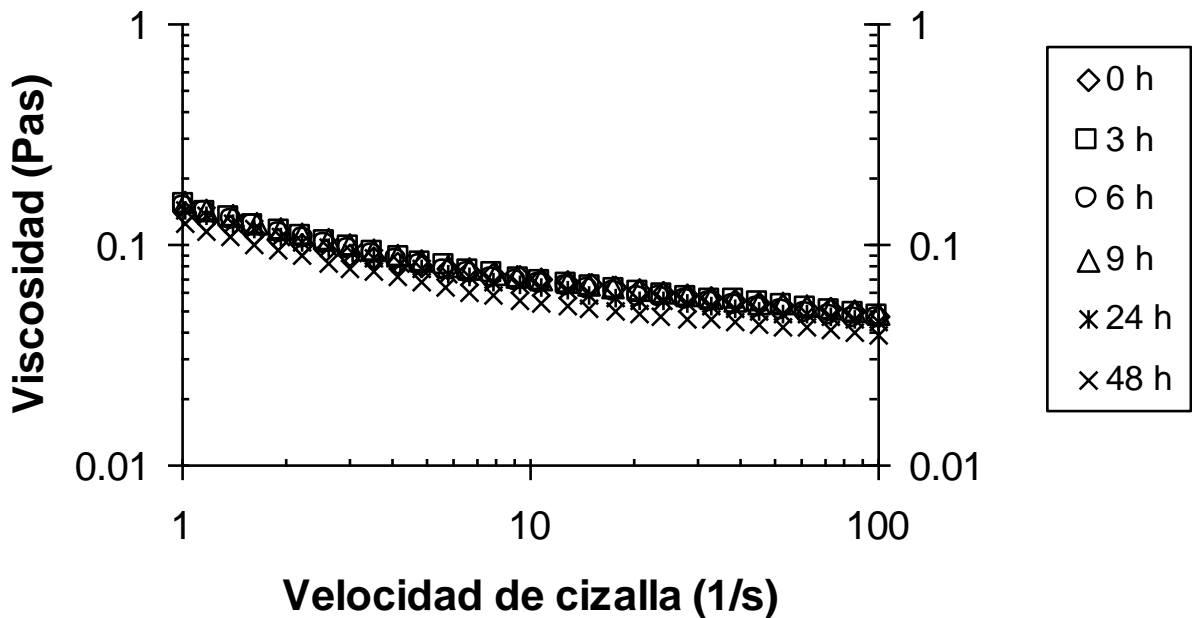


Figura 3.6 Viscosidad en función de la velocidad de cizalla de emulsión 3% almidón pregelatinizado - 2% caseinato de sodio, almacenada a 23 °C a los diferentes tiempos de caracterización, ciclo de descenso.

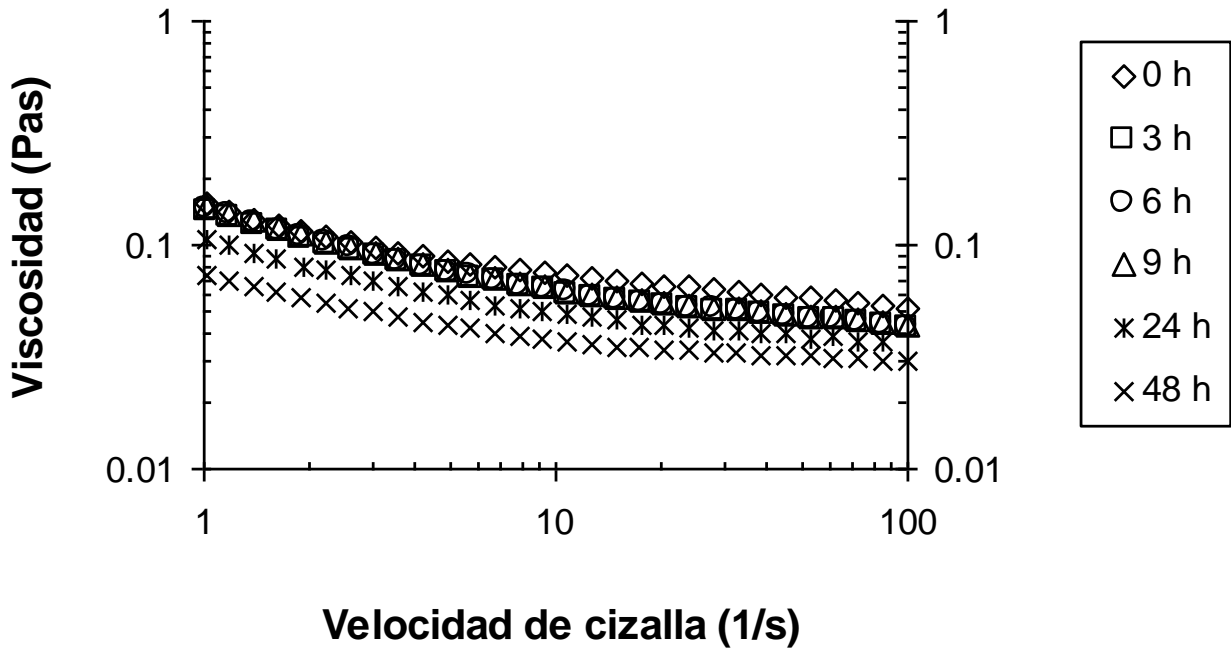


Figura 3.7 Viscosidad en función de la velocidad de cizalla de emulsión 3% almidón pregelatinizado - 2% caseinato de sodio, almacenada a 40 °C a los diferentes tiempos de caracterización, ciclo de descenso.

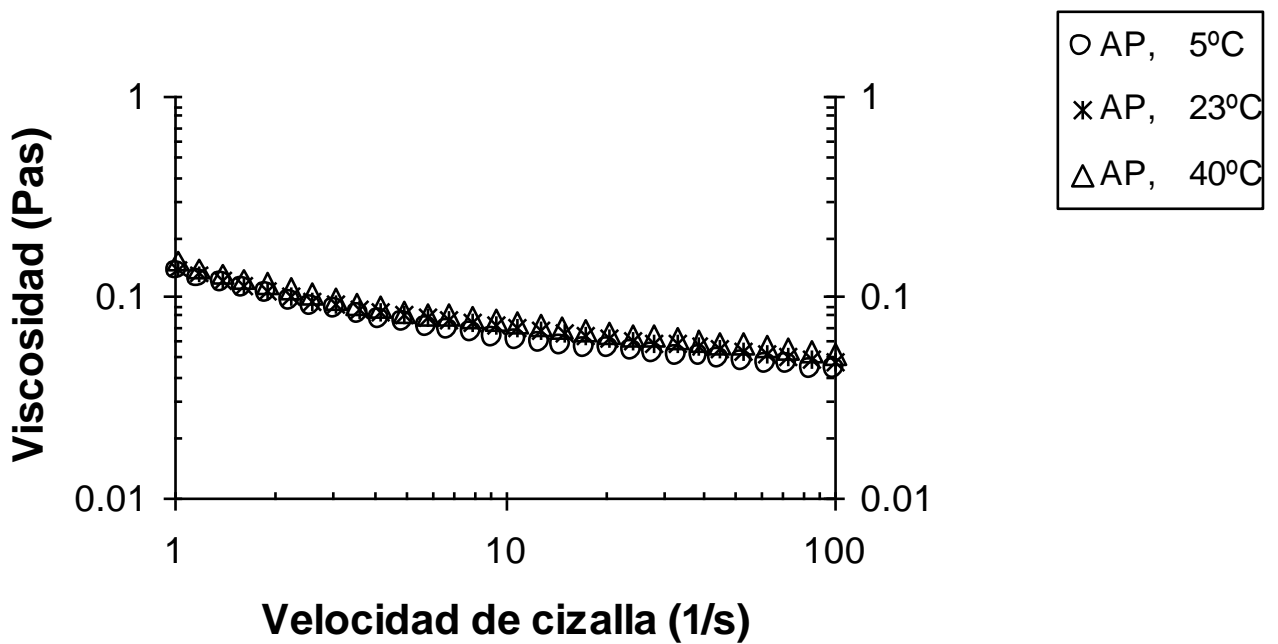


Figura 3.8 Viscosidad en función de la velocidad de cizalla de emulsión 3% almidón pregelatinizado - 2% caseinato de sodio, a las tres diferentes temperaturas de almacenamiento, ciclo de descenso.

Cuadro 3.2 Comparación y cambios en valores de n y k para emulsiones de almidón pregelatinizado a diferentes tiempos de caracterización.

T (°C)	Parámetro	t (h)																	
		0			3			6			9			24			48		
		X	D.E	% C.V	X	D.E	% C.V	X	D.E	% C.V	X	D.E	% C.V	X	D.E	% C.V	X	D.E	% C.V
5	n	0.765	0.001	0.2	0.768	0.003	0.4	0.766	0.001	0.1	0.765	0.002	0.2	0.769	0.003	0.4	0.740	0.015	2.1
	k (Pas ⁿ)	0.117	0.004	3.1	0.115	0.003	2.5	0.122	0.005	4.1	0.120	0.003	2.8	0.119	0.001	0.8	0.129	0.014	10.7
23	n	0.776	0.016	2.1	0.760	0.002	0.2	0.760	0.002	0.2	0.758	0.001	0.1	0.757	0.001	0.1	0.761	0.004	0.5
	k (Pas ⁿ)	0.126	0.008	6.2	0.129	0.001	0.5	0.129	0.001	0.5	0.130	0.006	4.2	0.126	0.004	2.9	0.102	0.005	5.1
40	n	0.787	0.002	0.2	0.746	0.003	0.5	0.743	0.002	0.2	0.744	0.004	0.5	0.769	0.007	0.9	0.815	0.000	0
	k (Pas ⁿ)	0.129	0.001	0.7	0.124	0.005	3.9	0.123	0.000	0.4	0.124	0.002	1.5	0.099	0.012	12.3	0.064	0.001	1.8

De esta forma, recordando que para el ANP el valor inicial del índice de comportamiento al flujo a las tres temperaturas es en promedio 0.68, es considerable que las muestras elaboradas con este estabilizante sean más consistentes que las de AP (valor del índice de comportamiento al flujo inicial promedio de 0.77), ya que entre menor es el valor del índice de comportamiento al flujo, mayor será el del índice de consistencia y por tanto las muestras de AP son más fluidas y estabilizadas en menor proporción.

En comportamiento observado a cualquier temperatura de almacenamiento, indica que las muestras de ANP alcanzan valores finales en la tendencia de la curva de viscosidad en función de la velocidad de cizalla escala log-log de 0.1, mientras que las de AP de 0.05, sin embargo hay que realzar el hecho de que las de ANP parte de un valor inicial de 0.6 y las de AP de 0.2 aproximadamente (Figuras 3.1 a 3.8), corroborando el hecho resultante en los parámetros reológicos de ser emulsiones más consistentes y más estables desde el inicio debido a las propiedades que imparte el almidón no pregelatinizado al adicionarse a la fase acuosa.

Por lo tanto, al efectuar esta comparación entre curvas y parámetros reológicos de las emulsiones elaboradas con los dos tipos de almidón, se visualiza clara e inmediatamente el efecto del tipo de estabilizante empleado ya que el gránulo del

almidón no pregelatinizado al conservarse, provee una mayor estructura y con ello una menor interacción entre los glóbulos de aceite, que al involucrar un balance entre las fuerzas atractivas y repulsivas de los glóbulos, impide en mayor proporción su movilidad a diferencia del almidón pregelatinizado (Charalambous y Doxastakis, 1989).

Ambos tipos de estabilizantes generan fluidos de la potencia, sin embargo al emplear ANP se ven favorecidas las propiedades reológicas ya que existe un distanciamiento del índice de comportamiento al flujo ideal ($n=1$), obteniendo un valor del índice de comportamiento al flujo para las emulsiones elaboradas con éste aproximadamente de 0.1 más bajo con respecto al resultante en las de almidón pregelatinizado.

La variación en los valores y curvas obtenidas para ambos estabilizantes se aprecia con mayor claridad para cada uno de los tiempos de almacenamiento a los cuales fueron caracterizadas las emulsiones. Por ello se presentan en comparación los resultados obtenidos de acuerdo al tipo de estabilizante en las Figuras 3.9 a 3.14, mediante los gráficos de viscosidad en función de la velocidad de cizalla, a las tres temperaturas de almacenamiento y a cada tiempo de caracterización.

El efecto del tiempo de almacenamiento sobre el tipo de estabilizante (independientemente del tipo de almidón) y por lo tanto estabilidad, de acuerdo a lo mencionado anteriormente, sobre las propiedades reológicas es mínimo, desde la caracterización realizada inmediata a la preparación de la emulsión hasta la llevada a cabo nueve horas después, al mantener casi invariables sus propiedades iniciales indicando que la organización estructural y las interacciones coloidales entre los glóbulos es ligera (McClements, 2005).

Las emulsiones elaboradas con almidón no pregelatinizado al comenzar en un valor aproximadamente igual a 0.6 de la escala log-log, demuestra que las partículas inicialmente están más agregadas en el sistema por lo cual fluye menos e incluso pudiese adquirir propiedades de gel del almidón, a diferencia de aquéllas elaboradas con almidón pregelatinizado.

Sin embargo a pesar de mostrarse sólo un ligero cambio en las curvas reológicas (0-9h), a las tres temperaturas de almacenamiento para los dos tipos de almidón, se manifiestan en base a la pendiente de la curva, los cambios en las propiedades del sistema, lo cual refleja la modificación en el comportamiento de las muestras, ya que la viscosidad en función de la velocidad de cizalla, va cambiando conforme al movimiento e interacción de los glóbulos presentes en el sistema, mientras que los parámetros reológicos de ambos estabilizantes presentan un incremento en el índice de consistencia que obedece al contacto que comienza a suscitarse entre los glóbulos, puesto que al flocular incrementan la viscosidad de la emulsión (McClements, 2005).

Es por ello que la emulsión elaborada con almidón no pregelatinizado sujeta a condiciones de almacenamiento a 23 °C, demuestra ser más consistente desde el inicio, primero a causa de las condiciones de hidratación del almidón y segundo por tiempo de estancia en llevar a cabo la caracterización reológica, puesto que los glóbulos comienzan a tener un contacto más estrecho, pero finalmente desciende a un valor en la curva de viscosidad en función de la velocidad de cizalla, muy semejante a las de 5 y 40 °C, al tratarse de las mismas interacciones que afectan la estabilidad del sistema por ser el mismo tipo de estabilizante empleado, cabe realzar el hecho de que para estas muestras no fue requerida una segunda homogeneización en ninguna de las temperaturas ni tiempos de almacenamiento, aspecto que si sucedió para las muestras de almidón pregelatinizado.

Por lo que las propiedades reológicas y el comportamiento de las emulsiones depende y varía conforme a las condiciones de almacenamiento y propiedades brindadas por el tipo de estabilizante, factores que determinan directamente la interacción y migración de los glóbulos presentes (Badui, 2006).

A causa de esta interacción es posible distinguir un cambio en la pendiente de la curva escala log-log de viscosidad en función de la velocidad de cizalla a cada tiempo de caracterización y principalmente para las muestras de almidón pregelatinizado, sin embargo a pesar de apreciarse dicho cambio en la pendiente, la

emulsión formada con ambos tipos de almidón y almacenada a 5 y 23 °C, desde el inicio mantiene un buen factor de correlación para un fluido de la potencia (Figura 3.15) y usando el criterio de que las curvas se superponen desde las cero a las nueve horas se asume que así continua hasta ese periodo.

El cambio en la formación de una segunda pendiente es notoriamente mayor en la curva de viscosidad en función de la velocidad de cizalla para la emulsión elaborada con almidón pregelatinizado y sometida a 40 °C, después de su caracterización a las 24 y aún más enfático a las 48 horas (Figura 3.13 y 3.14), requiriéndose incluso de una segunda homogeneización al sistema para poder llevar a cabo su caracterización, es por esto que la regresión y el factor de correlación para un fluido de la potencia disminuye a estas condiciones de almacenamiento (Figura 3.16), ya que las fases se separan en parte acuosa y parte con glóbulos presentes. Considerando que si se caracterizarán todas las emulsiones después de un periodo más prolongado de almacenamiento al realizado, posiblemente se alcanzaría un valor en la escala de la curva de viscosidad en función de la velocidad de cizalla muy semejante entre éstas, tanto para la temperatura como el tipo de almidón empleado respectivamente, es decir el valor final en la tendencia de la curva de viscosidad (Figuras 3.9 a 3.12), probablemente de la solución acuosa de la cual son producto, basado en que las propiedades de la emulsión están determinadas por las de la fase acuosa y a su vez por las del gránulo de almidón y su dispersabilidad (Whistler, 1984), y asimismo conllevando a alcanzar después de cada caracterización tendencias semejantes (0-9h), debido a una floculación reversible, con lo cual se ejemplifica que el sistema a pesar de sufrir un fenómeno de inestabilidad es capaz de alcanzar nuevamente propiedades similares a las iniciales, en cambio después de un periodo de 24 o 48 horas el sistema ya es inestable a un nivel tal que no pueden obtenerse las condiciones anteriores debido a la gran y visible separación de las fases que la conformaban.

De acuerdo a estudios previos realizados por McClements (2004) y Dickinson (2004), es conocido que la floculación reversible puede ser generada por una cantidad excesiva de biopolímero (caseinato de sodio, almidón modificado y goma xantana) no adsorbida durante la dispersión de éstos en la preparación de la fase continua, creando posteriormente en la emulsión un incremento en las fuerzas de atracción conforme esta concentración no adsorbida aumenta lo que causa dicha floculación de los glóbulos presentes, asimismo porque se da una competencia en la adsorción y formación de la capa protectora alrededor de los glóbulos de aceite, con lo cual se remarca el hecho de que el fenómeno de floculación reversible suscitado en las emulsiones del presente estudio es generado realmente por las condiciones de almacenamiento y tipo de estabilizante, ya que la competencia en la dispersión de los biopolímeros fue reducida al realizarla por separado en una fracción 50% del volumen total de la fase continua elaborada.

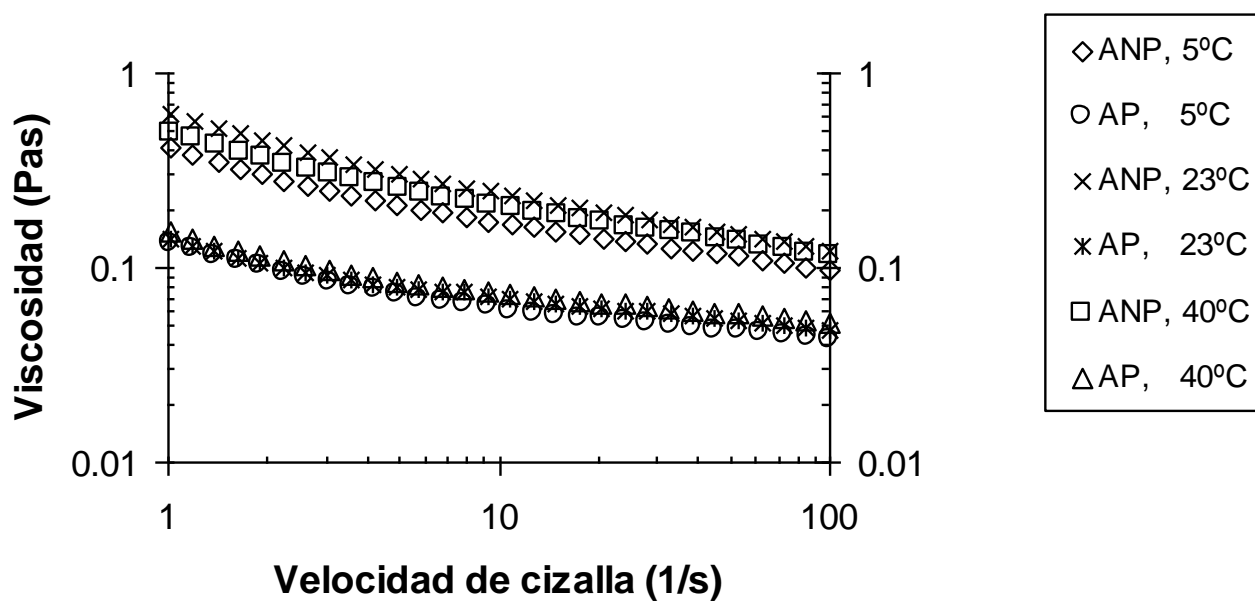


Figura 3.9 Curvas comparativas de viscosidad respecto al tipo de almidón a las diferentes temperaturas de almacenamiento al tiempo cero, ciclo de descenso.

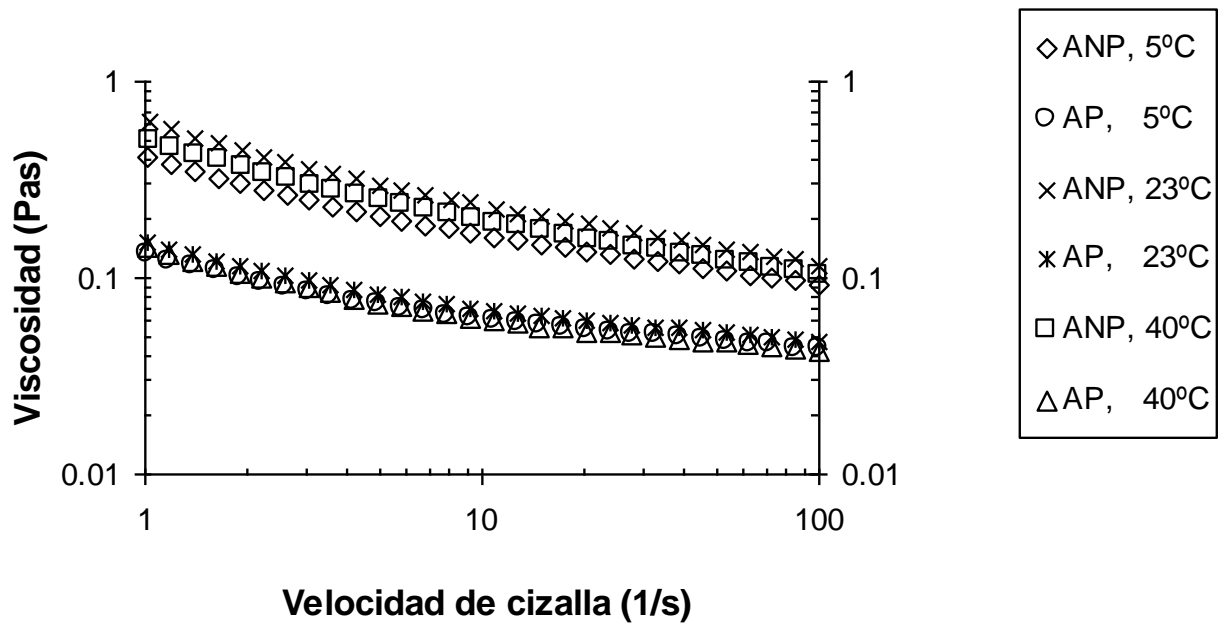


Figura 3.10 Curvas comparativas de viscosidad respecto al tipo de almidón a las diferentes temperaturas de almacenamiento a las tres horas, ciclo de descenso.

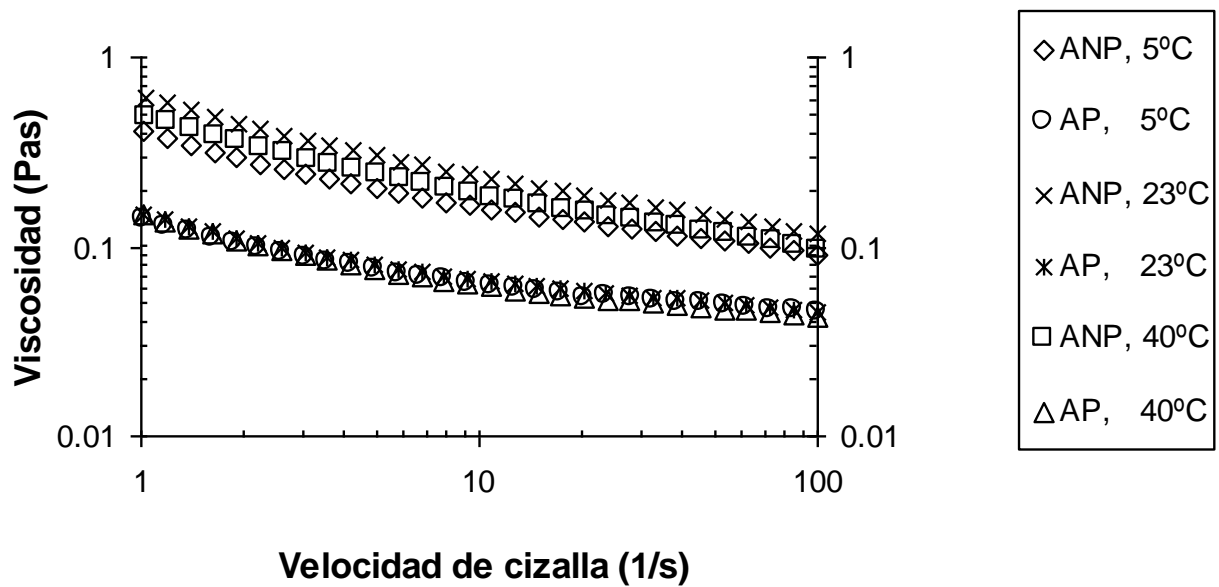


Figura 3.11 Curvas comparativas de viscosidad respecto al tipo de almidón a las diferentes temperaturas de almacenamiento a las seis horas, ciclo de descenso.

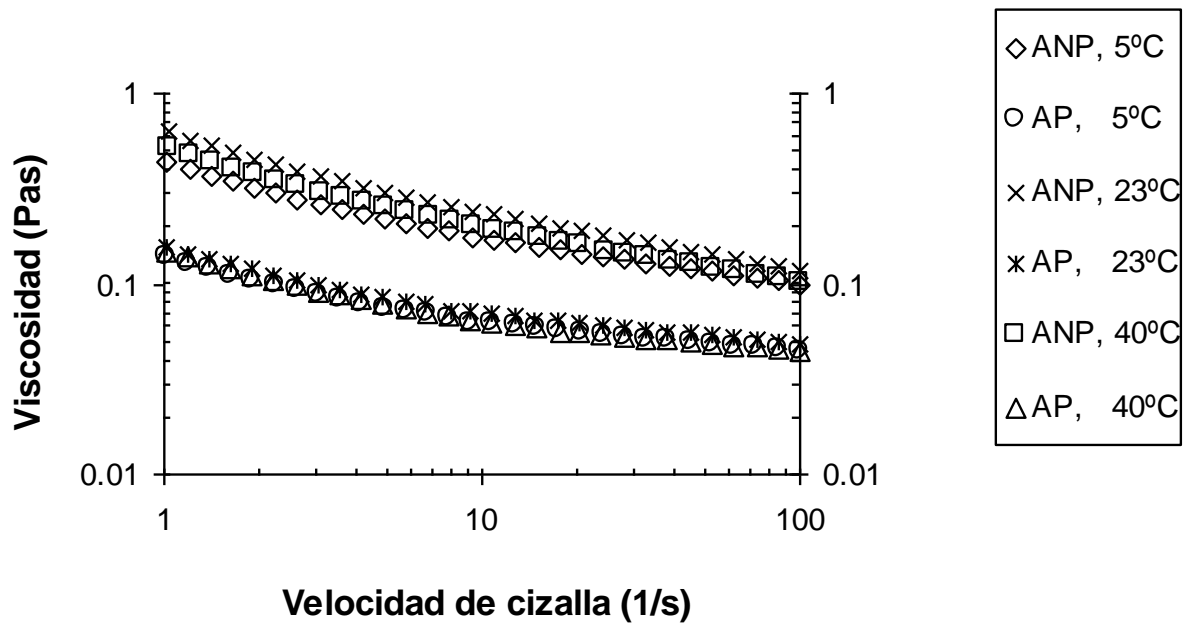


Figura 3.12 Curvas comparativas de viscosidad respecto al tipo de almidón a las diferentes temperaturas de almacenamiento a las nueve horas, ciclo de descenso.

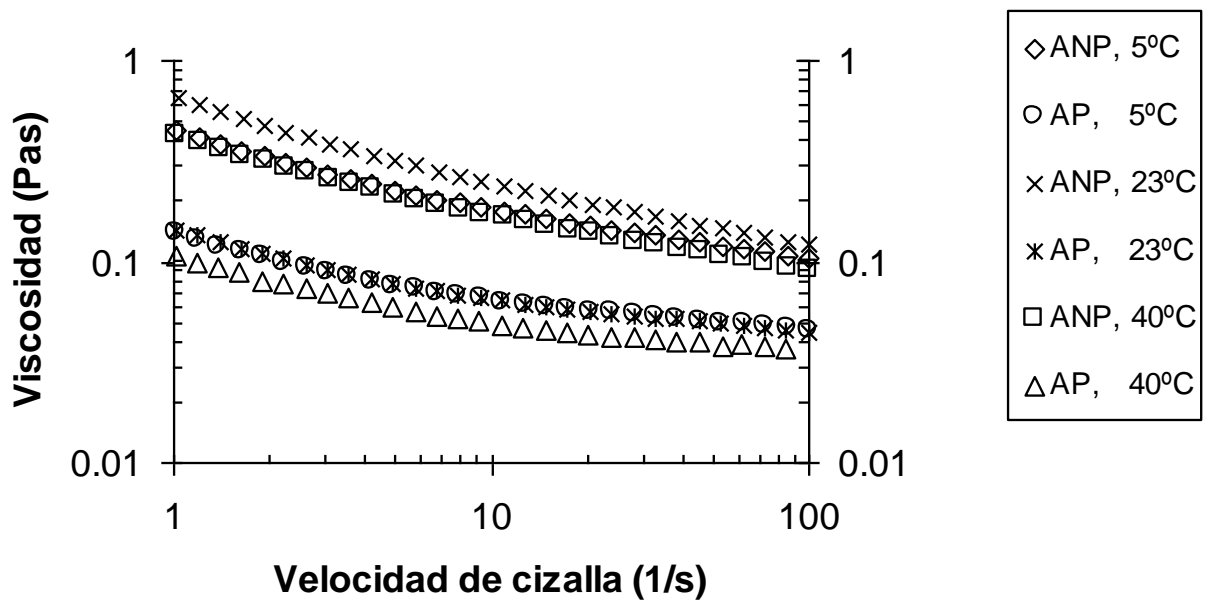


Figura 3.13 Curvas comparativas de viscosidad respecto al tipo de almidón a las diferentes temperaturas de almacenamiento a las 24 horas, ciclo de descenso.

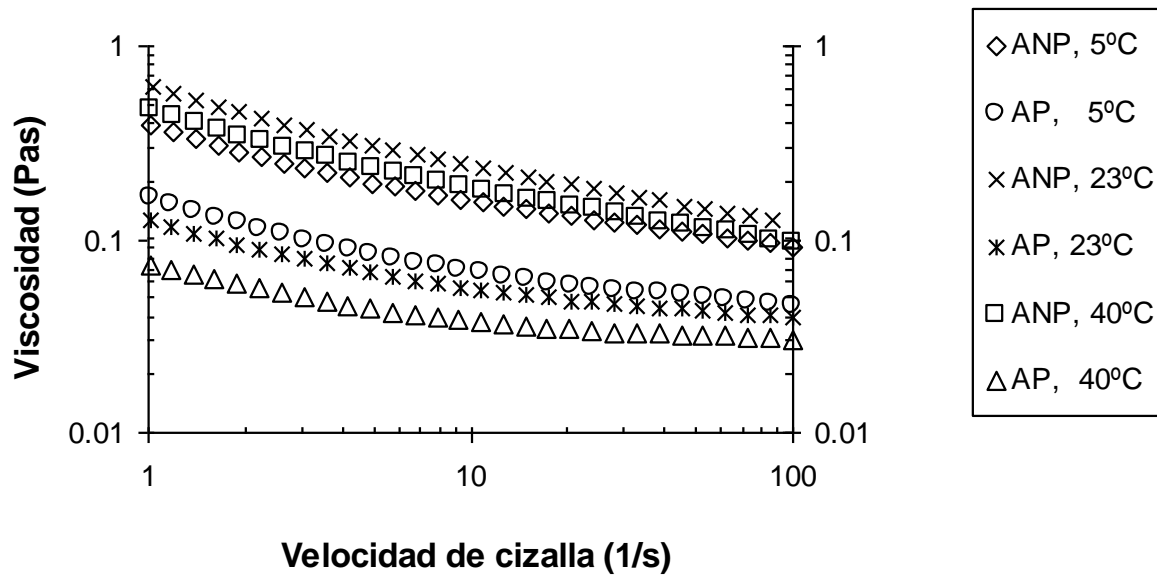


Figura 3.14 Curvas comparativas de viscosidad respecto al tipo de almidón a las diferentes temperaturas de almacenamiento a las 48 horas, ciclo de descenso.

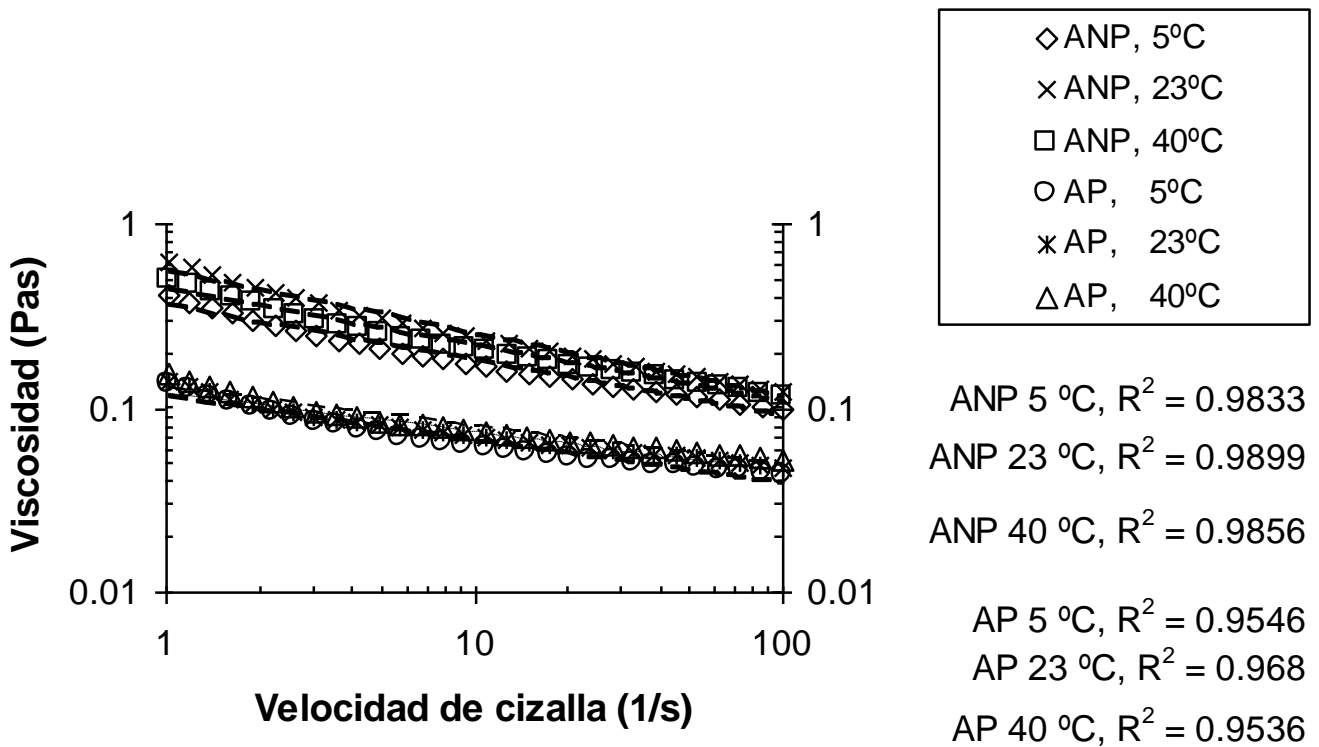


Figura 3.15 Factores de correlación en regresión potencial de curvas comparativas de viscosidad respecto al tipo de almidón a las diferentes temperaturas de almacenamiento a las cero horas, ciclo de descenso.

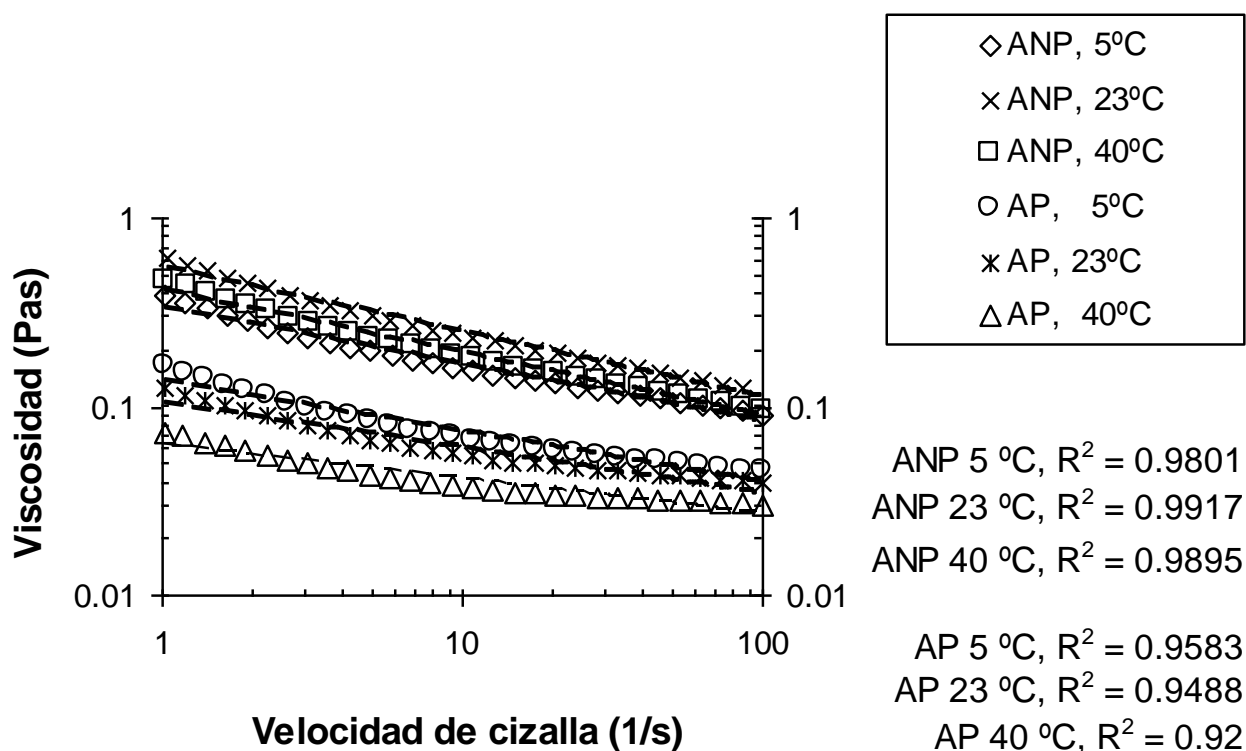


Figura 3.16 Factores de correlación en regresión potencial de curvas comparativas de viscosidad respecto al tipo de almidón a las diferentes temperaturas de almacenamiento a las 48 horas, ciclo de descenso.

Los resultados del estudio para ambos tipos de estabilizantes tanto en el comportamiento al flujo y tendencia en curvas reológicas concuerdan con estudios previos, como lo especificado por Lewandowicz y col. (2007), en que el tipo de estabilizante afecta de modo significativo las propiedades reológicas y con ello su funcionalidad en las emulsiones, por ello las emulsiones de almidón no pregelatinizado presentan propiedades más estables que aquellas impartidas por el almidón pregelatinizado, al restringir el movimiento de los glóbulos y mantener la estabilidad por un periodo más prolongado tanto en su proceso, como en sus condiciones de temperatura y tiempo de almacenamiento, aspecto ya antes mencionado por Dickinson (2008), con base en su estudio sobre el tipo de estabilizante.

Asimismo, porque las propiedades impartidas a la emulsión vienen determinadas por las de la fase acuosa elaborada con el almidón y éstas a su vez dependen fuertemente de la forma física de sus gránulos (Doublier y Tecante, 1999), es por esto que las condiciones de hidratación varían, motivo por el cual la estabilidad proporcionada a las emulsiones elaboradas con ANP es mayor al conservar en mayor proporción su estructura por no estar pregelatinizado, lo cual se fundamenta en el marco teórico por Whistler (1984).

El caseinato de sodio al estar presente en la fase acuosa juega un papel igualmente indispensable, ya que de acuerdo a lo citado por Damodaran y Paraf (1997), ayuda a repeler los glóbulos de la fase dispersa favoreciendo la emulsificación, es entonces evidente de este modo que si el caseinato de sodio está presente en los dos sistemas de estudio de acuerdo al tipo de estabilizante, el almidón no pregelatinizado actúa de modo sinérgico al evitar la aproximación de los glóbulos de aceite entre sí, generando con ello emulsiones más estables que las del almidón pregelatinizado; sin embargo si el sistema de estudio simplemente parte de una solución acuosa con caseinato de sodio, la estabilidad de la emulsión es menor que cuando se contempla un agente estabilizante como lo son los polisacáridos (Mitchell, 1996; Dickinson y col., 2005).

Y que el proceso de floculación reversible acontecido, sólo puede mantenerse previo a las 9h para este estudio, ya que como es reportado por Dickinson (2004) al existir periodos de almacenamiento prolongados la reestructuración del sistema ya no puede llevarse a cabo, dándose un colapso que propicia la visible separación de fases por tanto de manera macroscópica.

3.2 PRUEBAS DE ESTABILIDAD EN FUNCIÓN DEL TIEMPO DE ALMACENAMIENTO

Para las pruebas de estabilidad se utilizó el software del instrumento analizador de velocidad de migración de partículas, en el cual se visualiza el tubo de muestras para turbiscan de modo horizontal (Figura 3.17) y los datos se reportan tanto en transmisión, visto en la parte superior del gráfico, como para retro-dispersión, mostrado en la parte inferior de la misma figura.

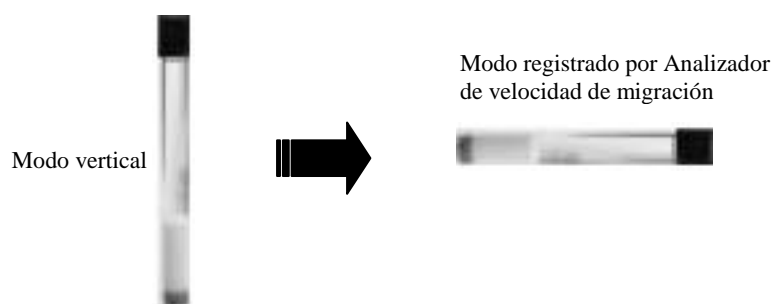


Figura 3.17 Tubo especial para análisis de estabilidad en el instrumento analizador de velocidad de migración de partículas, con muestra de emulsión.

Los barridos obtenidos a los diferentes tiempos de prueba se manejaron para mayor facilidad de análisis, en modo de referencia, es decir, se comparan con alguna lectura en específico considerando para este estudio al tiempo cero como tal y contemplando todos los barridos hasta el máximo llevado a cabo después de 216 horas.

La Figura 3.18 muestra el barrido obtenido para un tiempo cero en modo no referencia, misma en la que se delimita la distancia real de la emulsión contenida en el tubo indicada en el cuadro superior derecho; al ser estable a este tiempo es que no se muestra ningún cambio en el recuadro de transmisión sino únicamente la curva de retro-dispersión delimitada por las líneas verticales, teniendo en la parte que antecede a la línea izquierda el borde correspondiente al empaque inferior del tubo registrado por el instrumento y en la parte posterior a la línea derecha se visualiza lo que se encuentra en las paredes del tubo, así como el tapón de éste. Posteriormente este primer barrido es el que se considera como la referencia para el conjunto obtenido a cada uno de los tiempos de almacenamiento, este procedimiento se llevó a cabo con

todas las muestras, presentándose ya solamente la figura de la secuencia y barridos analizados desde el tiempo cero hasta las 216 horas de almacenamiento a las cuales estuvieron sometidas las muestras a las temperaturas respectivas, asimismo los cuadros superiores de la derecha y las líneas verticales indican el límite de la muestra de emulsión en el tubo, con la finalidad de apreciar las zonas en las cuales se dan cambios en la emulsión como tal.

Por lo tanto, al tratarse de emulsiones, debido las características y a los fenómenos de inestabilidad física (McClements, 2005) que presentan estos sistemas, se observa mayor cambio en el gráfico de retro-dispersión que en el de transmisión, razón por la cual el análisis se basa principalmente en esta sección del gráfico.

Por tanto en las figuras 3.19 a 3.24 se representa el porcentaje de luz transmitida y luz retro-dispersa en modo referencia, en función de la longitud del tubo y con ello de la separación de fases en la muestra.

Con base en el tratamiento de las curvas obtenidas por el seguimiento a las diferentes condiciones de temperatura de almacenamiento y tipo de estabilizante empleado se logra delimitar una zona principal que refleja la inestabilidad progresiva de las emulsiones en función a la luz retrodispersa detectada por el instrumento analizador de velocidad de migración de partículas.

Las Figuras 3.19 a 3.24 contemplan cada uno de los barridos de las muestras de almidón de maíz céreo entrecruzado pregelatinizado y no pregelatinizado a las diferentes temperaturas de almacenamiento a distintos tiempos. En las cuales se puede distinguir claramente la separación de las fases, debido a la mayor velocidad de migración de los glóbulos en el caso del almidón pregelatinizado en comparación al almidón no pregelatinizado, de acuerdo a la zona principal delimitada (parte inferior izquierda correspondiente a *Retrodispersión Modo Referencia*) ya que una parte posterior a la línea derecha sólo representa suciedad en las paredes de la parte superior del tubo (visto de modo vertical), debido a las fluctuaciones de temperatura y movimiento de los mismos durante su transporte, almacenamiento y realización de

la prueba por el instrumento analizador de velocidad de migración de partículas, lo cual generaba inclinación en la posición de los tubos y por tanto de la muestra, así como condensación en su interior por ligeras fluctuaciones de temperatura, sin embargo si se alcanza a distinguir un cambio en las propiedades de la muestra en esta parte superior, apreciándose con mayor grado en las emulsiones elaboradas con almidón pregelatinizado en donde al darse una separación de fases, en la parte superior se presenta un tercera fase separada, que permite la transmisión de la luz aunque sea en una proporción mínima, aconteciendo para la mayoría de las emulsiones y que se debe a que parte de la fase dispersa migra hacia la superficie y se da esta clarificación. En el caso del almidón no pregelatinizado al ser un estabilizante mayor, el paso de la luz en esta zona es menor porque la separación de fases ocurre a una velocidad más lenta, pero en ambos casos este fenómeno se ve acelerado por la temperatura de almacenamiento.

En las Figuras 3.19 y 3.20, se muestra el estudio de la velocidad de migración de glóbulos para las emulsiones de almidón de maíz céreo entrecruzado pregelatinizado y almidón de maíz céreo entrecruzado no pregelatinizado a 5 °C, las cuales indican que los glóbulos de aceite presentes en la emulsión elaborada con ANP se desplazan lentamente con respecto al tiempo, es por ello que las curvas de cada barrido son muy estrechas entre sí, en cambio para el AP la distancia de separación entre cada curva de barrido es más pronunciada, al ofrecer este tipo de estabilizante una menor resistencia al movimiento de los glóbulos y por esta razón se alcanza una curva final con una mayor área, siendo ésta casi el doble de tamaño (≈ 27 mm) que la que se obtiene con el almidón no pregelatinizado bajo las mismas condiciones de temperatura y tiempo de almacenamiento; permitiendo de este modo una mayor transmisión de luz en la muestra de la emulsión al quedar mayor parte acuosa en el fondo del tubo debida a la separación de las fases, lo cual se aprecia en la parte superior de ambas figuras, connotada como *Transmisión Modo Referencia*.

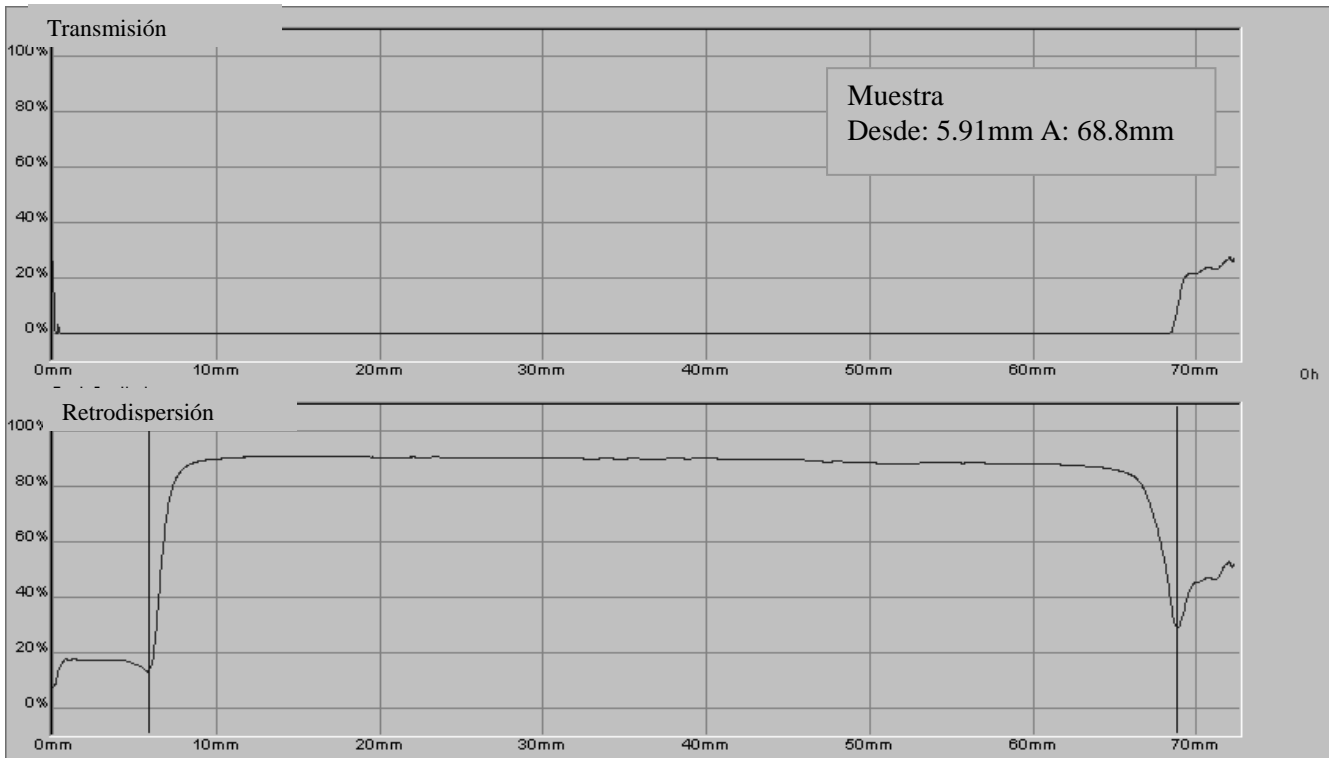


Figura 3.18 Barrido de transmisión y retrodispersión de luz en muestra de emulsión elaborada con almidón no pregelatinizado almacenada a 5 °C al tiempo cero de caracterización, modo no referencia.

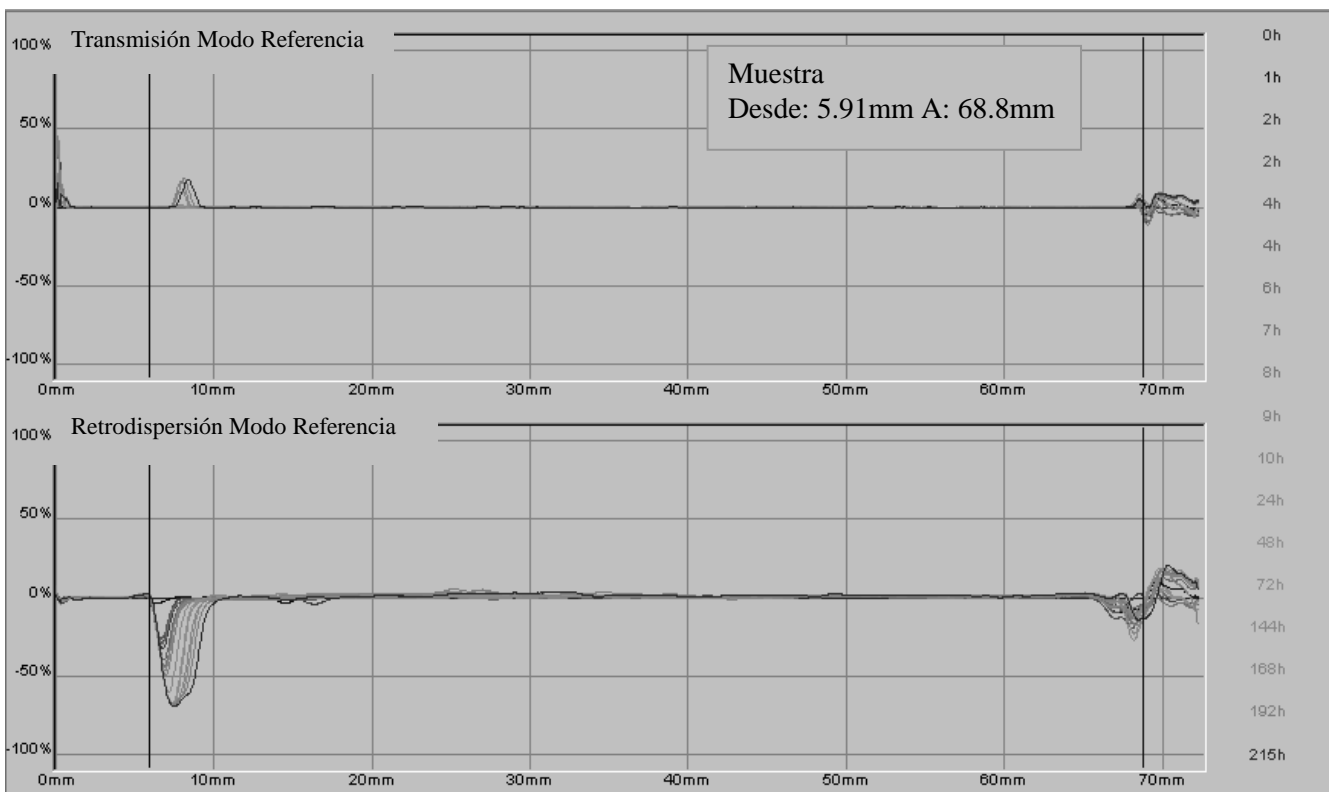


Figura 3.19 Barridos de transmisión y retrodispersión de luz en modo referencia a diferentes tiempos de caracterización, muestra de almidón no pregelatinizado almacenada a 5 °C.

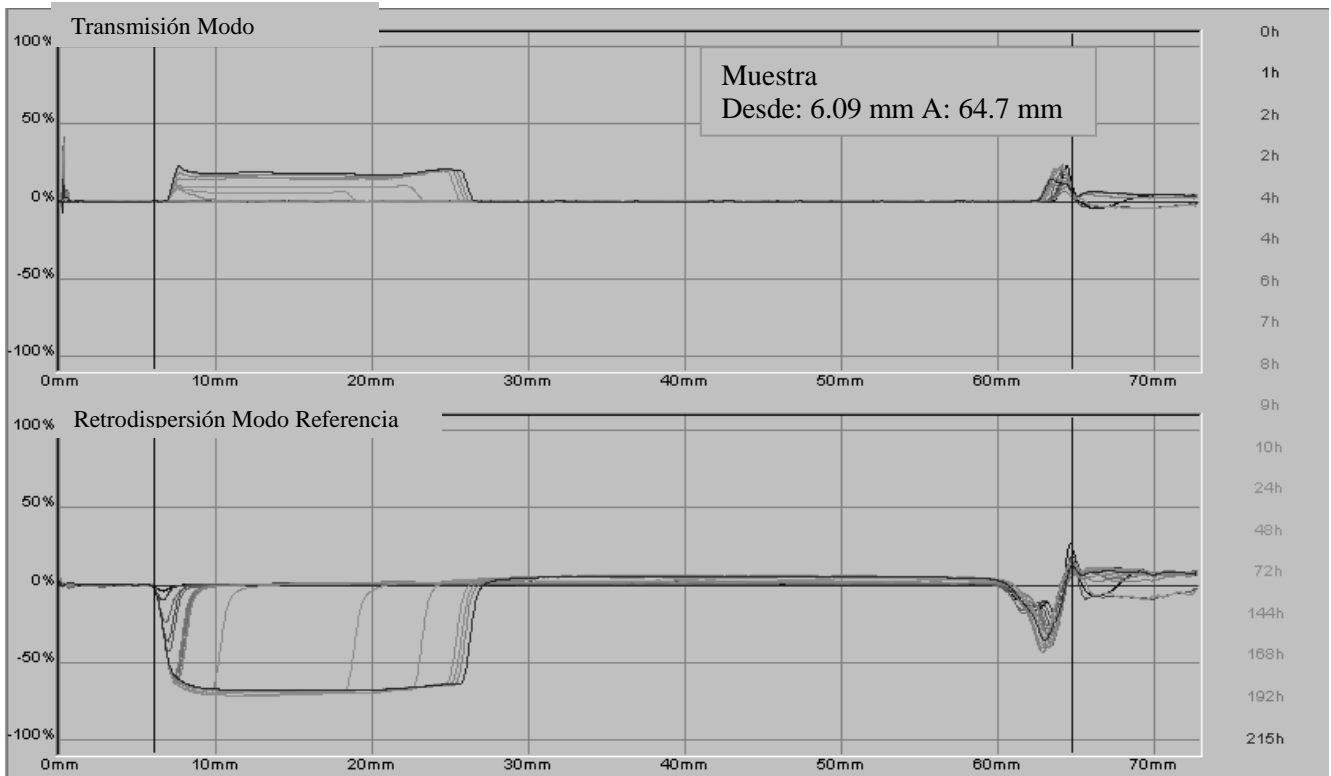


Figura 3.20 Barridos de transmisión y retrodispersión de luz en modo referencia a diferentes tiempos de caracterización, muestra de almidón pregelatinizado almacenada a 5 °C.

En la parte central de cada uno de los tubos sin importar el tipo de almidón empleado se puede corroborar el hecho de darse una interacción entre los glóbulos, ya que la luz retrodispersa se mantiene sobre la línea inicial pero con ligeras variaciones, siendo identificable el hecho de que comienza un incremento en el tamaño de partícula, lo cual se relacionó con los aspectos y parámetros reológicos al incrementarse la consistencia a causa de una floculación, ya que es la fase dispersa con glóbulos mayores que lo iniciales la que comienza a determinarse en ambas pruebas; sin embargo al ser el almidón no pregelatinizado un impedimento para la atracción e interacción de los glóbulos al situarse entre éstos, es que las líneas presentan un menor distanciamiento entre sí que aquéllas obtenidas para el almidón pregelatinizado, así mismo por este incremento en tamaño de glóbulo es que los barridos con el paso del tiempo comienzan a presentar curvas que decrecen en el porcentaje de luz retrodispersa, y se da un incremento en el ensuciamiento de las paredes en la parte superior del tubo porque se da una compactación de la muestra,

ésta comienza a ser menos fluida y en la parte superior comienzan a migrar las partículas dispersas que se han agregado, lo cual provoca en los tiempos finales de prueba que se visualice tanto una transmisión de luz como su respectiva curva en porcentaje de luz retrodispersa, siendo siempre más enfático para el almidón pregelatinizado y con el incremento en la temperatura ya que la estabilidad es menor. La comparación de la estabilidad presente en las emulsiones elaboradas con almidón no pregelatinizado y almidón pregelatinizado a una temperatura de 23 °C, muestra nuevamente un comportamiento similar al antes mencionado, puesto que los barridos en la emulsión de almidón no pregelatinizado son estrechos entre sí y la distancia de la curva final obtenida es aproximadamente tres veces menor que la del almidón pregelatinizado, aconteciendo una vez más que para este tipo de estabilizante (AP), la luz se transmite más fácilmente y se puede visualizar el registro de la misma en la parte de *Transmisión Modo Referencia* en contraste con la de almidón no pregelatinizado que es mínimo el valor observado (Figuras 3.21 y 3.22).

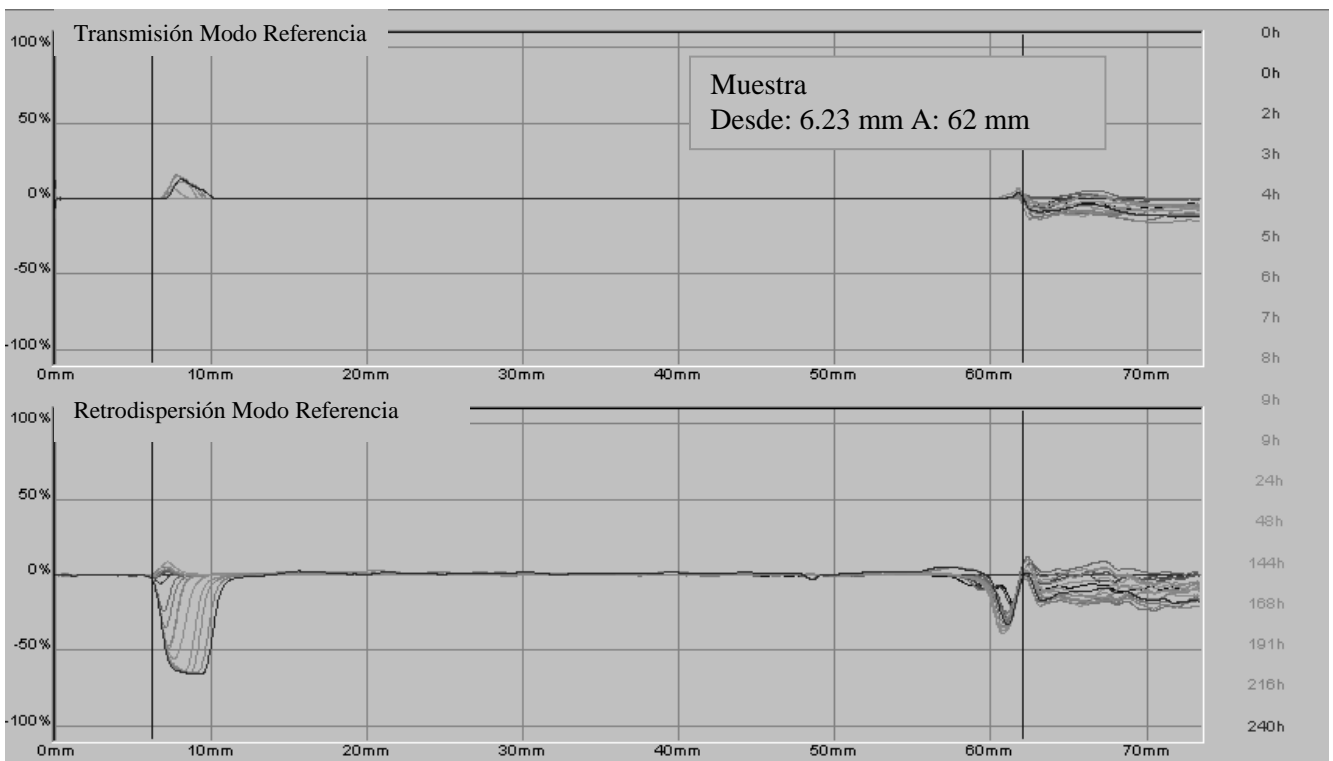


Figura 3.21 Barridos de transmisión y retrodispersión de luz en modo referencia a diferentes tiempos de caracterización, muestra de almidón pregelatinizado almacenada a 23 °C.

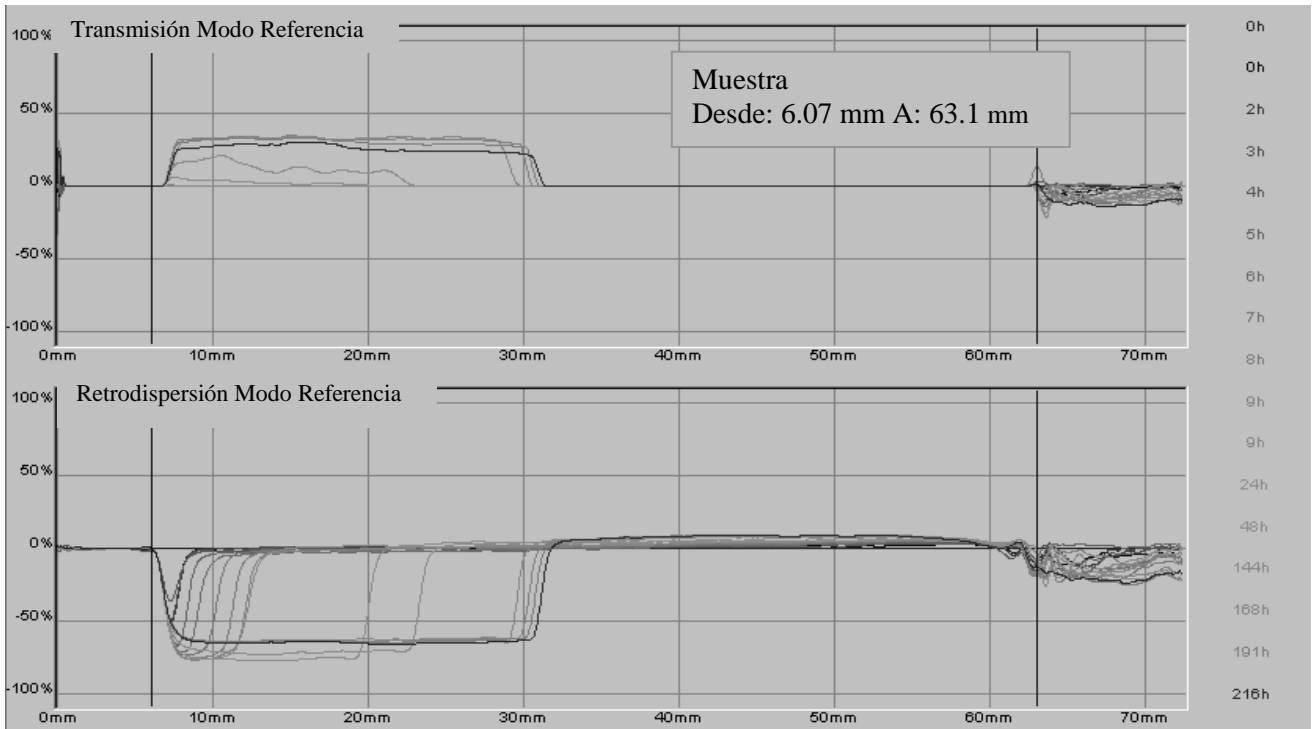


Figura 3.22 Barridos de transmisión y retrodispersión de luz en modo referencia a diferentes tiempos de caracterización, muestra de almidón pregelatinizado almacenada a 23 °C.

Estas observaciones son reforzadas con los resultados de las emulsiones almacenadas a 40 °C (Figuras 3.23 y 3.24), el ANP provoca un menor movimiento de glóbulos y la curva del AP después de 216 h es casi el doble de tamaño que la del ANP.

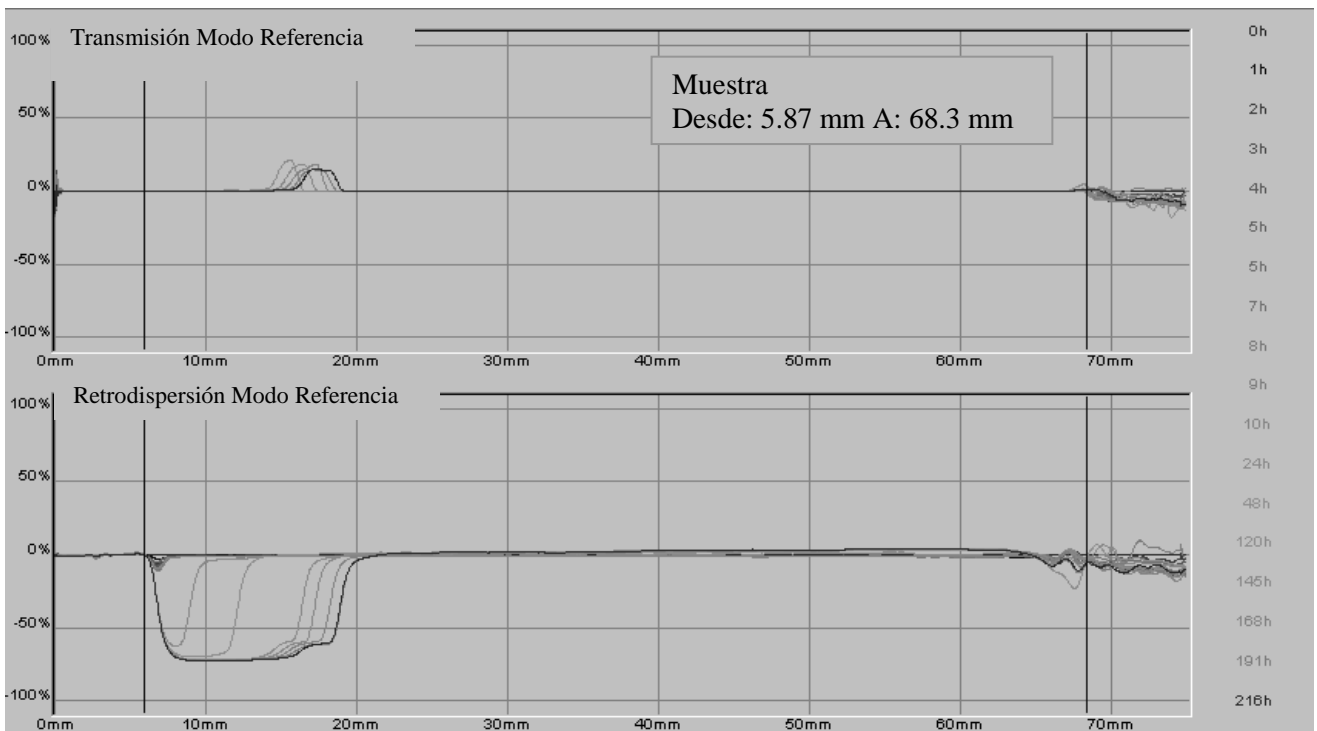


Figura 3.23 Barridos de transmisión y retrodispersión de luz en modo referencia a diferentes tiempos de caracterización, muestra de almidón no pregelatinizado almacenada a 40 °C.

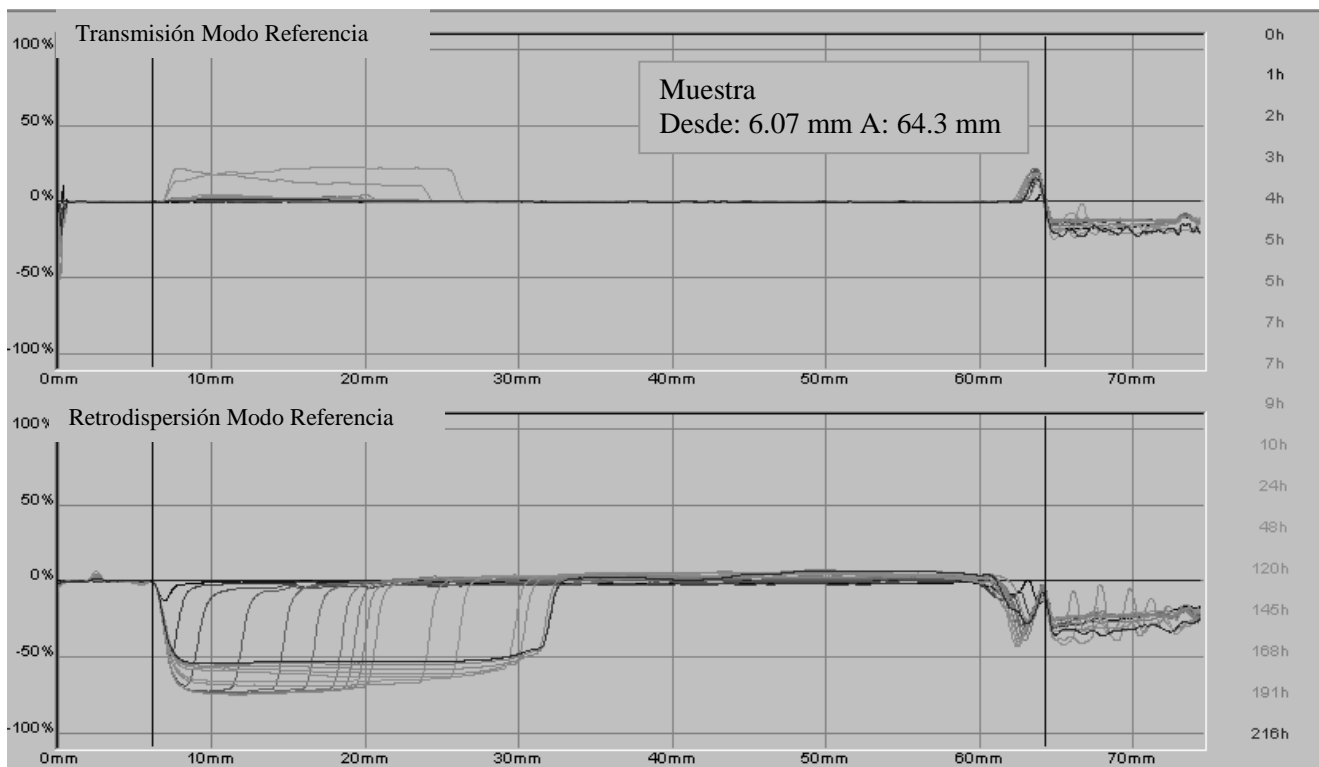


Figura 3.24 Barridos de transmisión y retrodispersión de luz en modo referencia a diferentes tiempos de caracterización, muestra de almidón pregelatinizado almacenada a 40 °C.

Asimismo se aprecia comparando en base a la temperatura con cada tipo de almidón, que el aumento en ella provoca una menor estabilidad al pasar la curva de almidón no pregelatinizado almacenada a 5 °C de un valor de 10 mm a otro ligeramente superior mientras se almacena a 23 °C y finalmente llega a 20 mm después de un almacenamiento a 40 °C (Figuras 3.19, 3.21 y 3.23) y la emulsión de AP a 5 °C cambia de un valor aproximadamente igual a 27 mm a otro de 32 mm cuando se almacena a 23 °C, para permanecer casi invariable este valor a los 40 °C, debido a que esta emulsión ya está totalmente separada en sus fases y ya no puede modificarse más conforme a la temperatura (Figuras 3.20, 3.22 y 3.24)

Es necesario realzar lo acontecido para ambos almidones, ya que mientras más alta es la temperatura en cada uno de éstos, las curvas son más pronunciadas y que la separación de los barridos con respecto al tiempo de caracterización son más distantes entre los mismos, indicando que la velocidad a la que se desplazan los glóbulos de aceite ha sido realmente incrementada, con este aumento de temperatura,

sin embargo el incremento en el tamaño de partícula genera que se de un ligero desplazamiento de las fases de la muestra y su conformación, por lo cual el porcentaje de luz retrodispersa o transmitida evidencia una disminución y recorrimiento en las curvas, claramente visible en las muestras a 40 °C, sin importar el tipo de estabilizante pero si más enfático para aquellas elaboras con almidón pregelatinizado (Figuras 3.23 y 3.24).

Sin embargo, el porcentaje de luz retrodispersa en todas la emulsiones elaboradas, alcanza un valor muy parecido en los dos tipos de almidón, siendo de 70% aproximadamente, lo cual indica que el estabilizante al ser almidón, independientemente del tipo, permite en análisis de retro-dispersión un porcentaje en la cantidad de luz, similar, ya que se trata del mismo polisacárido y que todas las emulsiones al ser tratadas con el mismo homogeneizador y bajo las mismas condiciones obtienen tamaños de glóbulos de aceite semejantes impartiendo que sean asimismo, parecidas en color (blanco opaco), mientras que la diferencia en la estabilidad se aprecia en la distancia de la separación de fases conforme al tiempo por las características impartidas ahora sí por el tipo de almidón y la temperatura de almacenamiento, que influye en la velocidad de migración de los glóbulos de aceite presentes (McClements, 2005).

De igual forma al observar cada una de las curvas proporcionadas por el analizador de velocidad de migración de partículas, resultantes después de un seguimiento de diez días, se establece que el fenómeno de inestabilidad en las emulsiones no obedece a un cremado, ya que las curvas no son las características de este fenómeno, sino que se trata de una interacción más cercana a una floculación (concordando con lo observado en las pruebas reológicas) y que este fenómeno de inestabilidad es detectado con mayor rapidez por el analizador de velocidad de migración de partículas que a simple vista tal como lo acontecido en el estudio llevado a cabo por Mengual y col. (1999), siendo por tanto una herramienta importante en la determinación de la estabilidad de una emulsión.

Para puntualizar, se obtuvieron las cinéticas de las figuras anteriores, de acuerdo a la zona donde se visualiza con más separación de fases, es decir la parte inferior del tubo, con las cuales se aprecia la velocidad con que se desplazan en esta zona, los glóbulos de aceite de cada una de las emulsiones preparadas.

La Figura 3.25 muestra las diferentes curvas obtenidas de las cinéticas de velocidad de migración de los glóbulos de acuerdo al tipo de estabilizante, reforzando así lo apreciado en los barridos obtenidos mediante el instrumento analizador de velocidad de migración de partículas, en base a la distancia de luz retrodispersa, ya que la velocidad de migración en las emulsiones elaboradas con almidón no pregelatinizado es más lenta que la velocidad alcanzada por las emulsiones de almidón pregelatinizado en cada una de las temperaturas. Sin embargo, esta velocidad se ve incrementada en las emulsiones conforme es incrementada la temperatura acelerando de esta manera la inestabilidad al favorecer el movimiento y las interacciones entre los glóbulos (fenómeno de floculación); la velocidad es por tanto al inicio rápida y progresivamente más lenta para las muestras de almidón pregelatinizado, contrariamente para el almidón no pregelatinizado.

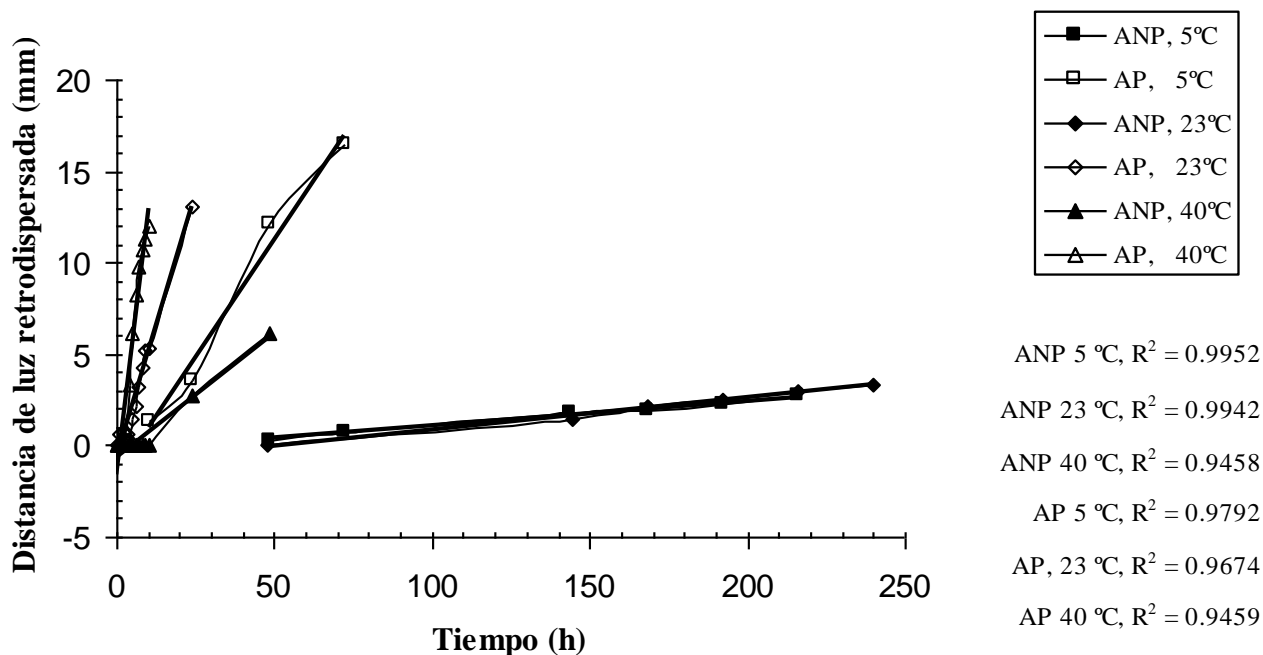


Figura 3.25 Curvas cinéticas de almidón no pregelatinizado (ANP) y almidón pregelatinizado (AP) a cada una de las temperaturas de almacenamiento.

En el Cuadro 3.3 se presentan los valores de la velocidad de migración de cada una de las emulsiones sujetas a estudio en la zona delimitada como más crítica y visible en separación de fases, este cuadro destaca al igual que las curvas de las figuras, que los glóbulos de la fase dispersa tienen mayor movilidad en aquellas emulsiones que se empleó almidón pregelatinizado como estabilizante que las del almidón no pregelatinizado y que dicho valor se incrementa también con la temperatura de almacenamiento, estos valores fueron calculados y obtenidos con el software del instrumento analizador a partir justamente de la zona inferior del tubo, obteniendo media aritmética (X), desviación estándar (D.E) y porcentaje de coeficiente de variación en los datos (% C.V) con la finalidad de verificar si los datos son factibles de análisis por su objetividad.

Cuadro 3.3 Valores de velocidad de migración de glóbulos en modo referencia de luz retrodispersa para cada uno de los almidones bajo las diferentes temperaturas de almacenamiento

Tipo de Almidón	Temperatura de Almacenamiento (°C)	Zona delimitada (mm)	Vel. Migración (mm/min)	Media Aritmética (mm/min)	Desviación estándar	% Coeficiente de Variación
ANP	5	5.91-10.90	3.947E-04	3.817E-04	1.850E-05	4.8
ANPrepetición	5		3.686E-04			
AP	5	6.09-28.07	1.439E-03	1.477E-03	5.275E-05	3.6
APrepetición	5		1.514E-03			
ANP	23	6.23-12.42	4.297E-04	4.311E-04	1.937E-06	0.4
ANPrepetición	23		4.325E-04			
AP	23	6.07-33.91	1.581E-03	1.558E-03	3.323E-05	2.1
APrepetición	23		1.534E-03			
ANP	40	5.87-21.57	1.555E-03	1.598E-03	6.095E-05	3.8
ANPrepetición	40		1.641E-03			
AP	40	6.07-33.91	1.650E-03	1.881E-03	3.256E-04	17.3
APrepetición	40		2.111E-03			

Respecto a la temperatura de manera más clara a lo observado en la figura anterior, para cada uno de los estabilizantes empleados, se aprecia que ésta favorece el fenómeno de inestabilidad en ambos tipos de almidón, con la diferencia que la velocidad de migración en las muestras de almidón no pregelatinizado es mas lenta al inicio, ya que entre los 5 °C de almacenamiento con respecto a los 23 °C la

diferencia es ligera, pero a una temperatura de 40 °C, la velocidad se incrementa ampliamente. Aspecto totalmente contrario con las muestras elaboradas con almidón pregelatinizado, ya que la velocidad de migración entre los glóbulos es más lenta en un cambio de temperatura de 23 °C a 40 °C. Es decir que para el AP el cambio en la velocidad de migración es más rápido al inicio y progresivamente se vuelve más lento conforme a la temperatura, ya que como se mencionó anteriormente el sistema ya es inestable y no pueden suscitarse cambios más notorios posteriores a esta separación de fases.

Estos resultados concuerdan a lo acontecido similarmente en el estudio realizado por Novales (2003), en el cual, a pesar de tratarse de distintos polisacáridos a los empleados en este proyecto, se especifica que en las primeras horas el fenómeno de inestabilidad ocurre a una velocidad menor cuando la concentración del emulsificante es mayor, siendo lógico, que a pesar de tener una concentración igual los dos almidones, el almidón no pregelatinizado funge como un mejor estabilizante por las propiedades impartidas al sistema que el almidón pregelatinizado, obteniendo un análisis similar a este estudio previo.

CONCLUSIONES

Se confirma que las pruebas reológicas en conjunto con las pruebas de velocidad de migración de partícula proporcionan información útil para evaluar la estabilidad de emulsiones elaboradas con caseinato de sodio y almidones modificados a diferentes condiciones de temperatura y tiempo de almacenamiento, logrando comprender el fenómeno de inestabilidad que se suscita (floculación reversible).

Las emulsiones elaboradas con almidón de maíz céreo entrecruzado no pregelatinizado presentan mayor estabilidad cinética y un comportamiento al flujo adelgazante bajo cizalla con un índice de consistencia mayor que las muestras de almidón pregelatinizado desde el inicio de su preparación respondiendo a la asociación de las características de la dispersión del tipo de almidón en la fase continua; a su vez este índice es incrementado en un inicio como resultado del efecto del tiempo y temperatura que genera una reacción sobre la velocidad de migración de partículas, siendo más pronunciado a mayor temperatura y a mayor tiempo de almacenamiento, principalmente para las emulsiones elaboradas con almidón pregelatinizado; decreciendo drásticamente posterior al colapso del sistema (separación de fases macroscópica).

Esta inestabilidad de ambos sistemas es incrementada a mayor temperatura y mayor tiempo de almacenamiento, debido a la separación de fases, que se traduce en una mayor transmisión de la luz; por lo que en la velocidad de migración de partículas la temperatura de almacenamiento ejerce una mayor acción desestabilizante en las muestras de almidón pregelatinizado, aproximadamente 70% más rápido que las muestras de almidón no pregelatinizado.

La influencia de las condiciones de almacenamiento respecto a cada tipo de estabilizante fue en tendencia de curvas de viscosidad, el mismo para ambos sistemas, así como en los parámetros reológicos al mantener o regresar a las propiedades iniciales durante un periodo de almacenamiento inferior a las nueve horas.

Siendo un significativo avance en la comprensión de los factores que influyen en la funcionalidad de almidones modificados en sinergia con caseinato de sodio, respecto a la estabilidad de emulsiones elaboradas con éstos, por lo que pueden ser factibles de empleo en formulaciones en las cuales no se requiera una gran resistencia a cambios en sus propiedades (estabilidad) respecto a las condiciones de almacenamiento (temperaturas y tiempos pronunciados).

.

BIBLIOGRAFÍA

Badui, S., 2006, Química de los alimentos, 4ª ed., México, Pearson.

BeMiller, J., Jung-Ah, H., 2008, Effects of protein on cross linking of normal maize, waxy maize, and potato starches, Carbohydrate Polymers, 73, 532-540.

Charalambous G., Doxastakis G., 1989, Food emulsifiers, chemistry, technology, functional properties and applications, USA, Elsevier.

Damodaran S., Paraf A., 1997, Food proteins and their applications, USA, Marcel Dekker.

Dickinson, E., 2006, Structure formation in casein-based gels, foams and emulsions, Colloids and Surfaces, 288 (5), 3-11.

Dickinson, E., 2008, Hydrocolloids as emulsifiers and emulsion stabilizers, Food Hydrocolloids, 23 (6), 1473-1482.

Dickinson, E., Mahmood, A., Murray, B., 2005, Perception of creaminess of model oil-in-water dairy emulsions: Influence of the shear-thinning nature of a viscosity-controlling hydrocolloid, Food Hydrocolloids, 20, 839-847.

Dickinson, E., Moschakis, T., Murray, B., 2004, Microstructural evolution of viscoelastic emulsions established by sodium caseinate and xantana gum, Journal of Colloid and Interface Science, 284, 714-728.

Doublier, J. y Thebaudin, J., 1998, Rheology of starch pastes from starches of different origins: Applications to starch-based sauces, Lebensmittel-Wissenschaft and-Technologie 31 (4), 354-360.

Doublier, J. y Tecante, A., 1999, Steady flow and viscoelastic behavior of crosslinked waxy corn starch-k-carrageenan pastes and gels, Carbohydrate Polymers, 40,221-231.

Fellows P., 2007, Tecnología del procesado de los alimentos: Principios y práctica, 2ªed., España, Acribia.

Gref, R., Lemarchand, C., Couvreur, P., Vauthier, C., Constantini, D., 2003, Study of emulsion stabilization by graft copolymers using the optical analyzer Turbiscan, *International Journal of Pharmaceutics*, 254, 77–82.

Lewandowicz, G., Prochaska, K., Kedziora, P. y Le Thanh, J., 2007, Surface activity of commercial food grade modified starches, *Colloids and Surfaces*, 60, 187-194.

Mandala, I., Savvas T., Kostaropoulos, A., 2003, Xanthan and locust bean gum influence on the rheology and structure of a white model-sauce, *Journal of Food Engineering*, 64, 335-342.

McClements, D., 2004, Protein-stabilized emulsions, *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, 9 (5), 305-313.

McClements, D., 2005, *Food Emulsions: Principles, Practices, and Techniques*, 2^aed., USA, CRC Press.

McKenna, B., 2003, *Textura in food, Vol.1: Semi-solid foods*, England, CRC Press.

Mengual, O., Meunier, G., Cayré, I., Puech, K., Snabre, P., 1999, Turbiscan MA 2000: multiple light scattering measurement for concentrated emulsion and suspension instability analysis, *Talanta*, 50, 445-456.

Mitchell, J., Kelly, R., Wagenberg, M. y Latham, J., 1996, A rheological comparison between the effects of sodium caseinate on potato and maize starch, *Carbohydrate Polymers*, 28, 347-350.

Morrison, I. y Ross, S., 2002, *Colloidal dispersions. Suspensions, emulsions and foams*. John Wiley and Sons, Inc. New York.

Novales, B., Papineau, P., Sire, A., M.A.V., 2003, Characterization of emulsions and suspensions by video image analysis, *Colloids and Surfaces*, 221, 81-89.

Phillips, L., Whitehead, D. y Kinsella J., 1994, *Structure-function, properties of food proteins*, USA, Academic Press.

Quemada, D. And Berli, C., 2002, Energy of interaction in colloids and its implications in rheological modeling, *Advances in Colloid and Interface Science*, 98, 51-85.

Schenck, F. y Hebeda, R., 1992, *Starch hydrolysis products Worldwide technology, production and applications*, USA, VCH.

Sjöblom, J., 2006, *Emulsions and Emulsion Stability*, 2^aed., 132 *Surfactant Science Series*, USA, Taylor & Francis.

Whistler, R., 1984, *STARCH: Chemistry and Technology*, 2^aed., USA, Academic Press.