



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTITLÁN

PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS Y REOLÓGICAS DE
INTERFASES FLUIDAS EN MEZCLAS DE CONCENTRADO
DE SUERO LÁCTEO Y GOMA TRAGACANTO

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERO EN ALIMENTOS

P R E S E N T A

Josue Mena Delgado

ASESORAS

Dra. María Guadalupe Sosa Herrera

M. en C. Julieta González Sánchez

CUAUTITLÁN IZCALLI, EDO. DE MÉXICO

2013



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.



**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN
UNIDAD DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR
DEPARTAMENTO DE EXÁMENES PROFESIONALES**

U. N. A. M.

ASUNTO: VOTO APROBATORIO

**DRA. SUEMI RODRÍGUEZ ROMO
DIRECTORA DE LA FES CUAUTITLÁN
PRESENTE**



**ATN: L.A. ARACELI HERRERA HERNÁNDEZ
Jefa del Departamento de Exámenes
Profesionales de la FES Cuautitlán**

Con base en el Art. 28 del Reglamento de Exámenes Profesionales nos permitimos comunicar a usted que revisamos la: **TESIS**

Propiedades fisicoquímicas y reológicas de interfases fluidas en mezclas de concentrado de suero lácteo y goma tragacanto

Que presenta el pasante: **Josue Mena Delgado**
Con número de cuenta: **40802365-6** para obtener el Título de: **Ingeniero en Alimentos**

Considerando que dicho trabajo reúne los requisitos necesarios para ser discutido en el **EXAMEN PROFESIONAL** correspondiente, otorgamos nuestro **VOTO APROBATORIO**.

ATENTAMENTE
“POR MI RAZA HABLARA EL ESPÍRITU”
Cuautitlán Izcalli, Méx. a 13 de noviembre de 2012.

PROFESORES QUE INTEGRAN EL JURADO

	NOMBRE	FIRMA
PRESIDENTE	Dra. Laura Patricia Martínez Padilla	
VOCAL	Dra. Marta Elvia Rosas Mendoza	
SECRETARIO	Dra. María Guadalupe Sosa Herrera	
1er SUPLENTE	M. en C. Virginia Agustina Delgado Reyes	
2do SUPLENTE	IA. Maritza Rocandio Pineda	

NOTA: los sinodales suplentes están obligados a presentarse el día y hora del Examen Profesional (art. 120).
HHA/pm

A Dios,

Porque me ha brindado vida, salud y una familia que me ha apoyado en todo momento para alcanzar esta meta.

A mi madre Adela,

Porque con su apoyo, dedicación y entrega, nunca antes vistos en otra persona, pudo sobreponerse a las adversidades y moldear a la persona que ahora soy.

A mi padre José Felipe,

Porque con su apoyo, conocimiento y ejemplo, sembró en mi el gusto de aprender y el deseo de ser como él, una gran persona.

A mi hermano Gualberto y familia,

Porque con su esfuerzo, apoyo y consejos ha cumplido su deseo de ver a sus hermanos superarse y por regalarnos la alegría de tener a su pequeña familia a nuestro lado.

A mi hermano Felipe,

Que con su energía, felicidad y conocimientos, me ha enseñado a disfrutar de cada momento en esta vida sin importar lo difícil que este sea.

A mi hermana Ana,

Por su alegría, compañía y disposición a escucharme, dándome una razón por la cual seguir adelante.

A mis amigos,

Que han estado a mi lado en los buenos y malos momentos y que con su cariño, felicidad y compañía han hecho de mi estancia en esta vida la mejor aventura.

A mis asesoras la Dra. Guadalupe Sosa y la M. en C. Julieta González,

Que con paciencia y dedicación me guiaron en la elaboración y culminación de este trabajo.

A la Dra. Laura Patricia Martínez,

Por su apoyo y conocimiento brindado para la culminación de este trabajo.

A la Universidad Nacional Autónoma de México,

En especial a la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán, que me enseñó que ser universitario va más allá de un título, ya que implica valores, conocimientos y magnificas experiencias.

A LAPRyFAL,

Porque me brindó los materiales y la asesoría necesarios para el desarrollo de este trabajo.

Un agradecimiento muy especial a la DGAPA-UNAM, ya que parte de este estudio fue financiado por el proyecto PAPIIT INI19110 (Propiedades fisicoquímicas y reológicas de interfases fluidas en mezclas de concentrado de suero lácteo y goma tragacanto).

ÍNDICE GENERAL

	Página
ÍNDICE DE CUADROS	3
ÍNDICE DE FIGURAS	4
RESUMEN	8
INTRODUCCIÓN	10
ANTECEDENTES	13
1.1 Biopolímeros	13
1.1.1 Concentrado de suero de leche	14
1.1.2 Goma tragacanto	17
1.2 Interacciones entre biopolímeros	19
1.2.1 Interacciones entre proteína-polisacárido	19
1.3 Agentes surfactantes	25
1.4 Propiedades fisicoquímicas de macromoléculas en medio acuoso	31
1.4.1 Propiedades de superficie	31
1.4.2 Tamaño de partícula	40
1.5 Propiedades reológicas	44
1.5.1 Comportamiento al flujo	49
1.5.2 Reología dilatacional	58
METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	62
2.1 Objetivos	62
2.2 Materiales	62
2.3 Métodos	63
2.3.1 Preparación de los sistemas acuosos	63
2.3.2 Determinación de pruebas de rutina de los sistemas acuosos	63
2.3.3 Determinación de tensión en la interfase gas/líquido y líquido/líquido de los sistemas acuosos	64
2.3.4 Determinación del proceso de adsorción de los sistemas acuosos	65
2.3.5 Determinación de reología dilatacional de los sistemas acuosos	66
2.3.6 Determinación de tamaño de partícula de los sistemas acuosos	68

2.3.7	Determinación de comportamiento al flujo de los sistemas acuosos	70
2.4	Tratamiento estadístico	70
	ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	71
3.1	Densidad relativa	71
3.2	Potencial de iones hidronio (pH)	72
3.3	Tensión en la interfase gas/líquido	73
3.4	Tensión en la interfase líquido/líquido	82
3.5	Tamaño de partícula	85
3.6	Comportamiento al flujo	96
3.7	Reología dilatacional	104
	CONCLUSIONES	113
	REFERENCIAS	115

ÍNDICE DE CUADROS

	Página
1.1 Aminoácidos que componen las principales proteínas del suero de leche	16
1.2 Tensión en la interfase gas/líquido de gomas en disolución acuosa	33
1.3 Tensión en la interfase líquido/líquido entre el agua y aceites naturales	34
1.4 Tensión en la interfase líquido/líquido entre algunos aceites con agua y aceites con disolución de goma algarrobo	35
1.5 Tensión en la interfase líquido/líquido de proteínas en disolución acuosa	35
1.6 Modelos de flujo para propiedades reológicas de fluidos	56
3.1 Densidad relativa promedio de los sistemas acuosos	71
3.2 pH a 25 ± 0.8 °C de los sistemas acuosos	72
3.3 Tensión en la interfase al equilibrio (gas-líquido) de los sistemas acuosos	73
3.4 Tensión en la interfase líquido/líquido de los biopolímeros evaluados y la mezcla de éstos	82
3.5 Promedio del tamaño de partícula sin ultrasonido de los biopolímeros evaluados individualmente	86
3.6 Promedio del tamaño de partícula sin ultrasonido de los biopolímeros evaluados en mezcla	90
3.7 Viscosidad de disoluciones de concentrado de suero de leche (2, 3 y 4%)	97
3.8 Constantes del modelo de Ellis de los sistemas de goma tragacanto	99
3.9 Constantes del modelo de Ellis de los sistemas en mezcla de goma tragacanto y concentrado de suero de leche	101

ÍNDICE DE FIGURAS

	Página
1.1 Estructura de la goma tragacanto	18
1.2 Posible comportamiento de las mezclas proteína-polisacárido	25
1.3 Estructura típica de una molécula de agente surfactante	26
1.4 Fuerzas intermoleculares que actúan sobre una molécula de la capa superficial y sobre una molécula de la región interna del líquido	32
1.5 Regímenes de adsorción de biopolímeros	38
1.6 Representación esquemática de la adsorción de una proteína globular en el primer régimen	39
1.7 Representación esquemática de la adsorción de una proteína globular en el segundo régimen	39
1.8 Representación esquemática de la adsorción de una proteína globular en el tercer régimen	40
1.9 A) Histograma B) Curva de porcentaje acumulado	43
1.10 Representación esquemática de una deformación lineal	45
1.11 Representación esquemática de una deformación bajo cizalla	46
1.12 Representación esquemática del gradiente de velocidades entre dos placas paralelas	48
1.13 Diagrama básico de viscosidad en función de la velocidad de cizalla	51
1.14 Diagrama básico de viscosidad en función de la velocidad de cizalla	51
1.15 Curva de esfuerzo en función de la velocidad de cizalla de fluidos adelgazantes	53
1.16 Curva de viscosidad en función de la velocidad de cizalla de fluidos adelgazantes	53
1.17 Comportamiento tixotrópico	55
1.18 Comportamiento antitixotrópico	55

2.1	Diagrama de funcionamiento del tensiómetro	65
2.2	Curva típica de tensión en la interfase	65
2.3	Barrido de frecuencia en la prueba de reología dilatacional	66
2.4	Gráficos obtenidos a partir del barrido de amplitud en la prueba de reología dilatacional, símbolos llenos (ϵd) y símbolos vacíos (ηd).	67
2.5	Barrido de frecuencia en la prueba de reología dilatacional	67
2.6	Gráficos obtenidos a partir del barrido de frecuencia en la prueba de reología dilatacional, símbolos llenos (ϵd) y símbolos vacíos (ηd).	68
2.7	Representación esquemática del principio de funcionamiento del granulómetro Cilas 930	69
2.8	Ejemplo de histograma de distribución de tamaño de partícula proporcionado por el equipo	69
3.1	Tensión en la interfase de concentrado de suero de leche a 2, 3 y 4%	75
3.2	Tensión en la interfase de goma tragacanto a 0.3 y 0.5%	76
3.3	Tensión en la interfase de mezclas de concentrado de suero de leche (2, 3 y 4%) y goma tragacanto (0.3%)	78
3.4	Tensión en la interfase de mezclas de concentrado de suero de leche (2, 3 y 4%) y goma tragacanto (0.5%)	79
3.5	Tensión en la interfase de concentrado de suero de leche (2%), goma tragacanto (0.3%) y la mezcla de éstos	80
3.6	Tensión en la interfase de concentrado de suero de leche (4%), goma tragacanto (0.5%) y la mezcla de éstos	81
3.7	Tensión en la interfase líquido/líquido de concentrado de suero de leche (4%), goma tragacanto (0.5%) y la mezcla de éstos	83
3.8	Tensión en la interfase gas/líquido y tensión en la interfase líquido/líquido de concentrado de suero de leche (4%), goma tragacanto (0.5%) y mezclas de éstos	84

3.9	Distribución de tamaño de partícula de los sistemas acuosos de concentrado de suero de leche a 2, 3 y 4% sin ultrasonido	86
3.10	Distribución de tamaño de partícula de los sistemas acuosos de concentrado de suero de leche a 2, 3 y 4% con ultrasonido	88
3.11	Distribución de tamaño de partícula de los sistemas acuosos de goma tragacanto a 0.3 y 0.5% con y sin ultrasonido	89
3.12	Distribución de tamaño de partícula de los sistemas acuosos de mezclas de concentrado de suero de leche (2, 3 y 4%) y goma tragacanto (0.3 y 0.5%) sin ultrasonido	91
3.13	Distribución de tamaño de partícula de los sistemas acuosos de mezclas de concentrado de suero de leche (2, 3 y 4%) y goma tragacanto (0.3%) con ultrasonido	92
3.14	Distribución de tamaño de partícula de los sistemas acuosos de mezclas de concentrado de suero de leche (2, 3 y 4%) y goma tragacanto (0.5%) con ultrasonido	92
3.15	Distribución de tamaño de partícula de los sistemas acuosos de concentrado de suero de leche (2%), goma tragacanto (0.3%) y mezcla de éstas sin ultrasonido	93
3.16	Distribución de tamaño de partícula de los sistemas acuosos de concentrado de suero de leche (2%) y goma tragacanto (0.3%) y mezcla de éstas con ultrasonido	94
3.17	Distribución de tamaño de partícula de los sistemas acuosos de concentrado de suero de leche (4%) y goma tragacanto (0.5%) y mezcla de éstas sin ultrasonido	95
3.18	Distribución de tamaño de partícula de los sistemas acuosos de concentrado de suero de leche (4%) y goma tragacanto (0.5%) y mezcla de éstas con ultrasonido	96
3.19	Curva comparativa modelo de Ellis y modelo de la potencia	98
3.20	Comportamiento al flujo de goma tragacanto a 0.3 y 0.5%	100
3.21	Comportamiento al flujo de mezclas de concentrado de suero de leche (2, 3 y 4%) y goma tragacanto (0.3 y 0.5%)	102

3.22	Comportamiento al flujo de goma tragacanto (0.3%) y la mezcla de ésta con concentrado de suero de leche (2%)	103
3.23	Comportamiento al flujo de goma tragacanto (0.5%) y la mezcla de ésta con concentrado de suero de leche (4%)	104
3.24	Módulo viscoso de los sistemas acuosos de concentrado de suero de leche al 2, 3 y 4%	105
3.25	Módulo elástico de los sistemas acuosos de concentrado de suero de leche al 2, 3 y 4%	105
3.26	Módulos dilatacionales de los sistemas acuosos de goma tragacanto 0.3% y 0.5%	106
3.27	Módulo viscoso de las mezclas de los sistemas acuosos de concentrado de suero de leche y goma tragacanto (0.3 y 0.5%)	107
3.28	Módulo elástico de las mezclas de los sistemas acuosos de concentrado de suero de leche y goma tragacanto (0.3 y 0.5%)	108
3.29	Módulo viscoso de los sistemas acuosos de concentrado de suero de leche 2% y goma tragacanto 0.3% y la mezcla de éstos	109
3.30	Módulo elástico de los sistemas acuosos de concentrado de suero de leche 2% y goma tragacanto 0.3% y la mezcla de éstos	110
3.31	Módulo viscoso de los sistemas acuosos de concentrado de suero de leche 4% y goma tragacanto 0.5% y la mezcla de éstos	111
3.32	Módulo elástico de los sistemas acuosos de concentrado de suero de leche 4% y goma tragacanto 0.5% y la mezcla de éstos	112

RESUMEN

En el presente trabajo se investigaron las propiedades fisicoquímicas (pH, tensión en la interfase gas/líquido y líquido/líquido, adsorción y tamaño de partícula) y reológicas (comportamiento al flujo y reología dilatacional) de los sistemas acuosos elaborados con concentrado de suero de leche (2, 3 y 4% p/p), goma tragacanto (0.3 y 0.5%) y la mezcla de éstos, para evaluar el efecto de la mezcla de estos biopolímeros, ya que, generalmente los alimentos contienen biopolímeros como las proteínas y los polisacáridos en forma de mezclas multicomponentes complejas que contribuyen a la estabilidad de los mismos.

Se encontró que la tensión en la interfase gas/líquido de los sistemas acuosos de concentrado de suero de leche presentó valores menores a los de la goma tragacanto con la excepción de la muestra de concentrado de suero al 2%, a pesar de lo anterior, la adsorción del concentrado de suero de leche fue más lenta que la de la goma tragacanto ya que tardó más tiempo en llegar al estado de equilibrio. Al evaluarse en mezcla se observó que los valores obtenidos fueron menores a los presentados por los biopolímeros individualmente, por lo que se presume que la reducción de la tensión en la interfase se ve favorecida cuando se emplean los dos biopolímeros en combinación.

En la tensión en la interfase líquido/líquido se encontró que la goma tragacanto produjo valores menores a los producidos por el concentrado de suero, y del mismo modo que en la prueba anterior se adsorbió más eficazmente. Por el contrario no se encontró que la mezcla produjera un cambio importante en la tensión en la interfase, de hecho se comportó de un modo muy similar al concentrado de suero de leche, indicando que éste influyó en mayor medida.

La distribución de tamaño de partícula se evaluó sin y con la aplicación de ultrasonido y se encontró que los biopolímeros evaluados individualmente con y sin la aplicación del ultrasonido no mostraron variación con respecto a la concentración con la excepción de la goma tragacanto con ultrasonido, además mostró un incremento en los valores de tamaño de partícula, contrario a lo que

sucedió con el concentrado de suero de leche que presentó una reducción en éstos. En las mezclas se observó variación con la aplicación del ultrasonido sin presentarse un patrón definido, pero que probablemente incluya los comportamientos de los biopolímeros de los que está compuesta.

El comportamiento reológico de los sistemas acuosos se evaluó con un reómetro y se encontró que el comportamiento que presenta el concentrado de suero de leche es el de un fluido newtoniano, mientras que la goma tragacanto presentó un comportamiento no newtoniano fluidificante a la cizalla y que se ajustó al modelo de Ellis, siendo este comportamiento similar al presentado por las mezclas, lo que indica que la goma tuvo mayor influencia en esta propiedad.

Por otro lado, las pruebas de reología dilatacional mostraron que los sistemas acuosos de concentrado de suero de leche presentaron una mayor tendencia al comportamiento viscoso sin presentar cambios con respecto a la concentración, al igual que la goma tragacanto, aunque ésta presentó una mayor tendencia al comportamiento elástico. En el caso de las mezclas se observó que la goma tragacanto tuvo mayor influencia en el comportamiento presentado por éstas, pues fue similar al de la goma.

INTRODUCCIÓN

Las proteínas y los polisacáridos son biopolímeros naturales que se utilizan como ingredientes funcionales y las mezclas de éstos son frecuentemente empleadas en muchas aplicaciones tecnológicas incluyendo la industria alimenticia, debido a que las proteínas, por ejemplo, son utilizadas por su específica actividad superficial, la cual les permite tener una mayor influencia en la formación y la estabilización de sistemas dispersos por efecto de la combinación de interacciones electrostáticas y estéricas (Rodríguez y Pilosof, 2011). Se ha encontrado un incremento en el uso de las proteínas del suero de leche debido a que aportan distintas propiedades funcionales a los sistemas acuosos, por lo que su estudio se ha incrementado últimamente (Perez y col., 2008). Estas proteínas del suero pertenecen al grupo de las proteínas lácteas que quedan solubilizadas después de la precipitación de las caseínas, sus componentes mayoritarios son β -lactoglobulina y α -lactoalbúmina.

Por otro lado, los polisacáridos, en general se emplean para controlar el comportamiento reológico y en algunos casos la red estructural de la fase continua precursora de sistemas dispersos; de ahí que retardan la separación de las fases (Perez y col., 2008; Samavati y col., 2011). Particularmente se ha estudiado la actividad surfactante de varias gomas como son la tragacanto, xantana, guar, entre otras (Moreira y col., 2012; Garti y Leser, 2001). En particular, la goma tragacanto es un exudado de los cortes realizados en la corteza de los arbustos de *Astragalus gumifer*, está compuesta de basorina (componente mayoritario), que es insoluble en agua y tragacantina que es la parte soluble en agua (Voragen y col., 2012), esta goma tiene bien definidas sus propiedades de actividad superficial y produce un descenso rápido de la tensión en la interfase del agua a bajas concentraciones (<0.25%) (Moreira y col., 2012). Samavati y col. (2011) analizaron la influencia del aislado de suero de leche y de la goma tragacanto en mezcla, sobre las propiedades físicas y reológicas de emulsiones estabilizadas con los mismos y obtuvieron resultados positivos en el incremento de la estabilidad, ya que la interacción macromolecular por vía electrostática (repulsión electrostática o

repulsión estérica) de los biopolímeros permite la obtención de tamaños de glóbulo menores a los obtenidos individualmente, debido a que la goma tragacanto es capaz de cubrir un área con superficie mayor, lo que resulta en la formación de un gran número de glóbulos pequeños. En cuanto a las propiedades reológicas de la emulsión encontraron que la adición del aislado de suero de leche no tuvo efecto significativo sobre éstas.

Así, el estudio de los efectos sinergistas o antagonistas resultantes de mezclar estos biopolímeros tiene una importante aplicación en el mejoramiento de la estabilidad, comportamiento reológico, propiedades organolépticas, reducción de costos, entre otras, de muchos sistemas alimenticios, por lo que es de suma importancia entender el efecto de las interacciones resultantes de la mezcla de dichos biopolímeros, las cuales pueden ser de naturaleza covalente o por interacciones físicas (Dickinson, 2009).

Los sistemas dispersos como las emulsiones y las espumas son muy comunes en la industria alimenticia y química a pesar de su inestabilidad (Hunter y col., 2008), siendo de gran relevancia el estudio de las interacciones entre los biopolímeros empleados para incrementar dicha estabilidad, por lo que en este trabajo se propone el estudio de la mezcla polisacárido-proteína (ambos con propiedades de superficie), que permita determinar la presencia de una competencia de estos biopolímeros por la interfase, modificando la estabilidad del sistema y así proponer su posible aplicación en la elaboración de algunos sistemas dispersos.

Para lo cual se elaboraron sistemas acuosos de concentrado de suero de leche, goma tragacanto y mezclas de éstos, a los cuales se les realizaron pruebas de propiedades mecánicas en interfases fluidas, éstas tienen gran relevancia para muchos procesos tecnológicos y naturales que incluyen sistemas multifases caracterizados por una gran área específica (Ravera y col., 2010), de tensión en la interfase gas/líquido y líquido/líquido, ya que pueden ser asumidas como un parámetro fisicoquímico indicativo de la adsorción de los polímeros en la interfase (Loglio y col., 1999), así como también, se realizaron pruebas de tamaño de partícula de las macromoléculas en disolución acuosa y que son un indicador de

posibles interacciones entre los biopolímeros, y de propiedades reológicas que indican la presencia de posibles agregados formados por la interacción de los biopolímeros.

ANTECEDENTES

1.1 Biopolímeros

De forma general, un biopolímero es una macromolécula que es sintetizada mediante algún proceso biológico (López-Munguía y col., 2004), al cual se le denomina polimerización y por medio de éste, pequeñas moléculas se enlazan covalentemente para constituir cadenas moleculares largas. Estas moléculas simples se denominan monómeros y la molécula de cadena larga formada por los monómeros se llama cadena polimérica (Balart y col., 2001), tales macromoléculas alcanzan cientos o miles de moléculas combinadas en una forma más o menos repetida, las moléculas de este tipo son generalmente lineales, con pequeña sección transversal y gran longitud, además son muy flexibles y adquieren diversas formas: desde esferas, cuando están completamente dobladas, hasta barras, cuando están extendidas (Maron y Prutton, 2010), en este sentido las proteínas y los polisacáridos son los biopolímeros más importantes (López-Munguía y col., 2004) y son buenos ejemplos de emulsificantes, espumantes y estabilizantes empleados en la industria alimenticia (Bouyer y col., 2012), por lo que se revisaran brevemente.

Las proteínas son biopolímeros que se encuentran en todo organismo vivo, están construidas de muchas unidades de aminoácidos unidas en una cadena larga, los aminoácidos como su nombre lo indica, son bifuncionales, ya que contienen un grupo amino y un grupo ácido carboxílico y se pueden unir en grandes cadenas formando enlaces entre el $-NH_2$ de un aminoácido y el $COOH$ de otro. Como los aminoácidos contienen un grupo ácido y un grupo básico, ellos experimentan una reacción ácido-base intramolecular y se encuentran principalmente en la forma de un ión dipolar. En solución ácida, un aminoácido se protona (gana un protón) y se encuentra principalmente como un catión, en solución básica, se desprotona y se encuentra principalmente como un anión. Así, que hay un pH intermedio en el que el aminoácido esté equilibrado entre las dos formas y se encuentra como un ión dipolar neutro, a este pH se le llama punto isoeléctrico (pI) del aminoácido.

Por otro lado, los polisacáridos son carbohidratos complejos en los cuales decenas, centenas o miles de azúcares simples (como la glucosa y fructosa) están unidos por medio de enlaces glicósidos que pueden ser de naturaleza muy diversa (Mc Murry, 2006). Se encuentran como cadenas lineales o ramificadas, que a su vez pueden estar integradas por un solo tipo de azúcar simple o por varios tipos de éstos, como es el caso de la mayoría de las gomas (Badui, 2006).

Se ha encontrado que la mezcla en disolución acuosa de polisacáridos y proteínas aporta diversas propiedades funcionales a la mezcla, un ejemplo de esta aplicación es la investigación realizada por Samavati y col. (2011), que emplearon concentrado de suero de leche y goma tragacanto y encontraron resultados satisfactorios con la mezcla de éstos, y puesto que en este trabajo se van a emplear los mismos biopolímeros se van a describir a continuación.

1.1.1 Concentrado de suero de leche

El suero de leche es el líquido residual obtenido del procesamiento de la leche en la elaboración del queso. El suero de leche tradicionalmente está compuesto por lactosa, proteínas, minerales y grasa (Shon y Haque, 2007), pero esta composición y las propiedades funcionales pueden cambiar debido al proceso que se realizó a la leche antes y/o durante la obtención del suero, es decir, si recibió algún tipo de pretratamiento o si el suero es ácido o dulce, característica que está determinada por el medio de precipitación de las caseínas.

Las proteínas del suero son compactas y globulares, con un peso molecular que varía entre 1.4×10^4 y 1×10^6 Da, son solubles en un intervalo de pH amplio, siendo las principales proteínas del suero de leche: β -lactoglobulina (β -lg), α -lactoalbúmina (α -la) y albúmina sérica bovina (BSA), las cuales conforman el 70% del total de las proteínas del suero (Pérez y col., 2009).

El concentrado de proteína de suero lácteo comercial se obtiene del suero dulce utilizando un sistema de ultrafiltración, donde el porcentaje de lactosa y minerales es reducido resultando en un incremento de los niveles de proteína, alta

solubilidad en agua y alta disponibilidad proteínica. Estas proteínas en general son muy sensibles a las temperaturas altas y en menor grado al pH ácido, debido a que están muy hidratadas y no tienen carga eléctrica externa; son las primeras proteínas de la leche en desnaturalizarse y su calentamiento libera grupos sulfhidrilo que reducen el potencial de oxidación-reducción, lo que llega a inhibir parcialmente las reacciones de oxidación (Badui, 2006).

En el concentrado de suero de leche destaca la presencia de la β -lactoglobulina que al igual que otras proteínas globulares, tiene aminoácidos hidrófilos así como también tiene aminoácidos ionizables que se encuentran distribuidos de manera homogénea, provocando que los aminoácidos apolares (tirosina, triptófano, leucina, fenilalanina, etcétera), establezcan una alta hidrofobicidad en el centro de la molécula; esta característica hace que se hidrate fuertemente en el exterior y que no se pueda unir entre ellas en forma hidrófoba. Sus grupos disulfuro le imparten características de estructura terciaria, y el sulfhidrilo libre la hace muy reactiva. Por su lado la α -lactoalbúmina es, por orden de importancia, la segunda proteína del suero, tiene bajo peso molecular, alto contenido de triptófano y una secuencia de aminoácidos bastante parecida a la lisozima del huevo (Badui, 2006).

El punto isoeléctrico de la β -lactoglobulina es 5.1 y el de la α -lactoalbúmina es 4.8 (Rabiey y Britten, 2009), este punto isoeléctrico es el valor de pH en el que los aminoácidos se encuentran equilibrados entre las formas aniónica y catiónica y se encuentran como ión dipolar neutro. El Cuadro 1.1 muestra el porcentaje de cada aminoácido que conforma las dos principales proteínas del suero de leche.

Outinen y col., (2010), realizaron una investigación de la influencia del pretratamiento a altas temperaturas en la leche sobre la composición y funcionalidad del suero en polvo, en la cual se sostiene que cuando el queso se elabora con leche que recibió un pretratamiento a altas temperaturas contiene elevadas concentraciones de proteínas del suero desnaturalizadas y en forma de complejos, ya que la β -lactoglobulina y la κ -caseína forman enlaces covalentes cuando la leche se calienta arriba de 80 °C, por lo que es común que la mayoría

de las proteínas desnaturizadas del suero sean removidas con la cuajada, este hecho es el que modifica la composición del suero.

Cuadro 1.1 Aminoácidos que componen las principales proteínas del suero de leche (Badui, 2006).

Aminoácido	β -lactoglobulina	α -lactoalbúmina
Ácido aspártico	10.2 %	17.1 %
Treonina	4.5	5
Serina	3.4	4.3
Ácido glutámico	17.9	11.9
Prolina	4.3	1.4
Glicina	1	2.4
Alanina	5.5	1.5
Cisteína	0.6	0
Cistina (1/2)	2.3	5.8
Valina	5.5	4.2
Metionina	2.9	0.9
Isoleucina	6.3	6.4
Leucina	13.8	10.4
Tirosina	3.6	4.6
Fenilalanina	3.3	4.2
Triptofano	2.1	5.3
Lisina	10.7	10.9
Histidina	1.5	2.9
Arginina	2.6	1.1

Por otro lado, en cuanto a las propiedades del suero, encontraron que el pretratamiento térmico de la leche no afecta la viscosidad aportada por las proteínas presentes en el mismo, la cual comúnmente se encuentra en un intervalo de 1-2 mPa.s a 25 °C; tampoco encontraron influencia del pretratamiento en la capacidad de hidratación, ni en la capacidad emulsificante, de hecho, encontraron que esta última propiedad es comparable con la aportada por las caseínas, manteniéndose ambas en un intervalo de 0.05 mL de aceite a una concentración de 0.01% y 0.5 mL de aceite a una concentración de 0.05%, lo que significa que las proteínas del suero de leche tienen la misma capacidad emulsificante que las caseínas a concentraciones similares. También encontraron

que la estabilidad de las emulsiones tiene una relación directamente proporcional con la composición del suero, especialmente con el contenido de β -lactoglobulina.

Otro factor que influye en las propiedades y composición del suero es el método de obtención, ya que el suero dulce se obtiene por actividad enzimática al adicionar el cuajo, su pH se encuentra en un intervalo de 5.2 a 6.7; por el contrario el suero ácido es rico en ácido láctico y su pH se encuentra en un intervalo de 3.8 a 4.6, esta característica es debido a que se obtiene por medio de una fermentación de los azúcares presentes en la leche (Shon y Haque, 2007).

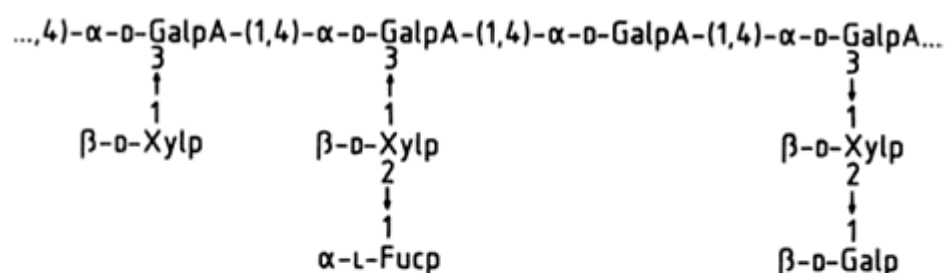
Shon y Haque, (2007), reportaron que el método de obtención tiene influencia en la composición del suero, ya que el suero ácido tiene menor cantidad de proteínas totales que el suero dulce. En cuanto a la solubilidad no hubo una variación importante entre los dos tipos de suero, ya que se solubilizaron en un intervalo de 98 al 99%; sólo en un pH de 4.5 se presentó una menor solubilidad, ya que comenzaba a alcanzarse el pI de las proteínas. La capacidad de retención de aceite tuvo un incremento significativo en el suero ácido comparado con el suero dulce. La mayor actividad emulsionante se encontró en los valores de pH más elevados, dando el menor valor en el pH de 4.5 debido a que llegaron al punto isoeléctrico de la β -lactoglobulina. Las propiedades emulsificantes y espumantes de los dos tipos de suero son comparables ya que no presentaron diferencia, por el contrario, el suero dulce es más termoestable a través de un intervalo más amplio de pH que el suero ácido.

1.1.2 Goma tragacanto

La goma tragacanto es un exudado que se obtiene del corte de los tallos de las especies Asiáticas de *Astragalus* (*Leguminosae*), está compuesta de basorina o ácido tragacantico, el cual es el componente mayoritario, es soluble en agua y consiste en una columna vertebral de residuos de 1,4- α -D- ácido galactopiranosilurónico (cadena de ácido poligalacturónico como en las pectinas), con pequeñas cadenas laterales que incluye unidades simples de β -1,3-D-xilopiranosil-1,2- α -L-fucopiranososa y β -1,3-D-Xilopiranososa-1,2-D-

galacopiranososa; el otro componente es la tragacantina, un arabinogalactano casi neutro e insoluble en agua pero se hincha como un gel. Los constituyentes residuales de azúcar del arabinogalactano son: 75% L-arabinosa, 12% D-galactosa, 3% D-ácido metil ester galacturónico y L-rhamnosa (Voragen y col., 2012). La estructura de la goma se muestra en la Figura 1.1.

La goma tragacanto tiene un elevado peso molecular, de 8.4×10^5 Da y forma disoluciones que exhiben un comportamiento fluidificante a concentraciones mayores a 0.5%, la viscosidad puede tener pequeños cambios en el intervalo de pH de 2 a 10, además, si se acompaña de iones Ca^{2+} y Mg^{2+} pueden contribuir a aumentar la viscosidad y las propiedades gelificantes de las disoluciones de esta goma (Voragen y col., 2012; Chenlo y col. 2010).



$\alpha\text{-D-GalA}$ = $\alpha\text{-D}$ - Ácido Galactopiranosilurico

$\beta\text{-D-Xylp}$ = $\beta\text{-D}$ - Xilopiranososa

$\alpha\text{-L-Fucp}$ = $\alpha\text{-L}$ -Fucopiranososa

$\beta\text{-D-Galp}$ = $\beta\text{-D}$ -Galactopiranososa

Figura 1.1. Estructura de la goma tragacanto (Voragen y col., 2012).

La goma tragacanto es un hidrocoloide ligeramente ácido (pH 5.0 a 6.0), entre sus propiedades funcionales están su estabilidad y resistencia a los ácidos, también es un emulsificante bifuncional, produce textura cremosa, forma películas, da cuerpo, es adhesiva y es espesante (Badui, 2006).

La aplicación de la goma tragacanto en alimentos y productos ácidos se basa en su estabilidad al calor, su habilidad de estabilizar emulsiones y suspensiones, razones por las que su estudio es de particular interés, también se emplea como sustituto de grasas debido a la consistencia de las dispersiones que forma (Voragen y col., 2012), además, la goma tragacanto tiene propiedades de superficie, lo que le permite posicionarse en la interfase formando y estabilizando sistemas dispersos. Por ejemplo, el estudio de Azarikia y Abbasi (2010), en el que se investigó el mecanismo de estabilización de la goma tragacanto en una bebida láctea y concluyeron que los grupos carboxílicos del ácido galacturónico (columna vertebral principal de la tragacantina), interactúa con las cargas positivas de las caseínas vía interacciones electrostáticas. Además, las ramificaciones laterales de la capa adsorbida de tragacantina pueden prevenir cualquier contacto entre las partículas de caseína por repulsión estérica, incrementando su estabilidad.

1.2 Interacciones entre biopolímeros

Las proteínas y los polisacáridos son biopolímeros que son usados comúnmente como ingredientes funcionales, para los cuales, en una situación en particular, puede suceder que las moléculas de las proteínas sean atraídas hacia las moléculas del polisacárido (formando un complejo) o puedan ser repelidas (causando una segregación). Estas mezclas de proteínas y polisacáridos son usados en muchas aplicaciones tecnológicas, incluyendo las industrias alimenticias y farmacéuticas y muchas de las aplicaciones de estas mezclas son en el proceso de elaboración de sistemas dispersos (Dickinson, 1998).

1.2.1 Interacción proteína-polisacárido

El éxito del empleo de las mezclas de proteínas y polisacáridos se debe a que sus moléculas pueden enlazarse entre ellas por medio de una amplia variedad de interacciones moleculares. La magnitud, el signo, la dirección y el intervalo de las fuerzas que mantienen unidas a las moléculas varían en gran medida, ya que éstas pueden ser atractivas o repulsivas, de corto o de largo alcance, específicas o no específicas. Estas interacciones moleculares pueden ser divididas en cuatro

categorías generales: covalentes, Coulómbicas, van der Waals y estéricas-repulsivas (Dickinson y Mc Clements, 1995), las cuales se describen brevemente a continuación:

- Uniones covalentes: se llevan a cabo entre la capa externa de electrones de dos o más átomos, se toman por lo general como uniones permanentes, operan a intervalos de corto alcance (0.1 a 0.2 nm) y tienen fuerzas entre los 200 y 800 kJmol⁻¹.
- Coulómbicas: ocurren entre especies que poseen una permanente carga eléctrica (iones y/o dipolos). La fuerza de interacción entre los iones depende del potencial z de las cargas, de la distancia entre las cargas, entre otras, las interacciones Coulómbicas pueden ser también atractivas o repulsivas dependiendo del signo de las cargas involucradas.
- Van der Waals: son debidas al campo electromagnético, pero se caracterizan por ser siempre atractivas. Las tres principales contribuciones para las interacciones van der Waals son interacciones dipolo permanente - dipolo inducido, interacciones dipolo permanente - dipolo permanente e interacciones dipolo inducido - dipolo inducido. Para moléculas no-polares y para muchas otras moléculas (con la importante excepción del agua), la mayor contribución de las fuerzas de van der Waals es la interacción dipolo inducido - dipolo inducido.
- Estéricas repulsivas: la fuerza de repulsión estérica determina cuantos pares cercanos de átomos pueden unirse y por lo tanto afecta el intervalo de las posibles conformaciones que puede tener una molécula de proteína.

Cuando dos moléculas interaccionan, su libertad de rotación y de traslación es reducida y entonces hay una pérdida de entropía, lo que es termodinámicamente desfavorable para el sistema, existen ciertos tipos de interacciones moleculares que afectan la organización de las moléculas circundantes y esto puede provocar una contribución significativa al potencial de interacción total. La configuración tridimensional y las interacciones de las moléculas de proteína son finalmente

determinadas por la magnitud y la contribución relativa de las fuerzas fundamentales mencionadas anteriormente (Dickinson y Mc Clements, 1995).

Por otro lado, dentro de las asociaciones no-covalentes o por uniones físicas se pueden encontrar otros tipos de interacciones que se derivan de las anteriores, y las cuales son: uniones electrostáticas e hidrofóbicas, exclusiones estéricas, puentes de hidrógeno, entre otras y además son de gran importancia en el análisis de los complejos proteína-polisacárido porque tienen implicaciones en las características interfaciales de las películas adsorbidas, en la formación y en la estabilidad de la dispersión (Rodríguez y Pilosof, 2011), por lo que se van a explicar de forma breve.

- Uniones electrostáticas: son interacciones Coulómbicas que pueden ser repulsiones o atracciones dependiendo si las cargas eléctricas son del mismo signo u opuesto, y pueden ser de corto alcance (débiles) o de largo alcance (fuertes) dependiendo del grado de ionización y de la concentración de electrolitos del medio. Todas las interacciones electrostáticas polímero-polímero son muy sensibles a las variaciones en pH y la fuerza iónica.
- Volumen excluyente: son interacciones repulsivas de corto alcance que surgen de la superposición fuerte y desfavorable de las nubes de electrones de las moléculas poliméricas en mezcla, son interacciones estéricas que restringen el arreglo espacial relativo de los pares de segmentos en la misma o diferentes macromoléculas.
- Puentes de hidrógeno: las moléculas de agua tienen en común con las moléculas de proteínas grupos donadores y aceptores capaces de formar puentes de hidrógeno. La fuerza de los puentes de hidrógeno depende de la electronegatividad y de la orientación de los grupos donadores y aceptores, típicamente la fuerza de éstos se encuentra entre 10 y 40 kJ/mol y su intervalo de alcance es de 18 nm. Las interacciones con mayor contribución sobre los puentes de hidrógeno son de tipo Coulómbicas (interacciones dipolo-dipolo), pero fuerzas como las de van der Waals, de transferencia de carga y de repulsiones estéricas también contribuyen.

En una proteína plegada casi todos los grupos que son capaces de formar puentes de hidrógeno entre ellos también lo hacen con cualquier otro átomo polar en la molécula de la proteína o con el solvente, por lo que la eficacia de la formación de puentes de hidrógeno en las proteínas plegadas es un factor importante que contribuye a la estabilidad de ésta. Los grupos polares en una proteína no-plegada son libres de formar puentes de hidrógeno con las moléculas de agua. La mayor parte de los puentes de hidrógeno formados en una proteína plegada se dan entre la cadena principal de carbonos y los grupos amino de la unión peptídica. La mayoría de los aminoácidos laterales de la cadena son capaces de formar puentes de hidrógeno y tienen la habilidad de formar más de una unión, cuando estos grupos se encuentran localizados en el interior de la molécula de la proteína plegada.

- Efecto hidrofóbico: son interacciones atractivas moderadamente fuertes, de largo alcance. Las fuerzas hidrofóbicas incrementan su fuerza cuando el incremento de la temperatura es mayor a 60 °C, estas interacciones contribuyen en gran medida al mantenimiento de la estructura tridimensional de las proteínas plegadas. En la mayoría de las proteínas hay una porción significativa de aminoácidos no polares como: valina, leucina, isoleucina y fenilalanina. La interacción entre los grupos no polares y agua es termodinámicamente desfavorable y entonces las moléculas de proteínas en solución acuosa tienden a plegarse para minimizar el contacto entre los residuos hidrofóbicos y las moléculas de agua, por esta razón, los aminoácidos no polares tienden a localizarse predominantemente en el interior de las proteínas plegadas, mientras que los residuos polares se localizan principalmente en el exterior.
- Puentes iónicos: son un tipo específico de interacciones Coulómbicas con fuerzas de largo alcance entre grupos cargados. Generalmente tienen longitudes de puentes entre 0.2 y 0.3 nm y fuerzas entre 25 y 50 kJ/mol. Las proteínas contienen un número de aminoácidos el cual es capaz de ionizarse para formar iones cargados positivamente (por ejemplo: arginina, lisina, prolina e histidina y el grupo amino terminal) o iones cargados negativamente (por

ejemplo: ácido glutámico y aspartámico y el grupo carboxil terminal). Así, de este modo ambas interacciones atractivas o repulsivas intramoleculares e interacciones electrostáticas intermoleculares son posibles. La carga neta de una proteína depende del valor de pK de los grupos ionizables y del pH del medio acuoso. La carga neta de la proteína y la distribución de las cargas juegan un rol importante en la determinación de sus propiedades moleculares. La mayoría de los grupos cargados están localizados en la periferia de la molécula de proteína donde son más accesibles para el solvente, esto es probablemente porque la energía libre asociada al movimiento de un grupo cargado cambia de un elevado medio dieléctrico (agua) a un bajo medio dieléctrico (interior de la proteína).

- Puentes disulfuro: la cisteína es un aminoácido común en la composición de proteínas globulares alimenticias, tiene un grupo tiol, sulfhidrilo o mercapto (-SH), el cual es capaz de formar puentes disulfuro (-S-S-) con otros grupos tiol por medio de una reacción de oxidación. Los grupos tiol libres pueden también participar en reacciones de intercambio tiol-disulfuro con puentes disulfuro. Las proteínas son, por lo tanto, capaces de formar puentes disulfuro intramoleculares e intermoleculares bajo las condiciones apropiadas. Los puentes intramoleculares se forman cuando un residuo de cisteína es atraído dentro de la proximidad por la molécula plegada de una proteína (Dickinson y Mc Clements, 1995).

Debido a esta gran cantidad de posibles interacciones (mencionadas anteriormente), entre las proteínas y los polisacáridos cargados se pueden formar complejos de fuertes atracciones electrostáticas que son típicamente formados con mezclas de proteínas cargadas positivamente ($pH < pI$) y polisacáridos cargados negativamente, también se pueden formar complejos débiles reversibles que tienden a formarse entre polisacáridos aniónicos y proteínas con carga total casi cercana a cero ($pH \approx pI$) o una carga neta negativa ($pH > pI$). De este modo, ajustando el pH y/o la fuerza iónica de la fase acuosa, la fuerza de las interacciones proteína-polisacáridos puede variar substancialmente (Rodríguez y Pilosof, 2011).

La presencia de interacciones repulsivas desfavorables entre segmentos químicos de los diferentes polímeros en solución, conduce a una alta probabilidad de exclusión mutua de cada componente de la solución polimérica. A una concentración polimérica lo suficientemente alta, la repulsión neta entre las dos especies de solutos a nivel molecular causa la separación espontánea del sistema en dos fases distintas, este fenómeno es conocido como incompatibilidad termodinámica y es comúnmente exhibido por las mezclas en solución semi-diluidas o concentradas de proteínas y polisacáridos. La incompatibilidad principalmente ocurre a pH más alto que el pH isoeléctrico y/o a elevadas fuerzas iónicas.

Cuando se mezcla una proteína y un polisacárido se puede observar cualquiera de las posibilidades mostradas en la Figura 1.2. Para sistemas muy diluidos la mezcla es estable desde que domina la entropía de mezclado y las proteínas y polisacáridos son co-solubles. Con el incremento de la concentración de estos biopolímeros, pueden tomar lugar fenómenos de asociación o segregación.

Las interacciones atractivas entre proteínas y polisacáridos pueden llevar a la formación de complejos solubles o insolubles (Figura 1.2 a y 1.2 b), la formación de los cuales conduce al fenómeno de separación de fases llamado coacervación o a la separación asociativa de fases. Básicamente la separación asociativa de fases implica la formación de complejos macromoleculares primarios solubles que interactúan de forma eléctrica neutralizando agregados que finalmente sedimentan formando una fase coacervada que contiene ambos polímeros. El fenómeno de cosolubilidad (Figura 1.2 c) se presenta en disoluciones muy diluidas donde la mezcla proteína y polisacárido es estable, en este fenómeno intervienen las interacciones repulsivas entre los biopolímeros, contrario a lo que sucede en la segregación (Figura 1.2 d) en donde la disolución es más concentrada y el sistema es inestable llevando a una completa separación de los biopolímeros (Rodríguez y Pilosof, 2011).

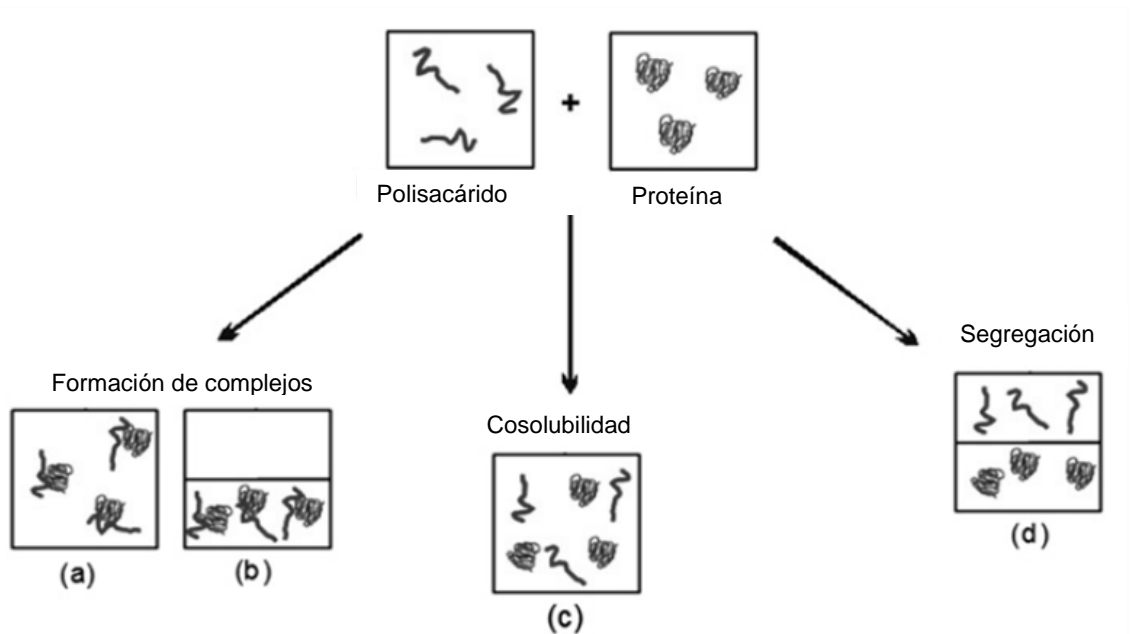


Figura 1.2 Posible comportamiento de las mezclas proteína-polisacárido (Rodríguez y Pilosof, 2011).

1.3 Agentes surfactantes

Los agentes surfactantes son moléculas con una estructura muy característica, este tipo de estructura les habilita para adsorberse en las interfases, formar agregados y auto asociarse en soluciones acuosas. Estas moléculas están caracterizadas por la posesión de dos partes de naturaleza opuesta, una polar y otra apolar, la parte polar o hidrófila de la molécula puede llevar una carga positiva o negativa, y es esta parte la que define al agente surfactante como catiónico o aniónico, respectivamente. Otros agentes surfactantes en cambio, no muestran carga iónica (no-iónicos), la parte apolar o hidrófoba de la molécula generalmente suele ser una cadena longitudinal de hidrocarburos. La Figura 1.3 muestra un esquema de una molécula típica de agente surfactante.

Los agentes surfactantes se pueden clasificar en función de la naturaleza iónica de la cabeza:

- Aniónicos: se trata de los agentes surfactante que presentan la cabeza hidrófila con carga negativa. Todos ellos poseen un contra-ión positivo que suele ser el Na^+ .
- Catiónicos: presentan una cabeza positiva, como por ejemplo el ion trimetil amonio ($-\text{N}(\text{CH}_3)^{3+}$) y contra-iones negativos como el Br^- .
- Iones dipolares: estos agentes surfactantes contienen cargas positivas y negativas en la misma molécula, convirtiéndola en moléculas neutras sin contra-iones.
- No-iónicos: carecen de grupos polares cargados, pero poseen grupos como los etoxilatos, $-(\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2)_m \text{OH}$, que muestran gran afinidad hacia las moléculas de agua debido a las fuertes interacciones dipolo-dipolo en los enlaces de hidrógeno. La parte hidrófoba del agente surfactante generalmente es una cadena simple de hidrocarburo la cual contiene principalmente grupos olefínicos (Aranberri y col., 2006).

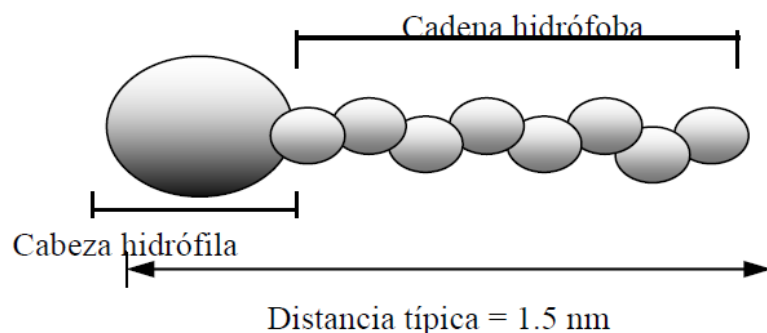


Figura 1.3. Estructura típica de una molécula de agente surfactante (Aranberri y col., 2006).

Los agentes surfactantes tienen la capacidad de convertir las dispersiones de sistemas termodinámicamente inestables a sistemas cinéticamente estables, ya que tienen la capacidad de adsorberse en las superficies de los componentes de la dispersión, gracias a su naturaleza anfifílica, la estabilidad de la dispersión dependerá básicamente de la estructura de la capa interfacial mixta y de las

interacciones entre moléculas, de manera que el control de éstas es de vital importancia en la correcta elaboración de productos (Barnes y Gentle, 2005; Carrera-Sánchez y Rodríguez, 2005)..

Un grupo importante de los productos alimenticios son dispersiones complejas, tales como emulsiones (sistemas líquido - líquido) y espumas (sistemas líquido - gas). La elaboración de este tipo de dispersiones está sujeta a la presencia de proteínas y/o agentes surfactantes de bajo peso molecular. Esto se debe a la naturaleza anfifílica de estas moléculas que permite que se concentren en las interfases líquido-líquido o líquido-gas, en concreto, para el caso de una espuma, estas moléculas anfifílicas se sitúan en la superficie de las burbujas, mientras que en una emulsión éstas se ubican en la superficie de las gotas de aceite en agua o gotas de agua en aceite (Langevin, 2000). De esta forma, las proteínas y/o surfactantes en las interfases constituyen barreras moleculares que estabilizan las espumas y emulsiones alimenticias y favorecen su formación (Barnes y Gentle, 2005; Carrera-Sánchez y Rodríguez, 2005).

Por ser las espumas y las emulsiones los sistemas dispersos más comunes en la industria de los alimentos, se describirán brevemente algunas características de la aplicación de los agentes surfactantes en éstos:

A) Espumas: Una espuma es una dispersión de burbujas de un gas en un líquido, en donde, debido a la gran cantidad de superficie libre que presentan, la energía superficial del sistema es muy alta, por lo que se trata de un sistema termodinámicamente inestable (Carrera-Sánchez y Rodríguez, 2005). La presencia de agentes surfactantes en la disolución acuosa, promueve la formación de una capa de moléculas anfifílicas adsorbidas en la superficie de las burbujas, las cuales pueden a través de fuerzas repulsivas de largo alcance (repulsión electrostática o estérica), prevenir que las partículas de la fase dispersa se acerquen y se junten (Wilde, 2000).

Las características finales de una espuma están íntimamente relacionadas con las propiedades de las películas líquidas que la forman, así como de las propiedades dilatacionales de las películas de moléculas adsorbidas en la superficie. Cuando se forma una espuma a partir de una disolución de moléculas superficialmente activas, en términos generales lo que está sucediendo es la creación de área superficial que debe ser ocupada rápidamente por moléculas. Así pues, tres factores fundamentales afectan a este fenómeno (Carrera-Sánchez y Rodríguez, 2005) son:

- La cantidad de moléculas en el medio: la capacidad espumante de una disolución aumenta con el número de moléculas anfifílicas accesibles en el medio, ya que la concentración superficial aumenta con la concentración de partículas en el seno de la disolución.
- La velocidad de adsorción de las moléculas sobre la superficie: cuando se crea una superficie, la velocidad con la cual las moléculas se sitúan en la superficie protegiéndola es un factor determinante en la formación de una espuma. Así, los surfactantes, que difunden rápidamente a la superficie, poseen una gran capacidad espumante.
- Las propiedades dilatacionales de la película de moléculas adsorbidas: es necesario que cuando una superficie se expande, la nueva superficie creada sea rápidamente ocupada por moléculas, este fenómeno está directamente relacionado con la viscoelasticidad superficial de la capa de moléculas adsorbida puesto que este parámetro mide precisamente la habilidad de la película para responder a un cambio en área (Carrera-Sánchez y Rodríguez, 2005).

Estabilidad de la espuma: La estabilidad de una espuma está gobernada principalmente por dos procesos:

- Difusión de gas o maduración de Ostwald: este fenómeno se debe a que la presión del gas en burbujas pequeñas es mayor que la presión del gas en burbujas grandes. En estas condiciones, las burbujas pequeñas

desaparecen a expensas de las grandes, debido a la difusión del gas desde las burbujas pequeñas a las grandes por el gradiente de la presión hidrostática entre las dos burbujas. En consecuencia, este mecanismo se encuentra favorecido en el caso de sistemas muy polidispersos. Otro factor importante que afecta a la maduración de Ostwald es la solubilidad del gas en la fase líquida.

- La coalescencia: consiste en la ruptura de la película líquida que queda entre dos burbujas para formar una única burbuja más grande, el proceso de coalescencia se puede separar en dos etapas: drenaje que consiste en la desaparición del líquido que ocupa el espacio entre dos burbujas de gas y produce el estrechamiento de las películas líquidas que separan dos burbujas y la ruptura de la película la cual sucede cuando la elasticidad superficial de la misma no es lo suficientemente elevada (Langevin, 2000).

B) Emulsiones: Una emulsión es en términos generales, una dispersión de gotas de un líquido inmiscible en otro, este último denominado fase continua (Bouyer y col., 2012). En general la capacidad emulsionante de una sustancia anfifílica se suele medir en términos del tamaño de gota de la emulsión formada, siendo mayor la capacidad emulsionante de una molécula cuanto menor es el tamaño de las gotas que forman la emulsión (Carrera-Sánchez y Rodríguez, 2005; Langevin, 2000). Durante el proceso de formación de una emulsión, el área interfacial entre la fase continua y la dispersa aumenta considerablemente, comparada con el área antes de formar la emulsión, con lo cual la energía libre interfacial también aumenta. De acuerdo con la termodinámica, todos los sistemas evolucionan hacia su estado general de energía mínima, es por esto que las emulsiones tienden a separarse en fases para minimizar el área de contacto interfacial y la energía libre. Esta inestabilidad se puede manifestar por varios mecanismos como son: floculación, coalescencia, sedimentación o cremado y maduración de Ostwald (Bouyer y col., 2012).

- **Floculación:** es el proceso por el cual dos gotas se encuentran y se unen sin que se produzca la ruptura de la película interfacial, este mecanismo depende del balance entre las fuerzas de atracción de van der Waals y las fuerzas de repulsión de tipo estérico debido a la presencia de moléculas en la interfase y electrostáticas, si el sistema posee carga superficial.
- **Coalescencia:** es el proceso por el cual dos gotas se encuentran y se produce la ruptura de la película interfacial de manera que forman una gota más grande, en consecuencia, este proceso es irreversible y viene determinado por la elasticidad interfacial de la película adsorbida que se opone a la deformación/ruptura de la misma.
- **Sedimentación/cremado:** Este mecanismo tiene lugar en la emulsión cuando el tamaño de las gotas es micrométrico, de acuerdo con la diferencia de densidades entre el líquido disperso y la fase continua, se produce el fenómeno de sedimentación o cremado (Carrera-Sánchez y Rodríguez, 2005; Langevin, 2000).
- **Difusión o maduración de Ostwald:** es un mecanismo de difusión de las moléculas de la fase dispersa a través de la fase continua, esta difusión se lleva a cabo de las gotas pequeñas hacia gotas más grandes, impulsadas por una mayor presión existente en las primeras. Con el tiempo, la distribución de tamaño de gota se desplaza hacia valores mayores (Bouyer y col., 2012; Langevin, 2000).

Los biopolímeros previenen los fenómenos de desestabilización ya que los biopolímeros que forman geles y los polisacáridos adelgazantes y que no se adsorben reducen el movimiento de las gotas a partir del incremento de la viscosidad de la fase continua. Los biopolímeros que se adsorben actúan en las interacciones entre las gotas y pueden evitar los fenómenos de inestabilidad induciendo las interacciones electrostáticas o estéricas repulsivas entre las gotas (Bouyer y col., 2012).

1.4 Propiedades fisicoquímicas de macromoléculas en medio acuoso

Las propiedades fisicoquímicas que son relevantes en el estudio de los sistemas acuosos precursores de emulsiones y espumas se presentan a continuación.

1.4.1 Propiedades de superficie

En las dispersiones coloidales una delgada región intermedia o frontera es conocida como interfase, la cual se encuentra entre la fase dispersa (aceite o aire) y la continua (sistema acuoso). Cada emulsión y espuma representa un sistema coloidal, en el cual las propiedades de la interfase son muy importantes porque las gotas, burbujas y partículas que los conforman pueden tener grandes áreas interfaciales (Schramm, 2005).

Estas dispersiones obtienen sus propiedades en gran parte de las propiedades de sus superficies y de sus interfases. Durante su elaboración, el almacenamiento y la manipulación, estas dispersiones no están completamente en equilibrio, ya que el transporte de masa por difusión y convección, los disturbios mecánicos y térmicos, resultan en situaciones de desequilibrio para estos sistemas, por lo que la estabilidad de estas dispersiones está gobernada en gran medida por la estabilidad de las delgadas películas de líquido entre las partículas dispersas. Las propiedades de las películas superficiales juegan un rol crucial en la estabilidad de las delgadas películas interfaciales (Dickinson, 1995), por lo que es de suma importancia su evaluación.

Tensión en la interfase gas/líquido

Cuando se expande la superficie de un líquido, las moléculas que originalmente se encontraban en la región interior son lanzadas al exterior. Por lo que, debe realizarse un trabajo para contrarrestar la fuerza de atracción entre estas moléculas y sus vecinas. Este proceso es similar a la vaporización de un líquido. Sin embargo, en la vaporización, las moléculas son expulsadas completamente

del líquido, en cambio en una capa superficial, aún siguen bajo la influencia de fuerzas intermoleculares energéticas (Chang, 1992).

La Figura 1.4 representa la explicación cinética de la tensión en la interfase, en donde la molécula situada en el interior de la masa líquida está rodeada uniformemente por moléculas de la misma naturaleza, y, en consecuencia, experimenta el mismo efecto de la fuerza de cohesión de un modo uniforme en toda su superficie.

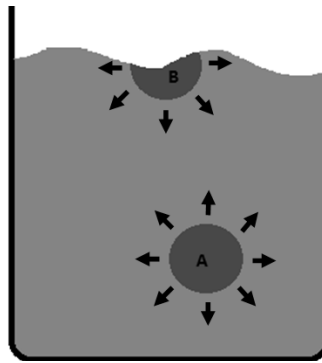


Figura 1.4. Fuerzas intermoleculares que actúan sobre una molécula de la capa superficial y sobre una molécula de la región interna del líquido (Chang, 1992).

En cambio, la molécula situada en la superficie libre del líquido se encuentra en tales condiciones que la mitad de la superficie experimenta la atracción hacia el interior del líquido, mientras que la otra mitad está rodeada de moléculas en fase gaseosa, que no ejercen fuerza atractiva apreciable. Esta propiedad que netamente diferencia al estado líquido del estado gaseoso es efecto de la misma fuerza con que se atraen mutuamente las moléculas. Esta fuerza de cohesión que tiende a impedir el paso del líquido a gas, es determinante de la existencia de superficie límite (Chang, 1992).

La cohesión, por lo tanto, es una fuerza que, como resultado de la atracción de las moléculas, tiende a la mínima superficie límite, esta fuerza tiende a reducir la superficie, de modo que se encuentre en el estado de menor energía, a esta fuerza se le llama tensión en la interfase gas/líquido y se define como: el trabajo necesario para aumentar en un cm^2 la superficie de un líquido. El valor de la tensión en la interfase depende en parte de la sustancia en contacto con la superficie libre, no es lo mismo si es un gas (aire), un sólido, o cualquier otro líquido, porque la resultante de dos fuerzas antagonistas, cohesión y atracción, entre partículas de la sustancia en contacto con la superficie, dará valores diferentes en cada caso (Jimenez y Macarulla, 1984), el Cuadro 1.2 muestra los valores de tensión en la interfase gas/líquido de distintas gomas.

Cuadro 1.2. Tensión en la interfase gas/líquido de gomas en disolución acuosa (Garti y Leser, 2001).

Goma	Goma wt %	γ_o (mN m^{-1})
Tragacanto	0.6	42
Xantana	0.6	43
Guar	0.7	55
Algarrobo	0.7	50
Alholva o Fenogreco	0.7	48

Los compuestos polares suelen aumentar la tensión en la interfase gas/líquido del agua, porque debido a su polaridad pueden atraer otras moléculas polares, como el agua, con lo que resulta reforzado el fenómeno de la cohesión. En cambio, las moléculas con grupos no polares, como no presentan atracción con las polares, se acumulan en la superficie, aumentando la distancia entre las moléculas acuosas, y disminuyendo el efecto de cohesión (Jimenez y Macarulla, 1984).

Tensión en la interfase líquido/líquido

En la interfase entre dos líquidos inmiscibles existirá un desequilibrio de fuerzas intermoleculares; esto da origen al fenómeno de tensión en la interfase de dos líquidos, el valor de este fenómeno se encuentra normalmente entre la tensión en la interfase gas/líquido individual de los líquidos en cuestión. Algunos valores de tensión en la interfase líquido/líquido entre el agua y una serie de aceites naturales se muestran en el Cuadro 1.3. Del mismo modo en el Cuadro 1.4 se muestra una serie de valores de tensión en la interfase líquido/líquido de distintos aceites y una dispersión de goma algarrobo al 0.7%, en el cual se aprecia que estos valores disminuyen al adicionar la goma, esto debido a las propiedades de superficie de la misma, que le permiten situarse en la interfase y reducir la energía libre entre los dos materiales.

Cuadro 1.3. Tensión en la interfase líquido/líquido entre el agua y aceites naturales (Lewis, 1993).

Componente	Temperatura (°C)	γ_1 (mNm ⁻¹)
Aceite de cacahuate	25	18.1
Aceite de semilla de algodón	25	14.9
Aceite de oliva	25	17.6
Aceite de coco	25	12.8

El Cuadro 1.5 muestra como las distintas fracciones proteínicas de la leche hacen disminuir la tensión en la interfase líquido/líquido en una mezcla de agua y mantequilla derretida a 40°C, esta mezcla tiene un valor de tensión en la interfase líquido/líquido de 19.2 mNm⁻¹(Lewis, 1993), al adicionar la proteína se puede apreciar una disminución de la tensión en la interfase líquido/líquido, siendo menor el valor presentado de la tensión en la interfase líquido/líquido para unas proteínas

que para otras debido a la diferencia en las propiedades superficiales de cada proteína.

Cuadro 1.4. Tensión en la interfase líquido/líquido entre algunos aceites con agua y aceites con disolución de goma algarrobo (Garti y Leser, 2001).

Componente	Goma (%)	γ_1 (mNm ⁻¹)
Aceite de soya	0	16
	0.7	12
Aceite de castor	0	30
	0.7	16.2
Aceite parafínico	0	36
	0.7	22

Cuadro 1.5. Tensión en la interfase líquido/líquido de proteínas en disolución acuosa (Lewis, 1993).

Proteína	γ_1 (mNm ⁻¹)
Euglobulina al 0.2 %	18
β - lactoglobulina al 0.2 %	14
α - lactoalbúmina al 0.2 %	11

El principal factor que controla el tamaño de glóbulo es la tensión en la interfase líquido/líquido. Los glóbulos son más deformables mientras la tensión en la interfase líquido/líquido es menor, haciendo más fácil la dispersión (Wilde, 2000). Hablando en términos generales, cuanto mayor es el valor de la tensión en la interfase líquido/líquido menor es la solubilidad de los solventes entre sí. Para facilitar la emulsión, la tensión en la interfase líquido/líquido entre agua y aceite debería hacerse disminuir por debajo de 10 mNm⁻¹ (Lewis, 1993).

Existen diferentes métodos para determinar la tensión en la interfase gas/líquido y líquido/líquido los cuales se pueden clasificar en:

- Métodos basados en la medición de una fuerza: dentro de éstos se pueden citar el método del plato o de Wilhelmy y el método del anillo. El método del plato mide la fuerza hacia abajo que sobre una placa lisa ejerce la interfase a la cual se desea determinar la tensión, la medida de la fuerza se hace uniendo la placa a una balanza sensible de torsión con alguna clase de dispositivo de elevación para bajar y subir la placa. En cuanto al método del anillo, un anillo se coloca sobre la superficie del líquido y se mide la fuerza requerida para separar el anillo de la superficie.
- Métodos basados en la medición de la presión: entre éstos tenemos el método de la elevación capilar en el que el líquido asciende dentro de un tubo capilar hasta que la presión hidrostática debido a la columna del líquido se iguala a la tensión en la interfase relacionada al ángulo de contacto. Y el método de presión máxima de burbuja en el cual una pequeña burbuja se insufla por el extremo de un capilar sumergido en un líquido, mientras la burbuja crece la presión dentro de ella también crece, pero el radio de la curvatura disminuye (Salager, 2005).
- Métodos basados en las medidas geométricas o de deformación de una interfase en un campo gravitacional: entre éstos podemos citar el método de la gota pendiente que se basa en el análisis de la forma de una gota colgante o flotante, esta forma está dada por la ecuación de Gauss-Laplace (Sinterface Technologies, 2005), la cual representa la relación entre la curvatura del menisco de un líquido y la tensión en la interfase, a continuación se presenta la ecuación de Gauss-Laplace:

$$\gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) = \Delta P_o + \Delta \rho g z \quad (1.1)$$

Donde:

γ -Tensión en la interfase (mN/m)

R_1 y R_2 - Radio principal de la curvatura (m)

ΔP_o - Diferencia de presión en un plano de referencia (Pa)

$\Delta \rho$ - Diferencia de densidad (kg/m^3)

g_z - Aceleración debida a la gravedad en la dirección z (m/s^2)

Por último, se tiene el de la gota giratoria en el que se somete una gota o burbuja de un fluido menos denso colocado en un cilindro de vidrio que tiene el otro fluido, a un movimiento de rotación rápido, la fuerza centrífuga induce un alargamiento axial de la gota a la cual se oponen las fuerzas capilares y la tensión se calcula con una ecuación que involucra la densidad, el periodo de rotación y el diámetro de la gota (Salager, 2005).

Adsorción de macromoléculas en interfase fluida

La región donde termina la masa de una fase y otra comienza es conocida como interfase, las propiedades de esta región son diferentes a las de las masas de las fases, es en esta interfase donde se lleva a cabo la adsorción de los biopolímeros con actividad superficial, la adsorción de un soluto puede ser evaluada por medio de la tensión en la interfase dinámica, para concentraciones de proteínas de aproximadamente $10 \mu\text{g/mL}$ se pueden apreciar tres regímenes en la curva de tensión en la interfase los cuales se encuentran representados en la Figura 1.5 (Beverung y col., 1999).

El primer régimen se conoce como inducción y en éste la tensión en la interfase corresponde a valores similares a los del soluto puro; este fenómeno es frecuentemente observado en soluciones de proteínas a concentraciones bajas. La Figura 1.6 muestra de forma esquemática la adsorción de las proteínas en la interfase, en este punto la concentración de proteínas en la interfase es baja.

En el segundo régimen, la tensión en la interfase muestra un descenso rápido que dura algunos segundos, debido a que la interfase comienza a saturarse más con moléculas de proteínas, por lo que se dan cambios de concentración en ambas superficies, esto se puede apreciar en la Figura 1.7, la cual también muestra que

otras moléculas provenientes del seno del líquido se transportaron a la interfase por medio de difusión y las que estaban inicialmente en esta zona comenzaron a sufrir algunos cambios de conformación, lo que les permiten orientar sus grupos hidrófobos de las cadenas laterales hacia la fase no acuosa, de este modo, reducen las interacciones entre la fase acuosa y la fase gas/líquida.

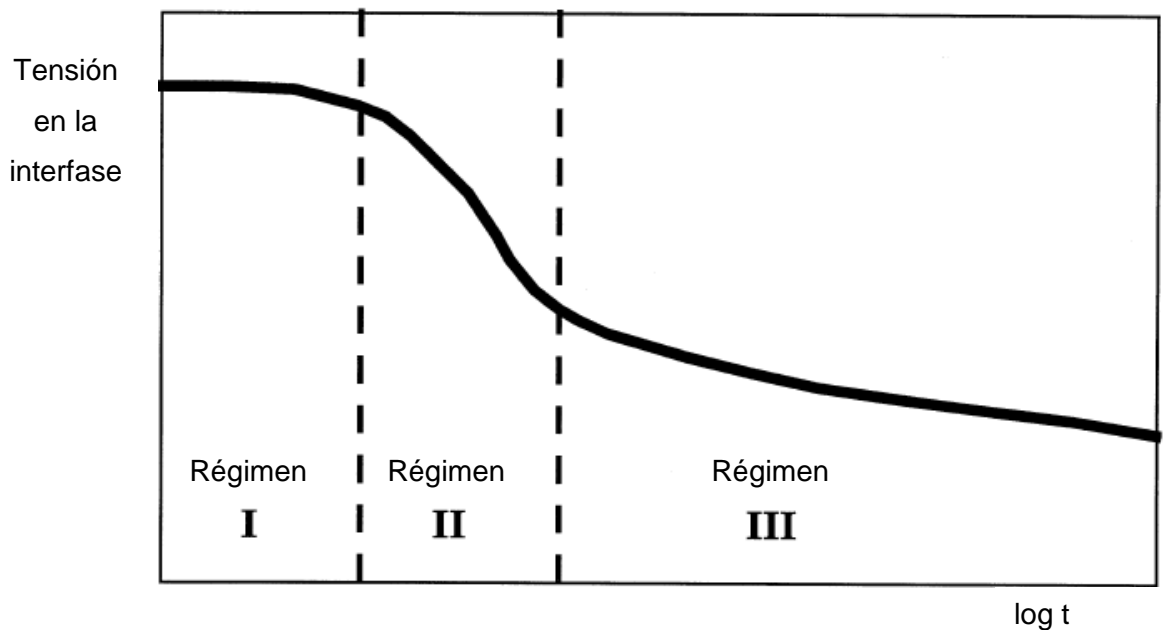


Figura 1.5. Regímenes de adsorción de biopolímeros (Beverung y col., 1999).

En el tercer régimen se da una reducción lenta de la tensión en la interfase porque se incrementan los cambios conformacionales de las proteínas ya adsorbidas y continúan hasta formar una red parecida a la de un gel, lo cual se puede apreciar en la Figura 1.8.

En la capa de moléculas adsorbidas inicialmente continúan los cambios de conformación, lo que propicia un ambiente ideal para la formación de la interfase, y debido a que las moléculas adsorbidas buscan conformaciones energéticamente más favorables y al continuar sumándose moléculas de proteínas a la interfase, se

da origen a capas múltiples que forman agregados y ramificaciones (Beverung y col., 1999).

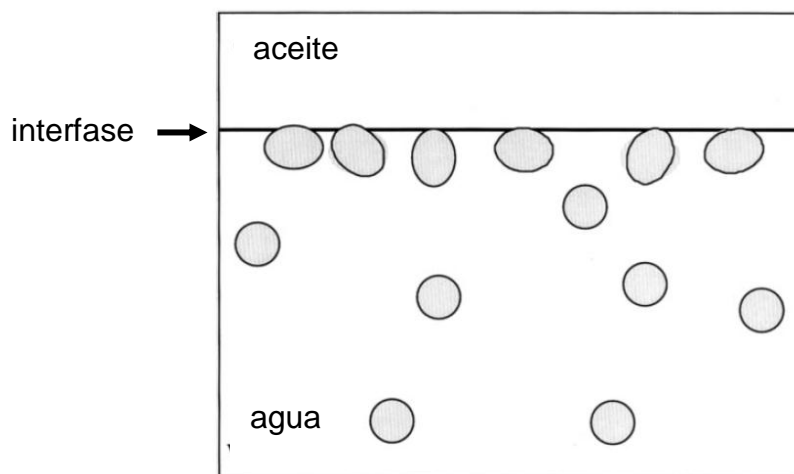


Figura 1.6. Representación esquemática de la adsorción de una proteína globular en el primer régimen (Beverung y col., 1999).

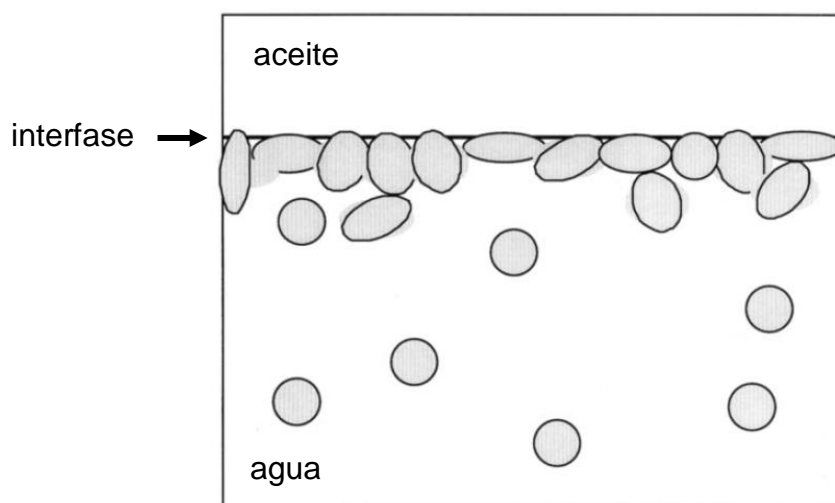


Figura 1.7. Representación esquemática de la adsorción de una proteína globular en el segundo régimen (Beverung y col., 1999).

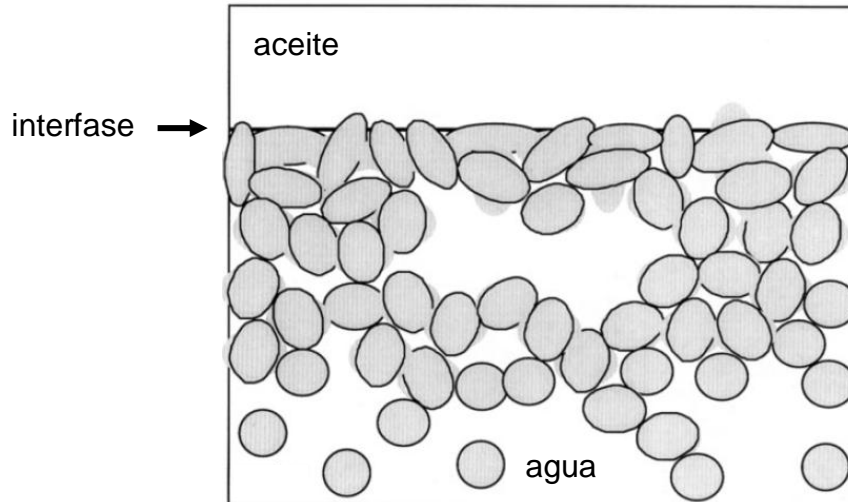


Figura 1.8. Representación esquemática de la adsorción de una proteína globular en el tercer régimen (Beverung y col., 1999).

En un sistema que consiste en un soluto anfifílico (molécula que posee una zona polar y otra apolar), una fase oleosa y una fase acuosa, el soluto tiende a acumularse en la interfase separando la fase oleosa y la fase acuosa cuando la energía libre del estado adsorbido es menor que la energía del estado no adsorbido. El cambio en las interacciones energéticas que ocurre como resultado de la adsorción de un soluto tiene dos fuentes, una asociada con la interfase y otra con el mismo soluto. Primero, cuando un soluto se adsorbe en una interfase líquido/líquido el número de contactos desfavorables entre el agua y las moléculas de aceite son reducidos. El contacto directo entre las moléculas de agua y aceite es reemplazado por contactos entre segmentos no polares del soluto y el aceite y entre los segmentos polares del soluto y el agua. Termodinámicamente, estas interacciones son más favorables que las interacciones directas entre las moléculas del agua y del aceite (Mc Clements, 2005).

1.4.2 Tamaño de partícula

El tamaño de partícula se considera generalmente como una medida del diámetro de las moléculas y se puede usar en el estudio de la interacción entre moléculas y los cambios conformacionales de las mismas, por ejemplo:

- Interacciones entre subunidades de la estructura macromolecular.
- Cambios conformacionales de la proteína debido a las uniones con el soluto.
- Cambios de forma en la cadena de una proteína desplegada.

Existen muchos métodos de determinación del tamaño de partícula, de los cuales se mencionaran algunos:

- Observación directa con microscopio: este método está limitado por el poder de resolución del microscopio, por lo que el intervalo de partículas que se pueden medir es reducido.
- Métodos de sedimentación, que a su vez se dividen en:
 - A) Sedimentación bajo gravedad: es una técnica que implica la sedimentación de las partículas por acción de la gravedad, y determina el tamaño de éstas por medio de la relación existente entre la distribución del tamaño de partículas a distintas profundidades de la muestra y la concentración.
 - B) Sedimentación centrífuga: esta técnica se emplea para sistemas en los que la sedimentación por medio de la gravedad es limitada, por lo que se emplea la centrifugación de la muestra contenida en un tubo, el cual después es sometido a una medición de la absorción o refracción de radiación electromagnética (rayos-X o UV).
- Cromatografía hidrodinámica: en esta técnica la dispersión líquida es forzada (presiones de alrededor de 20 atm) a atravesar una larga columna empaquetada de camas con poros de radios de 10 μm . Las partículas de diferentes tamaños viajan a diferentes velocidades a través de la columna, el efluente es colectado en fracciones como en una cromatografía y la concentración de partículas es determinada en cada fracción (Hunter, 1995).
- Métodos de dispersión de luz: esta técnica se basa en el hecho de que las partículas inmersas en un fluido son capaces de dispersar un rayo de luz

(efecto Tyndall), el patrón de la luz dispersada depende en gran medida del tamaño de partícula (Hunter, 1995).

De estos métodos de determinación de tamaño de partícula, uno de los más empleados en la caracterización de sistemas coloidales, poliméricos (sintéticos y naturales incluyendo proteínas y polisacáridos en disolución) y la investigación de formación de complejos, agregados y estabilidad de los sistemas, es el de dispersión de luz estática, en el cual un haz laser se dispersa por el medio a caracterizar y la señal se capta por un detector que mide la intensidad de dispersión de la luz en diferentes ángulos para cada disolución, concentración y solvente, determinando de este modo el tamaño de partícula (Holoubek, 2007). Para este trabajo se empleó un granulómetro Cilas 930, el cual opera bajo este principio, más adelante se retomarán las características de este equipo.

Las partículas que constituyen una muestra real, no siempre son de un solo tipo, generalmente exhiben un intervalo de tamaños y formas, por lo tanto la determinación de tamaño de partícula se lleva a cabo para obtener información sobre las características de tamaño de un conjunto de partículas, generalmente se requiere información sobre el tamaño medio de partícula y la distribución de tamaños alrededor de ese promedio (Brittain, 2001).

Cada vez que se quiere describir la distribución de tamaño de partícula de un sistema que es heterodisperso o polidisperso (que contiene muchos diferentes tamaños de partícula), es conveniente separar los datos en pasos o clases (Hunter, 1995), que se conocen como la normal y que identifican fracciones de tamaños, para luego calcular el porcentaje de partículas en cada fracción de tamaño, con los datos resultantes se puede graficar un histograma de tamaño de partícula o una curva que muestra el porcentaje acumulado (Brittain, 2001), un ejemplo de estas curvas se muestra en la Figura 1.9.

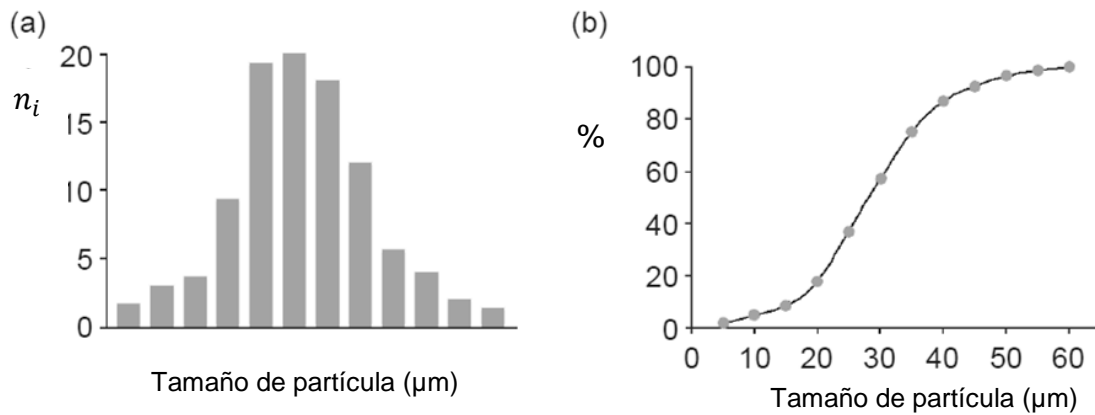


Figura 1.9. A) Histograma B) Curva de porcentaje acumulado (Hunter, 1995).

La característica más importante de la distribución de tamaño de partícula es la de diámetro medio, que indica la tendencia central (Hunter, 1995) y el cual está definido como:

$$\bar{d} = \frac{\sum n_i d_i}{\sum n_i} = \frac{\sum n_i d_i}{N} = \sum f_i d_i \quad (1.2)$$

Otras definiciones disponibles y que suelen emplearse para obtener el tamaño de partícula (Bouyer y col., 2012) son:

- El diámetro de superficie medio o sauter medio

$$d_{32} = \frac{\sum_i n_i d_i^3}{\sum_i n_i d_i^2} \quad (1.3)$$

- El diámetro de volumen medio

$$d_{43} = \frac{\sum_i n_i d_i^4}{\sum_i n_i d_i^3} \quad (1.4)$$

Donde:

\bar{d} - Diámetro medio (μm)

f_i - Fracción en la clase i (adimensional)

n_i - Número de partículas en la clase i (adimensional)

d_i - Punto medio de la clase i (μm)

1.5 Propiedades reológicas

Por definición, la reología es el estudio de la deformación y el flujo de la materia (Rao, 1999), una investigación reológica puede jugar un rol importante en la calidad, la optimización de procesos, las formulaciones de productos y sus modificaciones, también es posible evaluar, a través de ésta las características estructurales y moleculares de un material (Lapasin y Prici, 1999), de hecho, el análisis de los materiales a bajas velocidades de cizalla y la investigación de los esfuerzos de cedencia es de gran importancia, ya que es información necesaria para entender la estructura de los mismos (Steffe, 1996).

La ciencia de la reología creció considerablemente debido a los trabajos de investigación de los polímeros sintéticos, sus disoluciones en diferentes solventes y debido a los múltiples usos de los mismos. Sin embargo, debido a la naturaleza biológica de los alimentos, la reología de éstos ofrece muchas oportunidades únicas de estudio (Rao, 1999), para lo cual es importante conocer las definiciones básicas de ésta, como son, esfuerzo de cizalla, deformación, velocidad de cizalla, viscosidad, entre otras, las cuales se definen más adelante.

Una fuerza es una cantidad física cuya acción modifica el estado de reposo de un cuerpo, su forma o dimensiones, por lo cual esta fuerza es un vector que a diferencia de las cantidades escalares que tienen magnitudes, los vectores están definidos en términos de tres componentes, dirección, magnitud y sentido, los tensores son vectores de segundo orden y tienen nueve componentes. En un sistema cartesiano de coordenadas, un tensor de esfuerzo (σ) ejercido sobre una unidad de área de la superficie de un material de prueba, puede ser resuelto en términos de nueve componentes (σ_{ij}), de los cuales tres esfuerzos son normales y seis son tangenciales. En un flujo de cizallamiento simple que se encuentra entre las geometrías (cono-plato, platos paralelos, cilindros concéntricos, entre otras), $\sigma_{12} = \sigma_{21}$, mientras que los otros cuatro componentes tangenciales σ_{13} , σ_{23} , σ_{31} y σ_{32} , son iguales a cero, entonces el tensor puede escribirse como:

$$\sigma = \begin{bmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & 0 \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{33} \end{bmatrix} \quad (1.5)$$

Donde: σ es el esfuerzo de cizalla al que le corresponden los esfuerzos normales σ_{11} , σ_{22} y σ_{33} que son igual a cero para fluidos newtonianos y pueden tener magnitudes apreciables para algunos alimentos como masas para panificación, en este sentido, es la fuerza por unidad de área (F/A) requerida para producir una deformación en la estructura del material (Barnes y col., 1993), siendo, igual a un vector de fuerza dividido entre el área de aplicación cuyo valor se expresa en Pascales (Pa) (Rao, 1999).

El esfuerzo puede ser de tensión, de compresión o de cizalla (Steffe, 1996), en consecuencia, las deformaciones producidas pueden ser de distintos tipos:

- Deformación lineal: se origina a partir de un esfuerzo como compresión o tensión, donde el material se deforma en una sola dirección, por ejemplo: considerando una barra rectangular que debido a una fuerza es ligeramente alargada. La longitud inicial de la barra es L_0 y la longitud de la barra alargada es L donde $L=L_0+ \delta L$ con δL representando el incremento de la longitud, esta deformación γ se representa en la Figura 1.10.

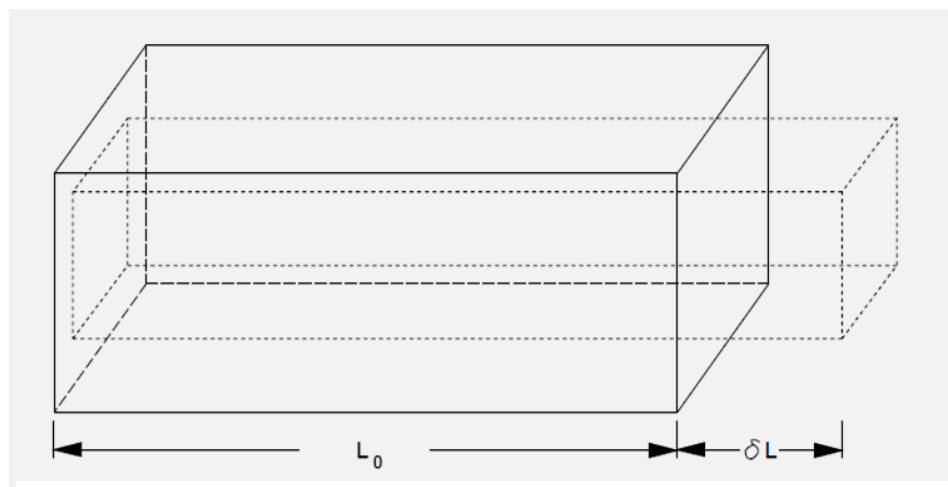


Figura 1.10. Representación esquemática de una deformación lineal (Steffe, 1996).

Su representación matemática corresponde a la siguiente ecuación:

$$\gamma = \frac{\delta L}{L_0} \quad (1.6)$$

- Deformación bajo cizalla o corte: este tipo de deformación se puede ilustrar con una barra rectangular de espesor h , donde la superficie inferior es estacionaria y la superficie superior sufre un desplazamiento lineal por una cantidad igual a δL , el esquema de esta deformación se presenta en la Figura 1.11.



Figura 1.11. Representación esquemática de una deformación bajo cizalla (Steffe, 1996).

Su representación matemática corresponde a la siguiente ecuación:

$$\gamma = \frac{\delta L}{h} \quad (1.7)$$

Cuando un material se deforma en mayor proporción, como es el caso de los materiales fluidos, se prefiere utilizar la variación de la deformación con respecto al tiempo, o la velocidad de cambio de la deformación, denominada velocidad de deformación, la cual en una prueba bajo cizalla o corte, se define como la

velocidad de cizalla $\dot{\gamma}$, que corresponde al gradiente de velocidad establecido en un fluido como resultado de la aplicación de un esfuerzo de cizalla, se expresa en segundos recíprocos (Rao, 1999).

Los componentes del tensor de la velocidad de deformación bajo cizalla $\dot{\gamma}$ en flujos viscométricos son:

$$\dot{\gamma} = \begin{bmatrix} 0 & \dot{\gamma} & 0 \\ \dot{\gamma} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (1.8)$$

La Figura 1.12 es una representación esquemática de un fluido entre dos placas paralelas, de espesor h , que al aplicar una fuerza a la capa superior de área definida, se va a mover a una velocidad constante v , y la capa inferior va a permanecer inmóvil, dando origen al gradiente de velocidades como resultado de la fricción interna entre capas, llamado retardo viscoso y tiene su origen en las fuerzas viscosas del fluido (Steffe, 1996).

Matemáticamente la velocidad de cizalla se define como:

$$\dot{\gamma} = \frac{d\gamma}{dt} = \frac{d}{dt} \left(\frac{dL}{h} \right) = \frac{\Delta v}{h} \quad (1.9)$$

Donde, en analogía con la ilustración de deformación bajo cizalla, L representa el cambio de posición, h es el espesor del sólido que se deforma, y t es un intervalo de tiempo, en el que se deforma.

Las propiedades reológicas de los materiales alimenticios se pueden expresar en términos de viscosidad (viscosimetría), elasticidad y viscoelasticidad y relacionan algunos componentes del tensor de esfuerzo con componentes específicos de la deformación o de la respuesta de la deformación y de la velocidad de cizalla. En términos de fases fluidas y sólidas, las funciones viscométricas son generalmente usadas para relacionar el esfuerzo con la velocidad de cizalla en los sistemas líquidos, mientras que las funciones elásticas están relacionadas con la función de

del esfuerzo en la deformación de sólidos. Las propiedades viscoelásticas abarcan la combinación de ambas propiedades, viscosas y elásticas (Rao, 1999).

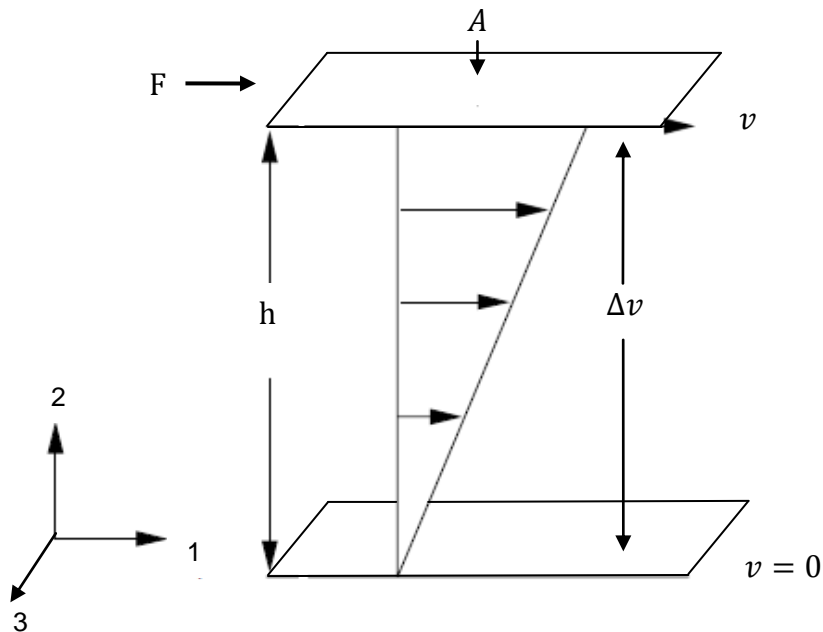


Figura 1.12. Representación esquemática del gradiente de velocidades entre dos placas paralelas (Steffe, 1996).

Un fluido puede diferenciarse de un sólido por su comportamiento cuando se somete a un esfuerzo. Un sólido elástico se deforma en una magnitud proporcional similar al esfuerzo aplicado, mientras que un fluido que se somete a un esfuerzo, fluye a una velocidad de cizalla que aumenta con el esfuerzo de cizalla creciente y presenta una resistencia constante a este esfuerzo (Geankoplis, 1998).

Comportamiento de un sólido

Cuando un esfuerzo es aplicado a un material sólido y el resultado de la curva de esfuerzo en función de la deformación es una línea recta que pasa por el origen, en este caso el material obedece a la ley de Hooke. Los materiales que presentan este comportamiento Hookeano, no fluyen y son linealmente elásticos y la

deformación permanece constante hasta que el esfuerzo es removido y el material regresa a su forma original.

Comportamiento de los fluidos

Los fluidos pueden ser estudiados sometidos a un continuo cizallamiento o una velocidad de cizalla constante. Experimentalmente se ha demostrado que el esfuerzo es directamente proporcional a la velocidad de cizalla e inversamente proporcional a la distancia de separación o espesor entre placas. Se expresa como la ley de la viscosidad de Newton cuando el flujo es laminar, donde η es una constante de proporcionalidad llamada viscosidad del fluido (Pa.s). El gradiente de velocidades de un fluido newtoniano es lineal. Cuando h tiende a cero y usando la definición de derivada, la ecuación puede escribirse como:

$$\sigma_{21} = \eta \frac{dv}{dh} = \eta \dot{\gamma}_{21} \quad (1.10)$$

Donde σ_{21} es el esfuerzo de cizalla o esfuerzo cortante y $\dot{\gamma}_{21}$ es la velocidad de cizalla o velocidad cortante (Geankoplis, 1988).

1.5.1 Comportamiento al flujo

El comportamiento elástico de muchos fluidos alimenticios es pequeño o puede ser despreciable, dejando a la viscosidad como la mayor área de interés de éstos fluidos. La mayoría de los tipos de comportamiento al flujo de los fluidos pueden ser descritos por medio de diagramas básicos de esfuerzo de cizalla y/o viscosidad en función de la velocidad de cizalla, como se muestra en las Figuras 1.13 y 1.14 respectivamente.

Comportamiento newtoniano

Los fluidos newtonianos son aquellos donde el esfuerzo de cizalla es directamente proporcional a la velocidad de cizalla y la curva comienza en el origen. Generalmente los alimentos que presentan este comportamiento son aquellos que

contienen compuestos de bajo peso molecular (por ejemplo: azúcares) y que no contienen altas concentraciones de algún polímero en disolución (por ejemplo: pectinas, almidones, entre otros) o sólidos insolubles (Rao, 1999). El modelo para un fluido newtoniano es descrito por la siguiente ecuación:

$$\sigma = \eta\dot{\gamma} \quad (1.11)$$

Comportamiento no newtoniano

Entre los fluidos con comportamiento no-newtoniano se pueden encontrar distintos tipos como: fluidificantes y espesantes cuya curva de esfuerzo de cizalla en función de la velocidad de cizalla es no lineal, también se pueden encontrar fluidos cuya curva no comienza en el origen (es decir: presentan esfuerzo de cedencia) o fluidos que exhiben dependencia del tiempo de cizallamiento; comportamientos reológicos presentados como resultado de los cambios estructurales del material (Rao, 1999).

Comportamiento fluidificante a la cizalla

En este tipo de fluidos, la curva resultante comienza del origen y tiene una elevación cóncava; es decir, un aumento en la velocidad de cizalla da un valor menor que el incremento proporcional en el esfuerzo de cizalla. El adelgazamiento a la cizalla puede ser debido a las fuerzas hidrodinámicas generadas durante el cizallamiento. La mayoría de los alimentos que presentan un comportamiento no-newtoniano exhiben un adelgazamiento a la cizalla (Rao, 1999).

De acuerdo con la literatura de la reología, existe otra posible razón para el comportamiento fluidificante a la cizalla de un material y se debe a que con el cizallamiento, las capas de disolvente se eliminan de moléculas o partículas disueltas, lo que significa, que las interacciones intermoleculares que causan la resistencia a fluir se reducen. Es importante mencionar que el comportamiento fluidificante de algunos materiales, no es uniforme en los intervalos de muy bajas o muy altas velocidades de cizalla (Schramm, 1994).

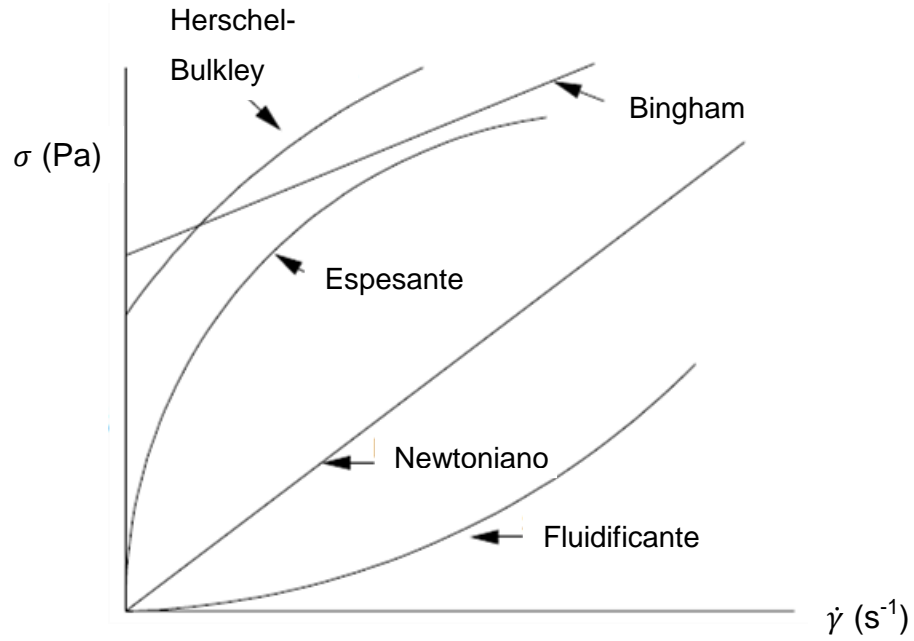


Figura 1.13. Diagrama básico de viscosidad en función de la velocidad de cizalla (Steffe, 1996).

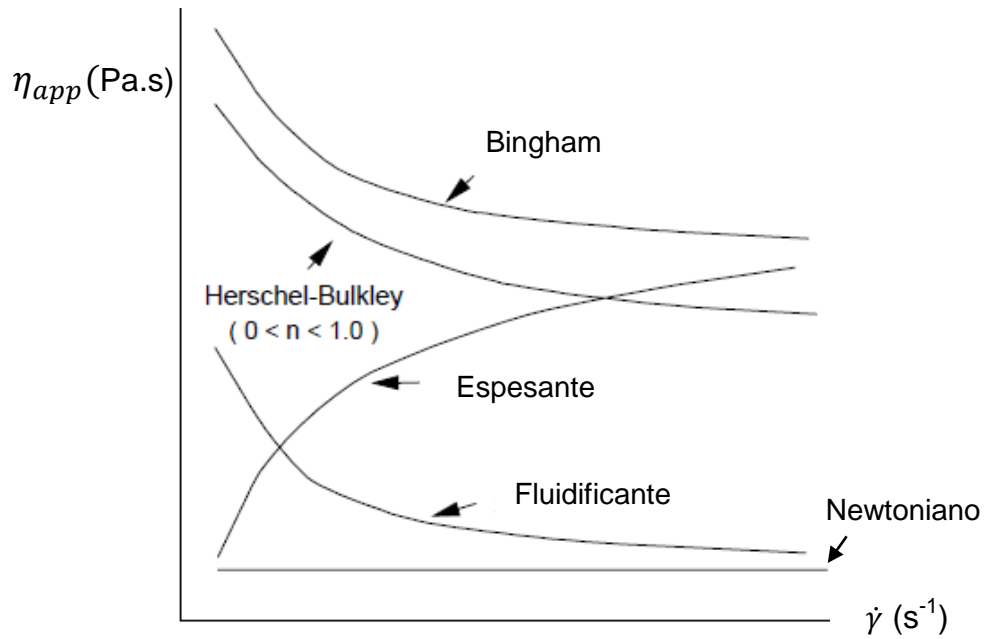


Figura 1.14. Diagrama básico de viscosidad en función de la velocidad de cizalla (Steffe, 1996).

En el intervalo de bajas velocidades de cizalla el movimiento Browniano de las moléculas las mantiene de forma aleatoria, a pesar de los efectos iniciales de la orientación generada por la cizalla (Schramm, 1994).

De acuerdo con la literatura de la reología, existe otra posible razón para el comportamiento fluidificante a la cizalla de un material y se debe a que con el cizallamiento, las capas de disolvente se eliminan de moléculas o partículas disueltas, lo que significa, que las interacciones intermoleculares que causan la resistencia a fluir se reducen. Es importante mencionar que el comportamiento fluidificante de algunos materiales, no es uniforme en los intervalos de muy bajas o muy altas velocidades de cizalla. En el intervalo de bajas velocidades de cizalla el movimiento Browniano de las moléculas las mantiene de forma aleatoria, a pesar de los efectos iniciales de la orientación generada por la cizalla (Schramm, 1994).

A muy bajas velocidades de cizalla algunos materiales fluidificantes a la cizalla, muestran un comportamiento similar al presentado por los líquidos newtonianos mostrando una viscosidad definida η_0 independiente de la velocidad de cizalla (Zona 1, Figura 1.16; tangente del ángulo α_1 , Figura 1.15). Un nuevo fenómeno toma lugar cuando se incrementa la velocidad de cizalla hasta tal punto que la cizalla induce la orientación molecular superando el efecto de aleatorización de las moléculas por efecto del movimiento Browniano, provocando una caída drástica en la viscosidad exhibiendo de este modo su comportamiento fluidificante a la cizalla (Zona 2, Figura 1.16), yendo hacia velocidades de cizalla más elevadas hay un punto en el que ya no es posible reducir más la viscosidad debido a que se ha alcanzado la orientación perfecta de las moléculas (Zona 3, Figura 1.16). El comportamiento mostrado a bajos y a elevados intervalos de velocidades de cizalla es llamado primer y segundo intervalos newtonianos en los cuales la viscosidad de los fluidos no newtonianos es independiente de la velocidad de cizalla un ejemplo de las curvas de estos fluidos se encuentra en la Figura 1.15 y 1.16 (Schramm, 1994).

Comportamiento espesante a la cizalla

La curva de los fluidos que muestran este comportamiento, comienza en el origen de la gráfica de esfuerzo de cizalla en función de la velocidad de cizalla y presenta un descenso cóncavo, es decir, un incremento en el esfuerzo de cizalla da un valor menor que el incremento proporcional en la velocidad de cizalla. Este tipo de fluidos se ha encontrado en dispersiones de almidón parcialmente gelatinizado (Rao, 1999).

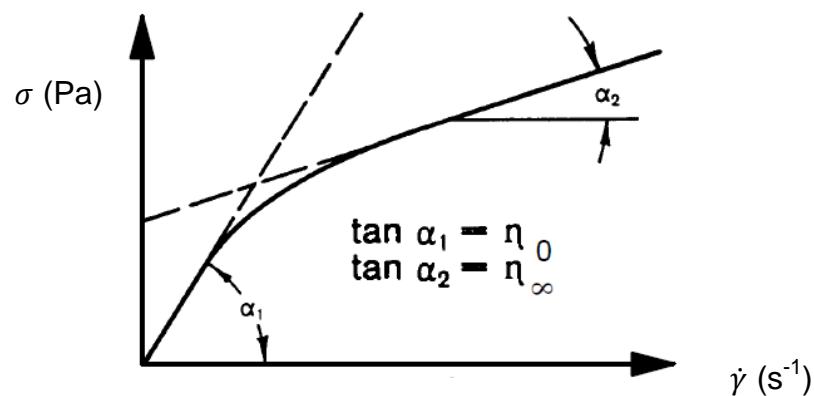


Figura 1.15. Curva de esfuerzo en función de la velocidad de cizalla de fluidos adelgazantes (Schramm, 1994).

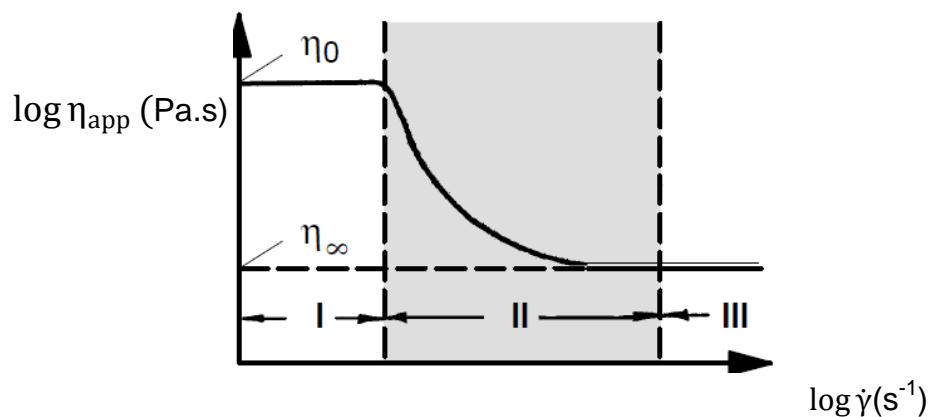


Figura 1.16. Curva de viscosidad en función de la velocidad de cizalla de fluidos adelgazantes (Schramm, 1994).

Esfuerzo inicial o de cedencia

El flujo de algunos materiales no comienza hasta que un valor mínimo de esfuerzo es excedido, llamado esfuerzo de fluencia (σ_0), algunos alimentos que presentan esfuerzo de cedencia son: concentrados de tomate, cátsup, mostaza y mayonesa (Rao, 1999).

Comportamiento dependiente del tiempo

Los alimentos que exhiben un comportamiento tixotrópico y/o antitixotrópico son aquellos presentan una reducción o un incremento en el esfuerzo de cizalla o la viscosidad aparente con el tiempo de cizallamiento evaluados a una velocidad de cizalla constante (Steffe, 1996), este fenómeno se observa fácilmente cuando en la curva de ascenso y descenso en un gráfico de esfuerzo de cizalla en función de la velocidad de cizalla no coinciden y los valores de esta última son menores, se tiene un fluido con tixotropía, la repetición del experimento sobre la misma muestra puede resultar en la obtención de una curva de equilibrio donde ya no existe dependencia del tiempo, un ejemplo de esta curva se muestra en la Figura 1.17 (Rao, 1999).

La mayoría de los alimentos que exhiben un comportamiento tixotrópico son sistemas heterogéneos que contienen una fase dispersa generalmente muy fina. En reposo, las partículas o las moléculas de un alimento están unidas entre ellas por fuerzas débiles, cuando la velocidad de cizalla aplicada durante el cizallamiento es lo suficientemente alta, las uniones entre las partículas se rompen, resultando en una reducción del tamaño de las unidades estructurales que, a su vez, ofrecen menor resistencia al flujo. El comportamiento espesante a la cizalla con dependencia del tiempo es llamado comportamiento antitixotrópico, en el cual los valores de esfuerzo de cizalla en orden decreciente de velocidad de cizalla son superiores a los de orden ascendente, este comportamiento se ejemplifica en la Figura 1.18.

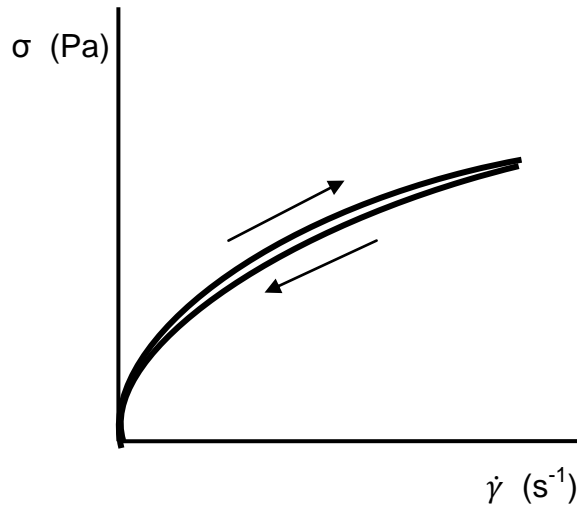


Figura 1.17. Comportamiento tixotrópico (Rao, 1999).

Modelos de flujo

Un modelo de flujo puede ser considerado como una ecuación matemática que puede describir datos reológicos, tal como datos de velocidad de cizalla y esfuerzo de cizalla en un diagrama básico que los relaciona y los cuales proveen una manera concisa de describir los datos. Numerosos modelos de flujo se pueden encontrar en la literatura de reología, algunos de los modelos encontrados se encuentran reunidos en el Cuadro 1.6.

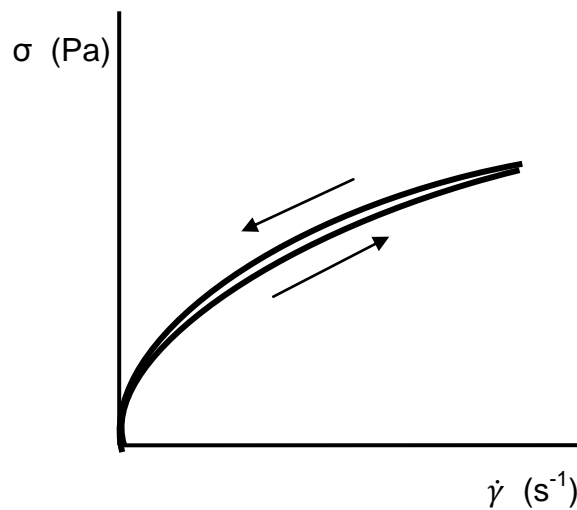


Figura 1.18. Comportamiento antitixotrópico (Rao, 1999).

Cuadro 1.6. Modelos de flujo para propiedades reológicas de fluidos (Rao, 1999; Steffe, 1996; Hewson y col., 2009).

Newtoniano	$\sigma = \eta \dot{\gamma}$
Ley de la potencia	$\sigma = K \dot{\gamma}^n$
Bingham	$\sigma = \sigma_0 + \eta \dot{\gamma}$
Herschek-Bulkley	$\sigma - \sigma_0 = K_H (\dot{\gamma})^{nH}$
Casson	$\sigma^{0.5} = K_{0c} + K_c (\dot{\gamma})^{0.5}$
Carreau	$\eta_a = \eta_\infty + \frac{\eta_0 - \eta_\infty}{[1 + (\lambda c \dot{\gamma})^2]^N}$
Ellis	$\eta_a = \frac{\eta_o}{1 + \left(\frac{\sigma}{\sigma_{1/2}}\right)^{\alpha-1}}$

Ley de la potencia

En un diagrama básico de cizalla las curvas de muchos fluidos se vuelven lineales cuando se grafican en coordenadas logarítmicas y la ley de la potencia describe los datos de los fluidos fluidificante y espesante a la cizalla.

$$\sigma = K \dot{\gamma}^n \quad (1.12)$$

Donde K es el índice de consistencia ($Pa \cdot s^n$) y el exponente n es el índice de comportamiento al flujo. Cuando $n=1$ se trata de un fluido newtoniano, cuando $n<1$ el fluido es fluidificante y cuando $n>1$ el fluido es espesante.

Bingham

Para un fluido plástico de Bingham que exhibe un esfuerzo de cedencia σ_0 , el modelo es:

$$\sigma = \sigma_0 + \eta \dot{\gamma} \quad (1.13)$$

Donde η es llamada viscosidad plástica de Bingham.

Herschel-Bulkley

Cuando el esfuerzo de cedencia de un alimento es medible, este puede ser incluido en el modelo de la ley de la potencia y el modelo se llamará entonces modelo de Herschel-Bulkley.

$$\sigma = \sigma_0 + K(\dot{\gamma})^n \quad (1.14)$$

Donde n es el índice de comportamiento al flujo, K es el índice de consistencia y σ_0 es el esfuerzo de cedencia.

Si el esfuerzo de cedencia de una muestra es determinado con un experimento independiente, K y n pueden determinarse con una regresión lineal de $\log(\sigma - \sigma_0)$ en función de $\log(\dot{\gamma})$ como la intersección y la pendiente respectivamente.

Casson

Es un modelo basado en una estructura que ha sido utilizada para numerosas dispersiones alimenticias, aunque fue desarrollado para caracterizar originalmente tintas para imprimir.

$$\sigma^{0.5} = K_{0c} + K_c(\dot{\gamma})^{0.5} \quad (1.15)$$

Al modelar los datos de un alimento con el modelo de Casson, resulta una línea recta cuando es graficada la raíz cuadrada de la velocidad de cizalla con la raíz cuadrada del esfuerzo de cizalla, siendo la pendiente K_c y la intercepción K_{0c} . El esfuerzo de cedencia de Casson es calculado como el cuadrado de la intercepción $\sigma_{0c} = (K_{0c})^2$ y la constante plástica de Casson como el cuadrado de la pendiente $\eta_{Ca} = (K_c)^2$.

Ellis

Es un modelo que se emplea cuando se presenta un fluido adelgazante a la cizalla pero que al aplicar el modelo de la potencia presenta desviaciones significativas a valores bajos y elevados de velocidad de cizalla, observándose la distintiva

meseta newtoniana en condiciones de bajo y elevado cizallamiento. Éste es un modelo de tres parámetros, los cuales describen el comportamiento adelgazante de fluidos con comportamiento no newtoniano, independiente del tiempo y adelgazantes a la cizalla (Sochi y Blunt, 2008). De acuerdo con este modelo, la viscosidad del fluido se encuentra dada por:

$$\eta = \frac{\eta_0}{1 + \left(\frac{\sigma}{\sigma_{1/2}}\right)^{\alpha-1}} \quad (1.16)$$

Donde: η_0 es la viscosidad constante a baja cizalla, σ es el esfuerzo de cizalla, $\sigma_{1/2}$ es el esfuerzo de cizalla en el cual la viscosidad vale la mitad del valor de η_0 , mientras que α es un parámetro que es análogo al recíproco del índice de consistencia n en el modelo de la potencia, que proporciona una medida del grado de comportamiento adelgazante que presenta el fluido, cuanto mayor sea el valor de α , mayor es el grado de adelgazamiento por efecto de la cizalla (Hewson y col., 2009).

1.5.2 Reología dilatacional

El estudio de las propiedades mecánicas de las interfases fluidas tiene gran relevancia para varios procesos naturales y tecnológicos que incluyen sistemas multifases caracterizados por grandes áreas específicas como las películas líquidas, emulsiones y espumas. Siendo estos sistemas en su mayoría casos prácticos sometidos a condiciones dinámicas, la tensión dinámica en la interfase y la reología dilatacional, son características importantes, que pueden ser la clave para la estabilidad de los mismos (Ravera y col., 2010). De este modo la comprensión del comportamiento mecánico de las capas de solutos solubles o insolubles, como surfactantes, biopolímeros y sus mezclas en interfaces líquidas es fundamental (Sinterface Technologies, 2005).

Existen varios estudios experimentales en la literatura sobre la reología dilatacional de capas con adsorción de surfactantes y muchos de éstos están basados en la técnica experimental de los tensiómetros. Bajo condiciones

dinámicas la capa adsorbida sufre deformaciones las cuales conducen a la aparición de esfuerzos superficiales. Éstos causan un aumento en los valores de los esfuerzos ejercidos sobre la superficie por la mayor parte del fluido, modificando de esta forma el comportamiento del sistema. Este hecho afecta la ocurrencia de muchos procesos importantes tales como la formación, movimiento, deformación y ruptura de glóbulos y burbujas, afectando de este modo la formación y vida de almacenamiento de sistemas dispersos (Ivanov y col., 2005; Miller y Fainerman, 2004).

Los esfuerzos pueden ser originados por dos tipos de deformación: cizalla y expansión/compresión. Los coeficientes que caracterizan estos esfuerzos son conocidos como viscosidad interfacial de cizalla y viscosidad interfacial dilatacional, respectivamente. La viscosidad interfacial de cizalla es una cantidad bien definida. Probablemente la principal razón para esto es el hecho de que cuando la capa adsorbida se somete a cizalla, la adsorción no cambia a lo largo de la superficie (debido a que el área permanece constante), de tal forma el fluido que rodea la superficie tiene poco efecto sobre los procesos que ocurren en la interfase. El origen de la viscosidad interfacial de cizalla, para surfactantes simples puede ser debido a movimientos de las moléculas de una posición de equilibrio a otras y para polímeros y proteínas adsorbidos, se puede atribuir también a cambios en la conformación y/o a interacciones entre las moléculas.

A diferencia de la viscosidad interfacial de cizalla, la viscosidad interfacial dilatacional no posee una definición exacta en la literatura y, en muchos casos, los valores experimentales reportados dependen de los modelos usados para la interpretación de los datos obtenidos (Yeung y Zhang, 2006).

En este trabajo se empleó la reología dilatacional o reología de compresión/expansión, en la cual la variación de la tensión en la interfase es equivalente al esfuerzo, mientras la correspondiente modificación superficial es el cambio del área. La investigación de la reología dilatacional de los sistemas con agentes surfactantes es importante por diferentes razones, primero, estos estudios experimentales pueden proveer una mejor comprensión del proceso ocurrido en la

adsorción en las capas, debido a la estrecha relación existente entre las características de cantidades macroscópicas, como son la tensión en la interfase dinámica y la viscoelasticidad dilatacional y los mecanismos de adsorción los cuales generalmente dependen de las características del surfactante (Ravera y col., 2009).

La reología dilatacional tiene una especial importancia en sistemas que contienen surfactantes o, más en general, para capas interfaciales compuestas. Para estos sistemas se puede atribuir un módulo viscoelástico, o una viscosidad dilatacional, a la respuesta de la interfase caracterizada dinámicamente con expansiones /compresiones (Ravera y col., 2010). Las propiedades reológicas de las capas adsorbidas se expresan por medio de la relación entre la variación de la tensión en la interfase γ , a partir de su valor inicial γ^0 y la expansión (o contracción) del área superficial A . La tensión dilatacional en la interfase de un sistema sometido a expansión (o contracción) del área superficial, puede escribirse como la suma de dos términos:

$$\gamma = \varepsilon\beta + \eta\dot{\beta} \quad (1.17)$$

El primero es un comportamiento puramente elástico, que es proporcional a la variación relativa del área:

$$\beta = \frac{\Delta A}{A_0} = \frac{(A(t) - A_0)}{A_0} \quad (1.18)$$

El segundo es un término viscoso, proporcional a la velocidad de variación del área, este carácter viscoso surge del proceso de relajación en la capa adsorbida o de la reequilibración de la adsorción.

$$\dot{\beta} = \frac{d\beta}{dt} \quad (1.19)$$

La siguiente ecuación es la Ecuación de Gibbs, la cual corresponde a la definición del complejo de viscoelasticidad dilatacional o módulo de viscoelasticidad dilatacional, ε .

$$\varepsilon = \frac{\Delta\gamma}{\Delta A/A_0} = \varepsilon_d + iw\eta_d \quad (1.20)$$

Donde: w es la frecuencia angular, ε es el módulo de viscoelasticidad que consta de dos partes. La primera, $\varepsilon' = \varepsilon_d$ es la elasticidad dilatacional y la otra es la parte imaginaria $\varepsilon'' = w\eta_d$ que está directamente vinculada con la viscosidad dilatacional. Los coeficientes ε_d y η_d se denominan entonces como la elasticidad y la viscosidad de la superficie de dilatación.

Cualquiera que sea el tensiómetro empleado para los experimentos de reología dilatacional, el modulo de viscoelasticidad dilatacional ε se obtiene por medio de la imposición de un barrido de frecuencia al área superficial A . para cada frecuencia angular que posee:

$$A = A^0 + \check{A} \sin(wt) \quad (1.21)$$

Donde A^0 es el área superficial de referencia y \check{A} es la amplitud de oscilación del área (Ravera y col., 2009).

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2.1 Objetivos

General

Evaluar el efecto de la mezcla de concentrado de suero de leche y goma tragacanto sobre las propiedades fisicoquímicas y reológicas en interfases fluidas, proponiendo alternativas de agentes formadores y estabilizadores de dispersiones alimenticias.

Particulares

1. Determinar la adsorción y los módulos dilatacionales en la interfase fluida de sistemas acuosos de mezclas de goma tragacanto y concentrado de suero de leche, mediante la aplicación de pruebas de tensión en la interfase dinámica y reología dilatacional.
2. Determinar el tamaño de partícula y el comportamiento al flujo en sistemas acuosos de mezclas de goma tragacanto y concentrado de suero de leche, mediante pruebas de difracción de luz láser y pruebas de cizalla estacionaria.

2.2 Materiales

Los materiales empleados para la elaboración de la fase acuosa son:

- Goma tragacanto al 0.3 y 0.5% (p/p) base seca, marca Cedrosa, lote 601.005 provista por Control de drogas S.A. de C.V, humedad determinada por termobalanza de $10.84 \pm 0.04\%$.
- Concentrado de suero de leche al 2, 3 y 4% (p/p) base seca, ESP-WPC34-0001 marca Hegart de México S.A de C.V., grasa 0.05%, proteínas 33-35%, carbohidratos (lactosa) 57-60%, pH 6 – 6.7, cenizas 6.5 – 8% y humedad determinada por termobalanza de $3.07 \pm 0.08\%$.
- Agua purificada marca “E pura”

- Aceite de cártamo marca “Oleíco”

2.3 Métodos

2.3.1 Preparación de los sistemas acuosas

Las disoluciones de los biopolímeros y las mezclas de éstos se elaboraron con un agitador de propela (RW 20, Ika), cada uno por separado y a distintas condiciones, el concentrado de suero a una velocidad de 1300 rpm a 25 °C por 30 minutos, la goma tragacanto a una velocidad de 1300 rpm, a 40 °C por 30 minutos, en ambos casos se dejó reposar por un periodo de 24 h para asegurar su completa hidratación. Para el caso de los sistemas acuosos en mezcla, los biopolímeros se dispersan del mismo modo descrito anteriormente pero empleando el doble de la concentración requerida y una vez transcurrido el tiempo de hidratación se mezclaron en partes iguales (es necesario tener en cuenta que se van a diluir las dispersiones al juntarlas, por eso hay que realizar al doble la concentración de cada polímero), se adicionó 0.02% de azida de sodio como conservador en todos los casos al momento de elaborar los sistemas acuosos.

2.3.2 Determinación de pruebas de rutina de los sistemas acuosos

Se determinó la humedad de los biopolímeros en una termobalanza (MD45, OHAUS), a una temperatura de 100 °C y empleando una muestra de 1 gramo, también se determinó la densidad de los sistemas acuosos en un densímetro digital (DA-100 M, Metler-Toledo), a una temperatura de 25 °C y la determinación de pH de los sistemas acuosos se realizó con un medidor de pH portátil (WP pH, Tester 3) a una temperatura de 25 °C, estas pruebas se realizaron por triplicado y se obtuvo su valor promedio.

2.3.3 Determinación de tensión en la interfase gas/líquido y líquido/líquido de los sistemas acuosos

Se realizó con un tensiómetro de gota colgante (PAT-1, Sinterface, Alemania), cuyo funcionamiento se basa en el análisis de la forma de una gota colgante en la punta de un tubo capilar, determina los diámetros de la gota en la dirección (x, z) por medio de una cámara que los digitaliza; las imágenes digitales de la gota son grabadas en función del tiempo y son ajustadas detalladamente por medio de un programa computacional con la ecuación de Gauss-Laplace, descrita anteriormente, la cual representa la relación entre la curvatura del menisco del líquido y la tensión en la interfase (Sinterface Technologies, 2005). La Figura 2.1 muestra un diagrama del funcionamiento del equipo, se pueden observar los distintos componentes y la forma en la que se realiza la medición.

Las pruebas de tensión en la interfase gas/líquido se realizaron con una fase externa que es el aire y en las de tensión en la interfase líquido/líquido se empleó una fase externa que es aceite vegetal (ver Materiales). Antes de hacer una prueba es importante asegurarse de que el equipo esté calibrado colocando una pequeña esfera metálica diseñada para este fin en vez de una gota y seleccionando el enfoque adecuado, además de proporcionar de manera precisa las condiciones de prueba que son la densidad (determinada previamente) y la temperatura (25 °C).

El equipo proporciona curvas de tensión en la interfase gas/líquido y/o líquido/líquido en función del tiempo, tal como la que se presenta en la Figura 2.2, en estas curvas se puede apreciar el fenómeno de adsorción y el valor final de la tensión en la interfase al equilibrio, el cual es el último valor medido por el equipo una vez que el valor de γ se mantiene constante, es en este momento cuando se ha llegado al equilibrio y el agente tensoactivo se ha adsorbido completamente en la interfase, este último valor medido corresponde a la tensión en la interfase al equilibrio gas/líquido o líquido/líquido.

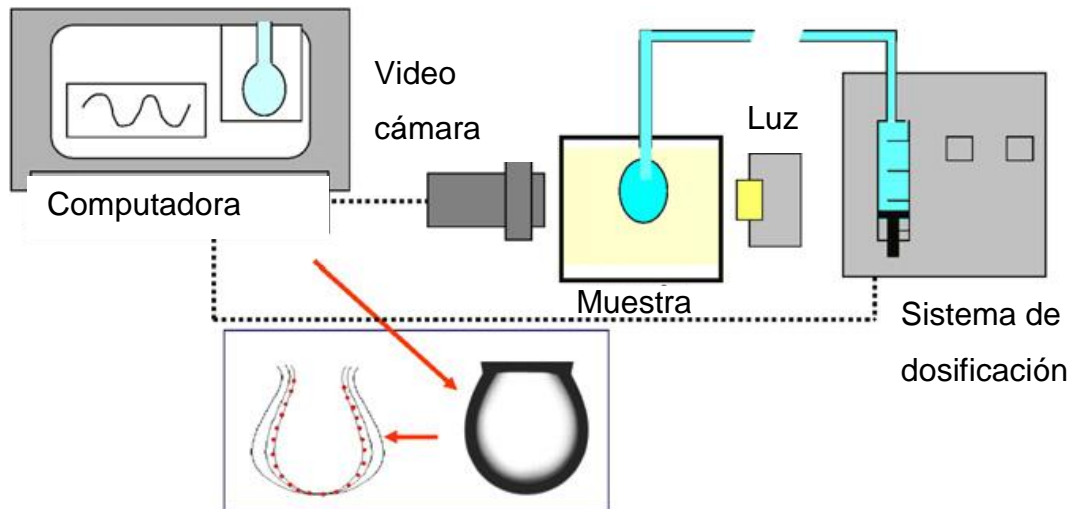


Figura 2.1. Diagrama de funcionamiento del tensiómetro (Ravera y col., 2010).

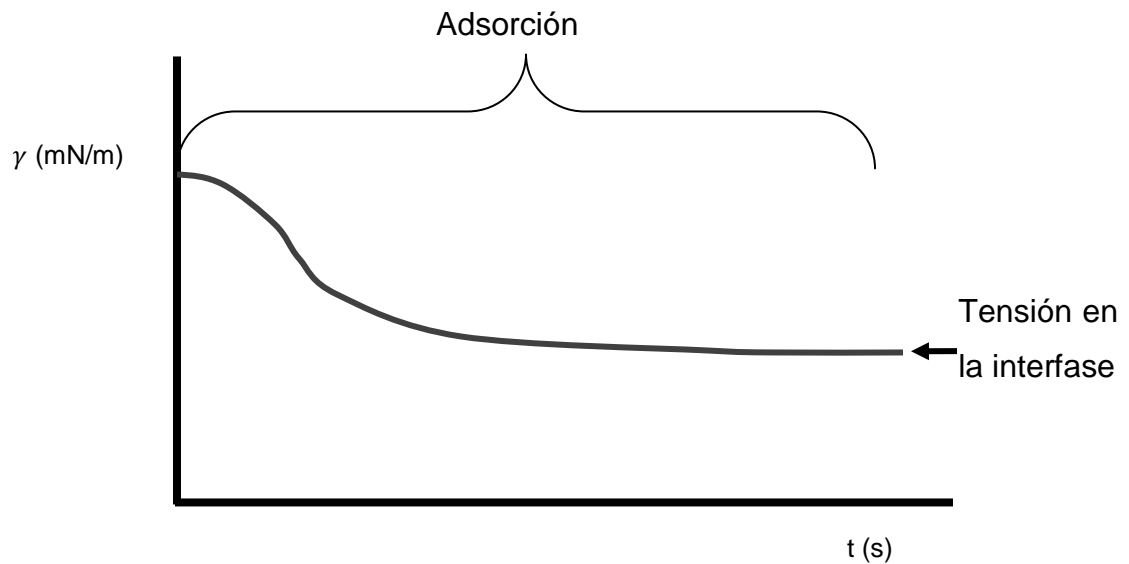


Figura 2.2. Curva típica de tensión en la interfase (Sinterface Technologies, 2005).

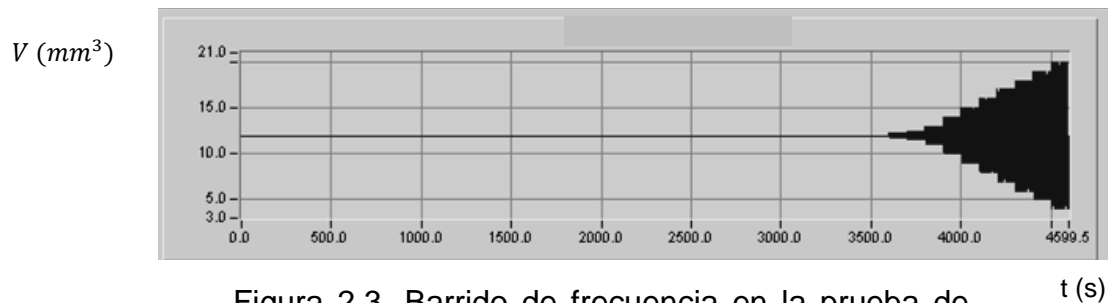
2.3.4 Determinación del proceso de adsorción de los sistemas acuosos

Esta prueba se realizó con el mismo equipo que la tensión en la interfase, pero en este caso, el proceso de adsorción en interfase de un biopolímero está relacionado

con la tensión en la interfase de la disolución del mismo a través del tiempo, es decir, al evaluar la curva obtenida de tensión en la interfase en función del tiempo (Figura 2.2), se puede ver que la tensión en la interfase disminuyó conforme avanzó el tiempo, hasta un punto en el que se mantuvo constante, a este proceso se le llama adsorción.

2.3.5 Determinación de reología dilatacional de los sistemas acuosos

Se empleó el mismo equipo que en tensión en la interfase, de hecho se usó la misma gota en la que se hizo dicha prueba. Después de que la gota alcanzó la tensión en la interfase al equilibrio, se realizó un barrido de amplitud de deformación el cual se muestra en la Figura 2.3, a los datos obtenidos con este barrido se les aplicó la transformada de Fourier mediante el programa del equipo para obtener el módulo viscoso y elástico.



Para determinar la amplitud en la que se presenta la zona de viscoelasticidad lineal se empleó el gráfico de los módulos en función del cambio de volumen, como se muestra en la Figura 2.4, donde se resaltó en un círculo los puntos en los que los módulos presentaron un valor lineal con respecto al cambio de volumen, estos puntos son lo que se denomina zona de viscoelasticidad lineal.

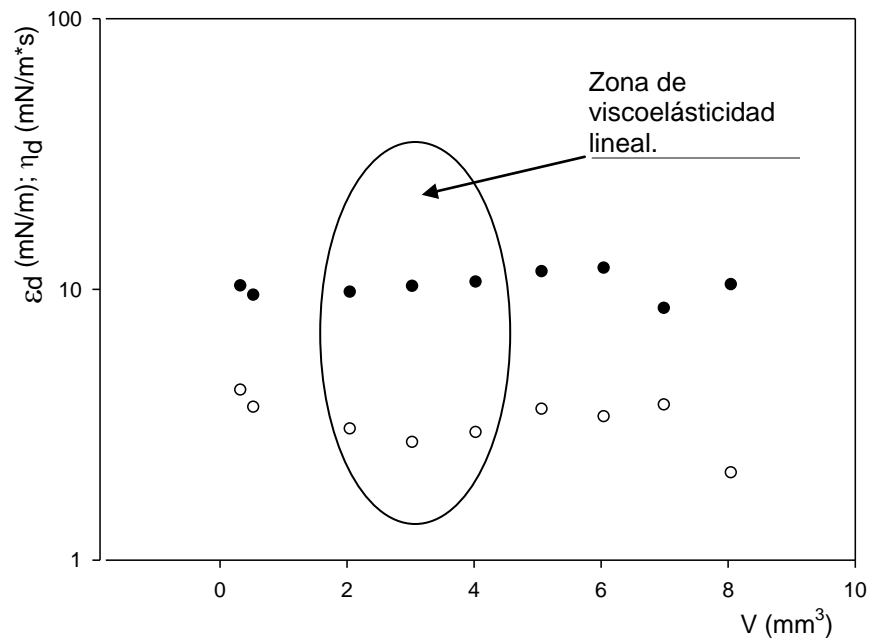


Figura 2.4. Gráficos obtenidos a partir del barrido de amplitud en la prueba de reología dilatacional, símbolos llenos (ϵ_d) y símbolos vacíos (η_d).

Con la amplitud seleccionada en el paso anterior se realizó una prueba de barrido de frecuencia (Figura 2.5) y a los resultados obtenidos se les aplicó la transformada de Fourier mediante el programa del equipo para obtener los datos de módulo viscoso y elástico en función de la frecuencia como se muestra en la Figura 2.6.

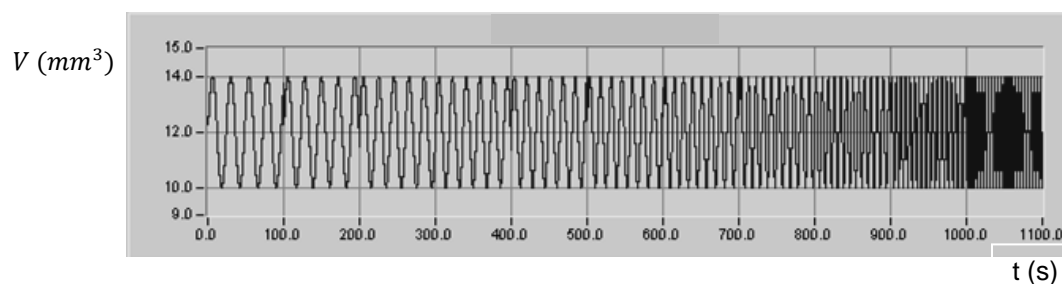


Figura 2.5. Barrido de frecuencia en la prueba de reología dilatacional.

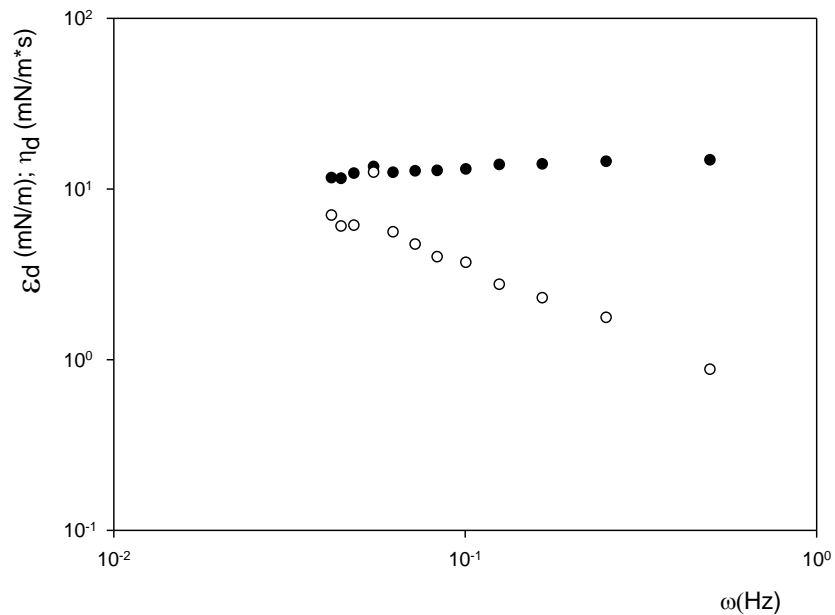


Figura 2.6. Gráficos obtenidos a partir del barrido de frecuencia en la prueba de reología dilatacional, símbolos llenos (ϵ_d) y símbolos vacíos (η_d).

2.3.6 Determinación de tamaño de partícula de los sistemas acuosos

Se empleó un equipo de dispersión estática de luz láser (granulómetro Cilas 930) que permite determinar la distribución del tamaño de partícula de diferentes materiales como sólidos y líquidos. Bajo el principio que cuando una partícula es iluminada por una fuente de luz monocromática, un patrón de difracción en forma de anillos concéntricos es obtenido, donde la distancia entre cada uno de los anillos depende del tamaño de la partícula (CILAS, 2004). El principio de funcionamiento del granulómetro se encuentra representado de forma esquemática en la Figura 2.7.

La muestra se alimenta al equipo por vía líquida que consiste en la dispersión de la muestra en un líquido y hacerlo fluir a través de una celda, empleando un sistema de recirculación. Se obtienen histogramas de distribución de tamaño de partícula, un ejemplo de dicho histograma proporcionado por el equipo es la Figura 2.8.

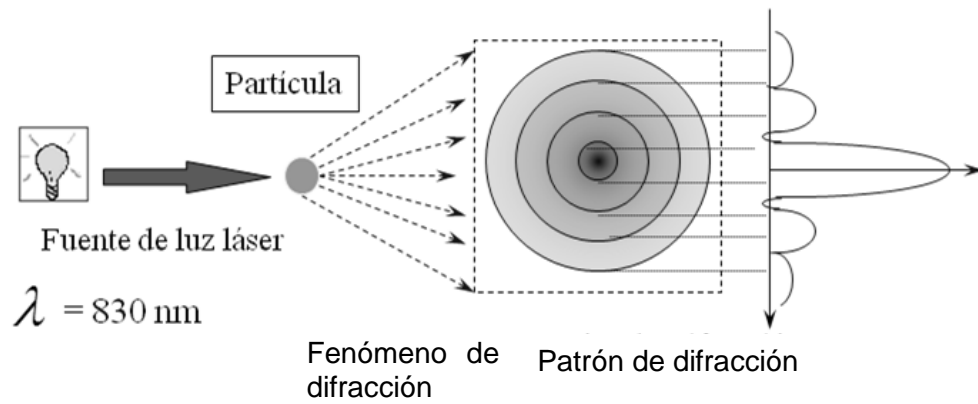


Figura 2.7. Representación esquemática del principio de funcionamiento del granulómetro Cilas 930 (CILAS, 2004).

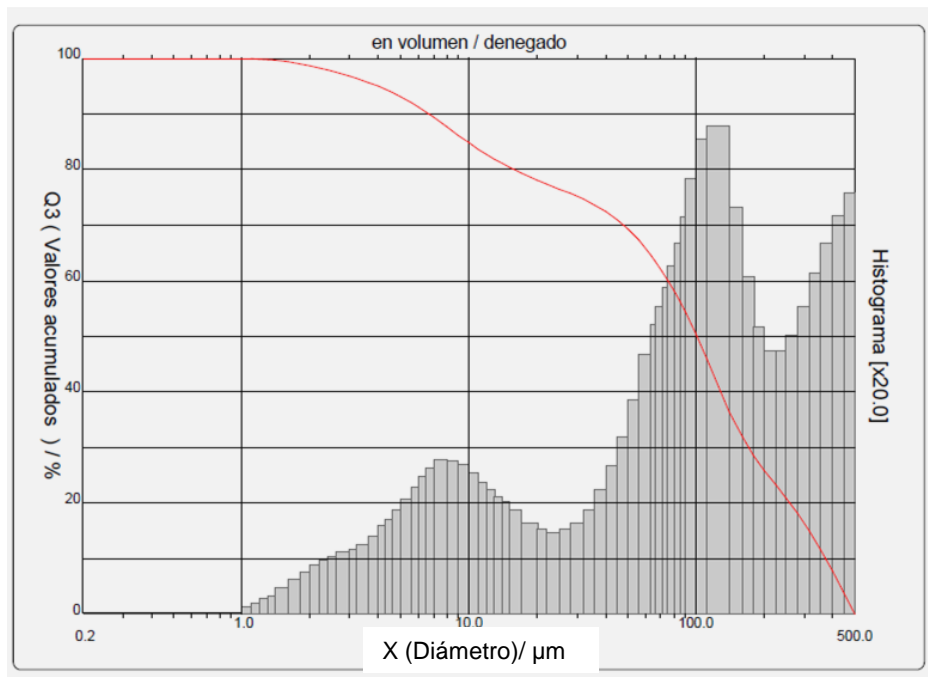


Figura 2.8. Ejemplo de histograma de distribución de tamaño de partícula proporcionado por el equipo.

2.3.7 Determinación del comportamiento al flujo de los sistemas acuosos

El comportamiento al flujo de los sistemas acuosos se realizó en un reómetro marca Physica Anton Paar modelo MCR 301, con un sistema de medida CP 75-1, que es un cono de 1° de 7.5 cm de diámetro, se empleó un intervalo de velocidad de cizalla de $1-300 \text{ s}^{-1}$ para la goma tragacanto y las mezclas y para el concentrado de suero de leche de $10-300 \text{ s}^{-1}$, realizando una curva de ascenso y otra de descenso, el funcionamiento de este equipo se basa en que el cono transfiere cantidad de movimiento a la muestra contenida entre éste y una placa; desde el cono que gira a una velocidad de rotación se mide el par de torsión o torque del motor requerido para moverlo y se transforma a esfuerzo de cizalla por una constante que depende de la geometría utilizada. La velocidad de rotación se transforma en velocidad de cizalla con la constante de proporcionalidad respectiva, que también depende de las dimensiones de la geometría (Martínez-Padilla, 2011). Las propiedades reológicas se calcularon a través de la relación entre el esfuerzo de cizalla y la velocidad de cizalla proporcionados por el equipo, de acuerdo con los modelos reológicos presentados en la sección 1.4.1.

2.4 Tratamiento estadístico

Se obtuvo el valor promedio, desviación estándar y el coeficiente de variación de las pruebas en que se realizaron repeticiones.

ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

3.1 Densidad relativa

El Cuadro 3.1 muestra los valores promedio de densidad relativa de las diferentes muestras analizadas, se observa que los valores más bajos son los de la goma tragacanto que se encuentran entre 1.002 y 1.004, para las dispersiones de concentrado de suero de leche se encuentran entre 1.008 y 1.005 mostrando un claro incremento de la densidad al incrementarse la concentración. Para las mezclas el incremento de la concentración conlleva un claro incremento en los sólidos, lo que a su vez trae consigo un incremento en los valores de la densidad relativa encontrándose entre 1.012 y 1.019.

Cuadro 3.1. Densidad relativa promedio de los sistemas acuosos.

Muestra	Promedio	Desviación Estándar	Coefficiente de Variación (%)
Goma tragacanto 0.3%	1.002	0.0002	0.02
Goma tragacanto 0.5%	1.004	6E-05	0.006
Concentrado de suero de leche 2%	1.008	5E-05	0.005
Concentrado de suero de leche 3%	1.012	0	0
Concentrado de suero de leche 4%	1.015	0	0
Concentrado de suero de leche 2% y goma tragacanto 0.3%	1.012	5E-05	0.0051
Concentrado de suero de leche 3% y goma tragacanto 0.3%	1.013	4E-05	0.0042
Concentrado de suero de leche 4% y goma tragacanto 0.3%	1.018	6E-05	0.006
Concentrado de suero de leche 2% y goma tragacanto 0.5%	1.012	5E-05	0.005
Concentrado de suero de leche 3% y goma tragacanto 0.5%	1.014	5E-05	0.005
Concentrado de suero de leche 4% y goma tragacanto 0.5%	1.019	5E-05	0.005

3.2 Potencial de iones hidronio (pH)

Los valores promedio de las mediciones de pH de las disoluciones de los biopolímeros solos y en mezcla se encuentran en el Cuadro 3.2.

Cuadro 3.2. pH a 25 ± 0.8 °C de los sistemas acuosos.

Muestra	Promedio	Desviación Estándar	Coefficiente de Variación (%)
Goma tragacanto 0.3%	6.71	0.005	0.08
Goma tragacanto 0.5%	6.64	0.01	0.2
Concentrado de suero de leche 2%	6.91	0	0
Concentrado de suero de leche 3%	6.81	0.005	0.08
Concentrado de suero de leche 4%	6.76	0.01	0.1
Concentrado de suero de leche 2% y goma tragacanto 0.3%	6.95	0	0
Concentrado de suero de leche 3% y goma tragacanto 0.3%	6.76	1E-15	1E-14
Concentrado de suero de leche 4% y goma tragacanto 0.3%	6.71	0	0
Concentrado de suero de leche 2% y goma tragacanto 0.5%	6.91	0.005	0.08
Concentrado de suero de leche 3% y goma tragacanto 0.5%	6.88	0	0
Concentrado de suero de leche 4% y goma tragacanto 0.5%	6.71	0	0

Todas las muestras presentaron valores de pH cercanos a la neutralidad ya que se encuentran entre valores de 6.64 y 6.95, se aprecia que el concentrado de suero de leche mostró valores ligeramente mayores a los presentados por la goma tragacanto, tanto en los biopolímeros solos como en las mezclas se observó una tendencia a disminuir el pH al incrementarse la concentración de los mismos. Se puede apreciar que el concentrado de suero de leche tuvo mayor influencia sobre los sistemas en mezcla, debido a su mayor concentración, ya que los valores obtenidos en estos son muy parecidos a los presentados por dichas proteínas.

3.3 Tensión en la interfase al equilibrio gas-líquido

El Cuadro 3.3 contiene los valores de tensión en la interfase al equilibrio de los biopolímeros y sus mezclas, el concentrado de suero de leche presentó valores menores de tensión en la interfase que los de la goma tragacanto, aunque hay que tomar en consideración que este último biopolímero se evaluó en concentraciones hasta 12 veces menores a las del concentrado de suero de leche. Para el caso de las mezclas se aprecia que la combinación de los biopolímeros favorece la reducción de la tensión en la interfase, ya que los valores obtenidos con éstas, son menores que los obtenidos al evaluar los biopolímeros individualmente. Al observar atentamente las mezclas de goma tragacanto al 0.5%, se aprecia que van disminuyendo, hasta que la tensión en la interfase ya no puede reducirse más, lo cual puede ser debido a un exceso de partículas de los biopolímeros en la interfase causando una saturación y propiciando una competencia de éstos.

Cuadro 3.3. Tensión en la interfase al equilibrio (gas-líquido) de los sistemas acuosos.

Muestra	γ_0 (mN/m)
Goma tragacanto 0.3%	47.33
Goma tragacanto 0.5%	44.56
Concentrado de suero de leche 2%	46.04
Concentrado de suero de leche 3%	42.91
Concentrado de suero de leche 4%	42.01
Concentrado de suero de leche 2% y goma tragacanto 0.3%	43.53
Concentrado de suero de leche 3% y goma tragacanto 0.3%	42.81
Concentrado de suero de leche 4% y goma tragacanto 0.3%	42.06
Concentrado de suero de leche 2% y goma tragacanto 0.5%	41.72
Concentrado de suero de leche 3% y goma tragacanto 0.5%	40.63
Concentrado de suero de leche 4% y goma tragacanto 0.5%	40.79

La Figura 3.1 muestra las curvas de tensión en la interfase obtenidas de los sistemas acuosos elaborados con concentrado de suero de leche; en ésta también se observa que al incrementar la concentración de concentrado de suero de leche se obtienen valores menores de tensión en la interfase, lo cual puede ser debido a que al aumentar la concentración del biopolímero también se incrementa el número de moléculas presentes en la disolución, entonces hay más moléculas que se pueden adsorber en la interfase y por lo tanto se reduce la tensión en la interfase. Nylander y col. (1999), investigaron la tensión en la interfase gas/líquido de varias disoluciones de concentrado de suero de leche. En un sistema similar al evaluado en este trabajo, se obtuvieron valores similares a los de ellos, que sólo variaron en tres unidades.

En la Figura 3.1 se presenta la tensión en la interfase dinámica en función del tiempo del concentrado de suero de leche a las tres concentraciones, como se mencionó en el apartado 1.3 de antecedentes, estas curvas pueden ser divididas en tres regímenes que son característicos para muchas proteínas (Beverung y col., 1999). El primer régimen es el tiempo de inducción (0 a 80 segundos) en el cual las moléculas adsorbidas son pocas y la pendiente de la curva en este intervalo de tiempo no es muy pronunciada, esto es porque se inicia la migración de las moléculas a la interfase.

El segundo régimen es llamado saturación de la monocapa, la pendiente de la curva en este segmento es más pronunciada, dando un descenso rápido de la tensión en la interfase, se encuentra aproximadamente en el intervalo de tiempo de 80 a 2000 segundos, en este régimen la interfase comienza a saturarse con las moléculas del concentrado de suero de leche, incrementando la concentración de éstas en la superficie y reduciendo rápidamente la tensión en la interfase.

La gelificación interfacial es el tercer régimen, en el cual, el descenso de la tensión en la interfase es lento, por lo que la pendiente de la curva en este segmento es menos pronunciada que en el segmento anterior, aproximadamente se encuentra entre los 2000 a 3600 segundos, en este intervalo de tiempo la capa adsorbida de moléculas tiene algunos cambios de conformación y se puede construir una red parecida a la de un gel.

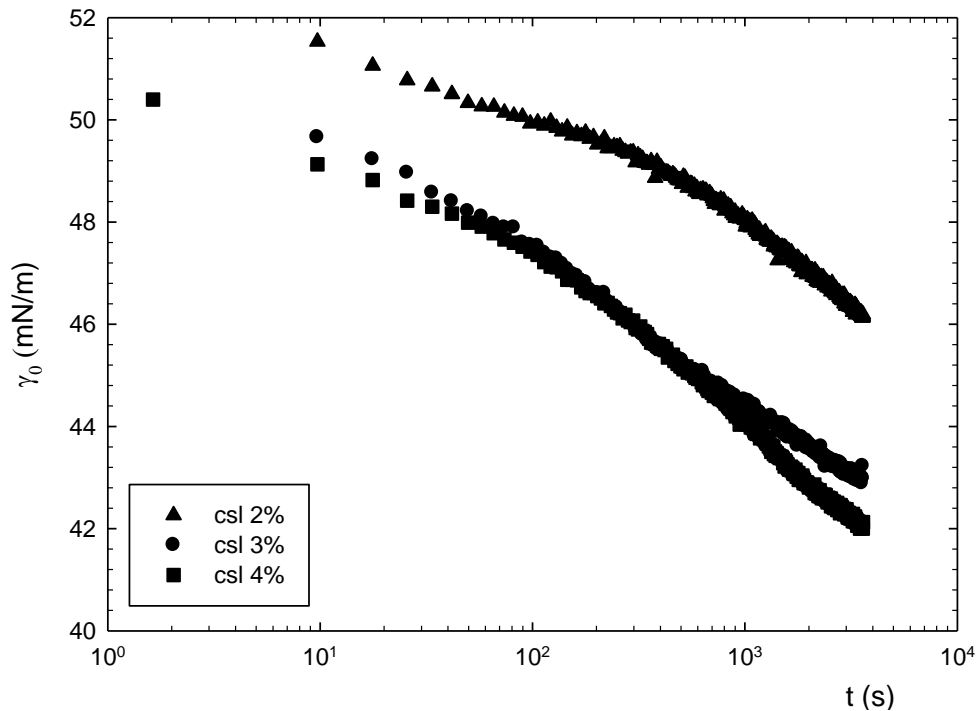


Figura 3.1. Tensión en la interfase de concentrado de suero de leche a 2, 3 y 4%.

Las curvas correspondientes a la tensión en la interfase de la goma tragacanto se encuentran en la Figura 3.2, se puede notar que presenta un comportamiento similar al del concentrado de suero de leche, con la diferencia de que el proceso de adsorción de la goma en la interfase es más eficiente ya que requirió 2000 segundos para llegar al equilibrio, en comparación con el concentrado de suero de leche que requirió 3600 segundos para llegar al equilibrio, sin embargo, se aprecia que la pendiente de las curvas del concentrado de suero de leche es mayor, lo que indica que ésta se adsorbe con mayor rapidez.

Cabe hacer notar que la tendencia de las curvas de tensión en la interfase es similar a la presentada por el suero, que al incrementar la concentración, se ve una reducción en los valores de tensión en la interfase, hecho que es semejante a lo encontrado por Moreira y col., (2012), quienes evaluaron la tensión en la

interfase de la goma tragacanto a distintas concentraciones y sus resultados confirman que a una mayor concentración de goma se obtienen valores menores de tensión en la interfase. En el Cuadro 3.3 se encuentran los valores que se obtuvieron para la goma tragacanto que son de 47.33 mN/m a 0.3% y 44.56 a 0.5%, estos valores son comparables con los encontrados por Moreira y col. (2012), que son de 51.72 mN/m a 0.3% y 48.54 mN/m a 0.6%.

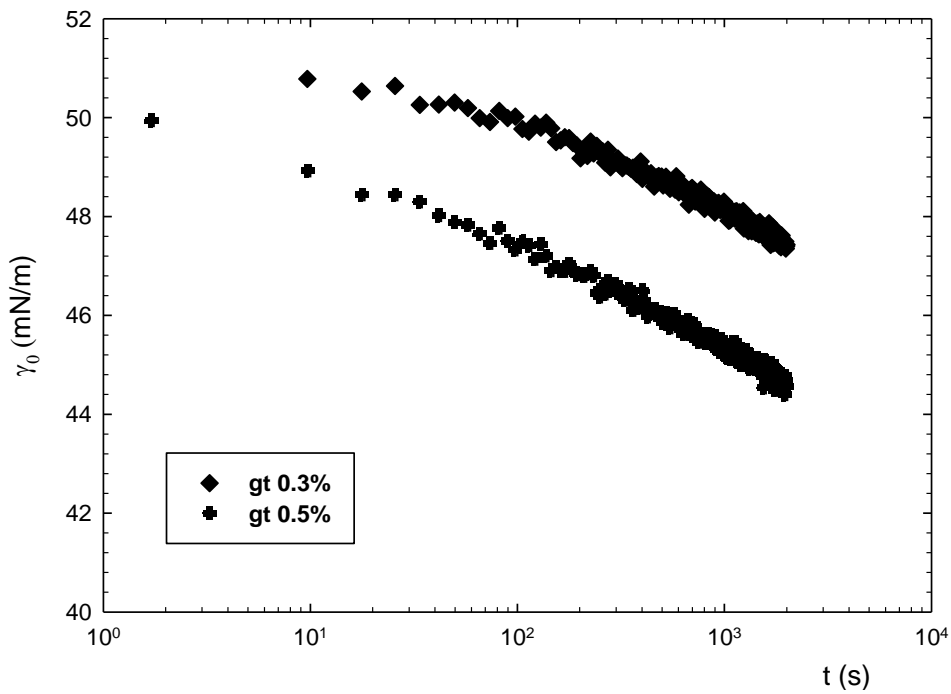


Figura 3.2. Tensión en la interfase de goma tragacanto a 0.3 y 0.5%.

Se puede observar que a concentraciones bajas (0.3%) la goma tragacanto proporciona tensiones superficiales similares a las presentadas por el concentrado de suero de leche a concentraciones de hasta seis veces mayores (2%), corroborando que la goma tragacanto se posiciona más eficientemente en la interfase que el concentrado de suero de leche. Moreira y col. (2012) atribuyen el comportamiento descrito anteriormente al número de fracciones insolubles que

contiene la goma tragacanto, también concluyeron que al compararla con la goma Guar (goma que también posee propiedades de superficie) determinaron que las propiedades de superficie de la primera son claramente superiores a las presentadas por la goma guar.

En el caso de la goma tragacanto también se pueden identificar los regímenes propuestos por Beverung y col., (1999) ya que al igual que las proteínas, la goma tiene grupos hidrófilos e hidrófobos que le proveen la característica de molécula anfifílica. El primer régimen se observa de 0 a 30 segundos, lo que indica que las moléculas cercanas a la interfase se situaron más rápidamente en ésta; el segundo régimen se encuentra aproximadamente de 30 a 600 segundos, puede suceder que otras moléculas de la goma que se encontraban en el seno del líquido migren hacia la interfase, por lo cual se da un descenso más rápido de la tensión en la interfase. El tercer régimen se encuentra entre los 600 y 2000 segundos, en este lapso de tiempo las moléculas que están situadas en la interfase pueden presentar algunos cambios de conformación de modo que orientan sus grupos hidrófobos hacia el aire, por eso la tensión se reduce más lentamente y la pendiente de este segmento de la curva no es muy pronunciada.

La Figura 3.3 muestra las curvas de tensión en la interfase de las mezclas de las distintas concentraciones de concentrado de suero de leche con la concentración de 0.3% de goma tragacanto, en ésta se aprecia que el concentrado de suero de leche fue el biopolímero que tuvo mayor influencia en el comportamiento de las mezclas, ya que el tiempo que tardaron para llegar al equilibrio fue de 3600 segundos, así como también el comportamiento de la curva o del mecanismo de adsorción es más parecido al que presenta el concentrado de suero de leche, con excepción de la mezcla de concentrado de suero de leche al 2% para la cual la presencia de la goma favorece la adsorción del suero, mientras que para las concentraciones de 3 y 4% no hubo un efecto notable. También se observa la misma tendencia de los valores obtenidos del concentrado de suero y de la goma siendo que a mayor concentración se presenta un menor valor de tensión en la interfase.

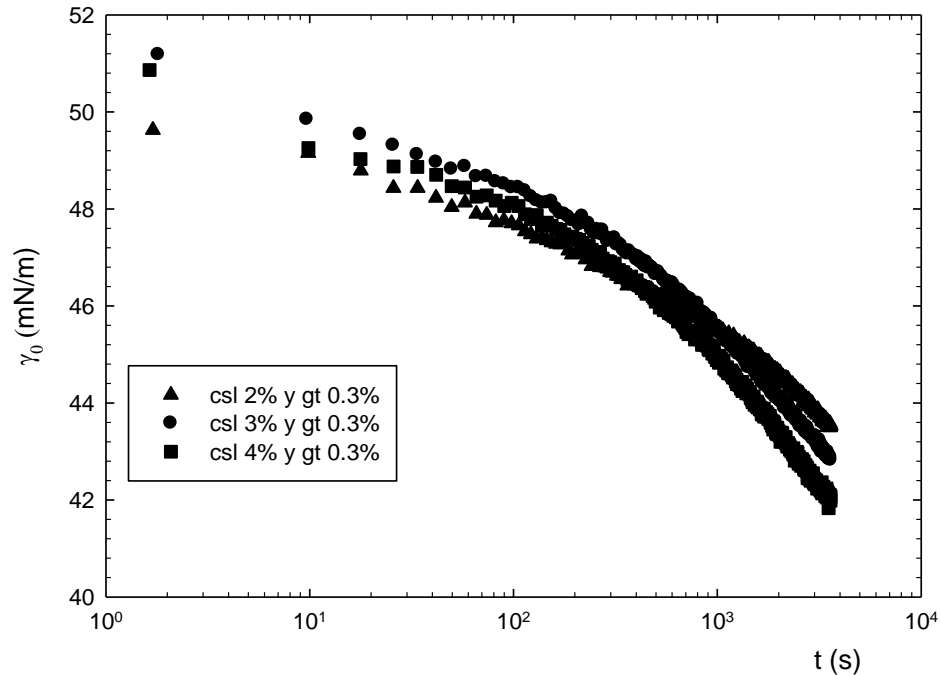


Figura 3.3. Tensión en la interfase de mezclas de concentrado de suero de leche (2, 3 y 4%) y goma tragacanto (0.3%).

El primer régimen se puede observar de 0 a 100 segundos tal como sucedió en el concentrado de suero individualmente. El segundo régimen se puede ubicar aproximadamente entre 100 y 2000 segundos, distinguiéndose del tercer régimen se ubica de 2000 a 3600 segundos.

La Figura 3.4 muestra las curvas de tensión en la interfase de los sistemas elaborados con las distintas concentraciones de concentrado de suero de leche en mezcla con goma tragacanto al 0.5%, la tendencia que presentaron estas mezclas es diferente al comportamiento de los biopolímeros individualmente. Las mezclas de goma tragacanto 0.5% y concentrado de suero de leche 3% y 4% tuvieron un comportamiento similar presentando valores muy cercanos entre ellas, de 40.63 y 40.79 mN/m respectivamente, lo cual puede ser debido a un exceso de moléculas en la interfase, producto de las elevadas concentraciones, tal como lo reportan Moreira y col., (2012) quienes sugieren que a altas concentraciones de goma

tragacanto se presenta el fenómeno de concentración crítica en el cual el valor de la tensión en la interfase comienza a mantenerse constante debido a la saturación de moléculas en la película. La mezcla de concentrado de suero de leche al 4% y goma tragacanto al 0.5% presentó un comportamiento diferente en el segundo régimen, siendo en éste, más rápida la adsorción, ya que inicia en 48 mN/m y disminuyó rápidamente su valor posiblemente debido a la alta concentración de moléculas que favoreció la migración de éstas hacia la interfase, llegando más rápidamente a la concentración crítica en la interfase.

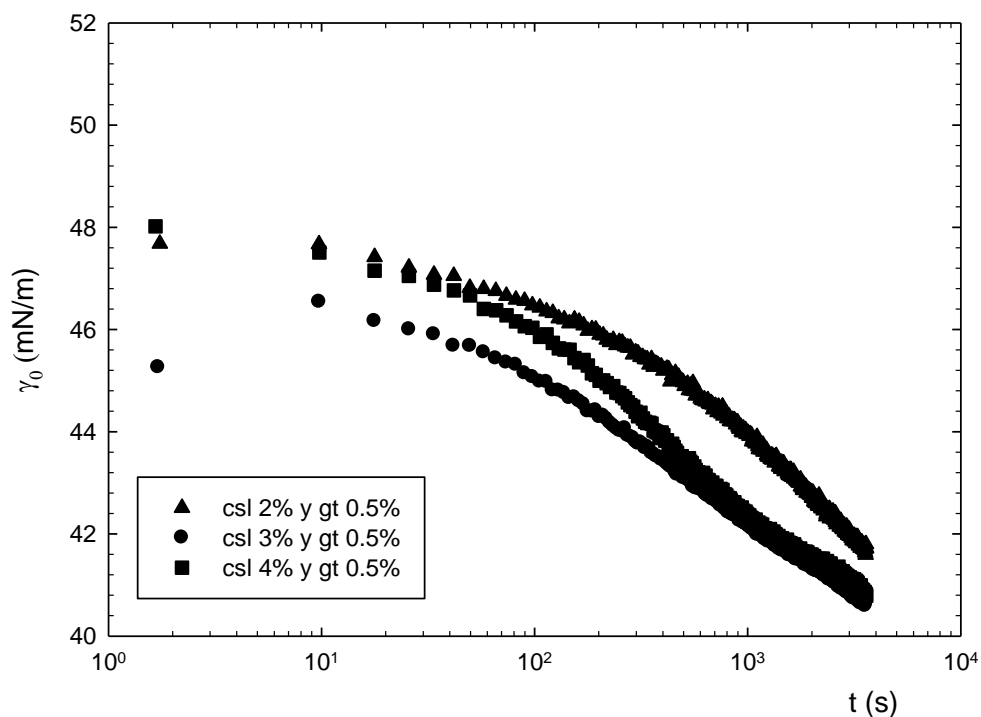


Figura 3.4. Tensión en la interfase de mezclas de concentrado de suero de leche (2, 3 y 4%) y goma tragacanto (0.5%).

Se observa que el primer régimen que va de 0 a 50 segundos; el segundo régimen abarca de los 50 a 1000 segundos y el tercer régimen de los 1000 a los 3600 segundos.

La Figura 3.5 muestra las curvas de tensión en la interfase de las concentraciones más bajas de los biopolímeros y la mezcla de éstos. Se pueden apreciar algunas diferencias como es en el primer régimen es más corto para la goma tragacanto, termina aproximadamente a los 30 segundos, mientras que para el concentrado de suero de leche y la mezcla termina a los 80 segundos, a pesar de lo anterior, se observa que el comportamiento de las curvas en el segundo periodo es parecido indicando que la migración de la moléculas se da a una velocidad similar; el comportamiento del tercer régimen también presenta cambios, ya que la goma tragacanto pasa al tercer régimen aproximadamente a los 600 o 700 segundos, mientras que el concentrado de suero de leche lo hace a los 2000 segundos y la mezcla a un tiempo aproximadamente similar a este último.

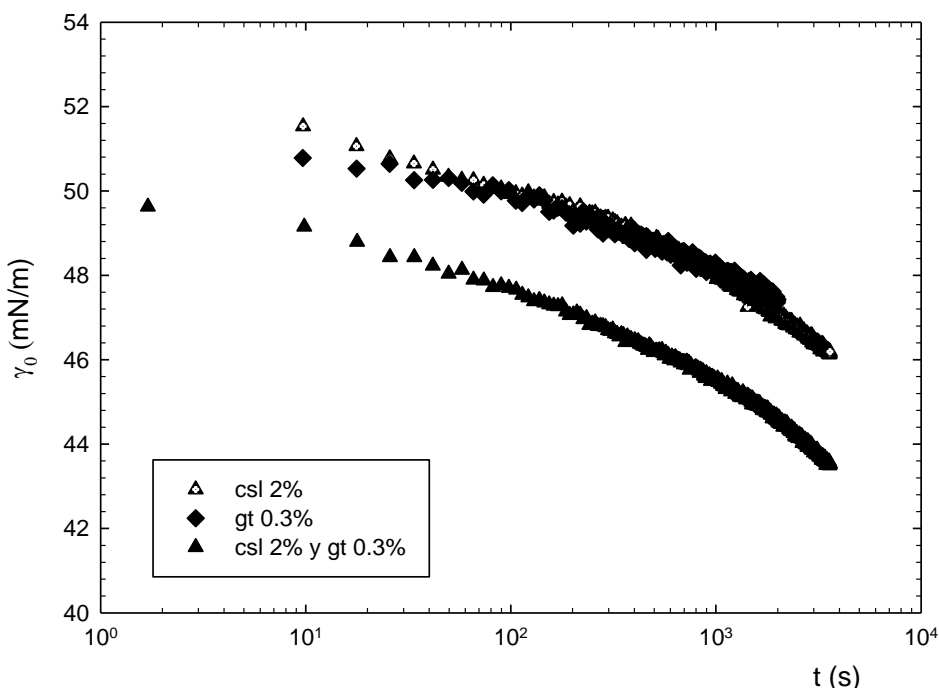


Figura 3.5. Tensión en la interfase de concentrado de suero de leche (2%), goma tragacanto (0.3%) y la mezcla de éstos.

En el comportamiento de la mezcla de los biopolímeros se ve favorecida la reducción de los valores de tensión en la interfase, ya que ésta presenta una reducción

considerable con respecto a los valores obtenidos individualmente, pasando de un valor de 46.04 mN/m que es el valor mínimo del concentrado de suero de leche individualmente a 43.53 mN/m en mezcla.

La Figura 3.6 muestra las curvas de tensión en la interfase de las concentraciones más altas de los biopolímeros y la mezcla de éstos, del mismo modo que en las curvas anteriores, en éstas se puede apreciar las diferencias más evidentes de los biopolímeros, ya que el primer régimen para el concentrado de suero de leche dura más tiempo que para la goma, aproximadamente de 80 y 25 segundos respectivamente, la mezcla se comporta de un modo similar al concentrado de suero y presenta un tiempo del primer régimen de aproximadamente 80 segundos. En el segundo régimen se presentan más diferencias, ya que el concentrado de suero muestra una pendiente mayor que la expuesta por la goma tragacanto y la mezcla, este régimen abarca aproximadamente de los 80 a los 1500 segundos para el concentrado de suero y la mezcla y de 25 a los 1000 segundos para la goma tragacanto.

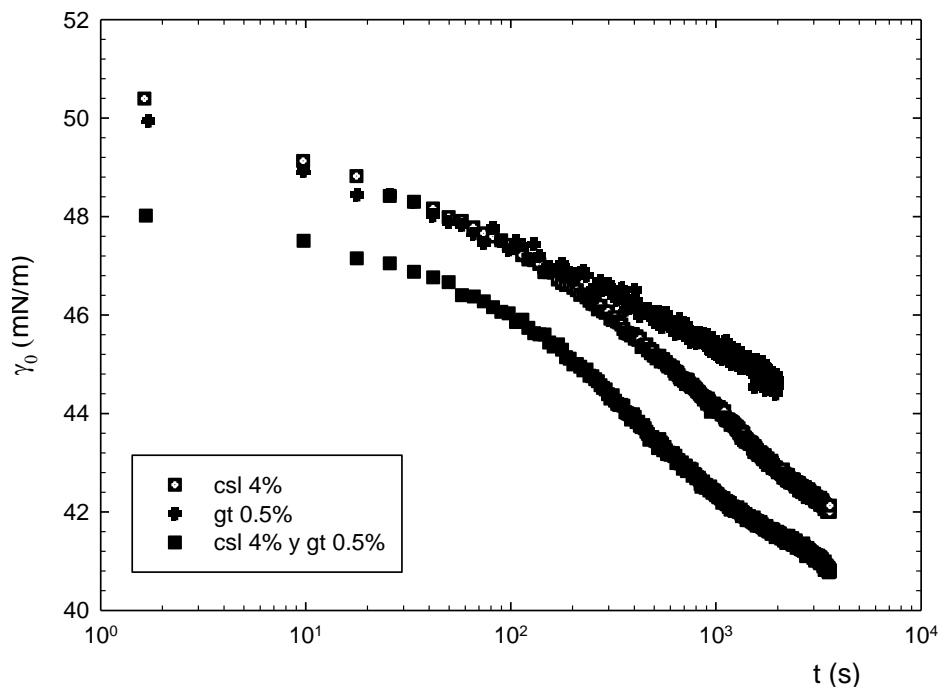


Figura 3.6. Tensión en la interfase de concentrado de suero de leche (4%), goma tragacanto (0.5%) y la mezcla de éstos.

El tercer régimen se presenta de los 1500 a los 3600 segundos para el concentrado de suero de leche y de los 1000 a los 2000 segundos para la goma tragacanto, observándose que las mezclas presentan una reducción en la tensión en la interfase, con respecto a los biopolímeros individualmente, así como también se presentó una reducción en las mezclas al incrementarse la concentración de la goma tragacanto ya que paso de un valor de 42.06 (tragacanto 0.3%) a 40.79 (tragacanto 0.5%). Comportamiento que puede ser debido a que las moléculas al posicionarse en la interfase cambian su estructura y posiblemente en esta nueva forma se pueden crear interacciones entre ambos biopolímeros favoreciendo esta propiedad.

3.4 Tensión en la interfase líquido/líquido

El Cuadro 3.4 contiene los valores obtenidos de las pruebas de tensión en la interfase líquido/líquido de las concentraciones más altas de los biopolímeros evaluados individualmente y la mezcla de éstos.

Cuadro 3.4. Tensión en la interfase líquido/líquido de los biopolímeros evaluados y la mezcla de éstos.

Muestra	γ_1 (mN/m)
Goma tragacanto 0.5% (Aceite)	7.14
Concentrado de suero de leche 4% (Aceite)	10.61
Concentrado de suero de leche 4% y goma tragacanto 0.5% (Aceite)	10.7

La Figura 3.7 muestra las curvas de tensión en la interfase líquido/líquido de las concentraciones más altas de los biopolímeros y la mezcla de éstos, se observa que la goma tragacanto es el biopolímero que produjo un menor valor de tensión en la interfase líquido/líquido con un valor de 7.14 mN/m y del mismo modo que en la tensión en la interfase gas/líquido el proceso de adsorción de ésta es más eficiente, ya que el tiempo requerido para llegar al equilibrio fue de 2000 segundos, en cambio para el caso del concentrado de suero de leche y la mezcla de los dos biopolímeros, el tiempo fue de 3600 segundos para ambos, sin embargo la adsorción para las tres

muestras es más lenta que en la tensión en la interfase gas/líquido, lo cual se hace evidente en las curvas al presentar una pendiente menos pronunciada.

El comportamiento de la curva fue muy similar entre el concentrado de suero de leche y la mezcla, casi llegando al mismo valor de tensión en la interfase líquido/líquido al equilibrio, ya que el concentrado de suero de leche tuvo 10.6 mN/m y la mezcla tuvo un valor de 10.7 mN/m, lo que sugiere que el comportamiento de la mezcla tuvo mayor influencia del concentrado de suero de leche.

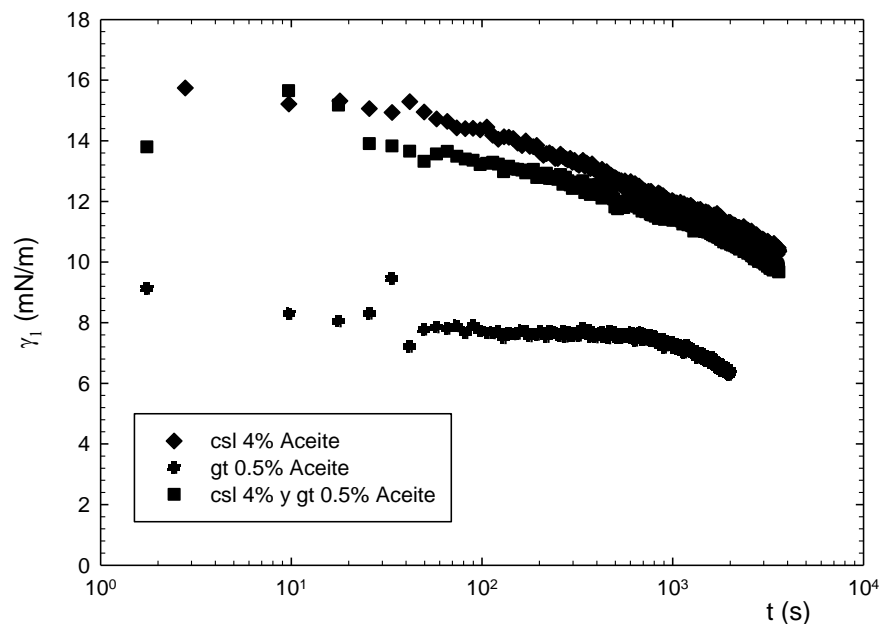


Figura 3.7. Tensión en la interfase líquido/líquido de concentrado de suero de leche (4%), goma tragacanto (0.5%) y la mezcla de éstos.

El primer régimen se encuentra entre el tiempo 0 y 70 segundos, en este intervalo de tiempo la pendiente no es pronunciada, lo que indica una velocidad baja en la reducción del valor de tensión en la interfase líquido/líquido, probablemente debida a que las moléculas que se encuentran cercanas a la interfase se están ubicando en ésta, el segundo régimen abarca de los 70 a los 1000 segundos se observa que la pendiente es menos pronunciada y que la velocidad de adsorción es menor, indicando que las moléculas migran del seno del líquido a la interfase más

lentamente, el tercer régimen se encuentra entre los 1000 y los 2000 segundos para la goma tragacanto y los 3600 segundos para el concentrado de suero de leche teniéndose en este periodo una pendiente de la curva todavía menor, lo que indica que las moléculas dejaron de migrar del seno del líquido y comenzaron a situarse en la interfase sufriendo algunos cambios conformacionales.

La Figura 3.8 recopila las curvas de los biopolímeros a las concentraciones más altas y las mezclas de éstos en las pruebas de tensión en la interfase gas/líquido y tensión en la interfase líquido/líquido, al observar la curva se pueden notar que:

- a) Los valores obtenidos de tensión en la interfase gas/líquido son mucho mayores para todas las concentraciones que los obtenidos de tensión en la interfase líquido/líquido, por ejemplo, la tensión en la interfase gas/líquido del concentrado de suero de leche al 4% es de 42.01mN/m y la tensión en la interfase líquido/líquido de esta muestra es de 10.61 mN/m, es tres veces menor.

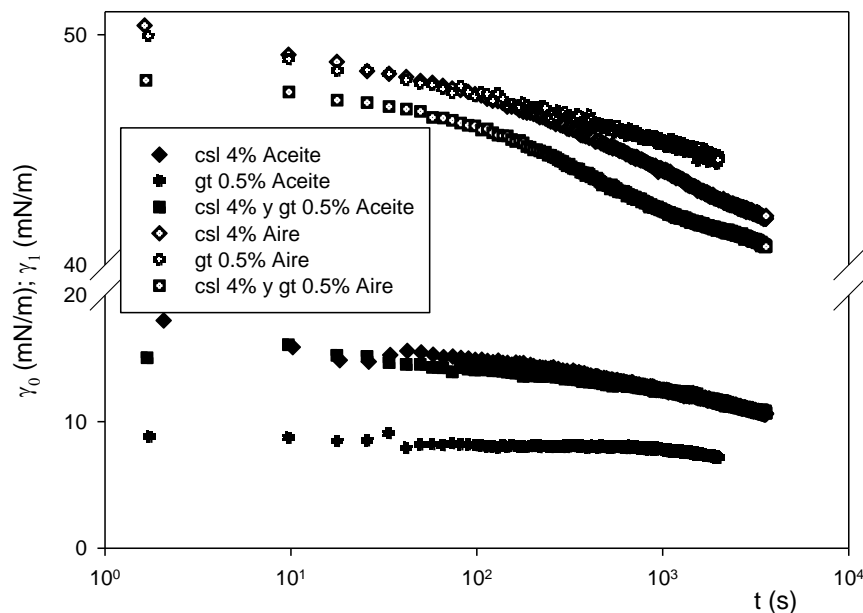


Figura 3.8. Tensión en la interfase gas/líquido y tensión en la interfase líquido/líquido de concentrado de suero de leche (4%), goma tragacanto (0.5%) y mezclas de éstos.

- b) La goma tragacanto presentó valores de tensión en la interfase líquido/líquido de 7.14 mN/m, siendo estos menores a los del concentrado de suero de leche 10.61 mN/m, contrario a lo que sucedió en la tensión en la interfase gas/líquido, por lo que se presume que la goma tragacanto podría formar más fácilmente emulsiones que el concentrado de suero de leche, ya que el suero se encuentra en una concentración 8 veces mayor que la goma y aún así no alcanza los valores que ésta produce.
- c) En el caso de la tensión en la interfase líquido/líquido la mezcla no produjo ninguna reducción en el valor de tensión en la interfase como lo observado en la prueba con interfase de gas/agua, ya que contrario a lo descrito anteriormente, el comportamiento de la mezcla se ve influenciado en mayor medida por el concentrado de suero de leche de un modo tal que los valores entre sí, se pueden considerar iguales, 10.61 mN/m para el concentrado de suero de leche y 10.7 mN/m para la mezcla.

3.5 Tamaño de partícula

Se realizaron pruebas de tamaño de partícula de las muestras de los biopolímeros individualmente y las mezclas de los mismos, sin la aplicación de ultrasonido (U.S) y con la aplicación de éste, los datos obtenidos de tamaño de partícula promedio de concentrado de suero de leche y goma tragacanto individualmente se muestran en el Cuadro 3.5; se observa que para ambos biopolímeros el tamaño de partícula promedio no varía con el incremento de la concentración, es decir, el concentrado de suero de leche en sus tres concentraciones (2, 3 y 4%) presentó valores en un intervalo de 114.6 y 110.4 μm , siendo éstos similares entre sí y la goma en sus dos concentraciones (0.3 y 0.5%) presentó valores muy cercanos de 123.9 y 129.6 μm respectivamente.

La Figura 3.9 corresponde a las curvas de distribución de tamaño de partícula del concentrado de suero de leche sin ultrasonido, las curvas de las disoluciones a las diferentes concentraciones tienen el mismo comportamiento monomodal, ya que se encuentran en un intervalo de 50 a 150 μm , con un tamaño de partícula promedio

que oscila entre 114.6 y 110.4 μm , la densidad de población de las partículas es muy similar entre las tres muestras.

Cuadro 3.5. Promedio del tamaño de partícula sin ultrasonido de los biopolímeros evaluados individualmente.

Biopolímeros individualmente	Promedio (μm)	Desviación Estándar	Coefficiente de Variación (%)
Goma tragacanto 0.3%	123.9	2.3	1.9
Goma tragacanto 0.5%	129.6	8.7	6.7
Concentrado de suero de leche 2%	114.6	4.5	3.9
Concentrado de suero de leche 3%	111.1	7.3	6.6
Concentrado de suero de leche 4%	110.4	6.9	6.2

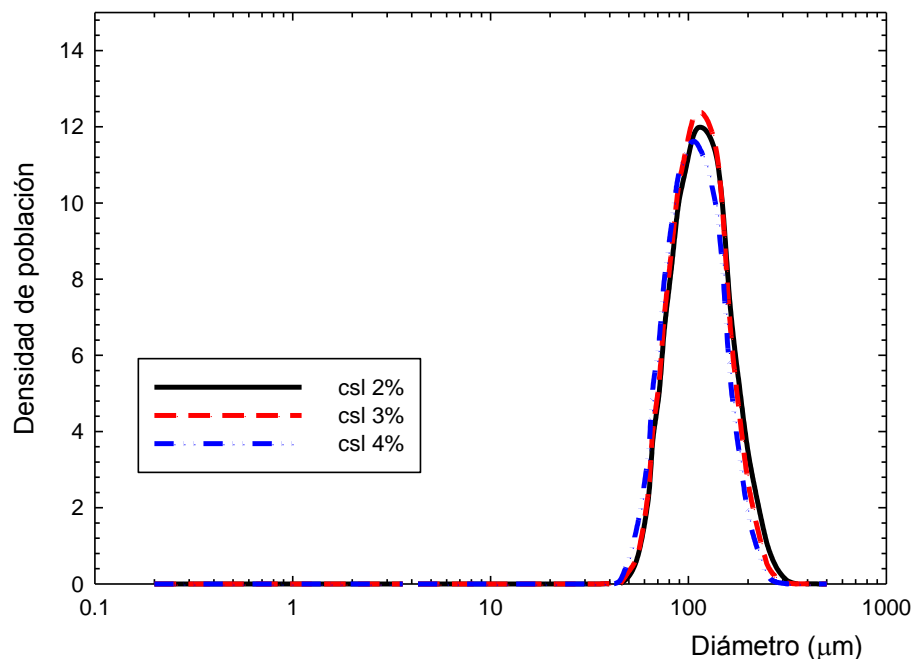


Figura 3.9. Distribución de tamaño de partícula de los sistemas acuosos de concentrado de suero de leche a 2, 3 y 4% sin ultrasonido.

Al aplicar el ultrasonido se encontró que el tamaño de partícula se vio reducido en gran medida, dicho comportamiento se presenta en la Figura 3.10, los valores de tamaño de partícula se encuentran en un intervalo de 0.2 a 10 μm , con valores de tamaño promedio entre 2.7 y 2.8 μm y reduciéndose también la densidad de población a la mitad, es decir de 12 μm sin ultrasonido paso a 5.5 μm con ultrasonido, el comportamiento de la curva es muy similar para las diferentes concentraciones.

Con lo anterior se puede sugerir que se formaron agregados, los cuales al aplicar el ultrasonido se disgregaron dando lugar a la polidispersidad en los tamaños de partícula observados en la Figura 3.10, siendo estos agregados débiles entre las moléculas del concentrado de suero de leche, los cuales tienen un tamaño promedio que varía entre 114.6 y 110.4 μm y que al aplicarles el ultrasonido se disgregan reduciendo su tamaño a valores hasta 40 veces menores, encontrándose en un intervalo de 2.8 a 2.7 μm , los cuales podrían corresponder al tamaño de las partículas individuales del concentrado de suero, con respecto a esto, Arzeni y col. (2012), observaron la misma tendencia al aplicar el ultrasonido en disoluciones de aislado de suero de leche a una concentración del 10%, produciendo una reducción significativa del tamaño de partícula, atribuyendo este efecto a las fuerzas de cavitación del tratamiento de ultrasonido, las cuales durante éste, agitan violentamente los agregados dando lugar a colisiones frontales y tangenciales que resultan en partículas rotas y de menor tamaño, confirmándolo Chandrapala y col. (2011) quienes encontraron que la aplicación del ultrasonido promueve la destrucción de puentes de hidrogeno entre las proteínas, reduciendo el tamaño de partícula de éstas.

Para el caso de la goma tragacanto, la Figura 3.11 muestra las curvas de distribución de tamaño de partícula con y sin ultrasonido. En las curvas sin ultrasonido se observa que el comportamiento entre las dos concentraciones (0.3 y 0.5%) es muy similar ya que ambas se encuentran en un intervalo de diámetros de 60 a 200 μm , presentan un tamaño de partícula promedio de 123.9 y 129.6 μm respectivamente y tienen una densidad de población similar, sólo un poco mayor en la concentración de

0.5%. Contrario a lo encontrado en el concentrado de suero, el comportamiento de estas muestras con ultrasonido es diferente, ya que, la distribución de los tamaños de partícula a la concentración del 0.3% se encuentran entre los 30 hasta los 500 μm , con un tamaño promedio de 224 μm , mientras que para la concentración del 0.5% van desde los 200 hasta los 500 μm con un tamaño promedio de 401.3 μm , siendo la densidad de población ligeramente mayor en la concentración al 0.5%.

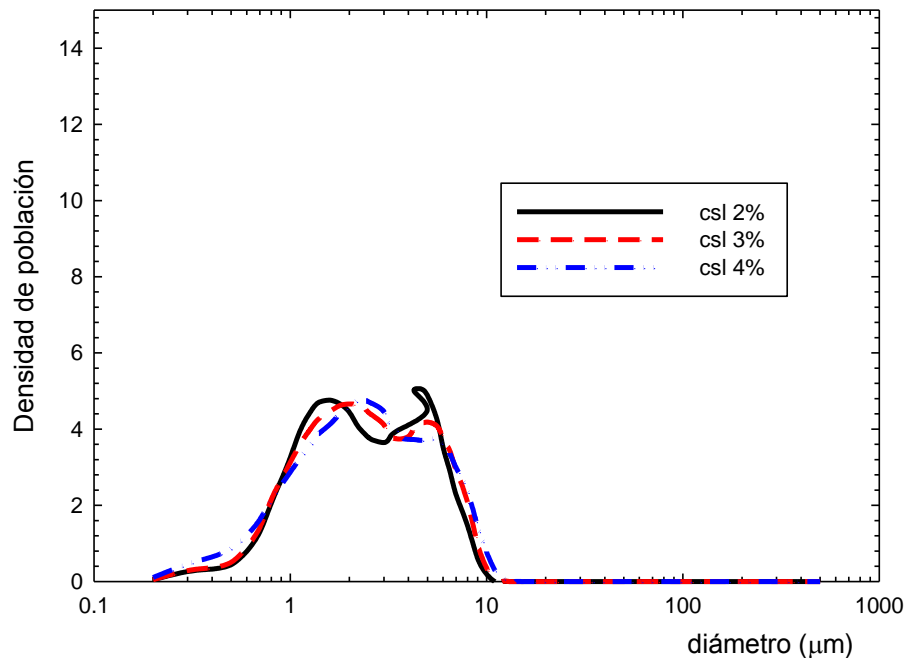


Figura 3.10. Distribución de tamaño de partícula de los sistemas acuosos de concentrado de suero de leche a 2, 3 y 4% con ultrasonido.

Al analizar el comportamiento descrito anteriormente se puede sugerir una posible interacción entre las moléculas, propiciando la formación de agregados entre las moléculas de la goma tragacanto, comportamiento que es similar al descrito por Camino y col., (2009) en su investigación sobre el efecto del ultrasonido en disoluciones de hidroxipropilmetilcelulosa, en la cual encontraron que al aplicar un tratamiento de ultrasonido a las disoluciones a concentraciones del 0.5 y 1% de este polímero, se incremento el tamaño de partícula, suponiendo que dicho

comportamiento es debido a que las fuerzas de cavitación provenientes del tratamiento de ultrasonido agitan violentamente las partículas y promueven un incremento en la energía de las mismas lo que favorece la ruptura de enlaces débiles, como los de efecto hidrofóbico, trayendo consigo interacciones entre los grupos metilo de la molécula del polímero que resultan en el incremento del tamaño de la partícula. Sin embargo, se requiere de mayor evidencia experimental para establecer lo que realmente sucede con este biopolímero en particular.

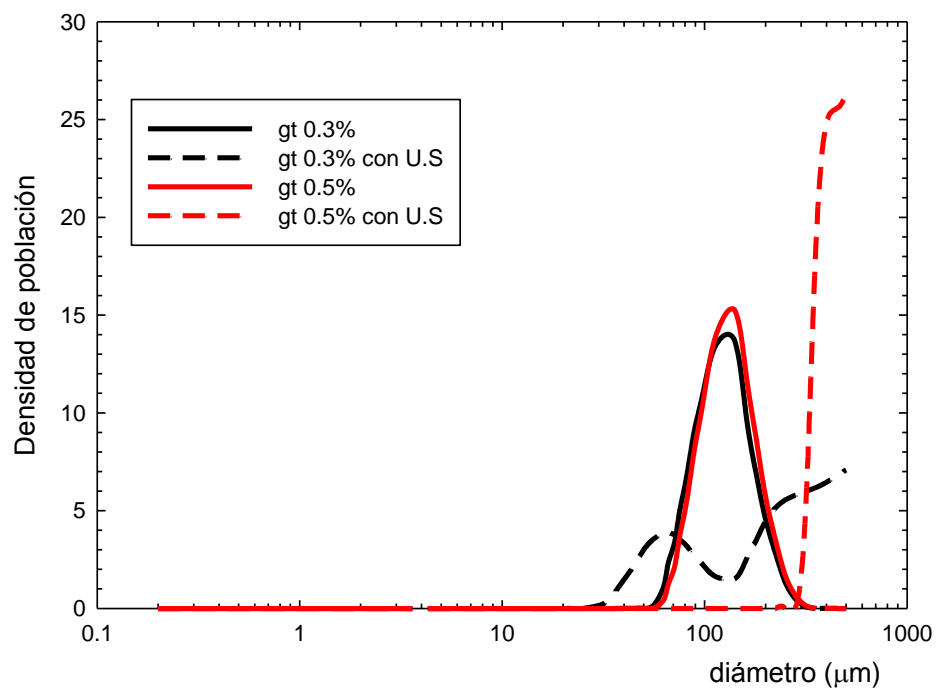


Figura 3.11. Distribución de tamaño de partícula de los sistemas acuosos de goma tragacanto a 0.3 y 0.5% con y sin ultrasonido.

Las mezclas de concentrado de suero y goma tragacanto presentaron valores de tamaño de partícula promedio muy similares entre sí, ya que se encuentran en un intervalo que va de 114.4 a 118.7 μm . El Cuadro 3.6 presenta un resumen detallado de los valores de cada mezcla evaluada.

Cuadro 3.6. Promedio del tamaño de partícula sin ultrasonido de los biopolímeros evaluados en mezcla.

Biopolímeros en mezcla	Promedio (μm)	Desviación Estándar	Coefficiente de Variación (%)
Concentrado de suero de leche 2% y goma tragacanto 0.3%	114.4	1.4	1.2
Concentrado de suero de leche 3% y goma tragacanto 0.3%	114.9	1.8	1.6
Concentrado de suero de leche 4% y goma tragacanto 0.3%	115.9	1.7	1.5
Concentrado de suero de leche 2% y goma tragacanto 0.5%	118.7	1.3	1.1
Concentrado de suero de leche 3% y goma tragacanto 0.5%	115.9	0.7	0.6
Concentrado de suero de leche 4% y goma tragacanto 0.5%	115.8	1.8	1.6

Las curvas de distribución de tamaño de partícula de las mezclas de concentrado de suero de leche y goma tragacanto sin ultrasonido se muestran en la Figura 3.12, observándose un comportamiento similar entre dichas muestras, que se encuentran en un intervalo de tamaños de partícula que va de 50 a 150 μm , la densidad de población de la mayoría de las muestras presenta pequeñas variaciones y sólo la muestra de concentrado de suero al 4% y goma tragacanto al 0.5% mostró valores ligeramente menores al resto de las demás.

Al aplicar el ultrasonido a las mezclas, se encontró que exhiben comportamientos distintos, encontrándose que el intervalo de tamaño de partícula se amplió de 0.4 a 500 μm , presentando tamaños de partícula promedio que varían de 73.7 a 306.5 μm y con densidades de población distintas, tal como muestra en las Figuras 3.13 y 3.14.

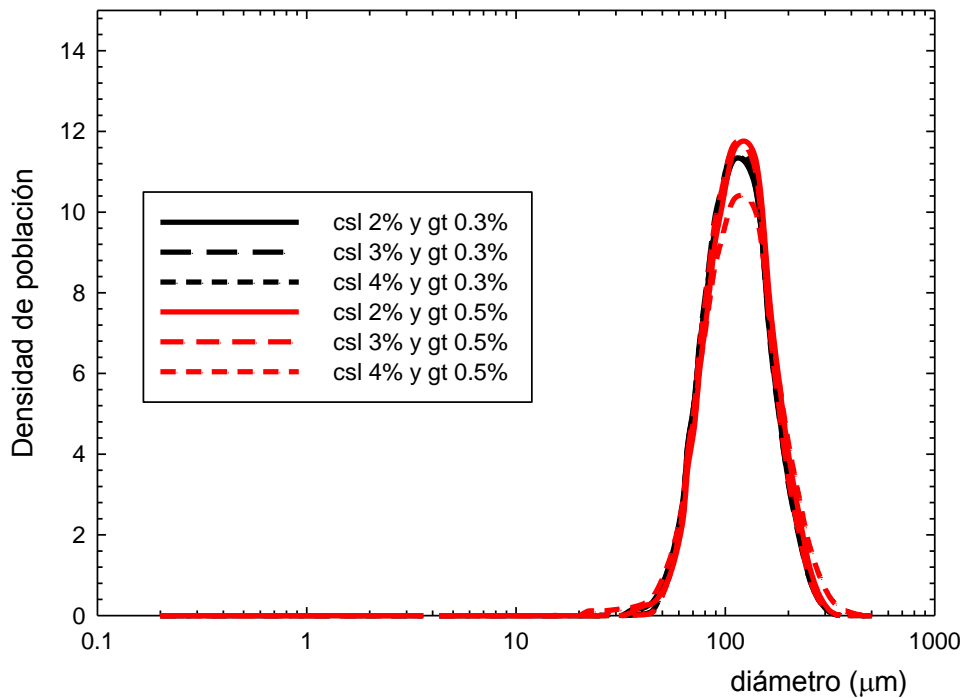


Figura 3.12. Distribución de tamaño de partícula de los sistemas acuosos de mezclas de concentrado de suero de leche (2, 3 y 4%) y goma tragacanto (0.3 y 0.5%) sin ultrasonido.

El comportamiento anteriormente descrito sugiere que no existió interacción física entre el concentrado de suero de leche y la goma tragacanto, simplemente se evidenció el comportamiento de cada biopolímero en la misma curva. Por ejemplo, si se observan las curvas de las mezclas sin ultrasonido, se encuentran distribuciones de diámetros de partícula y tamaños promedio similares, al igual que la densidad de población para la mayoría de las muestras. De este modo al compararse con los comportamientos de las Figuras 3.9 y 3.11 se observa gran similitud, evidenciado el comportamiento individual de los biopolímeros.

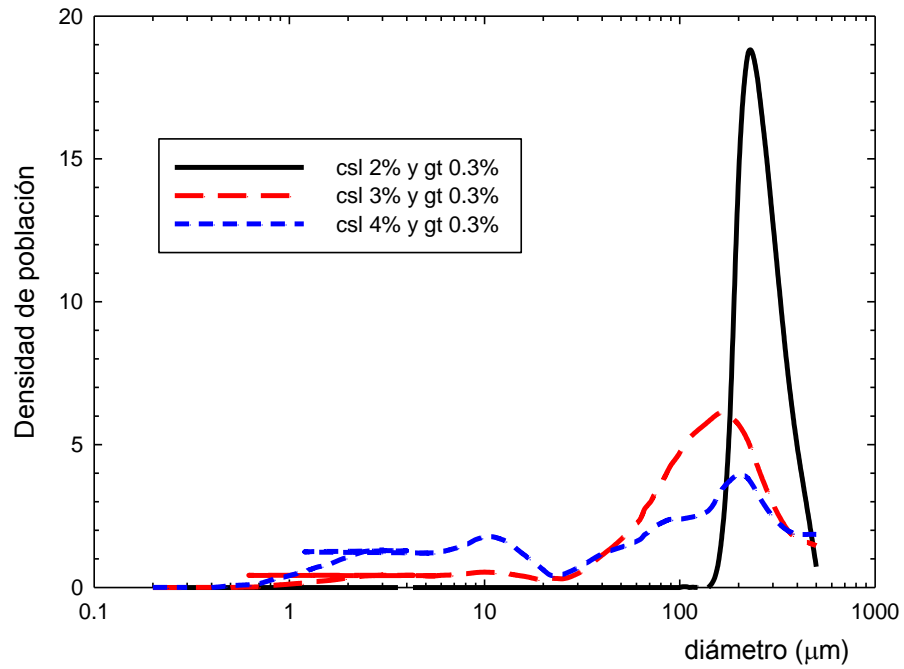


Figura 3.13. Distribución de tamaño de partícula de los sistemas acuosos de mezclas de concentrado de suero de leche (2, 3 y 4%) y goma tragacanto (0.3%) con ultrasonido.

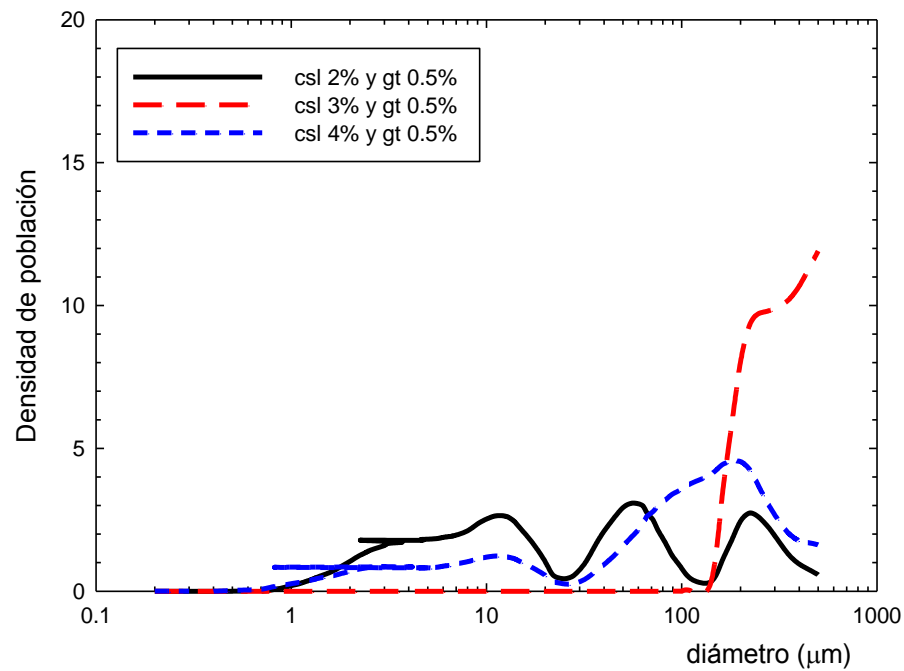


Figura 3.14. Distribución de tamaño de partícula de los sistemas acuosos de mezclas de concentrado de suero de leche (2, 3 y 4%) y goma tragacanto (0.5%) con ultrasonido.

Un comportamiento similar se aprecia en las curvas de las mezclas con ultrasonido, siendo para este caso el parecido con las curvas de las Figuras 3.10 y 3.11 con las Figuras 3.13 y 3.14, por ejemplo, el intervalo de tamaño de partícula de las muestras de concentrado de suero individualmente va de 0.2 a 10 μm , similar al primer pico presentado por todas las mezclas en el intervalo de 0.9 a 11 μm , sugiriendo que dicha curva pertenece al concentrado de suero de leche, posteriormente las curvas presentan un incremento en la densidad de población en el intervalo de 20 a 500 μm , los cuales pueden pertenecer a la goma tragacanto por la similitud a las Figuras antes citadas.

La Figura 3.15 muestra las curvas de distribución de tamaño de partícula de los sistemas acuosos de concentrado de suero de leche, goma tragacanto y la mezcla de éstos, evaluados a las concentraciones más bajas sin ultrasonido, se observa que las curvas tienen un comportamiento muy similar entre sí, solamente se aprecia un pequeño incremento en la densidad de población de la goma tragacanto.

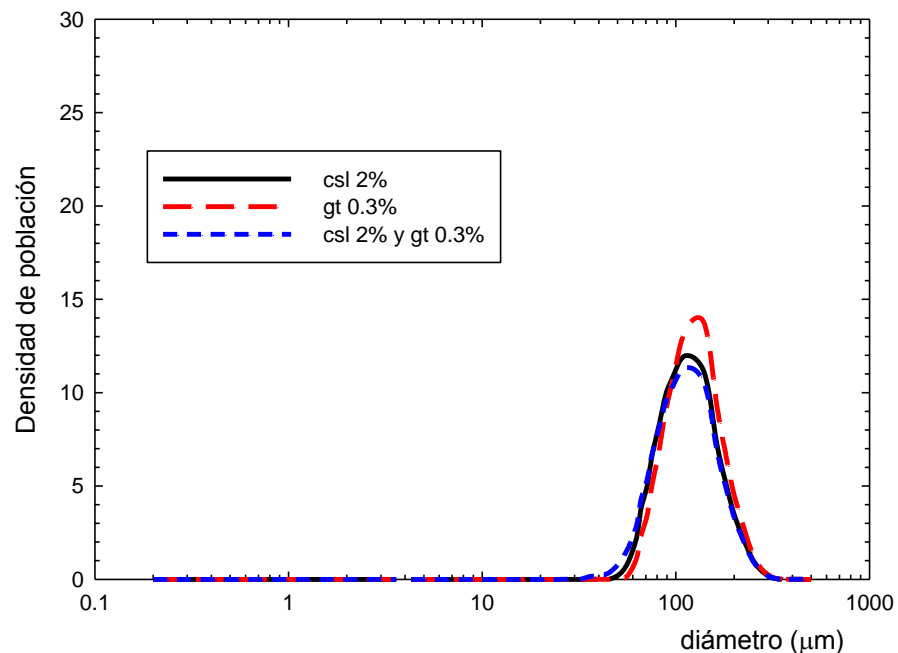


Figura 3.15. Distribución de tamaño de partícula de los sistemas acuosos de concentrado de suero de leche (2%), goma tragacanto (0.3%) y mezcla de éstas sin ultrasonido.

La Figura 3.16 muestra las curvas de distribución de tamaño de partícula del concentrado de suero de leche, la goma tragacanto y la mezcla de éstas, evaluadas a las concentraciones más bajas con ultrasonido, se aprecia que al aplicar el ultrasonido a la mezcla, se obtiene un comportamiento diferente al de los biopolímeros evaluados individualmente, contrario a lo encontrado en el resto de las mezclas, porque se incrementan los tamaños de partícula y el intervalo de éstos se reduce de 150 a 500 μm y la densidad de población se incrementa, pero dado que el resto de las mezclas no sugiere una posible interacción entre las moléculas de ambos biopolímeros, este comportamiento solo se puede atribuir a un error experimental.

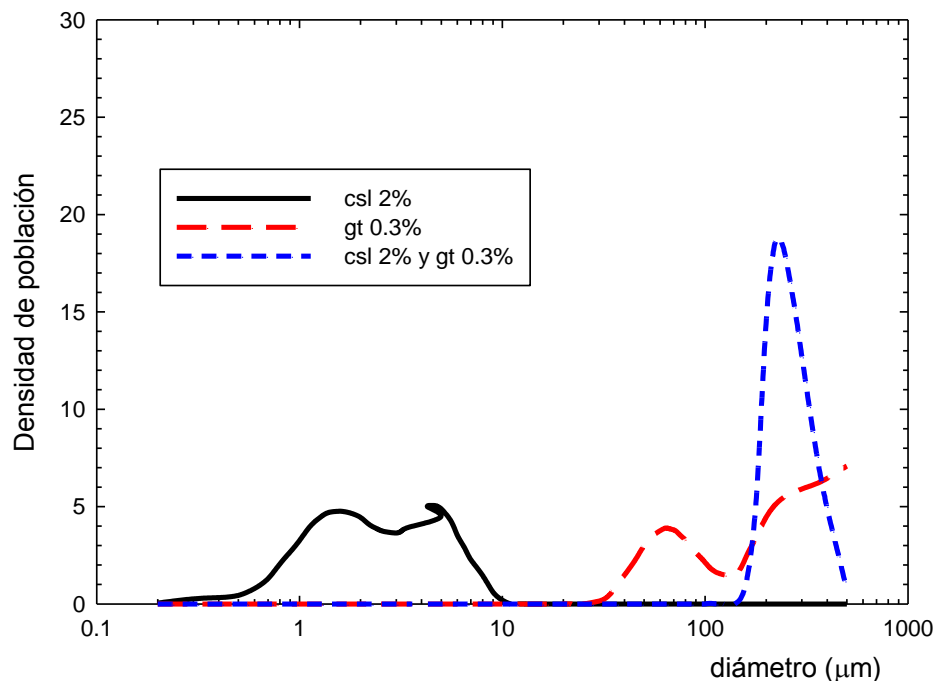


Figura 3.16. Distribución de tamaño de partícula de los sistemas acuosos de concentrado de suero de leche (2%) y goma tragacanto (0.3%) y mezcla de éstas con ultrasonido.

La Figura 3.17 muestra las curvas de distribución de tamaño de partícula de los sistemas acuosos de concentrado de suero de leche, goma tragacanto y la mezcla

de éstos, evaluadas a las concentraciones más altas sin ultrasonido, en la cual se aprecia que las curvas tienen un comportamiento muy similar, lo que indica que los tamaños de partícula son similares para los tres sistemas acuosos mostrados, de nueva cuenta presentándose un ligero incremento en la densidad de población de la goma tragacanto.

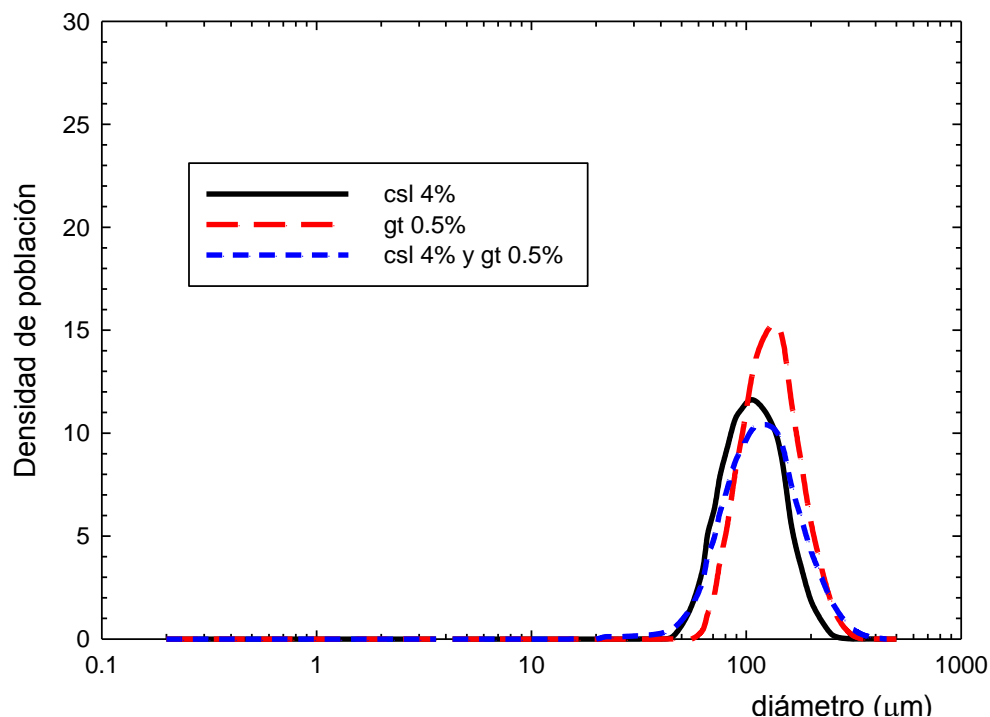


Figura 3.17. Distribución de tamaño de partícula de los sistemas acuosos de concentrado de suero de leche (4%) y goma tragacanto (0.5%) y mezcla de éstas sin ultrasonido.

La Figura 3.18 muestra las curvas de distribución de tamaño de partícula del concentrado de suero de leche, goma tragacanto y la mezcla de éstos, evaluados a las concentraciones más altas con ultrasonido, estas curvas exhiben comportamientos distintos y no siguen el comportamiento de las otras mezclas, dicho comportamiento se muestra en la Figura 3.14, en esta mezcla se tiene un intervalo de tamaños de partícula muy amplios, pero la mayor densidad de población se

encuentra en el intervalo de 30 a 500 μm , por lo que el comportamiento de la mezcla no se asemeja al comportamiento de los biopolímeros evaluados individualmente, pero tampoco exhibe un comportamiento similar a la mezcla 0.3% de goma tragacanto y 4% de concentrado de suero, esto posiblemente debido a un error experimental.

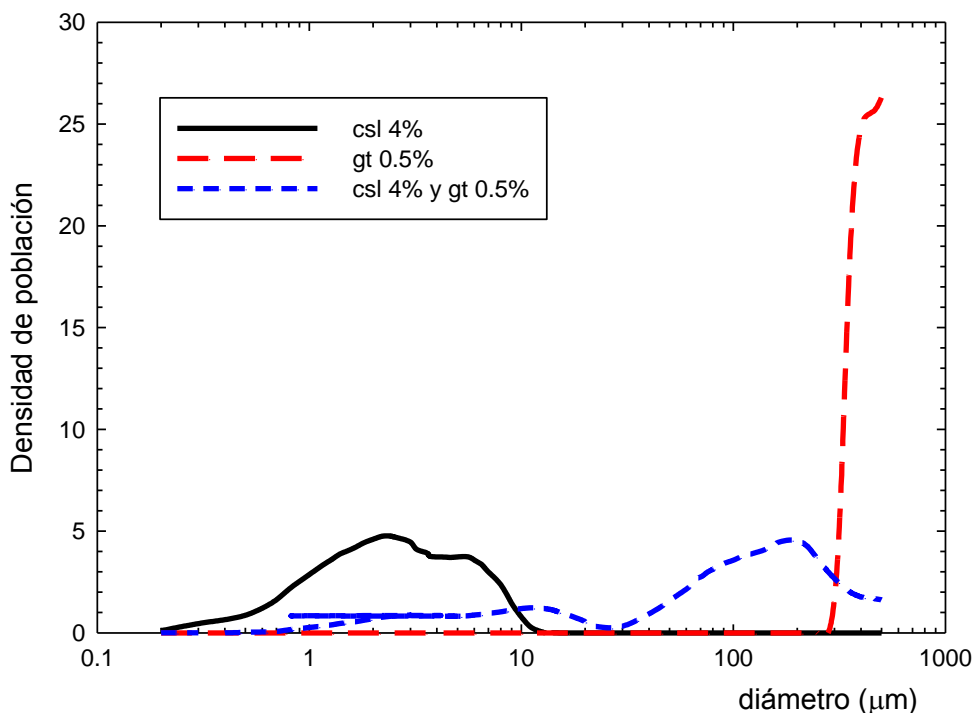


Figura 3.18. Distribución de tamaño de partícula de los sistemas acuosos de concentrado de suero de leche (4%) y goma tragacanto (0.5%) y mezcla de éstas con ultrasonido.

3.6 Comportamiento al flujo

Se realizaron pruebas de comportamiento al flujo de los biopolímeros individualmente y en mezcla, el concentrado de suero de leche a todas las concentraciones empleadas presentó el comportamiento de un fluido newtoniano, los valores de viscosidad determinados experimentalmente se encuentran en el Cuadro 3.7. Siendo

este comportamiento similar al reportado por Lizarraga y col. (2006), quienes proponen que el comportamiento reológico de las disoluciones de concentrado de suero de leche en concentraciones de 2% al 8% son newtonianos y las disoluciones mayores del 10% son no newtonianas a condiciones de 20 °C y un intervalo de velocidad de cizalla de 1-100 s⁻¹.

Cuadro 3.7. Viscosidad de disoluciones de concentrado de suero de leche (2, 3 y 4%).

Muestra	η (Pa.s)	Desviación Estándar	Coefficiente de Variación (%)
Concentrado de suero de leche 2%	0.0061	0.0002	0.03
Concentrado de suero de leche 3%	0.0062	5E-05	0.01
Concentrado de suero de leche 4%	0.0065	1E-04	0.01

En el caso de la goma tragacanto y las mezclas, presentaron un comportamiento fluidificante a la cizalla, encontrándose que el modelo potencial no es el más adecuado, ya que no presento el mejor ajuste, propiciando la búsqueda de otras opciones de modelos y encontrándose que el comportamiento de dicho biopolímero presenta un mejor ajuste al modelo de Ellis. Se ha reportado que el comportamiento de este tipo de sistemas es fluidificante a la cizalla, ajustándose a modelos como son el de Carreau y/o Cross, cabe resaltar que en dichas investigaciones emplearon concentraciones de goma tragacanto mayores a las empleadas en este trabajo, un ejemplo es la investigación realizada por Chenlo y col. (2010) que evaluaron el comportamiento de la goma tragacanto a una concentración de 1%, encontrando que se ajustó a los modelos antes mencionados y debido a que en este trabajo la concentración más elevada de este biopolímero es 0.5%, se puede esperar que se ajuste a un modelo como el de Ellis.

La Figura 3.19 muestra las curvas de esfuerzo de cizalla en función de la velocidad de cizalla de una muestra elaborada con mezcla de concentrado de suero de leche al 2% y goma tragacanto al 0.5%, se aprecia que la curva elaborada con los datos

generados a partir del uso de las constantes del modelo de Ellis se sobrepone con la curva de los datos experimentales, también se obtuvo una línea de tendencia potencial para evaluar su ajuste al modelo del mismo nombre sin encontrarse una respuesta completamente satisfactoria, observándose un mejor ajuste al modelo de Ellis.

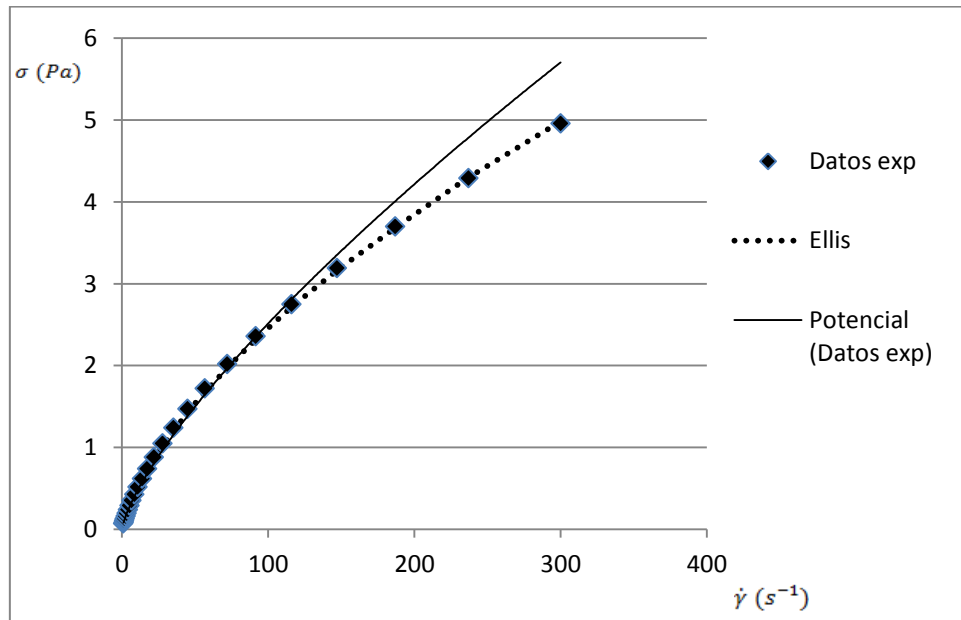


Figura 3.19. Curva comparativa modelo de Ellis y modelo de la potencia.

El Cuadro 3.8 presenta las constantes pertenecientes al modelo de Ellis de las muestras de goma tragacanto. Según lo reportado por Bekishev y Gubaidullin (1996) la constante α es un indicativo de la fluidificancia del sistema y mientras mayor sea el valor de α más susceptible será el sistema al efecto de la cizalla, observándose que la goma tragacanto es la que proporciona dicha característica, ya que pasa de un valor de 1.47 a 1.83 al incrementarse la concentración.

Cuadro 3.8. Constantes del modelo de Ellis de los sistemas de goma tragacanto.

Muestra	α	η_0 (Pa.s)	$\sigma_{1/2}$ (Pa)	R^2
Goma tragacanto 0.3%	1.47	0.04	0.29	0.9996
Goma tragacanto 0.5%	1.83	0.22	0.52	0.9996

La constante η_0 es la viscosidad constante a baja cizalla y se relaciona con la constante α de forma directa, ya que al ser mayor el valor de ésta, también será mayor el valor de la viscosidad aparente a baja cizalla, comportamiento que se hace evidente en las muestras de goma tragacanto. La constante $\sigma_{1/2}$ es el esfuerzo de cizalla en el cual la viscosidad aparente vale la mitad del valor de η_0 , se aprecia que existe una disminución del valor de este parámetro al reducirse la viscosidad aparente, encontrándose que el incremento de la concentración de la goma tragacanto trae consigo un incremento de la constante $\sigma_{1/2}$. Por otro lado, la correlación de las muestras evaluadas con el modelo de Ellis presentaron valores muy aceptables que son de 0.9996 en la mayoría de los casos.

La Figura 3.20 muestra las curvas de viscosidad en función de la velocidad de cizalla de las muestras de goma tragacanto, en la cual se hace evidente el comportamiento fluidificante a la cizalla de las muestras de goma tragacanto observándose la meseta característica del comportamiento newtoniano y que condiciona al modelo de Ellis, la cual se apreciaría mejor si se hubiera aplicado la prueba en intervalos de velocidad de cizalla lo suficientemente bajos, lo cual no se realizó por falta de planeación en las pruebas. Sin embargo, estos valores se pueden predecir tal como lo reportan Bekishev y Gubaidullin (1996) quienes determinaron las constantes del modelo de Ellis para dispersiones acuosas de poliacridamida y estimaron los valores de viscosidad a las velocidades bajas en las que se presenta el comportamiento newtoniano.

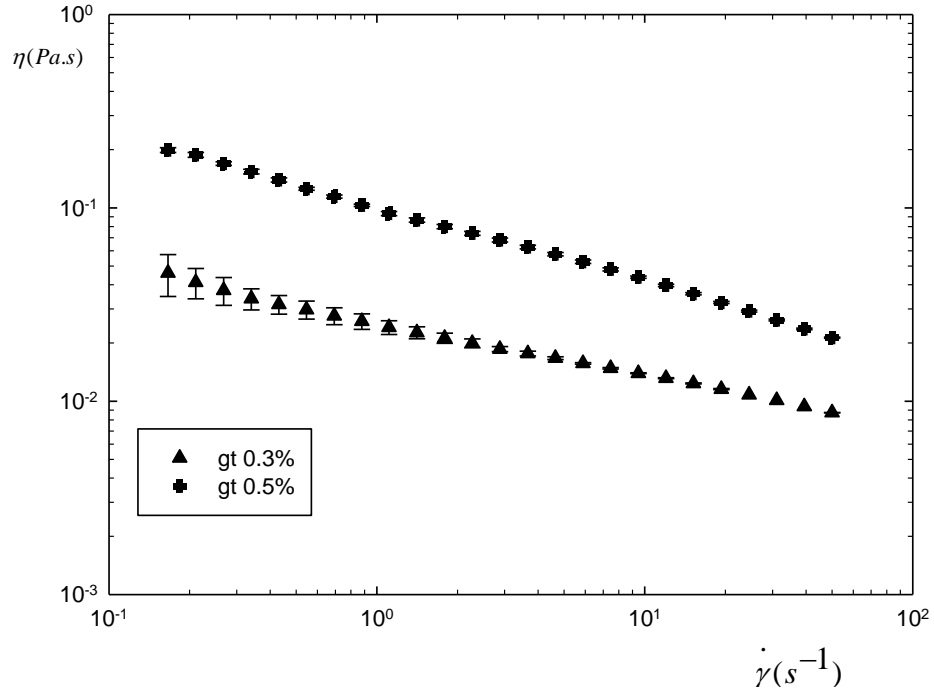


Figura 3.20. Comportamiento al flujo de goma tragacanto a 0.3 y 0.5%.

Se encontró que las muestras en mezcla también se ajustaron al modelo de Ellis, indicando que la mayor influencia en el comportamiento reológico es por parte de la goma tragacanto. Las constantes obtenidas para estas muestras se presentan en el Cuadro 3.9.

Los valores de la constante α presentaron un incremento en la mayoría de las muestras con excepción de las que contienen concentrado de suero de leche al 3%, las cuales presentaron un valor menor. Es importante notar que los valores se encuentran en un intervalo de 1.47 y 1.83, los cuales, fueron los valores mínimo y máximo presentados por la goma tragacanto evaluada individualmente, lo que sugiere que el concentrado de suero de leche no modifica el comportamiento fluidificante de los sistemas. Por el contrario, en el caso de la viscosidad constante se aprecia que el valor máximo para las muestras en mezcla es de 0.11 Pa, mientras que para la goma tragacanto es de 0.22 Pa indicando que el concentrado de suero de leche modifica los sistemas reduciendo los valores de esta propiedad. La

constante $\sigma_{1/2}$ se vio modificada de forma muy drástica ya que paso de valores mínimos de 0.29 de la goma a 0.14 de las mezclas y máximos de 0.52 de la goma a 1.07 de las mezclas, indicando que el concentrado de suero de leche tuvo mucha influencia en esta constante.

Cuadro 3.9. Constantes del modelo de Ellis de los sistemas en mezcla de goma tragacanto y concentrado de suero de leche.

Muestra	α	η_0 (Pa.s)	$\sigma_{1/2}$ (Pa)	R^2
Concentrado de suero de leche 2% y goma tragacanto 0.3%	1.58	0.03	0.79	0.9997
Concentrado de suero de leche 3% y goma tragacanto 0.3%	1.47	0.05	0.14	0.9995
Concentrado de suero de leche 4% y goma tragacanto 0.3%	1.64	0.04	0.86	0.9995
Concentrado de suero de leche 2% y goma tragacanto 0.5%	1.78	0.07	1.03	0.9997
Concentrado de suero de leche 3% y goma tragacanto 0.5%	1.75	0.08	0.95	0.9996
Concentrado de suero de leche 4% y goma tragacanto 0.5%	1.83	0.11	1.07	0.9996

La representación gráfica de las mezclas se encuentra en la Figura 3.21 en las cuales se observa la diferencia de viscosidades entre las mezclas, la cual, como ya se mencionó es modificada por la adición de la goma tragacanto. En estas curvas se aprecia en mayor medida la pequeña meseta correspondiente al comportamiento newtoniano y que se hace más evidente a velocidades de cizalla bajas, dicho comportamiento se ajusta mejor al modelo de Ellis.

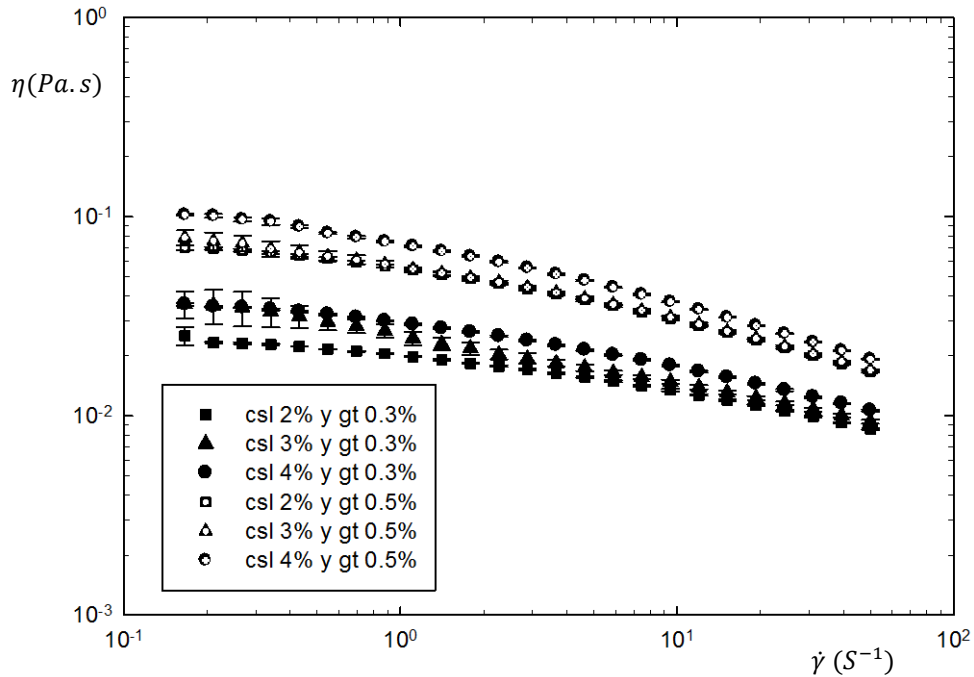


Figura 3.21. Comportamiento al flujo de mezclas de concentrado de suero de leche (2, 3 y 4%) y goma tragacanto (0.3 y 0.5%).

La Figura 3.22 muestra las curvas comparativas de la goma tragacanto y la mezcla de ésta con el concentrado de suero de leche, en dicha Figura se puede apreciar que en el intervalo de velocidades de cizalla de 3 s^{-1} en adelante, la viscosidad presentada por el biopolímero y la mezcla es muy similar, caso contrario a lo que sucede a bajas velocidades (menores de 3 s^{-1}), intervalo en el cual la viscosidad de la mezcla hace más evidente la presencia del comportamiento newtoniano, para el caso de la goma tragacanto individualmente no es tan evidente, porque probablemente se encuentre a velocidades de cizalla menores.

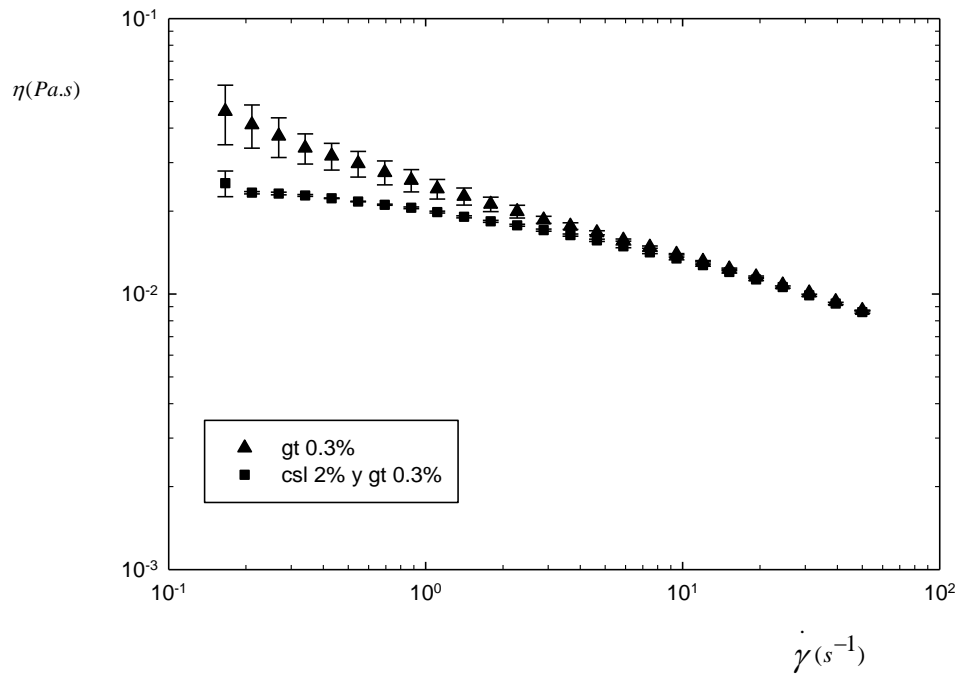


Figura 3.22. Comportamiento al flujo de goma tragacanto (0.3%) y la mezcla de ésta con concentrado de suero de leche (2%).

En las curvas comparativas de las concentraciones más altas de la goma tragacanto y la mezcla de ésta con el concentrado de suero de leche en la Figura 3.23, se observa que las viscosidades son diferentes en cualquier intervalo de velocidad de cizalla, contrario a lo presentado en las concentraciones más bajas. Sin embargo del mismo modo que en la Figura 3.22 se aprecia mejor la meseta correspondiente al comportamiento newtoniano en la mezcla que en la goma tragacanto individualmente, siendo esto debido a que se requieren puntos a velocidades de cizalla más bajas, pero que no pudieron ser evaluadas por falta de planeación en las pruebas.

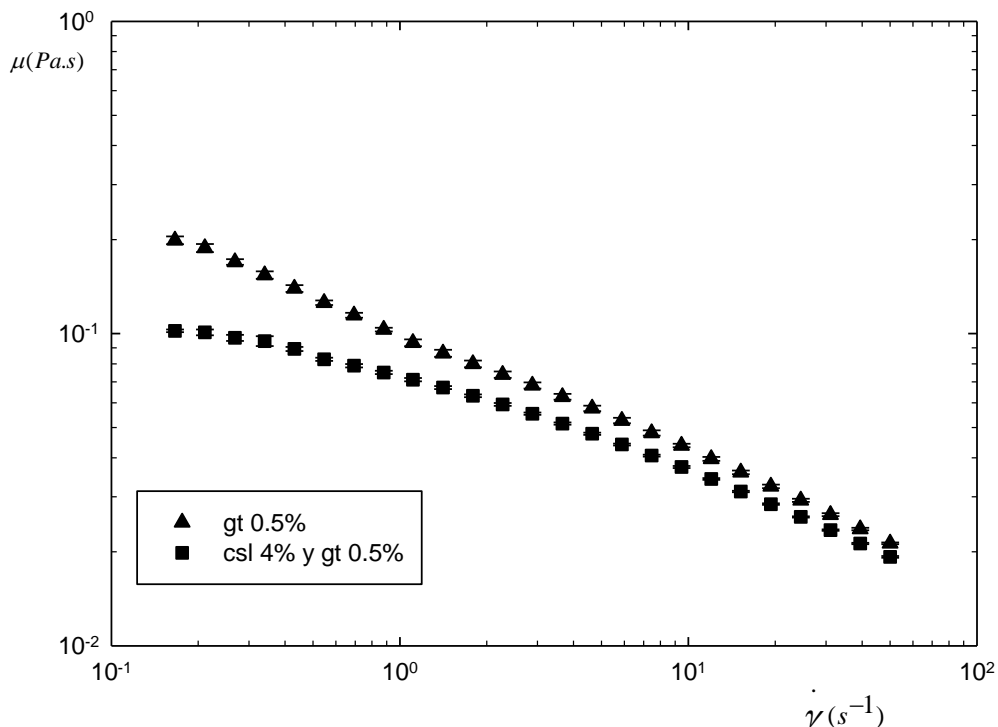


Figura 3.23. Comportamiento al flujo de goma tragacanto (0.5%) y la mezcla de ésta con concentrado de suero de leche (4%).

3.7 Reología dilatacional

Los módulos viscoso y elástico de la película en la interfase gas/líquido de los sistemas acuosos de concentrado de suero de leche se presentan en las Figuras 3.24 y 3.25 respectivamente, este biopolímero mostró una mayor tendencia al comportamiento viscoso, ya que a frecuencias menores a 0.05 Hz se obtienen valores mayores de dicho módulo, sin embargo, al incrementarse la frecuencia de la prueba (de 0.5 a 0.2 Hz) el comportamiento se invierte y el módulo elástico prevalece sobre el viscoso manteniéndose estable en un intervalo de 30 a 40 mN/m, siendo este comportamiento semejante al presentado por un sólido viscoelástico, sin existir diferencia entre las 3 concentraciones evaluadas, es decir, el módulo viscoso del sistema se mantuvo en un intervalo de 9 a 45 mN/m.s y el elástico en un intervalo de 25 a 40 mN/m.

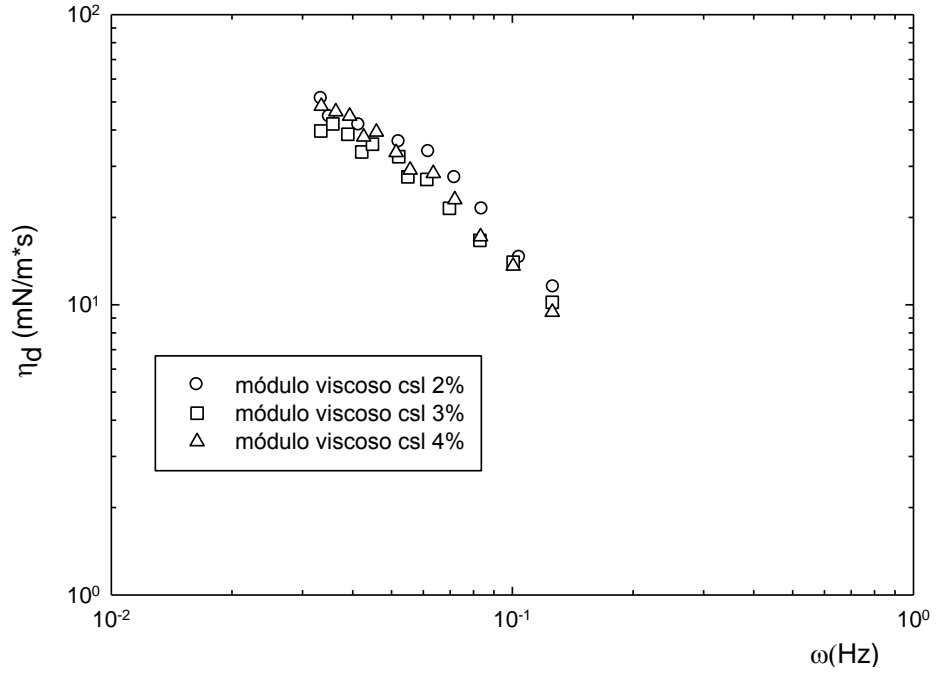


Figura 3.24. Módulo viscoso de los sistemas acuosos de concentrado de suero de leche al 2, 3 y 4%.

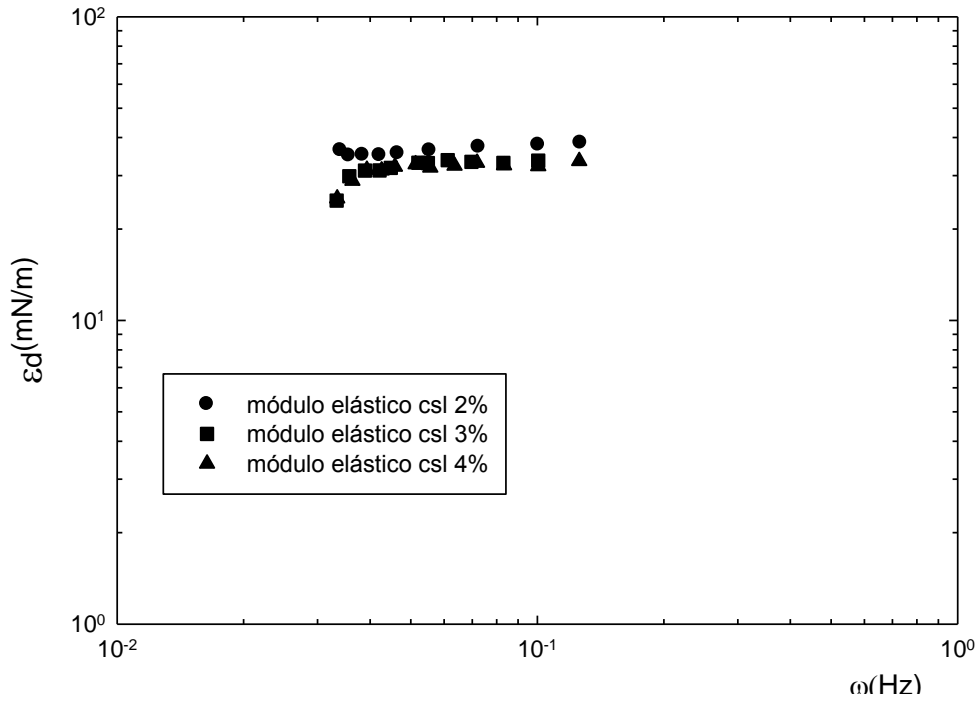


Figura 3.25. Módulo elástico de los sistemas acuosos de concentrado de suero de leche al 2, 3 y 4%.

Los módulos viscoso y elástico de la película en la interfase gas/líquido de los sistemas acuosos de goma tragacanto se encuentran en la Figura 3.26, exhibiendo un comportamiento que presenta mayor tendencia al elástico, ya que el módulo de esta propiedad presentó valores superiores a los del módulo viscoso en toda la prueba, con poca variación al incrementar la frecuencia siempre manteniéndose en un intervalo de 10 a 20 mN/m, este comportamiento se presenta para las dos concentraciones evaluadas. Para el caso del módulo viscoso, presenta parecido a un líquido viscoso aunque en ningún valor de frecuencia predominó sobre el elástico, por lo que el comportamiento de la goma tragacanto es más elástico. El módulo viscoso presentó unas leves variaciones con respecto a la concentración sin llegar a apreciarse una clara diferencia, también presenta en el intervalo de frecuencias de 3 a 7 Hz una tendencia al comportamiento elástico sin llegar a ser constante.

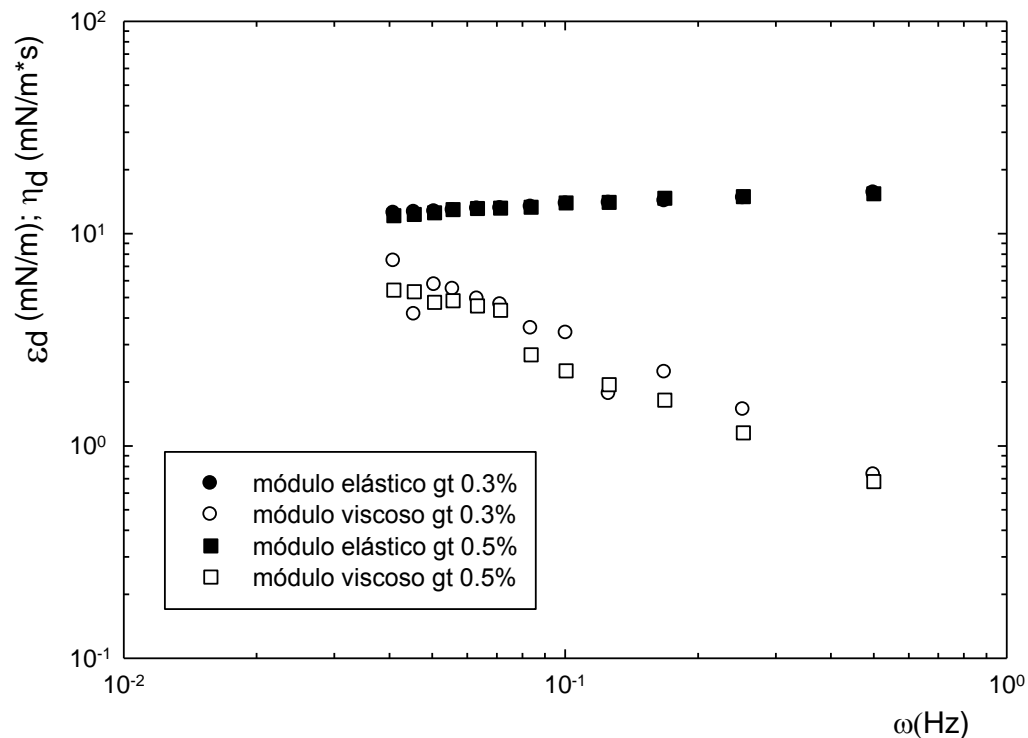


Figura 3.26. Módulos dilatacionales de los sistemas acuosos de goma tragacanto 0.3% y 0.5%.

Las Figuras 3.27 y 3.28 muestran los módulos viscoso y elástico respectivamente de la película en la interfase gas/líquido de los sistemas acuosos en mezclas de concentrado de suero de leche y goma tragacanto, se observa que todas las mezclas con goma tragacanto al 0.3% presentaron un predominio del módulo viscoso en un pequeño intervalo de frecuencias que va de 0.04 a 0.06 Hz y a frecuencias mayores el predominio fue del modulo elástico que se mantuvo constante en toda la prueba en un intervalo de 10.5 a 11 mN/m, no se aprecia diferencia alguna entre las concentraciones de la goma tragacanto, contrario a lo sucedido en el caso de los sistemas en mezcla de concentrado de suero de leche y goma tragacanto al 0.5%, en los cuales el predominio fue completamente del modulo elástico presentando ligeras variaciones entre las diferentes concentraciones de concentrado de suero de leche, las cuales se mantuvieron en un intervalo de 10.4 a 11 mN/m durante la duración de la prueba.

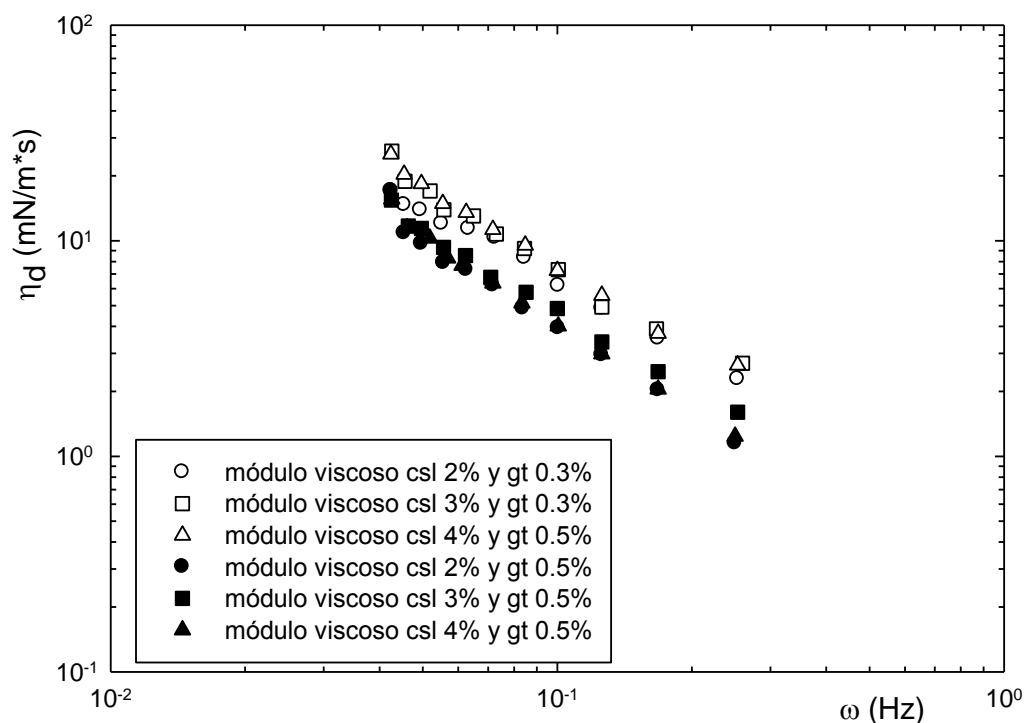


Figura 3.27. Módulo viscoso de las mezclas de los sistemas acuosos de concentrado de suero de leche y goma tragacanto (0.3 y 0.5%).

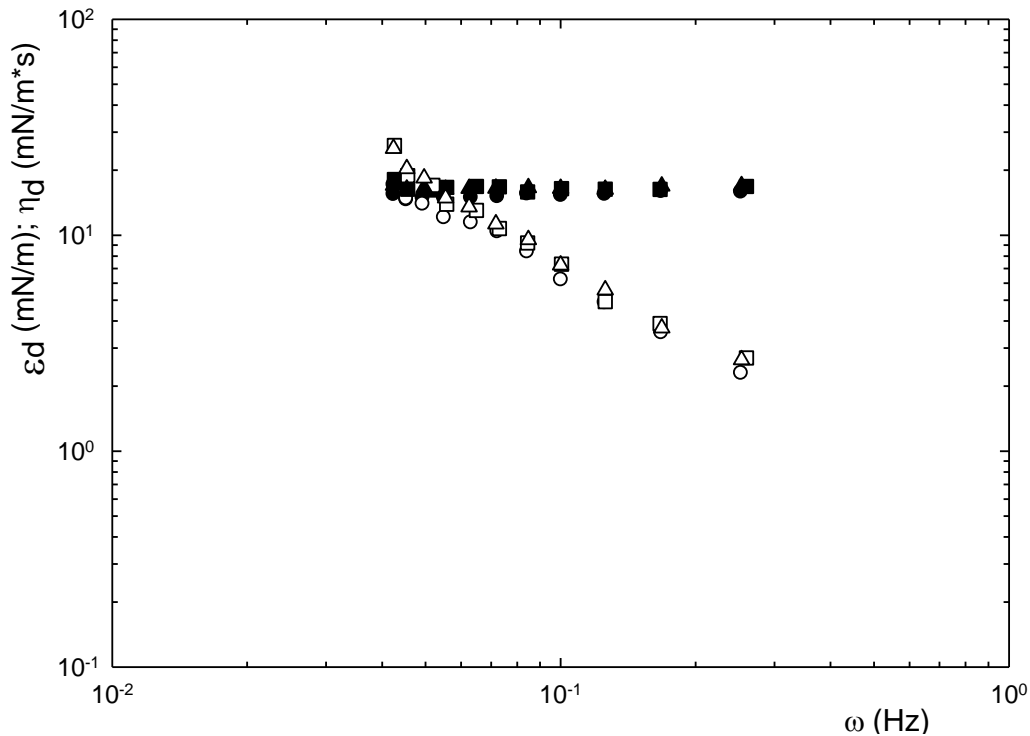


Figura 3.28. Módulo elástico de las mezclas de los sistemas acuosos de concentrado de suero de leche y goma tragacanto (0.3 y 0.5%).

El modulo viscoso de todas las mezclas se mantuvo en un intervalo de 1 a 11 mN/m.s sin presentar variación evidente entre las diferentes concentraciones de concentrado de suero de leche, las cuales si se observan entre los grupos de curvas que contienen goma tragacanto al 0.3 y al 0.5%.

El comportamiento del modulo elástico que presentaron los sistemas en mezcla es muy similar al presentado por la goma tragacanto evaluada sola (Figura 3.26), ya que se mantienen en un intervalo de 10.4 a 11 mN/m el cual es muy similar al de la goma tragacanto que va de 10.3 a 10.8 mN/m, por lo que se puede sugerir que dicho modulo se ve influenciado principalmente por este biopolímero.

Las Figuras 3.29 y 3.30 muestran los módulos viscoso y elástico de la película en la interfase gas/líquido de los sistemas acuosos elaborados con las concentraciones más bajas de concentrado de suero de leche, goma tragacanto y la mezcla es éstos,

se puede corroborar que el comportamiento del concentrado de suero de leche presenta una mayor tendencia hacia el viscoso, seguido por el sistema en mezcla y finalmente la goma tragacanto que presenta valores menores de dicho modulo.

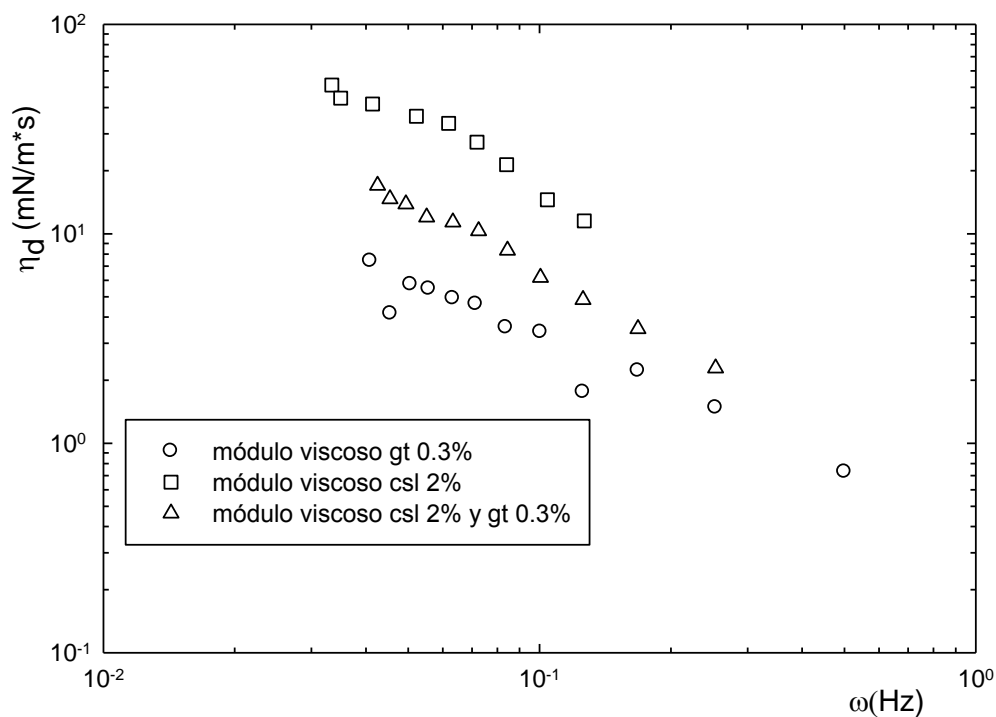


Figura 3.29. Módulo viscoso de los sistemas acuosos de concentrado de suero de leche 2% y goma tragacanto 0.3% y la mezcla de éstos.

En el caso del modulo elástico el comportamiento del sistema en mezcla es muy similar al comportamiento de la goma tragacanto, evidenciando nuevamente que es este biopolímero el que tuvo mayor influencia sobre dichos sistemas aportando características de elasticidad a la película formada en la interfase.

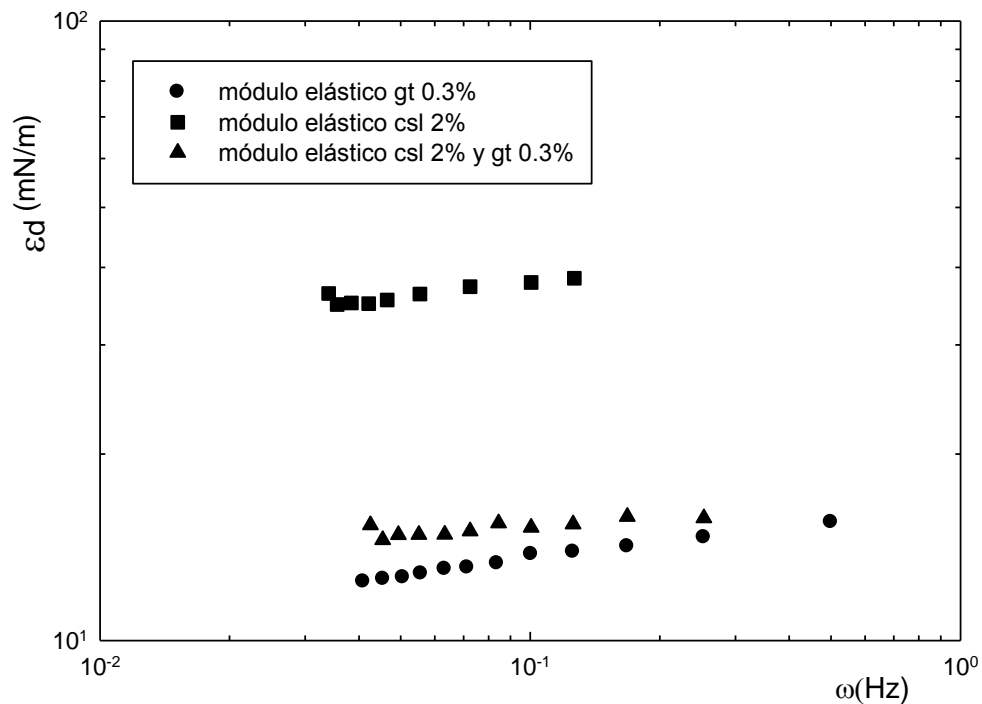


Figura 3.30. Módulo elástico de los sistemas acuosos de concentrado de suero de leche 2% y goma tragacanto 0.3% y la mezcla de éstos.

Las Figuras 3.31 y 3.32 muestran los módulos viscoso y elástico respectivamente de la película de los sistemas acuosos elaborados con las concentraciones más altas de concentrado de suero de leche, goma tragacanto y la mezcla es éstos, el comportamiento de las muestras es muy similar al de las dos figuras anteriores, ya que el concentrado de suero de leche presentó una mayor tendencia hacia el comportamiento viscoso, del mismo modo, los valores de los módulos del concentrado de suero de leche son mayores que los de los módulos de la goma tragacanto y de la mezcla de éstos, también se aprecia que la goma tragacanto tuvo mayor influencia sobre el módulo elástico del sistema en mezcla y se aprecia nuevamente la influencia del concentrado de suero de leche en las características viscosas de la mezcla ya que presentó valores mayores a los de la goma tragacanto, lo cual sugiere que en la mezcla a las concentraciones más bajas de goma tragacanto, el suero de leche influye en el módulo viscoso incrementando sus

valores. Por lo que, se puede suponer que la mezcla de los biopolímeros es favorable para la formación de sistemas dispersos, ya que mantiene las propiedades elásticas aportadas por la goma tragacanto y que favorecen la estabilidad de los sistemas dispersos al retrasar los fenómenos de inestabilidad y al mismo tiempo incrementa las propiedades viscosas de la misma favoreciendo la formación de los sistemas dispersos y la formación de glóbulos o burbujas de menor tamaño.

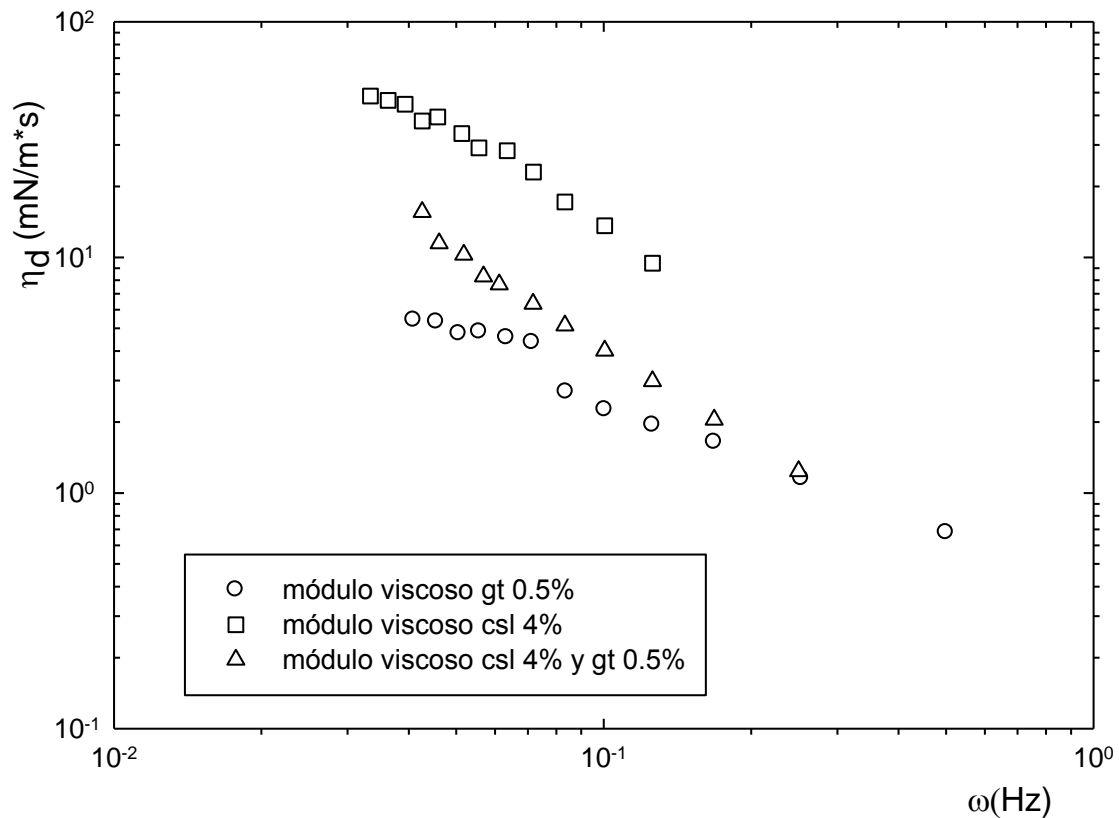


Figura 3.31. Módulo viscoso de los sistemas acuosos de concentrado de suero de leche 4% y goma tragacanto 0.5% y la mezcla de éstos.

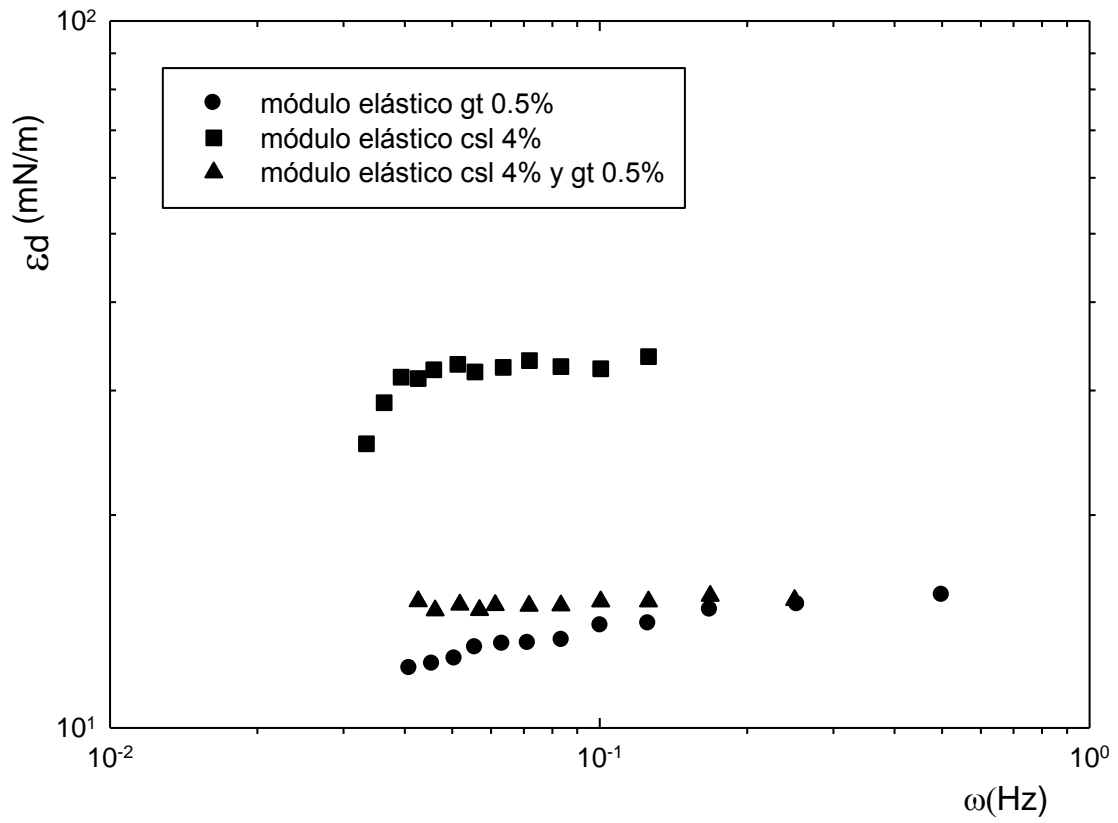


Figura 3.32. Módulo elástico de los sistemas acuosos de concentrado de suero de leche 4% y goma tragacanto 0.5% y la mezcla de éstos.

CONCLUSIONES

La goma tragacanto en las dos concentraciones evaluadas, presentó el proceso de adsorción más rápido y redujo los valores de tensión en la interfase gas/líquido a valores cercanos a los obtenidos con el concentrado de suero en concentraciones cuatro o seis veces mayores.

La mezcla de 3% de concentrado de suero de leche y 0.5% de goma tragacanto presentó el menor valor de tensión en la interfase al equilibrio, este valor fue ligeramente menor al presentado por la mezcla a las concentraciones máximas, lo cual se atribuyó a que en esta última se alcanzó la concentración crítica, causando la saturación de la interfase, por lo que no es posible una mayor reducción en este valor.

La goma tragacanto al 0.5% fue la que presentó un menor valor de tensión en la interfase líquido/líquido, valor que se encuentra por debajo del obtenido en mezcla con el concentrado de suero de leche, por lo que se puede confirmar que la goma tragacanto puede ser más efectiva en la aplicación con aceite que el concentrado de suero de leche. Indicando que deberá ser un mejor formador de emulsiones, mientras que la mezcla de ambos biopolímeros puede ser un mejor formador de espumas.

El concentrado de suero de leche en disolución acuosa se encuentra en forma de agregados que al aplicarles energía se rompen, contrario a lo encontrado en la goma tragacanto cuyas partículas se encuentran disociadas y al aplicarles energía se pueden llegar a formar agregados. Las mezclas no presentaron indicios de una posible interacción entre ambos biopolímeros.

El concentrado de suero de leche presentó un comportamiento newtoniano, mientras que la goma tragacanto presentó un comportamiento fluidificante a la cizalla que mostró un mejor ajuste al modelo de Ellis, al igual que las mezclas, indicando que la goma tuvo una mayor influencia en el comportamiento de dichos sistemas.

La adición del concentrado de suero de leche a la goma tragacanto no influyó en el comportamiento fluidificante (α) de las mezclas, aunque sí produjo una reducción en la viscosidad aparente a baja cizalla de las mismas.

El concentrado de suero de leche mostró un comportamiento similar al de un líquido viscoso, contrario al mostrado por la goma tragacanto que resultó comportarse como un sólido elástico, sin embargo, la adición del concentrado de suero de leche no mostró tener efecto en el módulo elástico de las mezclas, ya que los módulos de éstas son muy similares a los presentados por la goma tragacanto individualmente, pero en el caso del módulo viscoso sí se observaron cambios con la adición del concentrado de suero de leche.

La goma tragacanto y en menor medida las mezclas, mostraron tener un módulo elástico predominante y más rígido que el presentado por el suero de leche, por lo que se puede asumir que tienen una mejor funcionalidad al emplearse en la estabilización de sistemas dispersos, debido a que la velocidad de los procesos de inestabilidad se ven afectados por la presencia de monocapas de un surfactante, las cuales al ser más elásticas, se vuelven más rígidas y densas reduciendo de este modo la velocidad.

REFERENCIAS

- Aranberri I., Binks B.P., Clint J.H., Fletcher P.D.I., (2006). Elaboración y caracterización de emulsiones estabilizadas por polímeros y agentes tensioactivos. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 7, 211-231.
- Arzeni C., Martínez K., Zema P., Arias A., Pérez O.E., Pilosof A.M.R. (2012). Comparative study of high intensity ultrasound effects on food protein functionality. *Journal of Food Engineering*, 108, 463-472.
- Azarikia F., Abbasi S. (2010). On the stabilization mechanism of doogh (iranian yoghurt drink) by gum tragacanth. *Food Hydrocolloids*, 24, 358-363.
- Badui D.S. (2006). *Química de los Alimentos*. (4^{ta} ed.). Pearson Education, México.
- Balart R., López J., Sánchez L., Nadal A. (2001). *Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los Polímeros*. Algrafic, España.
- Barnes G.T., Gentle I.R. (2005). *Interfacial Science an Introduction*. (1st ed.). Oxford, New York.
- Barnes H.A., Hutton J.F., Walters F.R.S. (1993). *An Introduction to Rheology*. (3rd ed.). Elsevier, New York.
- Bekishev S.A., Gubaidillin A.A. (1996). Empirical models for shear viscosity of polymer solutions and estimation of rheological parameters. *Int. Comm. Heat Mass Transfer*, 23, 1181-1192.
- Beverung C.J., Radke C.J., Blanch H.W. (1999). Protein adsorption at the oil/water interface: characterization of adsorption kinetics by dynamic interfacial tension measurements. *Biophysical Chemistry*, 81, 59-80.
- Bouyer E., Mekhloufi G., Rosilio V., Grossiord J.L., Agnely F. (2012). Proteins, polysaccharides and their complexes used as stabilizers for emulsions: alternatives to synthetic surfactants in the pharmaceutical field? *International Journal of Pharmaceutics*, 436, 359-378.
- Brittain G.H. (2001). Representations of particle shape, size and distribution. *Pharmaceutical Physics*, 11, 38-45.
- Camino A.N., Pérez E.O., Pilosof A.M.R. (2009). Molecular and functional modification of hydroxypropylmethylcellulose by high-intensity ultrasound. *Food Hydrocolloids*, 23, 1089-1095.

- Carrera-Sanchez C., Rodríguez P.J.M. (2005). Interfacial, foaming and emulsifying characteristics of sodium caseinate as influenced by protein concentration in solution. *Food Hydrocolloids*, 19, 407-416.
- Chandrapala J., Zisu B., Palmer M., Kentish S., Ashokkumar M. (2011). Effects of ultrasound on the thermal and structural characteristics of proteins in reconstituted whey protein concentrate. *Ultrasonics Sonochemistry*, 18, 951-957.
- Chang R. (1992). *Fisicoquímica con Aplicaciones a Sistemas Biológicos*. Compañía Editorial Continental, México.
- Chenlo F., Moreira R., Silva C. (2010). Rheological properties of aqueous dispersions of tragacanth and guar gums at different concentrations. *Journal of Texture Studies*, 41, 396-415.
- Cilas (2004). Particle size analyzer Cilas 920, 930e, 1064 y 1180 user manual. CILAS, France, 15-16.
- Dickinson E. (1995). *New Physic-chemical Techniques for the Characterization of Complex Food Systems*. Blackie academic & professional, Nueva York, E.U.A.
- Dickinson E., Mc Clements D.J. (1995). *Advances in Food colloids*. Blackie Academic & Professional, Reino Unido.
- Dickinson E. (1998). Stability and rheological implications of electrostatic milk protein-polysaccharide interactions. *Trends in Food Science & Technology*, 9, 347-354.
- Dickinson. E. (2009). Hydrocolloids as emulsifiers and emulsion stabilizers. *Food Hydrocolloids*, 23, 1253-1262.
- Garti N., Leser M.E. (2001). Emulsification properties of hydrocolloids. *Polymers for Advanced Technologies*, 12, 123-135.
- Geankopolis C.J. (1998). *Procesos de Transporte y Operaciones Unitarias*. (3^a ed.). Compañía Editorial Continental, S.A. de C.V., México.
- Hewson R.W., Kapur N., Gaskell P.H. (2009). A model for film-forming with Newtonian and shear-thinning fluids. *Journal of Non-Newtonian Fluids Mechanics*, 162, 21-28.

- Holoubek J. (2007). Some applications of light scattering in materials science. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 106, 104-121.
- Hunter N.T., Pugh J.R., Franks V.G., Jameson J.G. (2008). The role of particles in stabilising foams and emulsions. *Advances in Colloid and Interface Science*, 137, 57-81.
- Hunter J.R. (1995). *Foundations of colloid Science*. Oxford, Nueva York, E.U.A.
- Ivanov, I.B., Danov, K.D., Ananthapadmanabhan, K.P., Lips, A. (2005). Interfacial rheology of adsorbed layers with surface reaction: on the origin of the dilatational surface viscosity. *Advances in Colloid and Interface Science*, 114-115, 61-92.
- Jimenez V.J., Macarulla J.M. (1984). *Fisicoquímica Fisiológica*. (6^a ed.). Mc Graw Hill, México.
- Langevin D. (2000). Influence of interfacial rheology on foam and emulsion properties. *Advances in Colloid and Interface Science*, 88, 209-222.
- Lapasin R., Prilc S. (1999). *Rheology of Industrial Polysaccharides Theory and Applications*. An Aspen Publication. E.U.A.
- Lewis M.J. (1993). *Propiedades Físicas de los Alimentos y de los Sistemas de Procesado*. Acribia, Zaragoza España.
- Lizarraga M.S., Piante Vicin D.De., Gonzáles R., Rubiolo A., Santiago. L.G. (2006). Rheological behaviour of whey protein concentrate and λ -Carrageenan aqueous mixtures. *Food Hydrocolloids*, 20, 740-748.
- Loglio G., Noskov B., Pandolfini P., Krägel J., & Tesei U. (1999). Oscillating bubble tensiometer: application for studying the interfacial of clouds and aerosols. *Colloids and surfaces. Physicochemical and Engineering Aspects*, 156, 449-453.
- López-Munguía C.A., Brito F.E., Galindo F.E. (2004). *Biotecnología Alimentaria*. (5^a ed.). Limusa, México D.F.
- Maron H.S., Prutton F.C. (2010). *Fundamentos de Fisicoquímica*. (4^a ed.). Limusa, Nueva Jersey, E.U.A.
- Martinez-Padilla L.P. (2011). *Guía de uso rápido Reómetro MCR 301 Physica*. LAPRYFAL, Documento interno FES Cuautitlan, UNAM.

- Miller R., Fainerman V.B. (2004). Interfacial rheology of adsorbed layers. *Interface Science and Technology*, 4, 61-90.
- Moreira R., Chenlo F., Silva C., Torres M.D., Díaz-Varela., Hilliou L., Argence H. (2012). Surface tension and refractive index of guar and tragacanth gums aqueous dispersions at different polymer concentrations, polymer ratios and temperatures. *Food Hydrocolloids*, 30, 1-7.
- Mc Clements D.J. (2005). *Food Emulsions Principles, Practices and Techniques* (2^a ed.), Crc Press.
- Mc Murry J. (2006). *Química Organica* (6^{ta} ed.). Thomson, D.F, México.
- Nylander T., Hamraoui A., Paulsson M. (1999). Interfacial properties of whey proteins at air/water and oil/water interfaces studied by dynamic drop tensiometry, ellipsometry and spreading kinetics. *International Journal of Food Science and Technology*, 34, 573-585.
- Outinen M., Rantamäki P., Heino. (2010). Effect of milk pretreatment on the whey composition and whey powder functionality. *Journal of Food Science*, 75, 1-9.
- Perez A.A., Carrara R.C., Sánchez C.C., Santiago G.L. (2008). Interfacial dynamic properties of whey protein concentrate/polysaccharide mixtures at neutral pH. *Food Hydrocolloids*, 23, 1253-1262.
- Pérez E.O., Sánchez C.C., Pilosof M.R.A., Patino R.J.M. (2009). Surface dilatational properties of whey protein and hydroxypropylmethylcellulose mixed systems at the air–water interface. *Journal of Food Engineering*, 94, 274-282.
- Rabiey L., Britten M. (2009). Effect of protein composition on the rheological properties of acid-induced whey proteins gels. *Food Hydrocolloids*, 23, 973-979.
- Rao M.A. (1999). *Rheology of Fluid and Semisolid Foods Principles and Applications*. An Aspen Publication. E.U.A.
- Ravera F., Liggieri L., Loglio G. (2009). Dilational rheology of adsorbed layers by oscillating drops and bubbles, In *Interfacial Rheology* (Miller R. y Liggieri L., Eds') *Progress in Colloid and Interface Science series*, Vol 1, ed Brill, Reino Unido.

- Ravera F., Loglio G., Kovalchuk V.I. (2010). Interfacial dilational rheology by oscillating bubble/drop methods. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 15, 217-228.
- Rodríguez P.J.M., Pilosof M.R.A. (2011). Protein-polysaccharide interactions at fluid interfaces. *Food Hydrocolloids*, 25, 1925-1937.
- Salager R.A.E. (2005). *Tensión Interfacial*. Laboratorio Firp Escuela de Ingeniería Química. Universidad de los Andes. Venezuela.
- Samavati V., Emam-Djomeh Z., Mohammadifar A. M., Omid M., Mehdinia A. (2011). Influence of tragacanth gum exudates from specie of *Astragalus gossypinus* on rheological and physical properties of whey protein isolate stabilised emulsions. *International Journal of Food Science and Technology*, 46, 1636-1645.
- Schramm L.L. (2005). *Emulsions, Foams and Suspensions Fundamentals and Applications*. Wiley-VCH, Canadá.
- Schramm G. (2000). *A Practical Approach to Rheology and Rheometry*. (2^a ed.). Haake. Alemania.
- Shon J., Haque Z. (2007). Functional attributes of native and thermized sour and sweet whey. *International Journal of Dairy Technology*, 60, 135-141.
- Sinterface Technologies. 2005. *Operation manual profile analysis tensiometer*. Sinterface Technologies, Berlin, 75.
- Sochi T., Blunt M.J., (2008). Pore-scale network modeling of Ellis and Herschel-Bulkley fluids. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, 60, 105-124.
- Steffe F.J. (1996). *Rheological Methods in Food Process Engineering*. (2^a ed.). Freeman Press, E.U.A.
- Voragen C.J.A., Rolin C., Marr U.B., Challen I., Riad A., Lebbar R., Knutsen H.S. (2012). Polysaccharides. *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 29, 451-452.
- Wilde P.J. (2000). Interfaces: their role in foam and emulsion behavior. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 5, 176-181.
- Yeung, A., Zhang, L. (2006). Shear effects in interfacial rheology and their implications on oscillating pendant drop experiments. *Langmuir*, 22, 693-701.