



**Universidad Nacional Autónoma de México
Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán**

**Estudio termodinámico de superficie y cinética de
separación de una emulsión de aceite de oliva en agua**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERO EN ALIMENTOS

P R E S E N T A:

ALDO GUILLERMO RODRÍGUEZ GUTIÉRREZ

**ASESOR: DR. MARTÍN RAMÓN PORRAS GODÍNEZ
COASESOR: I.Q. GUADALUPE FRANCO RODRÍGUEZ
CUAUTITLÁN IZCALLI, ESTADO DE MÉXICO 2018**



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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
SECRETARÍA GENERAL
DEPARTAMENTO DE EXÁMENES PROFESIONALES**

ASUNTO: VOTO APROBATORIO

**M. en C. JORGE ALFREDO CUÉLLAR ORDAZ
DIRECTOR DE LA FES CUAUTITLÁN
PRESENTE**

**ATN: I.A. LAURA MARGARITA CORTAZAR FIGUEROA
Jefa del Departamento de Exámenes Profesionales
de la FES Cuautitlán.**

Con base en el Reglamento General de Exámenes, y la Dirección de la Facultad, nos permitimos comunicar a usted que revisamos el: **Trabajo de Tesis**

Estudio termodinámico de superficie y cinética de separación de una emulsión de aceite de oliva en agua

Que presenta el pasante: **Aldo Guillermo Rodríguez Gutiérrez**
Con número de cuenta: **414062429** para obtener el Título de la carrera: **Ingeniería 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 HABLARÁ EL ESPÍRITU"
Cuautitlán Izcalli, Méx. a 22 de Octubre de 2018.

PROFESORES QUE INTEGRAN EL JURADO

	NOMBRE	FIRMA
PRESIDENTE	I.Q. Leticia Zúñiga Gómez	
VOCAL	I.A Patricia Muñoz Aguilar	
SECRETARIO	Dr. Martín Ramón Porras Godínez	
1er. SUPLENTE	I.A. Miriam Alvarez Velasco	
2do. SUPLENTE	M. en C. Ana Elvia Sánchez Mendoza	

NOTA: los sinodales suplentes están obligados a presentarse el día y hora del Examen Profesional (art. 127).

LMCF/cga*

ÍNDICE GENERAL

ANTECEDENTES TEÓRICOS	8
Aceite de oliva	8
Ácidos grasos	9
Ácidos grasos monoinsaturados.....	10
Ácidos grasos poliinsaturados	10
Termodinámica de superficie.....	12
Tensión superficial.....	13
Exceso de soluto	16
Presión superficial	17
Concentración micelar crítica	17
Emulsiones.....	19
Mecanismo de emulsificación	20
Interacciones entre moléculas	21
Estabilidad fisicoquímica	22
Sedimentación o cremado	22
Lecitina de soya	29
Monooleato de polioxietileno sorbitol (TWEEN 80)	30
Cinética Química	31
Cinética de agregación	32
JUSTIFICACIÓN	33
METODOLOGÍA	34
Objetivo general	34
Objetivos particulares	34
Hipótesis	34
Preparación de las emulsiones.....	35
Tensión superficial.....	35
Presión superficial	36
Exceso de soluto	36
Entropía de superficie.....	36
Tamaño de partícula y Potencial Zeta	37
Velocidad de agregación	37
Tiempo de vida media	37

Índice de cremado	38
Diseño de experimentos	38
RESULTADOS Y ANÁLISIS	39
Tensión superficial.....	40
Presión superficial	41
Exceso de soluto	43
Concentración Micelar Crítica.....	45
Entropía de superficie.....	46
Potencial zeta	49
Tamaño de partícula.....	51
Cinética de agregación	52
Tiempo de vida media	55
Índice de cremado	57
CONTRASTACIÓN DE HIPÓTESIS	58
CONCLUSIONES	59
BIBLIOGRAFÍA	60

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Estructura química del ácido oleico.	9
Figura 2. El Octanal, un aldehído subproducto de oxidación del ácido oleico.....	11
Figura 3. Ejemplo de dos tipos de interfase en emulsiones.	13
Figura 4. Representación esquemática de la tensión superficial.	14
Figura 5. Representación gráfica de la concentración micelar crítica.	18
Figura 6. Representación de la emulsificación de agua en aceite.	20
Figura 7. Mecanismos de inestabilidad en emulsiones.....	24
Figura 8. Representación de la variación del potencial zeta respecto al pH.	26
Figura 9. Representación de una emulsión formada.	27
Figura 10. Estructura química de lecitina de soya.	29
Figura 11. Estructura química del polisorbato 80 (TWEEN 80).....	30
Figura 12. Representación esquemática de los diferentes órdenes de reacción. 31	
Figura 13. Representación del anillo de Du Noüy.....	35
Figura 14. Emulsiones preparadas a distintas condiciones de proceso.	39

Figura 15. Cremado en las muestras luego de centrifugar.	39
Figura 16. Cambio en la tensión superficial respecto a la fracción molar.....	42
Figura 17. Adsorción de soluto respecto a la fracción molar.....	44
Figura 18. adsorción en la concentración micelar crítica.	45
Figura 19. Cambio de la tensión superficial a diferentes temperaturas.....	46
Figura 20. Cambio del tamaño de partícula respecto al tiempo	53
Figura 21. Tiempo de vida media en las diferentes muestras	56
Figura 22. Volumen de cremado.	58

INDICE DE TABLAS

Tabla 1. Composición de distintos aceites ricos en ácidos grasos.	8
Tabla 2. Composición del aceite de oliva	8
Tabla 3. Principales componentes formados en la autooxidación del ác. Oleico..	11
TABLA 4. Clasificación de emulsiones según sus características fisicoquímicas.	19
Tabla 5. Valores de HLB enfocados a su aplicación industrial en alimentos.....	28
Tabla 6. HLB de algunos surfactantes.	28
Tabla 7. Tiempo de vida media de emulsiones a diferentes fracciones volumétricas y radios de partícula.....	32
Tabla 8. Diseño de experimentos.	38
Tabla 9. Tensión superficial a diferentes concentraciones de TWEEN 80.	40
Tabla 10. Datos de presión superficial	41
Tabla 11. Datos de exceso de soluto	43
Tabla 12. Pendientes obtenidas a diferentes concentraciones de TWEEN 80.	47
Tabla 13. Potencial zeta de las emulsiones preparadas con TWEEN 80.....	49
Tabla 14. Potencial zeta de las muestras con lecitina de soya y TWEEN 80.....	50
Tabla 15. Resultados del tamaño de partícula.	51
Tabla 16. Variación del tamaño de partícula respecto al tiempo.	52
Tabla 17. Constantes de velocidad para cada corrida experimental.	54
Tabla 18. Tiempo de vida media para cada combinación.	55
Tabla 19. Resultados de la prueba de índice de cremado.	57

RESUMEN

El presente trabajo de investigación se basó en el desarrollo de una emulsión de aceite de oliva en agua, bajo el objetivo de determinar la influencia de la fracción másica de aceite, y trabajo de homogenización sobre la velocidad de coalescencia y floculación, de tal modo que se puedan hacer observaciones que faciliten el desarrollo de alimentos emulsificados con dicho aceite.

Se llevó a cabo un estudio termodinámico de las propiedades de superficie del surfactante TWEEN 80, en orden de caracterizar la adsorción de dicho tensoactivo y se pudiera seleccionar la concentración más adecuada para formar una emulsión de aceite de oliva en agua. Sin embargo, al formar la emulsión, no resultaba estable, lo que llevó a la necesidad de utilizar una mezcla de tensoactivos, de modo que interaccionaran y resultaran en una emulsión más estable. Se llevó a cabo un balance HLB para la selección de la lecitina de soya, así como su proporción de mezcla con el TWEEN 80 para formar y estabilizar la emulsión.

Una vez obtenida una emulsión estable, se realizó un estudio cinético de separación de fases, evaluando el tamaño de partícula en distintos intervalos de tiempo, para diferentes formulaciones de emulsión, dando como resultado las velocidades de agregación de partícula. Una vez conocido el valor de cada constante, con ayuda de la ecuación general de velocidad, se pudo predecir el tiempo de vida media y separación de cada muestra, posteriormente, se hizo un comparativo de todas estas variables con respecto a la velocidad de homogenización y fracción másica de aceite, en orden de conocer la influencia que estos poseen sobre el tiempo de separación de fases.

Se concluyó que conforme la concentración de aceite incrementa la estabilidad de la emulsión disminuye, ya que, se requiere de más surfactante así como mayor trabajo para alcanzar un diámetro de partícula inicialmente estable. Esta hipótesis se contrasta continuamente en todos los resultados obtenidos y analizados en este trabajo de investigación.

INTRODUCCIÓN

El ingeniero en alimentos se debe de apoyar en herramientas de investigación como lo son las ciencias fisicoquímicas, con el propósito de dar fundamento y explicación a los fenómenos que suceden a la hora de formar sistemas dispersos (Gonzalez, 2015), sistemas de los cuales están formados muchos productos que se comercializan incluyendo medicamentos y alimentos (McClements D. J., 2016). De tal manera que este pueda aplicar las observaciones realizadas en la elaboración y desarrollo de diferentes productos (Gonzalez, 2015).

Hoy en día el consumidor busca alternativas más saludables para su dieta (EFSA, 2013), haciendo que la industria tenga la necesidad de seguir las tendencias del consumidor para poder subsistir, como consecuencia, se tiene que ofrecer una gran gama de diferentes productos al cliente y consumidor, cada uno de ellos ofreciendo satisfacer distintas necesidades que, de no ser porque se llevan a cabo diferentes investigaciones, no sería posible satisfacerlas a tiempo, convirtiendo la labor que desempeña un ingeniero en alimentos en algo indispensable para la agroindustria. Un ejemplo de esto es este trabajo de investigación, cuyo tópico principal, puede ser aplicado para el desarrollo de distintos productos alimenticios como aderezos y mayonesas que tengan como base emulsiones de aceite de oliva, sirviendo como alternativa contra productos cuyo aceite resulta perjudicial para la salud (Chen, McClements, & Decker, 2013).

Este trabajo de investigación expone de manera puntal todos los pasos realizados en cada parte del proceso de desarrollo de una emulsión de aceite de oliva en agua, pasando por fundamentos y definiciones teóricas que faciliten al lector la comprensión de las actividades y análisis llevadas a cabo. A continuación se presentan las definiciones de algunos aspectos teóricos necesarios de incluir para que el lector comience a familiarizarse con este trabajo.

ANTECEDENTES

Aceite de oliva

El aceite de oliva es un aceite vegetal de uso principalmente culinario que se obtiene del fruto del olivo denominado oliva o aceituna (*Olea europea*) (Ávila Granados , 2000); cuya producción en México se da en su mayoría en los estados de Baja California y Sonora, produciendo desde el año 2010 un promedio anual de 27,209 toneladas (Uribe, 2011), posee algunas propiedades características de todos los aceites vegetales, así como otras particulares, de las cuales, se deriva de su alto contenido de ácido oleico en comparación de otros aceites, **Tabla 1** (Sanz Tejedor, s.f.). Está compuesto por una fracción de glicerol 90-99%, en forma de distintos ácidos grasos (**Tabla 2**), y una fracción de no glicerol insaponificable 0.4-5%, caracterizada por tener un alto contenido de polifenoles y esteroles, auxiliares en prevenir la oxidación de lípidos y peroxidación, incrementando la disponibilidad de antioxidantes (Shen, 2015). Sin embargo, para poder profundizar en los beneficios de los ácidos grasos, a continuación se presenta información a detalle.

Tabla 1. Composición de distintos aceites ricos en ácidos grasos (Sanz Tejedor, s.f.).

Aceite	Saturados		Insaturados		Otros
	C16 + C18	Oleico	α -Linoleico	Linoleico	
Oliva	12	76	9	1	2
Soja	14	22	55	8	1
Girasol	10	27	58	4	1
Linaza	8	20	25	45	2

Tabla 2. Composición del aceite de oliva (Shen, 2015).

Nomenclatura	Clase	Fórmula	Porcentaje (%)
Ácido oleico	Omega 9	$C_{18}H_{34}O_2$	55-83
Ácido linoleico	Omega 6	$C_{18}H_{32}O_2$	3.5-21
Ácido palmítico	Saturado	$C_{16}H_{32}O_2$	7.5-20
Ácido esteárico	Saturado	$CH_3(CH)_{16}COOH$	0.5-5
Ácido palmitoléico	Omega 7	$C_{16}H_{30}O_2$	0.3-3.5

Ácidos grasos

Los mayores componentes de los lípidos son ácidos grasos, los cuales son estructuras químicas que tienen una cadena alifática y un grupo carboxilo (McClements D. J., 2010). Existe un determinado número de carbonos en cada tipo de ácido graso, la mayoría se encuentran en un intervalo de 14 a 24 carbonos (Fennema, 2008). Existen ácidos grasos saturados e insaturados, estos últimos caracterizados por contener dobles enlaces en sus estructura, como se muestra en la **Figura 1**, estos pueden ser subclasificados de acuerdo a su isomería en *cis* o *trans* (Badui, 2006).

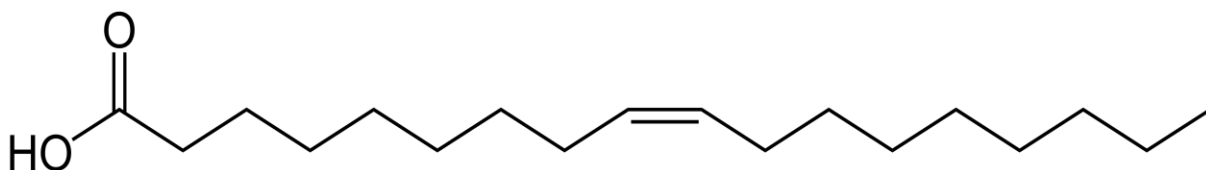


Figura 1. Estructura química del ácido oleico.

Estas estructuras son predominantemente sustancias hidrofóbicas, es decir, son solubles en solventes orgánicos como hexano o cloroformo pero insolubles en sustancias polares como el agua (Belitz, 2004). Se sabe que el consumo de lípidos tiene impactos directos en la salud humana. Dependiendo de su origen, el consumo en ácidos grasos puede alcanzar resultados benéficos o adversos. Por una parte, el sobreconsumo de ácidos grasos *trans* puede producir un exceso de colesterol de baja densidad (LDL), el cual se relaciona con problemas de salud, tales como, obesidad, diabetes, y problemas cardiovasculares (Sanders, 2000; Chen y col 2013). Por el contrario, el consumo de aceites insaturados conlleva a la formación de colesterol de alta densidad (HDL), el cual se considera benéfico incluso por contribuir con la disminución de colesterol de baja densidad reduciendo los problemas cardiovasculares (Taneja & Singh, 2012).

Ácidos grasos monoinsaturados

Los ácidos grasos monoinsaturados son aquellos que presentan solamente una insaturación en su estructura (Chen, McClements, & Decker, 2013), estos se presentan en forma *cis* y *trans*, y son sintetizados por el organismo, por lo que no se consideran esenciales. Sin embargo, el consumo habitual de ácidos grasos monoinsaturados, como el ácido oleico presente en el aceite de oliva, puede llevar a la reducción de enfermedades cardiovasculares (Silva Caldas & Oliveira Chaves, 2017).

Ácidos grasos poliinsaturados

Los ácidos grasos poliinsaturados son aquellos que presentan más de un doble enlace en su estructura, como ejemplo se considera aquí al ácido α -linolenico (octadeca-9, 12, 15-trienoico), y ácido linoleico (9,12-octadecadienoico), los cuales resultan esenciales para el organismo, es decir, deben obtenerse mediante la dieta (Calvo, 2011).

Debido a sus insaturaciones, estos compuestos tienen una gran reactividad química, ya que son propensos a la saturación y a transformaciones oxidativas y de isomerización (Badui, 2006). Mediante los cuales, se generan efectos indeseables en cuestiones sensoriales del producto, como el sabor, textura y olor (Taneja & Singh, 2012). Uno de los principales mecanismos por lo que esto ocurre es la autooxidación de los ácidos grasos, y sucede cuando un átomo le cede un electrón a otro distinto mediante una reacción de reducción. En la oxidación lipídica se generan subproductos de bajo peso molecular como aldehídos y cetonas (**Figura 2**) que confieren ese olor típico de la oxidación, a la vez que se generan compuestos que mantienen y aceleran la reacción (Badui, 2006). En la **Tabla 3** se presentan algunos ejemplos de compuestos que se forman durante la ruptura de hidroperóxidos en la autooxidación del ácido oleico.

Tabla 3. Principales componentes formados durante la autooxidación del ác. Oleico (Badui, 2006)

Aldehído	Ácido	Hidrocarburo	Cetoácido
2-Undecenal	Heptanoico	Decano	8-Cetooctanoico
2-Decenal	Octanoico	Nonano	9-Cetononanoico
Nonanal	Nonanoico	Octano	10-Ceto-8-decenoico
Octanal	Decanoico	Heptano	11-Ceto-undecenoico

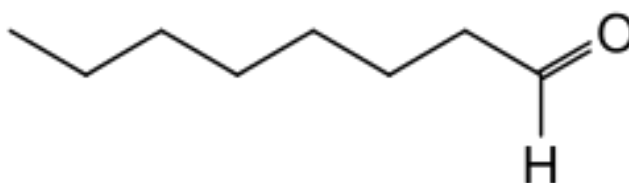
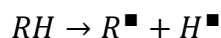


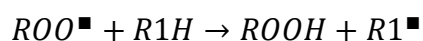
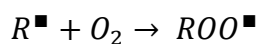
Figura 2. El Octanal, un aldehído subproducto de oxidación del ácido oleico

La forma principal de oxidación es mediante una reacción de propagación en cadena de radicales libres, en la que, a partir de ácidos grasos y oxígeno, se forman hidroperóxidos, que a su vez, reaccionan para formar nuevos hidroperóxidos. Esta reacción sucede en varias etapas (Badui, 2006):

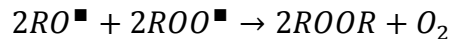
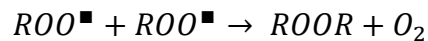
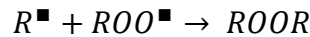
Iniciación, ocurre cuando se generan radicales libres mediante la separación del hidrógeno y del radical.



Propagación, sucede cuando un radical libre entra en contacto con oxígeno, formando radicales hidroperóxidos, los cuales reaccionan con los ácidos grasos oxidables para formar nuevos radicales libres e hidroperóxidos.



Finalización o terminación, se llevan a cabo una serie de reacciones entre compuestos radicales e hidroperóxidos para formar compuestos más estables.



El deterioro de ácidos grasos, a partir de la autooxidación, no solo representa la pérdida de su aporte nutricional, sino además, la generación de subproductos secundarios potencialmente tóxicos (Chen, McClements, & Decker, 2013), debido a esto, la búsqueda de métodos de conservación, como la emulsificación, es constante (Kargar, 2009). Haciendo que ciencias como la termodinámica de superficie tomen importancia al momento de desarrollar estos métodos.

Termodinámica de superficie

La termodinámica, es la parte de la física que estudia la energía y la entropía, así como las propiedades de las sustancias que guardan relación con el calor y trabajo (Van Wylen & Sonntag, 1977). Se le denomina sistema a la región del espacio que se considera estudiar, mientras que al remanente se le denomina medio. Un sistema abierto es aquel que puede intercambiar energía y masa con los alrededores, como un balde con agua que constantemente intercambia masa y energía con el medio; mientras que un sistema cerrado solo puede intercambiar energía, como una emulsión que es refrigerada, únicamente intercambia energía con el medio. Los sistemas que se estudian generalmente tienen propiedades medibles, conocidas como propiedades de estado, las cuales permiten tener una descripción cuantitativa y cualitativa del sistema, tomando gran importancia al momento de estudiar y/o diseñar un sistema como las emulsiones. Estas propiedades se clasifican en dos

tipos: Los parámetros intensivos, los cuales se caracterizan por ser independientes de la cantidad de materia contenida en el sistema (temperatura, presión, densidad, pH, conductividad térmica), y los parámetros extensivos, los cuales se definen como dependientes de la cantidad de materia en el sistema (masa, volumen, capacidad calorífica, potencial z) (Walstra, 2003). Aunque muchos sistemas se clasifican homogéneos, hay que considerar en algunos casos la existencia de más de una fase como es el caso de las emulsiones, como se muestra en la **Figura 3**. En este sentido, una fase se define como una parte completamente uniforme del sistema que se encuentra en contacto con otra superficie (Walstra, 2003), la cual puede ser aire en contacto con la superficie del agua o incluso una gota de aceite dentro de una emulsión, mientras que una interfase se define como la región tridimensional de contacto entre dos fases (Katz, 2017). A medida que el área de contacto entre las fases incrementa, los efectos de la interfase comienzan a presentar mayor impacto en las propiedades del sistema, ya que, conlleva un aumento en la tensión superficial y, por tanto, de la energía libre del sistema (Kaoru, 1998) (Katz, 2017). Así, entender fenómenos como la tensión superficial y exceso de soluto, resultan ser fundamentales para poder sustentar fenómenos como la estabilidad termodinámica y espontaneidad.

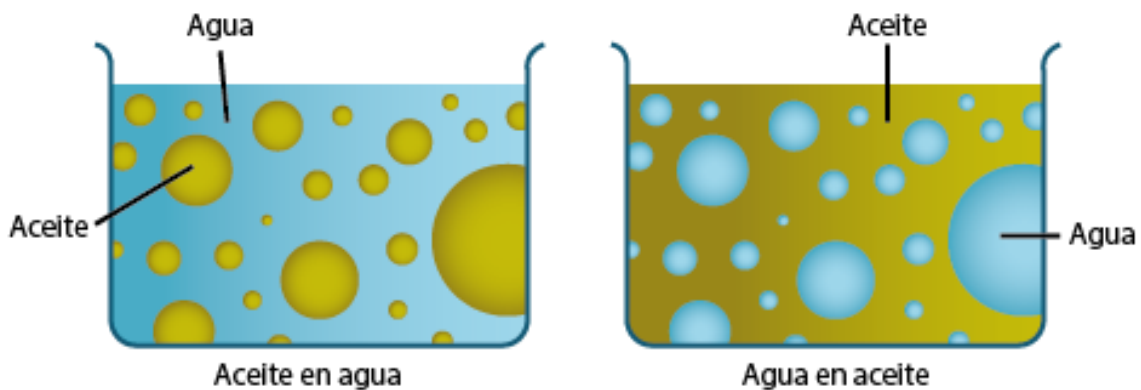


Figura 3. Ejemplo de dos tipos de interfase en emulsiones.

Tensión superficial

Una molécula que se encuentra en el seno de alguna sustancia, posee una menor cantidad de energía libre que una que se encuentra en la superficie. Esto es consecuencia de la fuerza resultante entre las moléculas que las rodean (**Figura 4**), donde, en el caso de las moléculas presentes en el seno del líquido, una molécula ejerce una fuerza de atracción hacia todas direcciones, a su vez que las moléculas que están a su alrededor hacen lo mismo, equilibrando la magnitud y dirección con la que estas son atraídas hacia sí mismas, dando una fuerza resultante de cero, mientras que las que se ubican en la superficie, debido a que en la interfase las interacciones son insignificantes, resultan en un vector con magnitud hacia el seno del sistema, generando tensión superficial (Kaoru, 1998). Lo cual es causa de fenómenos como la inmiscibilidad de algunas sustancias, o la forma esférica que adoptan las gotas de agua sobre una superficie hidrófoba. Matemáticamente se puede describir como la cantidad de fuerza que se requiere para crear una longitud de superficie, o el trabajo necesario para incrementar el área de interfase, a presión y temperatura constantes (véase **Ecuación 1**) (Castellan, 1987)

$$\sigma = \frac{F}{2l} = \frac{W}{dA} \quad \text{Ecuación 1}$$

Donde σ equivale a la tensión superficial (N/m), $F/2l$ equivale a la fuerza empleada (N) para generar una doble longitud de superficie (m), y W/dA al trabajo (J) por diferencial de área (m^2).

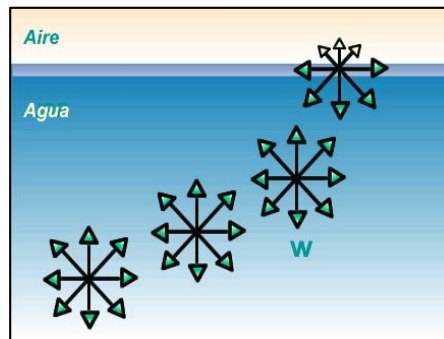


Figura 4. Representación esquemática de la tensión superficial.

Debido a que la tensión superficial se considera un proceso reversible, espontáneo, que no requiere de trabajo para ocurrir, se puede relacionar con la energía libre a temperatura y a presión constantes como muestra la **Ecuación 2** (Katz, 2017).

$$\gamma = \left(\frac{dG}{dA} \right)_{p,T} = G_i \quad \text{Ecuación 2}$$

Donde γ equivale a la tensión superficial (J/m^2), dG a la variación de la energía libre del sistema, dA (m^2) equivale a la variación del área de superficie y G_i a la energía libre de interfase.

Dado a que la tensión superficial es un proceso reversible, el calor utilizado durante la variación del área de interfase, o energía de formación, puede ser puesto en función de la entropía del sistema, resultando en la **Ecuación 3** (Adamson & Gast, 1997).

$$-S_i = \left(\frac{d\gamma}{dT} \right)_p \quad \text{Ecuación 3}$$

Donde la entropía de interfase, S_i ($\text{J/m}^2 \text{K}$), se define como el efecto de la temperatura, dT (K), sobre la tensión superficial, $d\gamma$ (J/m^2).

De esa manera, las ecuaciones 2 y 3, se puede relacionar de manera análoga a partir de la **Ecuación 4**, Dando como resultado la **Ecuación 5** cuando la presión y el volumen son constantes, es decir, cuando la entalpía H (J/m^2) es igual a la energía interna en el sistema E_i (J/m^2) (Katz, 2017).

$$G_i = H - T S_i \quad \text{Ecuación 4}$$

$$E_i = \gamma - T \left(\frac{d\gamma}{dT} \right)_p \quad \text{Ecuación 5}$$

De esta manera, es posible cuantificar la presencia de soluto durante la adsorción de un surfactante, como se muestra a continuación.

Exceso de soluto

Cuando se forma un sistema disperso, la concentración de soluto no es la misma en el seno del disolvente que exceso en la interfase. Debido a esto, en 1870, el físico Josiah Willard Gibbs modeló una descripción cuantitativa de lo que ocurría en la interfase, representado por una isoterma que supone un sistema idealizado donde se reemplaza la interfaz por una línea divisora sin espesor, que, basado en variables como la tensión superficial, energía interna y entropía de la interfase, cuantifica la concentración de soluto, y en consecuencia también su exceso. Lo cual es aplicable cuando se desea diseñar una emulsión. Matemáticamente el exceso de soluto se puede representar mediante la **Ecuación 6** (Toral, 1973).

$$\Gamma = \frac{d\gamma}{dC} - \frac{C}{RT} \quad \text{Ecuación 6}$$

Donde Γ equivale al exceso de soluto (mol/m^2), C a la concentración de surfactante (mol/L), R a la constante de los gases ($\text{J/mol}\cdot\text{K}$), γ a la tensión superficial (J/m^2) y T a la temperatura absoluta del sistema (K).

Cuantificar el soluto presente en la formación de cualquier sistema, resulta fundamental para la selección y concentración de tensoactivo, ya que, un exceso de tensoactivo, puede originar un incremento en la presión superficial en el sistema como se muestra a continuación.

Presión superficial

Cuando se adsorbe un surfactante en la superficie de un sistema, se forma una capa monomolecular en la superficie, dentro de la cual suceden varias interacciones, siendo las repulsiones las más importantes. En virtud de que disminuyen la tensión superficial (Katz, 2017).

Sabiendo que estas repulsiones empujan a las moléculas del surfactante a cubrir el área de superficie, en orden de disminuir la energía libre, se puede asociar con el valor de la tensión superficial del líquido donde se dispersa, dando la siguiente relación (**Ecuación 7**) (Kaoru, 1998).

$$\Pi = \gamma_0 - \gamma$$

Ecuación 7

A medida que la concentración de moléculas en la superficie incrementa, y la presencia de soluto ha cubierto la superficie, la presión que las moléculas ejercen sobre sí mismas también lo hace. Forzando a que las moléculas que buscan ocupar un estado de baja energía en la interfase comiencen a agregarse formando agregados denominados micelas (Walstra, 2003).

Concentración micelar crítica

La concentración micelar crítica (CMC) constituye un proceso específico de asociación molecular en disolución. Ocurre simultáneamente al momento de la saturación de la superficie cuando la presión superficial es máxima (Novelo Torres & Gracia Fradique, 2005).

Como resultado de estos eventos, la variación de la presión superficial (π), respecto al logaritmo de la concentración molar (presenta un valor constante y máximo en dominios de la CMC (Novelo Torres & Gracia Fradique, 2005) como se muestra en la **Figura 5**. Por debajo de la CMC, las moléculas de surfactante se acomodan predominantemente como monómeros en la superficie, pero una vez excedida la

CMC, las moléculas comienzan a formar micelas (McClements D. J., 2016). La formación de estas micelas lleva consigo un importante cambio en las propiedades físicas de la disolución como presión osmótica, conductividad eléctrica, turbidez y tensión superficial, indicando que los grupos hidrófobos de la molécula se han acomodado en sentido de evitar el contacto con el agua, disminuyendo la cantidad de energía interfacial del surfactante (Shaw, 2003).

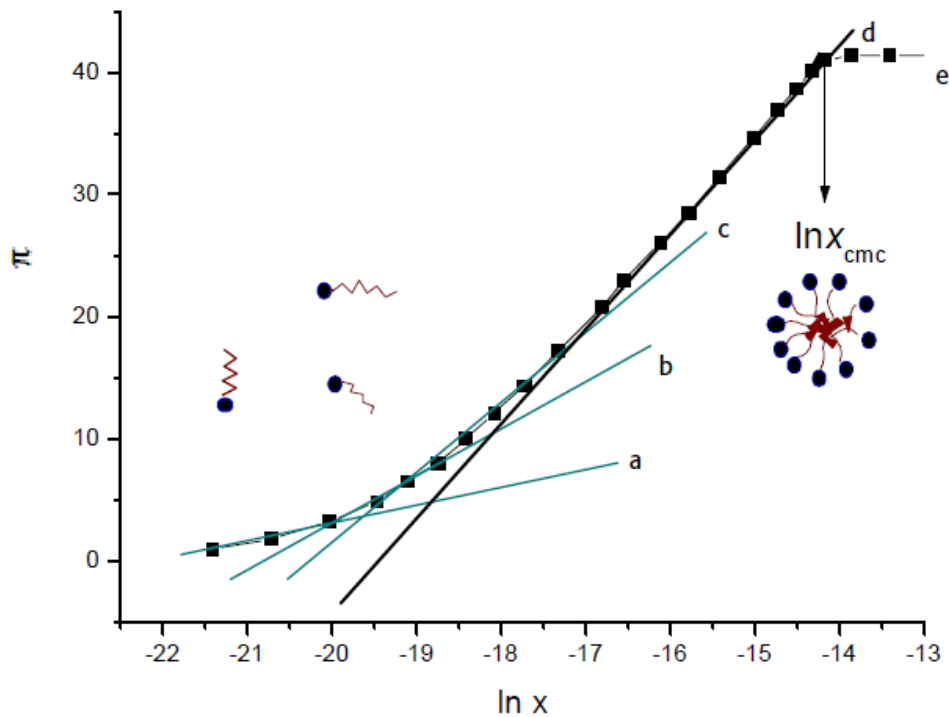


Figura 5. Representación gráfica de la concentración micelar crítica (Novelo Torres & Gracia Fradique, 2005).

En emulsiones, el estudio de la interfase, así como de la energía resulta fundamental para describir la espontaneidad y equilibrio termodinámico, así como para describir y fundamentar el equilibrio cinético. Tener una concentración adecuada de surfactante resulta pues, en una emulsión cinéticamente estable y atractiva para el consumidor.

Emulsiones

Una emulsión es un sistema coloidal de dos líquidos inmiscibles, donde se dispersa uno de los líquidos en pequeñas gotas dentro del otro (McClements D. J., 2016). La fase dispersa se obtiene al romper uno de los líquidos por medios mecánicos en pequeñas gotas, entre 100 nm a 100 μm , que se distribuyen en la fase continua o dispersante (Badui, 2006).

La concentración de la fase dispersa en una emulsión se le denomina como fracción volumétrica del sistema disperso Φ (Cheng, 1990). El tamaño de partícula también define el tipo de emulsión como se muestra en la **Tabla 4**. Una emulsión convencional, también conocida como macroemulsión, típicamente tiene tamaños de partícula en intervalos que van desde 100 nm hasta 100 μm . Este tipo de emulsiones es termodinámicamente inestable y tiende a ser ópticamente turbia u opaca desde que las gotas tienen un tamaño similar al de la longitud de onda de la luz. Una nanoemulsión puede ser considerada una emulsión convencional con tamaños de partícula pequeños, diámetros entre 20 nm y 100 nm, debido a estos tamaños, estas tienden a ser transparentes o muy poco turbias, como las microemulsiones (McClements D. J., 2010).

Tabla 4. Clasificación de emulsiones según su tamaño y características fisicoquímicas (McClements D. J., 2010).

Tipo de emulsión	Diámetro	Estabilidad termodinámica	Superficie por radio de masa (m^2/g)	Apariencia
Macroemulsión	0.1-100 μm	Inestable	0.07-70	Túrbida/opaca
Nanoemulsión	20-100 nm	Inestable	70-330	Transparente
Microemulsión	5-50 nm	Estable	130-1300	Transparente

La distribución de las fases definirá también la clase de emulsión, siendo de agua en aceite (W/O) cuando el agua es la que conforma a la fase dispersa y el aceite la fase continua, y aceite en agua (O/W) cuando el que conforma la fase dispersa es el aceite y la fase continua es el agua. (Vernon, Murillo, Pedroza, Lobato, & Matinez, 2011).

Mecanismo de emulsificación

El proceso de emulsificación se puede dividir en dos etapas, la etapa de rompimiento, en la cual, mediante energía mecánica suministrada por agitadores, mezcladores o válvulas homogeneizadoras de alta presión; la fase dispersa se parte en pequeñas gotas, como se muestra en la **Figura 6**. Esto causa un incremento en el área de superficie, por lo que, en orden de reducirla, las gotas van a tender a juntarse ocasionando la separación de fases, de ahí la necesidad de un agente surfactante. La segunda etapa consiste en la adsorción del agente emulsionante en la interface de las gotas recién formadas, creando una capa más estable alrededor (Kargar, 2009).

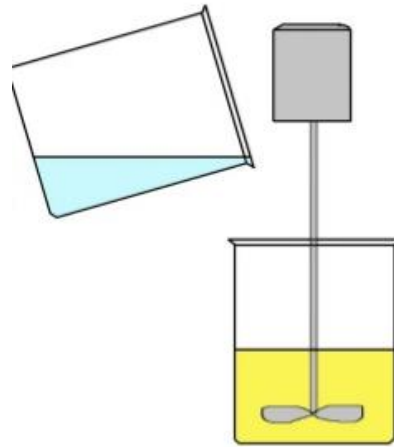


Figura 6. Representación de la emulsificación de agua en aceite.

El modo de preparación de una emulsión es determinante tanto en su tipo como en su estabilidad. El agente emulsionante debe adicionarse a la sustancia que conformará la fase continua, y posteriormente debe adicionarse al líquido que formará la fase dispersa, aplicando trabajo mecánico para dispersar las pequeñas gotas de esta última. El tiempo que se requiere para formar la emulsión disminuye si se agrega gradualmente la fase continua, en lugar de todo a la vez (Badui, 2006).

Interacciones entre moléculas

Desde el primer momento que se forma una emulsión, comienzan a desarrollarse una serie de mecanismos de estabilidad e inestabilidad por medio de interacciones entre las moléculas del emulsionante, estabilizante, y los medios que conforman a la emulsión. Debido a esto, entender el tipo de interacciones que se pueden llevar a cabo es sustancial para poder explicar los motivos por los cuales se logra o no estabilizar una emulsión. Las principales interacciones que se consideran relevantes para las emulsiones se clasifican en: interacciones covalentes, electrostáticas, van der Waals, y estéricas (McClements D. J., 2016). La polaridad de una molécula depende tanto de la simetría de los varios enlaces covalentes que contiene, como de la distribución electrónica de estos, haciendo que, cuando se comparten electrones de manera equitativa, el enlace resultante sea de carácter apolar, y cuando sucede lo contrario, el enlace resulte de carácter polar (Wade, 2013). Aunque el enlace covalente explica mucho de lo que sucede entre moléculas, en la naturaleza existen compuestos que no pueden ser explicados únicamente con enlaces covalentes debido a que el número de electrones de valencia no les permiten más que un determinado número de enlaces. Las fuerzas que hacen posible que estos compuestos existan se llaman fuerzas iónicas, que no son más que la atracción entre moléculas y/o átomos de cargas opuestas (Wade, 2013). Las interacciones electrostáticas ocurren entre dos o más especies que poseen una carga eléctrica permanente, como iones o moléculas cargadas. Las fuerzas de van der Waals son fuerzas atractivas entre materiales similares y solamente bajo condiciones particulares se vuelven repulsivas en sistemas heterogéneos. Las fuerzas de Van der Waals incluyen tres diferentes tipos de interacciones atómicas moleculares. Dos de ellas, las llamadas interacciones de Keesom e interacciones de Debye, están basadas en mecanismos electrostáticos. Las interacciones de Keesom, son interacciones que se dan principalmente entre dos dipolos permanentes, como los puentes de hidrógeno, mientras que las de Debye suceden entre una molécula polar y una no polar (dipolo-dipolo inducido). Las interacciones estéricas son interacciones repulsivas que se dan entre macromoléculas no-iónicas (Napper, 1976). Suceden cuando dos partículas se acercan lo suficiente para

restringir el volumen en el que los polímeros adsorbidos en la superficie pueden estar, limitando así el número de conformaciones que estas pueden llevar a cabo, ocasionando disminución en la entropía conformacional e incremento en la energía libre de superficie, desencadenando una fuerza repulsiva espontánea entre las partículas. (Walstra, 2003). Lo cual, contribuye con la estabilización de emulsiones.

Estabilidad fisicoquímica

La estabilización de una emulsión consiste en mantener miscibles a las fases continua y dispersa, evitando que estas se separen (Jeantet, 2006). Cuando se forma una emulsión, el área de superficie incrementa, al igual que la energía libre, forzando a que el sistema alcance un equilibrio hacia un estado de baja energía libre a través de la reducción del área superficial, lo que conlleva a la separación de fases. Desde ese punto, los aportes a la estabilización termodinámica consisten en reducir la cantidad de energía libre mediante la reducción de la tensión superficial (Walstra, 2003). A continuación se muestran los principales mecanismos por los cuales se reduce el área de superficie.

Sedimentación o cremado

Como resultado de una diferencia de densidades entre el aceite y el agua, el fenómeno de cremado y sedimentación se debe al desplazamiento de las moléculas de la fase dispersa hacia la superficie, en el caso de las emulsiones aceite en agua; y hacia el fondo, en el caso de las emulsiones de agua en aceite (véase **Figura 7**) (Kargar, 2009).

La velocidad con el que este fenómeno ocurre puede ser calculada mediante la ecuación de Stokes (**Ecuación 8**) (Jeantet, Schuck, & Brulé, 2006).

$$V = \frac{D^2}{18 * \eta_c} * (\rho_c - \rho_d) * g \quad \text{Ecuación 8}$$

Donde V , equivale a la velocidad de sedimentación (m/s), D al diámetro de la gota (m), ρ_c a la densidad de la fase continua (kg/m³), ρ_d a la densidad de la fase

dispersa (kg/m^3), n_c a la viscosidad newtoniana de la fase continua ($\text{Pa}\cdot\text{s}$) y g a la aceleración por gravedad (m/s^2).

Debido a que en una emulsión existen más factores que afectan la estabilidad, como las propiedades hidrodinámicas e interfaciales, esta ecuación no se puede aplicar más que en condiciones determinadas, aunque en la práctica se asume que las micelas actúan como partículas sólidas, lo que permite tener una aproximación de la velocidad de sedimentación (McClements D. J., 2016).

Floculación o agregación

Ya sea por gravedad, movimiento browniano o agitación mecánica las gotas en una emulsión están en constante movimiento, como resultado pueden colisionar entre ellas, haciendo que comiencen a agruparse provocando floculación (**Figura 7**). Aunque las gotas en la floculación no se fusionan, este fenómeno causa inestabilidad debido a que si presenta impacto en el diámetro aparente de la partícula a diferencia de la coalescencia (Jeantet, Schuck, & Brulé, 2006).

Coalescencia

La coalescencia es la fusión de dos o más gotas, como se muestra en la **Figura 7**, para formar una de mayor tamaño, depende pues, de la estabilidad de la delgada capa líquida de fase continua que separa dos gotas. Generalmente la coalescencia se produce cuando las gotas están muy próximas durante un periodo de tiempo prolongado en el seno de una capa de nata o en cualquier otro estado de agregación. (Jeantet, Schuck, & Brulé, 2006).

La capa de fase continua que separa las gotas suele drenarse debido a las fuerzas capilares causadas por el radio de curvatura de las gotas. El drenado continúa hasta que la película intersticial se rompe, ocasionando la coalescencia (Schwartzberg, 1992).

En la **Figura 7**, se puede reforzar lo visto anteriormente al observar el esquema donde se resumen los mecanismos más comunes de inestabilidad cinética en emulsiones.

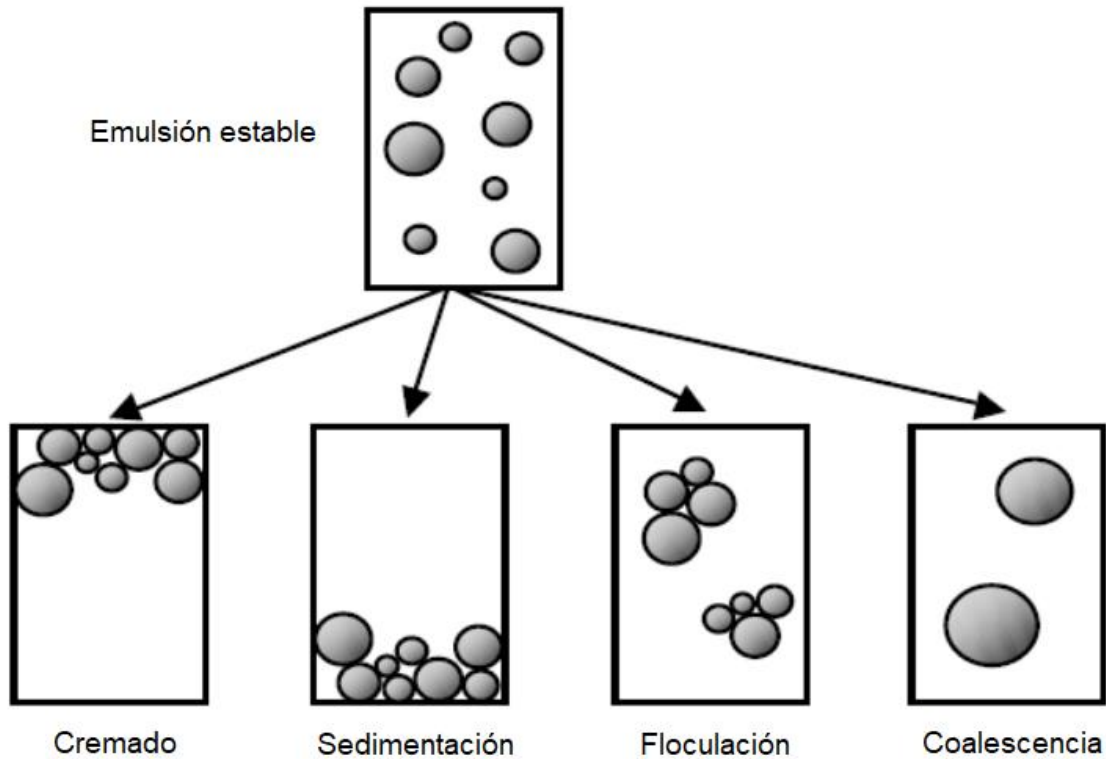


Figura 7. Representación esquemática de los mecanismos de inestabilidad en emulsiones.

Los mecanismos de inestabilidad que originan la separación de fases se pueden controlar a partir de diferentes técnicas, como el aprovechamiento de la repulsión estérica y/o electrostática a partir de los grupos ionizables presentes en la interfase, esta diferencia de potencial se estudia a partir de un análisis de potencial zeta o potencial electrostático. A continuación, se presenta a detalle este estudio.

Potencial Zeta

Caracterizada por ser una medida de la estabilidad de una partícula e indica el potencial que se requiere para penetrar la capa de iones circundante en la partícula para desestabilizarla. Por lo tanto, el potencial zeta es el potencia electrostático que existe entre la separación de las capas que rodean a la partícula (Sandoval Yoval, L. ; Montellano Palacio, L.; Piña Soberanis, M.; Sánchez Guzmán, L. O., 2009). Cada partícula dispersa en una solución se rodea de iones cargados con carga opuesta que se denomina capa compacta. Fuera de esta capa compacta, existen distintas composiciones de iones de carga opuesta, formando un área nebulosa. De esta manera se crea una capa doble eléctrica en la región de interfase partícula-líquido (Lenntech, 2018). El modelo de la doble capa eléctrica ayuda a caracterizar una atmósfera iónica en la proximidad del coloide cargado, explicando cómo actúan las fuerzas eléctricas de repulsión. La medición del potencial zeta, se realiza en una celda con dos electrodos conectados a una fuente de poder, esto crea un campo eléctrico. Los coloides migran, y dependiendo de su movimiento y dirección se tiene el valor de potencial zeta (Zeta-Meter, 2012). Se ha propuesto un intervalo de inestabilidad de potencial zeta, donde valores de -30 a 30 mV se consideran repulsiones débiles (Kosegarten Conde, 2012).

El valor de potencial zeta se ve afectado por el pH (véase **Figura 8**), debido a que la presencia de hidrógenos neutraliza las cargas de las moléculas en dispersión en cualquier sistema con moléculas que contienen grupos ionizables. Así las variaciones de pH resultan en variaciones de potencial zeta, y por tanto, en variaciones en la estabilidad del coloide. En una dispersión proteica, por ejemplo, resulta que un potencial zeta de cero coincide con el punto isoeléctrico, lo que indica que se la presencia de hidrógenos ha neutralizado las cargas de la proteína, causando la precipitación de estas macromoléculas, evitando que estas cumplan con su papel funcional dentro del sistema coloidal (Lenntech, 2018).

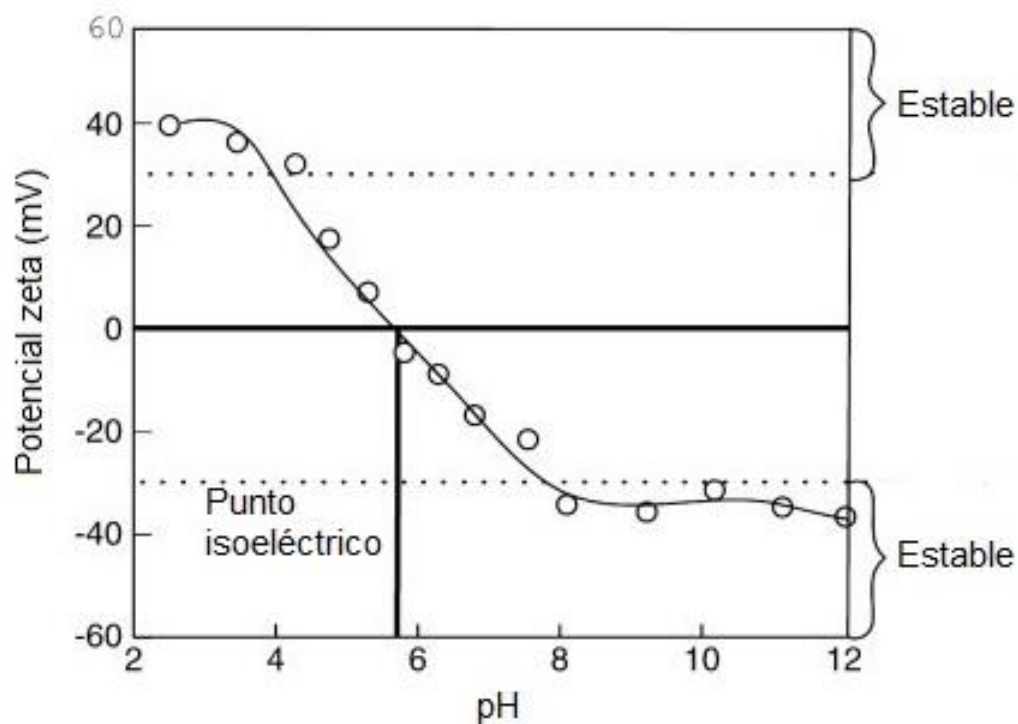


Figura 8. Representación de la variación del potencial zeta respecto al pH.

La existencia de iones en la fase acuosa de un coloide, también tiene efecto directo en el valor del potencial zeta y por ende, en la estabilidad del coloide, siendo que a grandes concentraciones de iones Na^+ y K^+ , sucede la separación de la fase oleosa en emulsiones; los cationes divalentes como Ca^{2+} y Mg^{2+} a altas concentraciones, son capaces de neutralizar la carga de un coloide, evento que no sucede con cationes trivalentes Al^{3+} y Fe^{3+} (Kosegarten Conde, 2012).

La naturaleza del emulsionante resulta fundamental para la formación de la doble capa eléctrica, siendo aquellos de naturaleza iónica los que proveen de mejor estabilidad electrostática desde que exhiben una carga formal. Sin embargo, existen más factores que provienen de la naturaleza del emulsionante que pueden influir en la estabilidad de una emulsión, las cuales se mencionan a detalle a continuación.

Emulsionante

Se le llama agente surfactante, al compuesto cuya función es la de contribuir con la reducción de tensión superficial y el control de la inestabilidad termodinámica. El papel principal del emulsionante es formar una capa que rodee a la fase dispersa, de tal modo que dificulte la agregación de las gotas mediante repulsión electrostática y/o estérica, así como se muestra en la **Figura 9**. Desde el punto de vista termodinámico, el emulsionante tiene el objetivo de reducir la tensión superficial hasta el punto donde esta tienda a cero, y, por lo tanto, los efectos del incremento en el área de superficie sean mínimos.

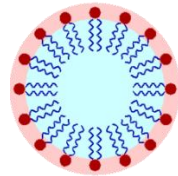


Figura 9. Representación de una emulsión formada.

La energía libre en un sistema indica la tendencia a la transición de estado; si el cambio en la energía es negativo, es decir, que valla de un estado de mayor energía a uno de menor, entonces esta transición es favorable, si es positivo, la transición es poco favorable y necesitará de trabajo, y si esta equivale a cero, la transición será neutra (McClements, 2016). Cuando se forma una emulsión, se incrementa el área de superficie y, por tanto, la energía libre del sistema, ocasionando inestabilidad. En orden de llegar el equilibrio, el sistema buscará la reducción de la energía libre mediante el decremento del área de superficie.

Los emulsionantes más comunes en la industria de alimentos suelen ser moléculas pequeñas como fosfolípidos, proteínas y polisacáridos (McClements D. J., 2016). Para que un emulsionante lleve a cabo su función, este debe de ser de carácter anfifílico, es decir, que tenga una parte hidrofílica, afín a sustancias polares, y una hidrófoba, afín con sustancias apolares (Kargar, 2009). Los emulsionantes pueden ser iónicos y no iónicos, en cada uno su eficacia está ligada al grado de solubilidad en las fases, y para ejercer una mejor acción debe ser más soluble en la fase continua (Badui, 2006).

De acuerdo con el predominio de una de las partes de la molécula sobre la otra, el emulsionante tendrá un carácter lipófilo o lipófilo, y, por consiguiente, presentará mayor afinidad por el agua o por los aceites, característica que se conoce como balance hidrófilo-lipófilo, HLB por sus siglas en inglés, es una propiedad muy importante a la hora de seleccionar un emulsionante (Badui, 2006). Los valores recomendados de HLB para emulsiones de agua en aceite van desde un rango de 8 hasta 18, véase **Tabla 5**. También se enlista algunos ejemplos de emulsionantes con sus respectivos valores de HLB, véase **Tabla 6** (Belitz, 2004).

Tabla 5. Valores de HLB enfocados a su aplicación industrial en alimentos (*Belitz, 2004*).

Intervalo de HLB	Aplicación
3 – 6	Emulsificante de w/o
7 – 9	Humectante
8 – 18	Emulsificante de o/w
15 – 18	Estabilizador de turbidez

Tabla 6. HLB de algunos surfactantes (*Belitz, 2004*).

Compuesto	Valor de HLB
Ácido oleico	1.0
Sorbitol tristerato	2.1
Sorbitol monoesterato	4.7
Sorbitol monolaurato	8.6
Gelatina	9.8
Monooleato de polioxietilensorbitol	15

Para la selección de un emulsionante, se tienen que tener en cuenta el valor del HLB requerido de la emulsión, generalmente coincide con el del aceite, y el del compuesto emulsionante ya fijo, haciendo un balance de materia por el método de Griffin (Pascualli, 2006).

Debido a que el valor de HLB se limita a las interacciones hidrofílica e hidrofóbicas, y no representa otras posibles interacciones del surfactante con otros compuestos en la emulsión, solo es posible usar el método de HLB para emulsionantes aniónicos, es decir que no tengan carga (Belitz, 2004).

Lecitina de soya

La lecitina de soya es un fosfolípido de gran uso en la industria de los alimentos, específicamente en emulsiones debido a que tiene una parte hidrofóbica y otra hidrofílica. Como muestra la **Figura 10**, contiene un grupo fosfato y una base nitrogenada que interactúan con el agua y una serie de cadenas hidrocarbonadas con la fase oleosa logrando hacer un contacto entre las fases (Badui, 2006). La lecitina de soya es un emulsionante de carácter anfífilo casi insoluble en agua debido a su bajo HLB (8), forma vesículas bicapa en presencia de agua. (Rocchio, 2017).

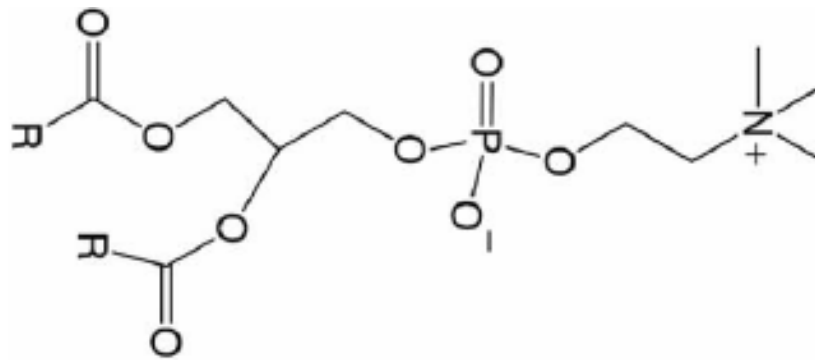


Figura 10. Estructura química de lecitina de soya.

La lecitina como agente emulsionante individual no suele ser muy efectiva desde que la mayoría de los fosfolípidos son anfífilos switteriónicos, es decir, no proveen suficiente carga electrostática o suficiente repulsión estérica entre las gotas de aceite, haciendo que la velocidad de coalescencia incremente (Rocchio, 2017). Debido a esto es necesario la adición de un estabilizante que provea a las gotas de aceite de suficiente carga electrostática o repulsión estérica.

Monooleato de polioxietileno sorbitol (TWEEN 80)

El Monooleato de polioxietileno sorbitol también conocido como polisorbato 80, es un surfactante cuya concentración micelar crítica de 0.0013-0.0015 g/ml (Dawson, 1989), es de uso frecuente en la industria alimenticia, farmacéutica y cosmética para distintas aplicaciones. Este emulsificante no-iónico es típicamente utilizado en concentraciones de 0.01-0.1% (v/v) como estabilizante, reductor de tensión superficial, o para evitar agregación bajo condiciones específicas. El polisorbato 80, como muestra la **Figura 11**, donde w , x , y , z representan cadenas de hidrocarburos. Está compuesto por ésteres de polioxietileno sorbitol y ácidos grasos, de los cuales al menos 58% son catalogados como ésteres ácidos palmítico, oleico, palmitoleico, esteárico, linoleico, y α -linoléico. (Braun, 2014).

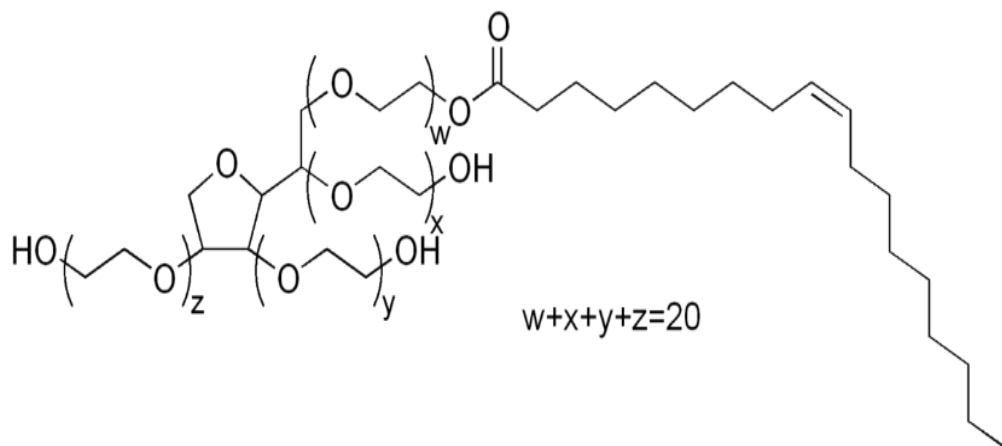


Figura 11. Estructura química del polisorbato 80 (TWEEN 80).

Cuando la lecitina y el polisorbato 80 interactúan para formar una emulsión, esta mezcla provee mucha más estabilidad que los surfactantes individualmente, únicamente comparable con el polisorbato 80, desde que el impedimento estérico es el mecanismo primario de estabilización (Rocchio, 2017), lo cual puede ser comprobado mediante un estudio cinético mediante el cual se compare en tamaño de partícula, velocidad de agregación respecto al tiempo. A continuación este estudio se detalla.

Cinética Química

La cinética química estudia las velocidades de reacción química y los factores que afectan a estas (Castellan, 1987). Siendo la velocidad de reacción un cambio en la concentración de moles de un componente respecto al tiempo, es posible determinar la velocidad de coalescencia de un sistema de emulsiones evaluando el cambio de diámetro de partículas respecto al tiempo (Schwartzberg, 1992), obteniendo una ecuación general de velocidad, mostrada a continuación en la **Ecuación 9**:

$$\frac{dD}{dt} = KD^n \quad \text{Ecuación 9}$$

Donde dD/dt equivale al cambio en el tamaño de partícula respecto al tiempo (nm/h), K a la constante de agregación de partículas (s^{-1}), D al diámetro inicial de la partícula y n al orden de la reacción.

El orden de reacción está dado por el tipo de comportamiento en la pendiente de velocidad con la que ocurre una reacción (**Figura 12**), puede ser de orden cero, correspondiente a comportamientos directamente proporcionales, de orden uno, equivalente a los comportamientos logarítmicos y exponenciales, y generalmente representa a casi todos los fenómenos físicos como la coalescencia en emulsiones, y de orden tres, el cual representa reacciones inversas (Castellan, 1987).

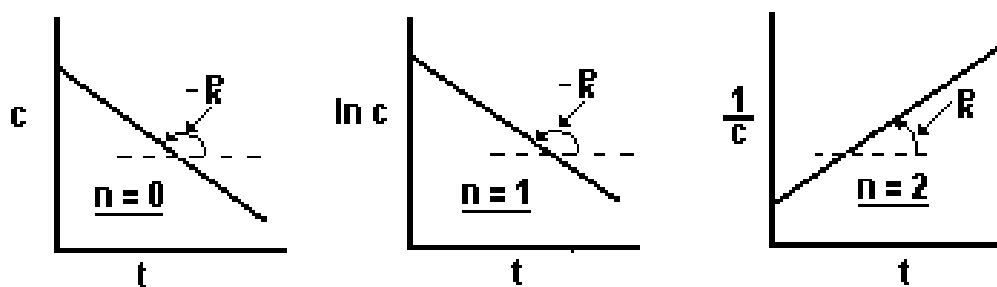


Figura 12. Representación esquemática de los diferentes órdenes de reacción.

Algunos autores han elaborado estudios de cinética de agregación de partículas como se menciona a continuación:

Cinética de agregación

La cinética de agregación se define como el estudio del cambio en la concentración de fase dispersa tamaño de partícula con respecto al tiempo (Mileva & Radoev, 2004). El tiempo en el que la concentración volumétrica inicial de una emulsión disminuye a la mitad, está descrito por la **Ecuación 10** (Schwartzberg, 1992):

$$\tau_{1/2} = \frac{3\pi}{4\eta_0 kT} \quad \text{Ecuación 10}$$

Donde K equivale a la constante de Boltzmann en J/K, T a la temperatura absoluta en K y η_0 equivale al número de concentración dado por:

$$\eta_0 = \frac{3\phi}{9\pi a^3} \quad \text{Ecuación 11}$$

Siendo ϕ la fracción volumétrica y a el radio de partícula (nm).

Obteniendo el tiempo de vida media y el número de concentración podemos obtener el valor de la constante Kv en la ecuación de velocidad que describe la velocidad de floculación.

$$\left[\frac{1}{0.5\eta_0} - \frac{1}{\eta_0} \right] = Kv\tau_{1/2} \quad \text{Ecuación 12}$$

En la **Tabla 7** se presentan valores típicos de tiempo de vida media en función del radio de partícula y fracción volumétrica iniciales. Se observa que a medida que el radio incrementa y la fracción volumétrica disminuye, el tiempo de vida media incrementa (Schwartzberg, 1992).

Tabla 7. Tiempo de vida media de emulsiones a diferentes fracciones volumétricas y radios de partícula (Schwartzberg, 1992).

a (μm)	ϕ (%) ^a			
	10^{-3}	1	10	50
0.1	76 s	76 ms	7.6 ms	1.5 ms
1	21 h	76 s	7.6 s	1.5 s
10	4 meses	21 h	2 h	25 min

JUSTIFICACIÓN

Estudios recientes elaborados por la autoridad europea de seguridad alimenticia, EFSA, han reportado la formación y presencia de 3-monocloropropano-1,2-diol (3-MCPD), clasificado como “posible cancerígeno humano (grupo 2B)” (IARC, 2012), en distintos alimentos elaborados a partir de aceites, dentro de los que destaca el aceite de palma. Sabiendo que este compuesto se forma cuando se somete un alimento que contiene triacilglicerolos, fosfolípidos o glicerol y ácido clorhídrico a altas temperaturas (EFSA, 2013), se considera que una buena alternativa para reducir el consumo de 3-MCPD es la utilización de emulsiones elaboradas con aceites de origen vegetal como linaza y oliva (Chen, McClements, & Decker, 2013), siendo este último recomendada la ingesta incluso sin los procesos de refinación (Ávila Granados , 2000), inhibiendo las reacciones de formación de 3-MCPD. Algunos investigadores ya han elaborado productos emulsificados con este tipo de aceite, como mayonesa (Giacintucci, 2016) o se han diseñado emulsiones con aceite de oliva como sustitutos de grasa mejorando las propiedades texturales (Ito, Wakui, Shiota, & Kuroiwa, 2017). Sin embargo, la formulación de una emulsión es desarrollada regularmente a través del método de ensayo y error, además de que se enfocan en aspectos sensoriales, lo que conlleva a incurrir en la utilización de bastos recursos económicos y humanos, así como de una gran cantidad de tiempo para la realización de ensayos innecesarios (Salager, 2003). Por tanto, también es necesario estudiar los aspectos termodinámicos que amplíen la condición de equilibrio y que permita a las emulsiones resistir los cambios fisicoquímicos que originan la separación de fases, en este sentido, la cinética de separación estudia la velocidad de separación y los factores que afectan como concentración de la fase dispersa, temperaturas de almacenamiento, viscosidad de la fase continua y concentración de surfactante. El estudio termodinámico también tiene como objetivo fundamentar el equilibrio cinético desde el punto de vista de la energía libre y espontaneidad.

METODOLOGÍA

Objetivo general

Evaluar el efecto de la velocidad de homogenización, concentración de surfactante y fracción volumétrica para una emulsión tipo aceite en agua mediante las propiedades termodinámicas de superficie y tiempo de vida media para determinar las condiciones adecuadas de formación.

Objetivos particulares

Evaluar el cambio de la tensión superficial a distintas concentraciones de una disolución de surfactante, mediante un estudio termodinámico, para obtener la concentración adecuada de surfactante para la estabilidad fisicoquímica de una emulsión.

Evaluar el cambio en el tamaño de partícula de una emulsión a diferentes tiempos mediante un estudio cinético de separación para obtener la velocidad de homogenización y fracción volumétrica de aceite más adecuadas para obtener una emulsión fisicoquímicamente estable.

Hipótesis

Se espera que a mayor velocidad de homogenización y menor fracción volumétrica de aceite, el tiempo de vida media incremente su valor, viéndose disminuido el valor de la constante de agregación de partículas.

Preparación de las emulsiones

Se dispersó 1.6% (p/p) de lecitina de soya en 10% y 5% (p/p) de aceite de oliva, haciendo lo mismo para 2.4% de TWEEN 80 en 86% y 91% (p/p) de agua. Posteriormente, se colocó el vaso de precipitado con la disolución de TWEEN 80, bajo un homogeneizador Ultra-turrax modelo T25 Basic, marca Equipment Germany, manteniendo una temperatura entre 2 y 5 °C. De acuerdo con *Goyal y col., (2014)*, se adicionó gradualmente la fase oleosa con la lecitina de soya, homogeneizando a las velocidades correspondientes al diseño de experimentos.

Tensión superficial

La tensión superficial fue determinada a distintas concentraciones de surfactante disuelto en 100 ml de agua por medio de un tensiómetro de Du Noüy (**Figura 13**) marca Cole-Parmer modelo 59951-12, utilizando un anillo de Du Noüy de 6 cm de diámetro de acuerdo con el método utilizado por *Gutiérrez y col., (1982)*. Para la evaluación se preparó la muestra pesando en un vaso de precipitado la cantidad correspondiente de polisorbato 80 para cada corrida y se agregaron 100 ml de agua destilada. Se colocó el vaso de precipitado en la base de medición del tensiómetro de Du Noüy y, con ayuda de la perilla de medición, se bajó el anillo hasta el seno de la superficie de la muestra. Finalmente, se levantó el anillo hasta que se separara por completo del líquido y se realizó la lectura de tensión superficial.

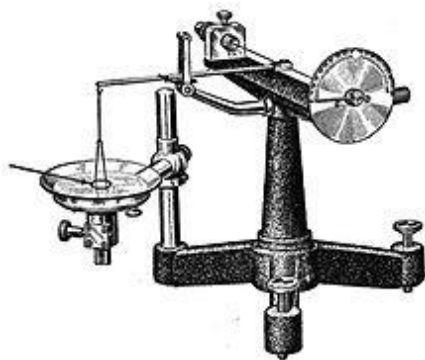


Figura 13. Representación del anillo de Du Noüy

Presión superficial

Para el cálculo de la presión superficial, se utilizó la ecuación propuesta por *Adamson & Gast., (1997)*. Donde se establece que la presión superficial equivale a la diferencia entre la tensión superficial de una sustancia pura y la tensión superficial de la sustancia con surfactante respecto a la concentración (**Ecuación 13**).

$$\Pi = \gamma_i - \gamma_c \quad \text{Ecuación 13}$$

Donde Π equivale a la presión superficial (N/m), γ_i a la tensión superficial del solvente puro (N/m) y γ_c a la tensión superficial (N/m) de la disolución del surfactante a una determinada concentración.

Exceso de soluto

Para el cálculo de exceso de soluto, se empleó la ecuación implementada por *Kaoru., (1998)*. Utilizando la ecuación de isoterma de Gibbs (**Ecuación 14**).

$$\Gamma = \frac{d\gamma}{dC} - \frac{C}{RT} \quad \text{Ecuación 14}$$

Donde Γ equivale al exceso de soluto (mol/m²), C a la concentración de surfactante (mol/L), R a la constante de los gases (J/mol °C), γ a la tensión superficial (J/m²) y T a la temperatura absoluta del sistema (°C)

Entropía de superficie

Para el cálculo de la entropía de superficie, se empleó la metodología propuesta por *Adamson & Gast., (1997)*. Donde se graficó la tensión superficial ($d\gamma$) a distintas temperaturas (dT), siendo la entropía (S) la pendiente (**Ecuación 15**).

$$\frac{d\gamma}{dT} = -S^s \quad \text{Ecuación 15}$$

Tamaño de partícula y Potencial Zeta

Para la determinación del tamaño de partícula y potencial zeta, se empleó un equipo Zeta-sizer modelo nano-ZS, marca *Malven instruments Ltd*, de acuerdo con la metodología propuesta por *Goyal y col., (2014)*. Donde 1 ml de emulsión fue disuelta en 20 ml de agua destilada a 25°C. Posteriormente se colocaron 5 ml de disolución en la celda para muestra del Zeta-sizer, después se colocó la celda dentro del equipo y se realizaron la lectura.

Velocidad de agregación

Para la obtención de la velocidad de agregación, se realizó una cinética de velocidad, graficando el diámetro de partícula respecto al tiempo. Posteriormente se obtuvo el logaritmo natural de la concentración, de manera que se obtuviera una recta en la gráfica y también se definiera el orden de reacción. Resolviendo la ecuación de velocidad se tiene:

$$V = \frac{dD}{dt} = KD \quad \text{Ecuación 16}$$

Donde K es la constante de velocidad (h^{-1}) y D al diámetro de las partículas (μm).

Tiempo de vida media

El tiempo de vida media fue obtenido a partir de la integración de la ecuación general de velocidad, suponiendo que el diámetro de vida media es igual a la mitad del máximo diámetro de partícula que puede tener una emulsión (100 μm) según *McClements., (2010)*. Obteniendo la **Ecuación 17**:

$$T_2^1 = \frac{(\ln(50) - \ln(Di))}{K} + T_i \quad \text{Ecuación 17}$$

Donde k equivale a la constante de velocidad (h^{-1}) y T_i al tiempo inicial (h)

Índice de cremado

Esta prueba fue llevada a cabo de acuerdo con el método rápido de Robbers & Bhatía empleado por *Pascualli, C. & Bregni, C., (2006)*, Donde se colocaron 10 ml de muestra en tubos de centrifuga de 10 ml. Posteriormente se centrifugaron las muestras a una velocidad de 1500 rpm durante 5 min y se tomó el volumen separado de fase acuosa.

Diseño de experimentos

Se seleccionó un Diseño factorial 2^k de modo que se estudien dos factores con dos niveles de variación, se elaboraron 3 repeticiones, dando un total de doce corridas experimentales como se muestra en la **Tabla 8** de acuerdo con *Montgomery, (2005)*.

Tabla 8. Diseño de experimentos.

Fracción volumétrica aceite (%)	V (rpm)
10	4500
10	3500
15	4500
15	3500
10	4500
10	3500
15	4500
15	3500
10	4500
10	3500
15	4500
15	3500

RESULTADOS Y ANÁLISIS

Una vez elaboradas las emulsiones (**Figura 14**), se llevaron a cabo las pruebas experimentales (**Figura 15**), los resultados numéricos se reportan a continuación:



Figura 14. Emulsiones preparadas a distintas condiciones de proceso.



Figura 15. Cremado en las muestras luego de centrifugar.

Tensión superficial

Este fenómeno es de importancia fundamental en el proceso de emulsificación desde que ayuda a la descripción de la adsorción de tensoactivo en las interfaces, por tal motivo se evaluó la tensión superficial de ocho concentraciones diferentes de TWEEN 80, los resultados se muestran en la **Tabla 9**.

Tabla 9. Tensión superficial a diferentes concentraciones de TWEEN 80.

Concentración (g/ml)	Y (DYNAS/cm)					Promedio	Desviación estándar
0.00E+00	72.5	72.3	72.3	72.2	72.5	72.4	0.1
1.00E-04	48.0	47.9	48.0	48.0	48.0	48.0	0.1
2.00E-04	47.5	47.4	47.6	47.6	47.6	47.5	0.1
4.00E-04	47.0	47.0	46.9	47.0	46.9	47.0	0.1
6.00E-04	45.8	45.9	46.0	46.0	46.0	45.9	0.1
8.00E-04	45.5	45.3	45.3	45.4	45.3	45.4	0.1
1.00E-03	45.2	45.1	44.9	45.0	45.1	45.0	0.1
1.50E-03	44.7	44.8	44.9	44.9	44.9	44.9	0.1

Como se puede observar en la **Tabla 9**, la tensión superficial disminuye conforme incrementa la concentración de tensoactivo en la interfase, coincidiendo con los resultados obtenidos por *Ruiz & Guaregua, (2009)*. Se puede notar que durante las primeras concentraciones la tensión superficial disminuye de manera significativa que el resto de las concentraciones, esto se puede atribuir a la poca presencia de surfactante en la interfase y a la presión superficial en dichas concentraciones (*Novelo Torres & Gracia Fradique, 2005*). A continuación, estos resultados se sustentan en los estudios de presión superficial y exceso de soluto.

Presión superficial

La presión superficial, es un parámetro que permite determinar la fuerza con la que las moléculas en la interfase ejercen repulsión (Kaoru, 1998), lo cual afecta la adsorción de tensoactivo. Debido a esto se evaluó la presión superficial a distintas concentraciones de surfactante.

Tabla 10. Datos de presión superficial (N/m).

Fracción molar (%)	π (mN/m)
0.001	24.4
0.003	24.8
0.005	25.4
0.008	26.4
0.011	27.0
0.014	27.4
0.020	27.5

En la **Tabla 10** se puede observar que, conforme incrementa la fracción molar de tensoactivo en disolución, la presión superficial incrementa. Esta tendencia continúa hasta llegar a 0.014%, donde a partir de dicha concentración, la presión superficial permanece prácticamente constante, indicando la saturación de la monocapa de surfactante en la interfase, coincidiendo con lo establecido por *Novelo Torres & Gracia Fradique, (2005)*. Sin embargo, para poder entender a fondo como es que sucede este cambio en el aumento de la presión superficial, es necesario que se observe a detalle esta razón de cambio. A continuación, en la **Figura 16**, se puede apreciar a detalle el cambio en la presión superficial.

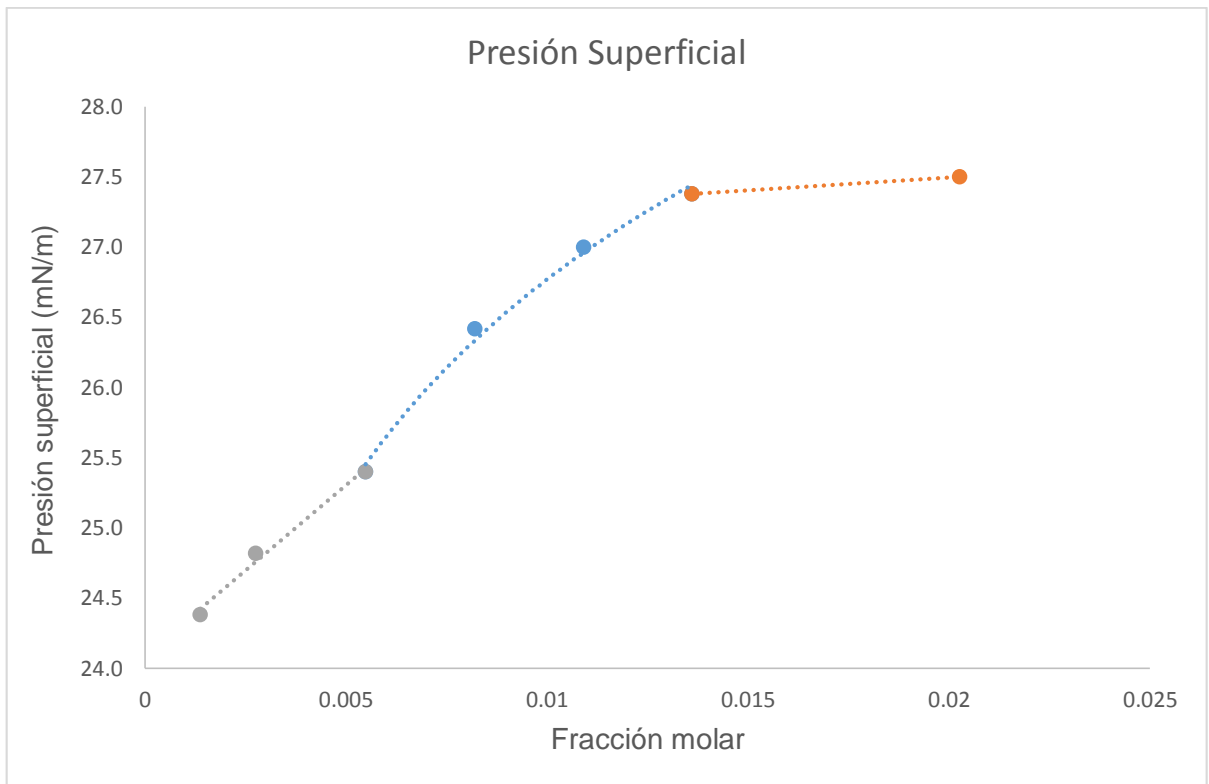


Figura 16. Cambio en la tensión superficial respecto a la fracción molar.

De acuerdo con las tendencias presentadas en la **Gráfica 1**, se pueden observar 3 zonas donde la razón de cambio en la presión superficial es diferente, a medida que comienza a adsorberse el surfactante en la superficie, la razón de cambio es la más elevada de toda la gráfica, esto como consecuencia de la poca cantidad de soluto presente en la interfase. A medida que esta concentración incrementa, el espacio disponible para las moléculas de surfactante en la interfase comienza a disminuir, haciendo que la presión que estas ejercen sobre si mismas incremente, dificultando la adsorción. Es entonces cuando comienza el segundo comportamiento de la gráfica, el surfactante se adsorbe gradualmente con más dificultad en la interfase, hasta llegar a un valor de presión superficial máxima y constante, sugiriendo que la cantidad de moléculas de surfactante en la monocapa superficial está saturada (Ruiz & Guaregua, 2009).

Exceso de soluto

El cambio de la tensión superficial en la disolución de algunos compuestos se origina de la adsorción del soluto en la interfase de la solución, esta relación está dada por la isoterma de adsorción de Gibbs cuando la concentración de surfactante es lo suficientemente baja (Kauro, 1998).

Tabla 11. Datos de exceso de soluto (mol/m²).

Concentración (mol/L)	Γ (mol/m ²)
0.0028	7.13041E-07
0.0055	1.87840E-06
0.0082	8.47136E-06
0.0109	9.05261E-06
0.0136	9.55820E-06
0.0203	2.48622E-06

Si se observan los resultados reportados en la **Tabla 11**, se puede notar que a medida que la fracción molar incrementa, la cantidad adsorbida de soluto también lo hace, hasta llegar a un punto de inflexión, donde comienza a disminuir hasta que tiende a cero. Tan pronto se llega a dicho punto, la presencia de soluto en la monocapa llega a un máximo, es entonces cuando ya no es posible la adsorción de surfactante, tan pronto se satura la interfase, la adsorción de tensoactivo comienza a darse en el seno del líquido, ocasionando la formación de micelas de acuerdo con los resultados reportados por *Novelo Torres & col, (2005)*. A continuación, en la **Figura 17** se presenta el proceso de adsorción de acuerdo con los datos experimentales.

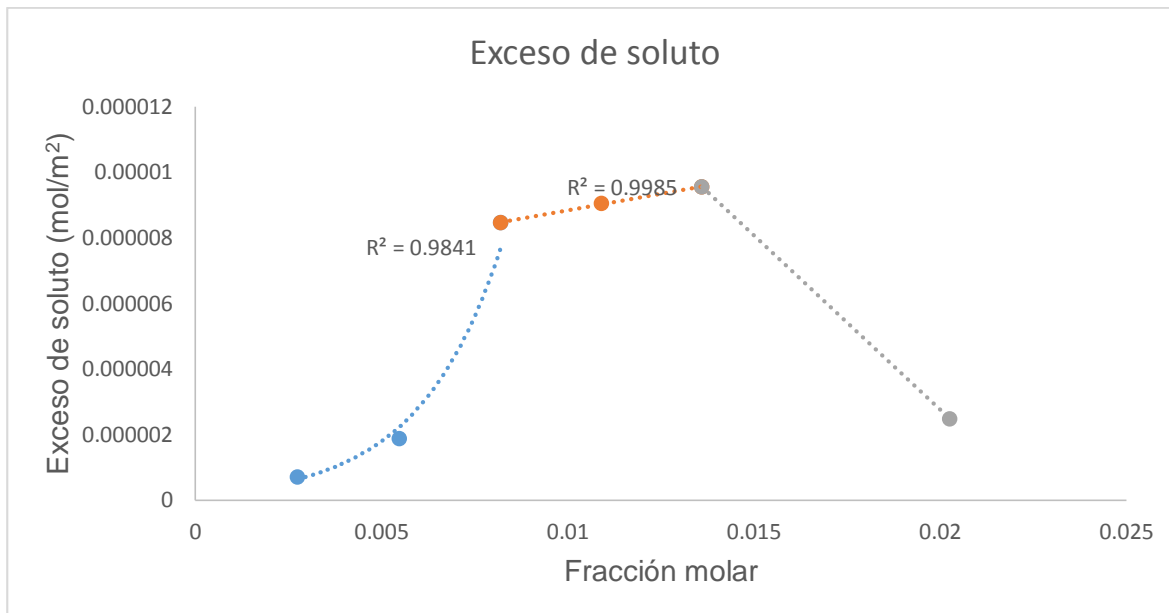


Figura 17. Adsorción de soluto respecto a la fracción molar.

Basándose en la **Figura 17**, se pueden distinguir 3 tendencias de cambio en los datos experimentales, en la primera etapa de la gráfica, se observa que la adsorción de soluto ocurre de manera exponencial, lo cual concuerda con los análisis realizados en la **Figura 16**, donde la presión superficial a dichas concentraciones no presenta un efecto importante en la adsorción del soluto, posteriormente, se observa que la razón de cambio disminuye, comportándose de manera lineal, es en esta etapa donde la cantidad adsorbida de soluto comienza a disminuir debido los efectos de la presión superficial que la cantidad de soluto en la interfase provoca. Finalmente, a partir de que la presión superficial llega a un máximo, la cantidad de soluto adsorbida comienza a disminuir, de manera que esta tiende a cero. Lo que sugiere que la monocapa superficial de surfactante ha llegado a un máximo de moléculas adsorbidas, concordando con los resultados obtenidos por *Ruiz & Guaregua, (2009)*. Se puede observar de igual manera que la saturación ocurre en vecindades de la concentración micelar crítica, lo cual concuerda con el valor máximo constante obtenido en la **Figura 16**. Según lo establecido por *Novelo Torres & col, (2005)*.

Concentración Micelar Crítica

La concentración micelar crítica (cmc) constituye un proceso específico de asociación molecular en disolución. Ocurre simultáneamente en el momento de la saturación de la superficie cuando la presión superficiales máxima (Novelo Torres & Gracia Fradique, 2005).

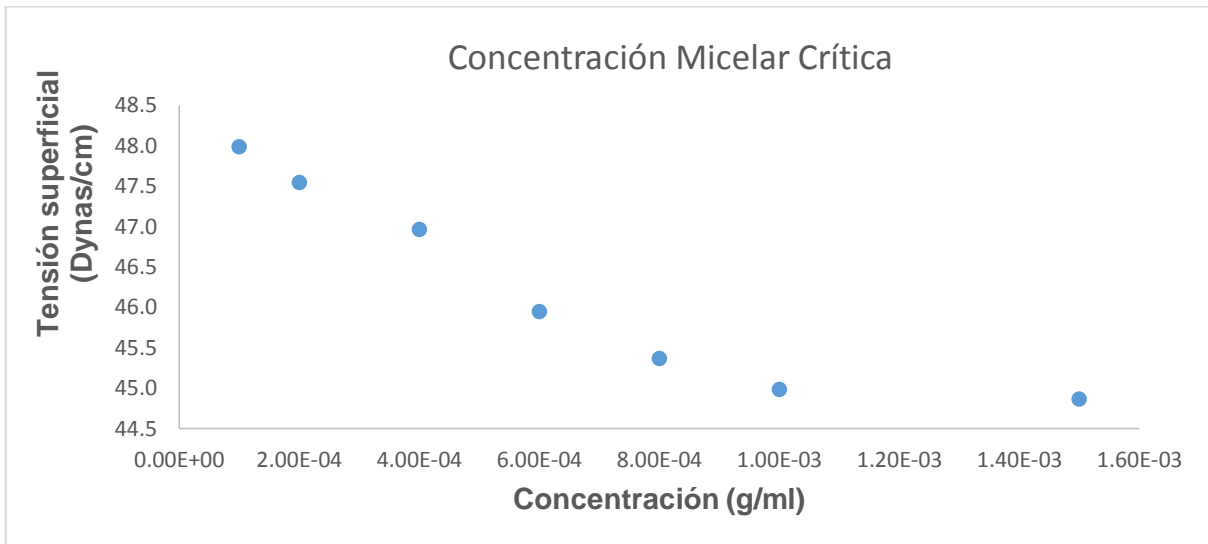


Figura 18. Representación del proceso de adsorción en la concentración micelar crítica.

De acuerdo con los resultados que se muestran en la **Figura 18**, se puede sugerir que el surfactante se adsorbe gradualmente en la superficie hasta que llega a una concentración de 0.001 g/ml, coincidiendo con los resultados obtenidos por *Braun & col.*, (2014).

A partir de la concentración micelar crítica, las moléculas en el seno del líquido, en orden de evitar que la parte hidrófoba de la molécula entre en contacto con el agua, comienzan a agregarse formando micelas. Debido a que estos agregados se pueden considerar constituyentes de una fase separada (Fennel Evans, 1999), el tamaño de las micelas y por lo tanto la concentración de surfactante en el seno del líquido, es de fundamental importancia para controlar fenómenos como la separación gravitacional descrita por la ley de Stokes, como se muestra en la **Ecuación 8**.

Entropía de superficie

Para el diseño de emulsiones es necesario analizar los fenómenos de superficie desde un enfoque termodinámico. Un sistema permanecerá cambiando hasta que la cantidad de energía libre alcance un valor mínimo (Walstra, 2003). En el caso de emulsiones, este estado de energía mínima representa la separación de fases.

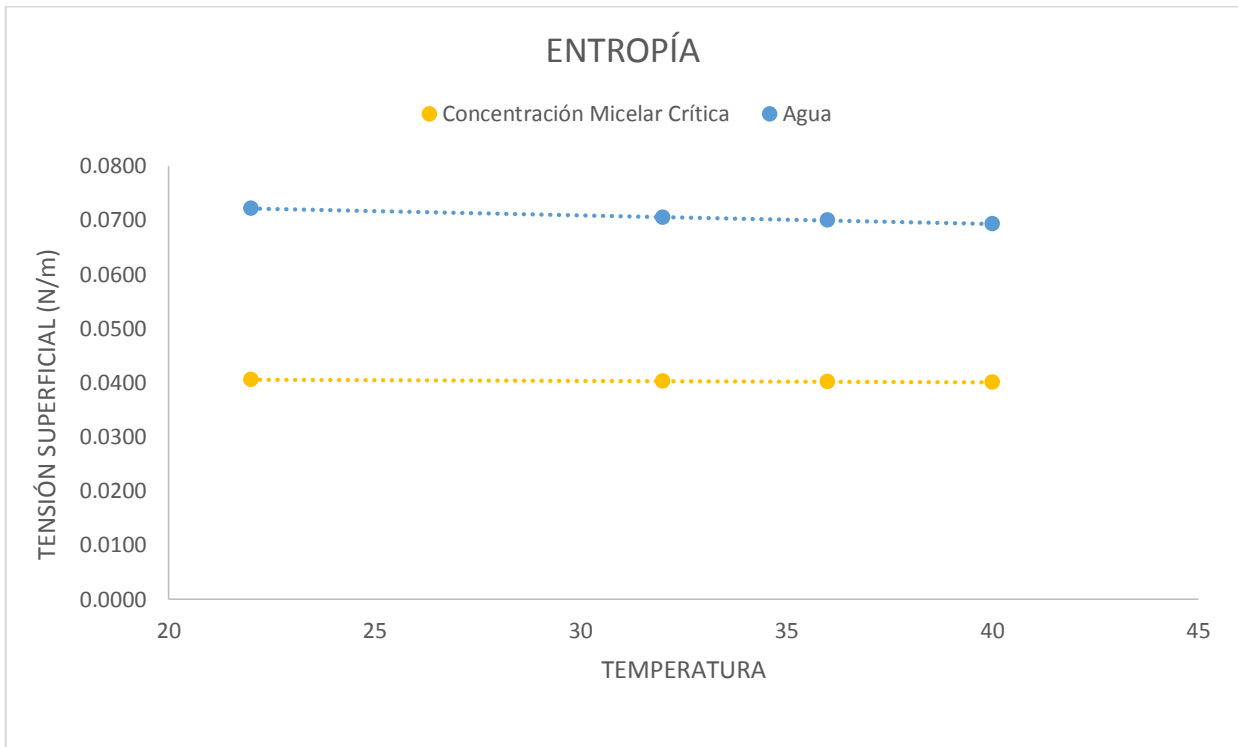


Figura 19. Cambio de la tensión superficial a diferentes temperaturas.

En la **Figura 19**, se observa que conforme incrementa la temperatura, las interacciones moleculares que resultan en la tensión superficial se debilitan. Esto se atribuye al incremento en la energía total del sistema, que causa un desequilibrio energético que supera a las fuerzas de atracción y repulsión. La entalpía de superficie pierde gradualmente su efecto, hasta llegar al punto donde se puede considerar despreciable, es entonces cuando la energía libre depende principalmente de las contribuciones de la entropía, de acuerdo con Palmer (1978).

Tabla 12. Pendientes obtenidas a diferentes concentraciones de TWEEN 80.

Concentración (g/ml)	Pendiente (dY/dT)
0	-0.15
7×10^{-4}	-3×10^{-5}

También se pueden observar 2 series de datos correspondientes al cambio en la tensión superficial en el agua pura y en la concentración micelar crítica del TWEEN 80 (**Tabla 12**). En cada una, se puede observar una pendiente distinta, cuyo valor negativo indica un efecto reductor sobre la tensión superficial (Kaoru, 1998). Lo cual se presume que se origina del incremento en la velocidad de difusión de las moléculas del agua, que, al ser suministradas con temperatura, conllevan a un aumento en la energía interna, y por lo tanto, necesariamente de la entropía.

También se puede notar de acuerdo con los resultados obtenidos, que la disolución de TWEEN 80 es la que menor efecto de entropía presenta, lo cual sugiere que la presencia de surfactante en la interfase, reduce los efectos de la entropía de formación, ya que, al disminuir la tensión superficial, disminuye la energía libre de superficie, lo cual contribuye a disminuir el gradiente de entropía que se origina del aumento en la energía interna del sistema cuando la temperatura incrementa (Katz, 2017).

Un descenso en el calor de formación, facilita la formación de sistemas como las emulsiones, desde que se necesita suministrar menos trabajo para dispersar alguna de las fases, en este caso el aceite. De acuerdo a lo observado, se puede inferir que la presencia de surfactante dentro de un sistema es esencial para su formación, ya que contribuye con la estabilidad termodinámica, a través de la disminución de energía libre y calor de formación (entropía).

Balances HLB

Los balances fueron realizados de acuerdo con las **ecuaciones 18 y 19** empleadas por (Pascualli & Bregni, 2006), empleando los datos bibliográficos del HLB de la lecitina de soya, TWEEN 80 y aceite de oliva.

$$\% L = \left(\frac{HLB_T - HLB_r}{HLB_T - HLB_L} \right) * 100 \quad \text{Ecuación 18}$$

$$\% T = 100 - \%L \quad \text{Ecuación 19}$$

Donde HLB_T equivale al valor de HLB del TWEEN 80, HLB_L al HLB de la lecitina, HLB_r al HLB requerido por el aceite de oliva. %T y %L, equivalen al porcentaje de proporción del TWEEN 80 y Lecitina de soya respectivamente.

Sabiendo que el HLB requerido para formar una emulsión de aceite de oliva en agua es de 9.9 (Godoy Tobar, Salinas Benitez, & Velasco Baires, 2004) y que el HLB de la lecitina de soya y del TWEEN 80 es de 2 (Whitehurst, 2004) y 15 (Fennema, 2008) respectivamente, sustituyendo las variables en la ecuación 18 y 19 obtenemos las **ecuaciones 20 y 21**:

$$\% L = \left(\frac{15 - 9.9}{15 - 2} \right) * 100 = 40 \quad \text{Ecuación 20}$$

$$\% T = 100 - 40 = 60 \quad \text{Ecuación 21}$$

Dando como resultado, una proporción de mezcla de TWEEN 80-Lecitina de 60-40 respectivamente. A partir de la concentración de TWEEN 80 caracterizada en la termodinámica de superficie y las proporciones de HLB, se calculó la masa de Lecitina necesaria para formar una emulsión estable, como se muestra a continuación:

$$MLecitina = \frac{40\% * MTween\ 80}{60\%} = \frac{40 * 0.1g}{60} = 0.06g$$

Potencial zeta

Los resultados obtenidos de la prueba de potencial zeta para todas las corridas, se presentan en la **Tabla 13** y **14**, se hicieron 3 repeticiones para cada una de las 4 corridas.

Tabla 13. Potencial zeta de las emulsiones preparadas con TWEEN 80.

Corrida	Potencial Zeta (mV)
5%, 17500 rpm (1)	-31.43±0.74
5%, 24000 rpm (1)	-37.40±0.61

Debido a que algunas emulsiones realizadas con TWEEN 80 presentaban separación de fases a tiempos muy cortos (2 horas), no fue posible realizar la prueba de potencial zeta a todas las emulsiones, siendo únicamente las presentadas en la **Tabla 13** las que permanecieron estables.

A partir de los resultados obtenidos en la **Tabla 13**, se puede observar que las emulsiones que fueron realizadas con velocidades de 24000 rpm exhibieron un potencial electrostático superior a las que fueron elaboradas a 17500 rpm, lo cual se atribuye a que, conforme la velocidad de homogenización incrementa, la superficie dispersada incrementa, lo que conlleva un mayor número de moléculas de surfactante presentes en la interfase.

Debido a que algunas corridas experimentales se consideraron completamente inestables, y a que los valores presentados en la **Tabla 13** se consideran bajos en comparación con los resultados de potencial zeta presentados por *Goyal., (2014)*. En emulsiones preparadas con proteína de leche. Se tomó la decisión de adicionar otro agente tensoactivo, de manera que no solo se aporte estabilidad mediante mecanismos estéricos, sino también, por repulsión electrostática.

A continuación, se presentan los resultados de potencial zeta para emulsiones preparadas con Lecitina y TWEEN 80.

Tabla 14. Potencial zeta de las emulsiones preparadas con lecitina de soya y TWEEN 80

Corrida	Potencial Zeta (mV)
5%, 17500 rpm (1)	-51.00±0.56
5%, 24000 rpm (1)	-54.53±0.38
10%, 17500 rpm (1)	-41.90±0.17
10%, 24000 rpm (1)	-41.83±1.16

De acuerdo con los resultados presentados en la **Tabla 14**, se puede considerar que la combinación de TWEEN 80 Y lecitina de soya, aporta una doble capa eléctrica suficientemente repulsiva, desde que se observa que todas las cargas se encuentran fuera del intervalo de inestabilidad sugerido por *Kosegarten.*, (2012). Donde se plantea que un coloide que exhibe una carga de -30 mV a 30 mV, no provee de una carga electrostática lo necesariamente grande para evitar que las partículas se unan unas con las otras, dando como consecuencia la separación de fases.

Si se observa la **Tabla 14**, se puede notar que las emulsiones que fueron elaboradas a partir de 5% de aceite, exhibieron un potencial electrostático mayor que las que se realizaron con 10% de aceite, lo cual se puede atribuir a que mientras la cantidad de aceite incrementa, la presencia de grupos ionizables disminuye, repercutiendo en la presencia de cargas electrostáticas presentes dentro de la emulsión.

Haciendo un comparativo con base al potencial zeta entre las emulsiones preparadas con TWEEN 80 y las elaboradas con TWEEN 80 y Lecitina, se puede presumir que estas últimas son más estables, estando en un intervalo superior al de las que se prepararon con solo TWEEN 80. Por lo que a partir de este punto, todos los análisis realizados se realizaron a las emulsiones formadas con Lecitina y TWEEN 80.

Tamaño de partícula

Los resultados de tamaño de partícula inicial se reportan en la **Tabla 15**, se hicieron 3 repeticiones para cada una de las 4 corridas experimentales. Se reporta tamaño promedio de partícula e índice de polidispersión (PDI).

Tabla 15. Resultados del tamaño de partícula.

Corrida	Tamaño promedio (nm)	PDI
5%, 17500 rpm (1)	177.53±0.93	0.32±0.03
5%, 24000 rpm (1)	159.07±1.46	0.37±0.01
10%, 17500 rpm (1)	785.53±50.37	0.64±0.08
10%, 24000 rpm (1)	211.33±2.65	0.37±0.03

De acuerdo con los resultados mostrados en la **Tabla 15**, se puede observar que casi todas las corridas experimentales, a excepción de la corrida 10% aceite 17500 rpm, resultaron con tamaños de partícula homogéneos, desde que su índice de polidispersión (PDI) fue inferior al intervalo de heterogeneidad sugerido por *Goyal., (2014)*. Donde plantea que, en general, un $PDI > 0.7$, indica heterogeneidad y una amplia distribución en los diámetros de partícula. En cuanto a la comparación del PDI entre las corridas, las emulsiones que mayor homogeneidad mostraron fueron las que se prepararon con 5% de aceite, siendo la de 17500 la que menor PDI presentó. Esto es consecuencia de que a mayor cantidad de aceite, la superficie que se necesita dispersar es mayor, haciendo que el trabajo que se tenga que realizar sea necesariamente mayor. Por dicho motivo, también se observa que la corrida 5% de aceite 17500 rpm, obtuvo un PDI inferior que la corrida 5% de aceite 24000 rpm, donde al ser aplicado más trabajo del necesario, algunas partículas alcanzaron diámetros más pequeños, mientras otras permanecieron constantes.

Cinética de agregación

El tamaño de partícula es un indicador de la velocidad con la que se separan las fases, a través de la coalescencia y floculación de las gotas. El diámetro aparente de la partícula incrementa su valor cuando las gotas dentro del sistema comienzan a agruparse. A continuación, se presentan los resultados de la variación de tamaño con respecto del tiempo.

Tabla 16. Variación del tamaño de partícula (nm) respecto al tiempo.

Corrida	24 h	48 h	120 h	168 h	216 h
5% 17500 rpm	177.5 nm	178.7 nm	189.5 nm	201.5 nm	213.1 nm
5% 24000 rpm	159.1 nm	159.8 nm	169.1 nm	180.1 nm	191.1 nm
10% 17500 rpm	785.5 nm	799.8 nm	846.2 nm	886.8 nm	932.1 nm
10% 24000 rpm	211.3 nm	213.8 nm	228.5 nm	244.1 nm	259.7 nm

En la **Tabla 16** se muestra en todos los casos que el diámetro aparente de la partícula incrementa respecto al tiempo, indicando que las gotas que conforman la fase dispersa comienzan a agregarse mediante floculación y coalescencia, de manera que se reduzca la energía libre a través del área de superficie. La velocidad con la que el diámetro aparente incrementa está en función de otras variables como el potencial zeta, tamaño inicial de partícula, así como la presencia de interacciones estéricas. Suceso que se puede observar en las **Tabla 14** donde las partículas cuyo potencial zeta está más alejado del cero, tardaron más tiempo en incrementar su tamaño aparente de partícula. Por otro lado, si se observa la corrida 10% 17500 rpm, se puede notar que debido a que el tamaño de partícula fue el mayor de todas las corridas, fue el que menos tiempo tardó en incrementar su tamaño de partícula, a pesar de que su potencial zeta fue muy similar a la corrida 10% 24000 rpm. A continuación se presenta un análisis gráfico de la razón de cambio en el tamaño de partícula respecto al tiempo.

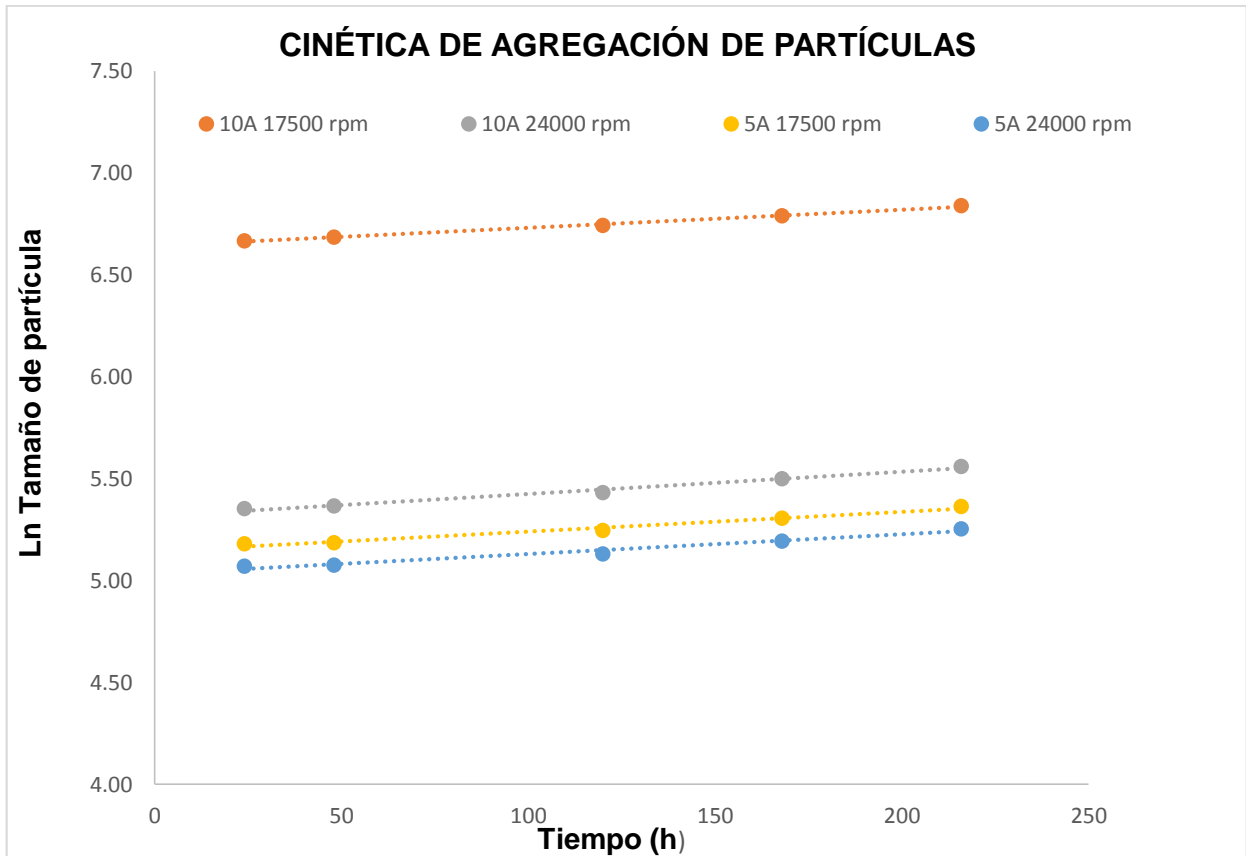


Figura 20. Cambio del tamaño de partícula respecto al tiempo en las diferentes corridas.

En la **Figura 20**, se representa el incremento en el tamaño de partícula con respecto al tiempo, donde la pendiente representa la velocidad de agregación de las partículas. Se puede distinguir que las pendientes de casi todas las corridas son muy similares, a excepción de la corrida 10% 17500 rpm, en la cual, la pendiente es un poco más prolongada. Se puede distinguir que las corridas con potencial zeta más alejado del cero, obtuvieron pendientes menores, así como los que obtuvieron tamaños de partícula más pequeños. Lo cual sugiere que, aunado al potencial zeta, el tamaño de partícula inicial es fundamental para la estabilidad cinética de emulsiones. A continuación se presenta en la **Tabla 17** con las velocidades de agregación de las partículas, calculadas a partir de las pendientes de la **Figura 20**.

Tabla 17. Constantes de velocidad para cada corrida experimental.

Corrida	Velocidad promedio de agregación (nm/h)
5% aceite, 17500 rpm	0.17
5% aceite, 24000 rpm	0.15
10% aceite, 17500 rpm	0.80
10% aceite, 24000 rpm	0.24

En la **Tabla 17**, se presentan las velocidades promedio de cada corrida. Se observa que conforme el tamaño de partícula inicial es menor, la velocidad de separación disminuye, contradiciendo con lo establecido en la hipótesis. Esto se atribuye a que, en tamaños de partícula pequeños, los efectos de la entropía conformacional tienen mayor impacto (Walstra, 2003) contribuyendo con mecanismos de estabilización como la estabilización estérica de las micelas en el sistema. También se puede notar que, a fracciones volumétricas de aceite menores, se obtienen velocidades más pequeñas. Esto se puede comprobar al comparar las corridas 10% aceite 4500 rpm y 5% aceite 4500 rpm, donde el tamaño de partícula inicial fue el mismo, sin embargo, la de 5% de aceite tuvo una velocidad menor. Se puede también indicar que el tamaño de partícula tiene más efecto que la fracción volumétrica del aceite, ya que al contrastar las corridas 5% aceite 3500 rpm y 5% aceite 4500 rpm, donde la de 5% aceite 4500 rpm con un tamaño de partícula más pequeño, obtuvo una velocidad mucho menor.

Tiempo de vida media

La obtención del tiempo de vida media es una predicción del tiempo en que tardarán las partículas de un sistema en alcanzar un diámetro equivalente a la mitad de su vida útil. A continuación, en la **Tabla 18** se muestran los tiempos obtenidos de la predicción del tiempo de vida media.

Tabla 18. Tiempo de vida media para cada combinación.

Corrida	Constante de velocidad (s ⁻¹)	Diámetro inicial (nm)	Tiempo de vida media (días)
10% 17500 rpm	1.50E-03	799.8	32
10% 24000 rpm	1.30E-03	213.8	79
5% 17500 rpm	1.00E-03	178.7	111
5% 24000 rpm	1.00E-03	159.8	116

En la **Tabla 18**, se puede observar que, la emulsión que más tiempo tarda en alcanzar el diámetro de vida media (2500 nm), es la corrida 5% 24000 rpm, mientras la que más tiempo tarda es la corrida 10% 17500 rpm. Esto corresponde con las velocidades obtenidas de la **Figura 20**, presentadas en la **Tabla 17**. También, es posible notar que conforme la constante de velocidad disminuye su valor, el tiempo de vida media es mayor.

A continuación, se presenta un análisis del tiempo supuesto matemáticamente del tiempo de vida media.

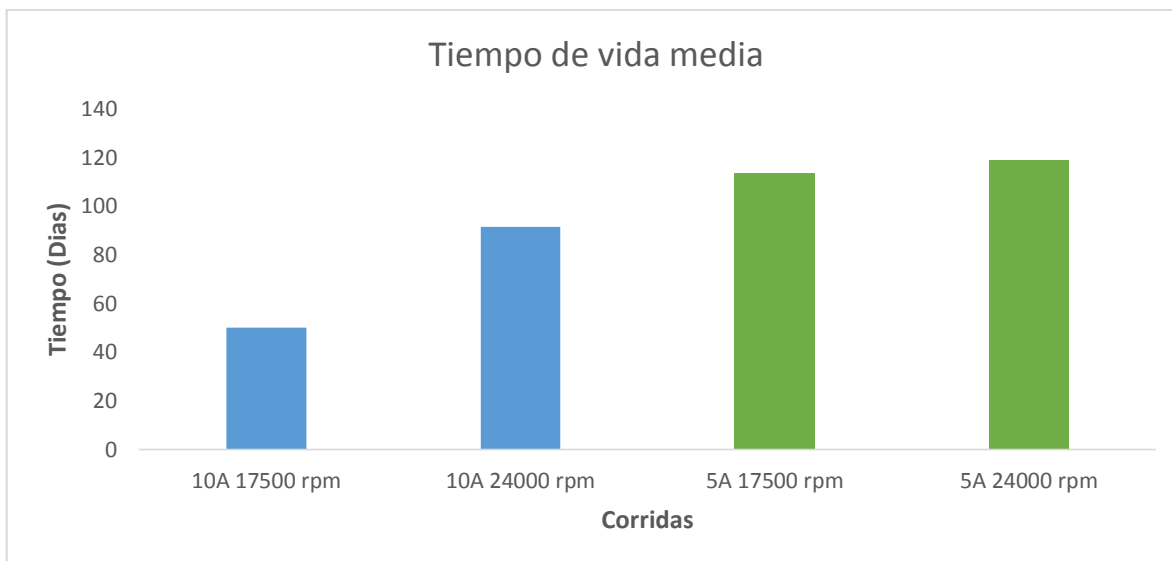


Figura 21. Tiempo de vida media en las diferentes formulaciones de emulsiones.

En la **Figura 21**, se presenta el tiempo que tarda cada muestra en llegar a un diámetro de vida media. Se puede hacer énfasis en que, a pesar de que las cargas de potencial zeta en las corridas de 10% de aceite son muy similares, el tiempo de separación varía de manera importante, lo cual se atribuye a que el diámetro de partícula fue mucho mayor para la corrida 10% 17500 rpm, lo cual influyó en la disminución de la entropía conformacional de las moléculas de TWEEN 80, repercutiendo en la estabilización estérica que estas proveen. Se puede observar de igual manera que las muestras elaboradas a partir de 5% de aceite, obtuvieron un tiempo de vida media muy similar, lo cual se presume, fue debido a que exhibieron una potencial zeta muy similar, además de obtener diámetros de partícula muy semejantes, de modo que la estabilización en ambos casos fue casi idéntica.

Índice de cremado

El índice de cremado es un indicador de la magnitud del efecto de la gravedad en las micelas formadas. El cremado es un tipo de inestabilidad reversible pero desagradable sensorialmente, por lo que su control se vuelve relevante. A continuación se presentan los resultados del índice de cremado, se reporta un volumen de cremado separado mediante centrifugación. Sin embargo, en ninguna corrida se reporta separación de aceite durante el tiempo de estudio.

Tabla 19. Resultados de la prueba de índice de cremado.

Corrida	Altura de la fase separada (cm)	Volumen separado (ml)
5A 17500 rpm	0.6	0.7
5A 24000 rpm	0.5	0.6
10A 17500 rpm	0.7	0.8
10A 24000 rpm	0.9	1

En la **Tabla 19** se puede observar que la combinación de variables que menos separación presentó fue la de 5% de aceite con 24000 rpm, mientras que, la que más presentó, fue la de 10% de aceite con 17500 rpm. Lo cual sugiere que, conforme el tamaño de partícula incrementa, la cantidad de surfactante libre en el seno de líquido es mayor, como consecuencia se forman micelas que se pueden considerar constituyentes de una fase separada (Fennel Evans, 1999). Lo que conlleva a la separación por gravedad, es decir, el cremado que se exhibe en la **Tabla 19**.

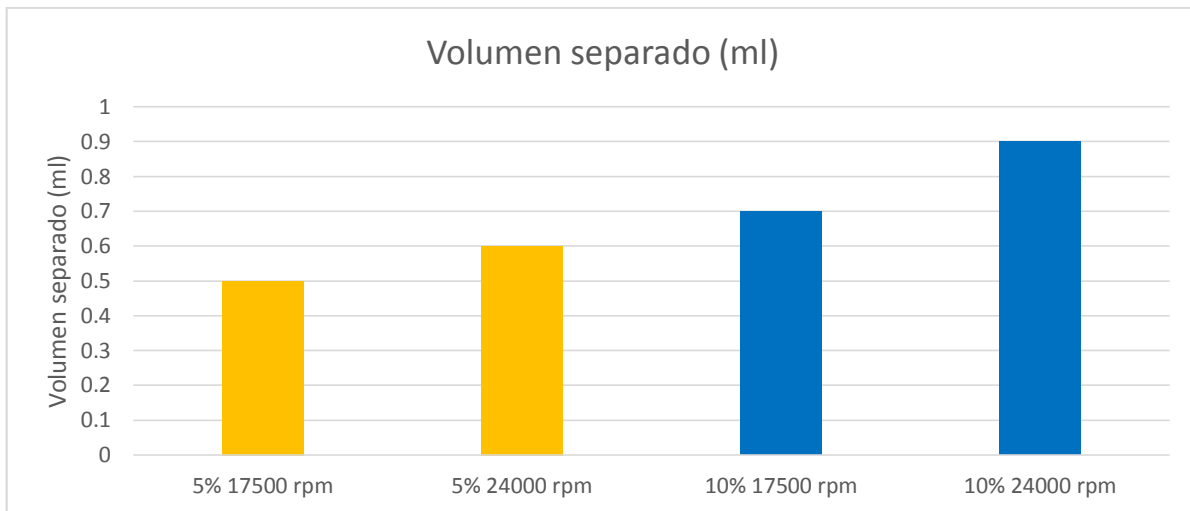


Figura 22. Volumen de cremado.

En la **Figura 22** se puede observar que las corridas cuyo tamaño inicial de partícula fue más pequeño, indicadas con amarillo, obtuvieron un volumen de separación menor. Lo cual se atribuye a que a medida que el diámetro de partícula es menor, los efectos de la gravedad son menores, tal como describe la ley de Stokes (Jeantet, 2006). Además de los efectos descritos en el análisis anterior, donde a mayor diámetro de partícula, los efectos de la entropía conformacional disminuyen, reduciendo así la estabilidad estérica (Walstra, 2003).

CONTRASTACIÓN DE HIPÓTESIS

- Aunque a menor fracción de aceite la emulsión resulta ser más estable, la hipótesis se rechaza debido a que a menor tamaño de partícula se obtiene mayor estabilidad cinética y termodinámica.

CONCLUSIONES

Con base a los resultados de la termodinámica de superficie, se encontró que la concentración más adecuada de surfactante es de 0.001 g/ml así como las concentraciones próximas a la concentración micelar crítica, ya que, en ese punto, se presenta una máxima disminución de la entropía de superficie (calor de formación de interfase), reduciendo el trabajo necesario para la formación de emulsiones. Por otro lado, en dicho punto, también se presenta un exceso máximo de soluto debido a la presión superficial, lo que favorece la adsorción del surfactante en la interfase.

Las emulsiones preparadas con mezcla Lecitina-TWEEN 80 en proporción 40-60 respectivamente, presentaron mayor estabilidad que las elaboradas con solo un surfactante, atribuyéndose al sinergismo que se presenta entre ellos.

Respecto a los estudios cinéticos de agregación de partícula llevados a cabo, se encontró que la velocidad de agregación correspondió al orden uno, característico de los fenómenos físicos, ya que, conforme incrementa el tamaño de partícula, el potencial electrostático y la estabilización estérica disminuyen, incrementando de manera exponencial la velocidad de agregación.

Las condiciones de elaboración que resultaron en una emulsión más estable fueron 24000 rpm y 5% de aceite, ya que presentaron menor velocidad de agregación, índice de cremado y mayor tiempo de vida media. Atribuyéndose al potencial electrostático y a que, mientras más pequeño sea el tamaño de partícula, los efectos de la entropía conformacional presentan mayor efecto, contribuyendo a la estabilización estérica del TWEEN 80.

BIBLIOGRAFÍA

- Adamson, A. W., & Gast, A. P. (1997). *Physical chemistry of surfaces*. New York: John Wiley & Sons, Inc.
- Aparicio, R., & Harwood, J. (2013). *Handbook of olive oil*. New York: Springer.
- Ávila Granados, J. (2000). *Enciclopedia del Aceite de Oliva*. Barcelona: Planeta.
- Badui, S. (2006). *Química de los alimentos* (4 ed.). Atlacomulco: Pearson Educación de México.
- Belitz, H. -D. (2004). *Food chemistry* (3 ed.). Berlin: Springer-Verlag.
- Braun, A. C., Ilko, D., Merget, B., Gieseler, H., Germershaus, O., Holzgrabe, U., & Mienel, L. (2014). Predicting critical micelle concentration and micelle molecular weight of polysorbate 80 using compedial methods. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 559-68.
- Buschow, K. H. (2001). *Encyclopedia of materials: science and technology* (2 ed.). Michigan: Elsevier.
- Calvo, M. (15 de Diciembre de 2011). *Bioquímica en alimentos*. Obtenido de Bioquímica en alimentos: <http://milksci.unizar.es/bioquimica/temas/lipidos/acidosgrasos.html>
- Castellan, G. W. (1987). *Fisicoquímica*. USA: Addison-Wesley Iberoamericana.
- Chen, B., McClements, D. J., & Decker, E. A. (2013). Design of Food with Bioactive Lipids. *The Annual Review of Food Science and Technology*, 35-36.
- Chen, H. H. (1990). Correlation between the stability of concentrated emulsions and interfacial free energy between the two phases. *Journal of colloid and interface science*, 473-479.
- Dawson, R. M. (1989). *Data for biochemical research* (1 ed.). New York: Oxford.
- EFSA. (2013). Analysis of occurrence of 3-monocloropropane-1,2-diol(3-MCPD) in food in Europe in the years 2009-2011 and preeliminary exposure assessment. *EFSA Journal*, 1-45.
- Fennel Evans, D. (1999). *The colloidal domain*. New York: WILEY-VCH.
- Fennema, O. R. (2008). *Fennema's food chemistry* (4 ed.). New York: Taylor & Francis Group.
- Giacintucci, V. (2016). Role of olive oil phenolics in physical properties and stability of mayonnaise-like emulsions. *Food Chemistry*, 369-377.

- Godoy Tobar, M. L., Salinas Benitez, D. M., & Velasco Baires, A. M. (2004). Determinación del balance hidrófilo-lipófilo (HLB) requerido de grasas y aceites de origen vegetal y animal, para su utilización en las formulaciones farmacéuticas y cosméticas. *UNIVERSIDAD DE EL SALVADOR FACULTAD DE QUÍMICA Y FARMACIA*, 1-114.
- Gonzalez, A. (30 de Noviembre de 2015). *Prezi*. Obtenido de Prezi: <https://prezi.com/iurrjrzxmequ/papel-del-ingeniero-de-alimentos/>
- Goyal, A., Vivek, S., Upadhyay, N., & Singh, A. (2015). Development of stable flaxseed oil emulsions as a potencial delivery system of w.3 fatty acids. *J Food Sci*, 56-65.
- Gutiérrez, G. (1982). Estudio de la tensión superficial del puré de jitomate y el puré de papaya utilizando el tensiómetro de Du Noüy. *Tecnología de alimentos*, 16-23.
- IARC. (2012). 3-Monocloro-1,2-propanediol. *IARC Monographs Volume 101. Some Chemicals Present in Industrial and consumer Products, food and drinking water.*, 349-379.
- Ito, M., Wakui, M., Shiota, R., & Kuroiwa, T. (2017). Preparation characteristics of water-in-oil emulsion using olive oil as a continuous phase in microchamel emulsification. *Japan Journal of Food Engineering*,, 103-112.
- Jeantet, R., Schuck, T., & Brulé, G. (2006). *Ciencia de los alimentos* (1 ed.). Zaragoza: Acribia.
- Kaoru, T. (1998). *Surface activity* (1 ed.). San Diego: ACADEMIC PRESS.
- Kargar, M. (2009). *Emulsion design for protection of chemecally sensitive bioactive ingredients* (Vol. Doctorado). Birmingham: University of birmingham.
- Katz, M. (2017). Físicoquímica de superficies. En M. Katz, *TEMAS DE QUÍMICA FÍSICA* (págs. 297-334). Buenos Aires: Asociación Química Argentina.
- Kosegarten Conde, C. E. (2012). Factores principales que intervienen en la estabilidad de una emulsión doble. *Temas selectos de ingeniería en alimentos*, 1-18.
- Lenntech. (20 de agosto de 2018). *Lenntech*. Obtenido de Lemntech: <https://www.lenntech.es/potential-zeta.htm>
- McClements, D. J. (2010). Emulsion Design to Improve the Delivery of Funcional Lipophilic Components. *Annual Review of Food Science and Technology*, 241-269.
- McClements, D. J. (2016). *Food emulsions principles, practices, and techniques* (3 ed.). New York: Taylor & Francis Group.

- Mileva, E., & Radoev, B. (2004). Emulsions: Structure Stability and Interactions. *Interfase Science and Technology*, 215-258.
- Montgomery, D. C. (2005). *Diseño de Exxperimentos*. Mexico: LIMUSA WILEY.
- Napper, D. H. (1976). Steric Stabilization. *Journal of Colloid and interface Science*, 390-407.
- Novelo Torres, M., & Gracia Fradique, J. (2005). Concentración micelar crítica mediante la ecuación de Gibbs. *Profesores al día Fisicoquímica*, 63-67.
- Palmer, S. J. (1978). The effect of temperature on surface tension. *Physics education*, 119-120.
- Pascualli, R. C. (2006). Balance Hidrofilico-Lipofílico del colesterol y sus aplicaciones en emulsiones del tipo aceite en agua. *Acta Farm. Bonaerense*, 239-244.
- Rocchio, J. (2017). A solvent-free lecithin-Tween 80 system for oil dispersion. *Colloids and Surfaces A*, 218–223.
- Ruiz, L. F., & Guaregua, J. (2009). *Actividad superficial de mezclas de surfactantes no-ionicos Tween 20 y Tween 80 en interfases líquido-aire*. Valencia: Universidad de Caraboro.
- Salager, J. L. (2003). *Formulation Design and Processing of Emulsion Systems*. Manchester: Royal Society of Chemistry.
- Sandoval Yoal, L. ; Montellano Palacio, L.; Piña Soberanis, M.; Sánchez Guzmán, L. O.;. (2009). Potencial zeta como herramienta para determinar la aglomeración de las partículas en la reducción de volumen de lodo a disponer. *Instituto Mexicano de Tecnología del Agua*, 12-22.
- Sanz Tejedor, A. (s.f.). *Tecnología de grasas, aceites y ceras*. Obtenido de Química Orgánica Industrial: <https://www.eii.uva.es/organica/qoi/tema-02.php>
- Schwartzberg, H. &. (1992). *Pysical chemistry of foods*. New york: Marcel Decker, Inc.
- Shaw, D. J. (2003). *Colloid and surface chemistry*. Oxford: Butterworth Heinemann.
- Shen, J. (2015). Mediterranean dietary patterns. *The annual review of nutrition*, 425-441.
- Silva Caldas, A. P., & Oliveira Chaves, L. (2017). Mechanisms Involved in the Cardioprotective. *International Journal of Food*, 1-26.

- Taneja, A., & Singh, H. (2012). Challenges for the Delivery of Long-Chain n-3 Fatty Acids in Functional Foods. *The Annual Review of Food Science and Technology*, 105–23.
- Toral, M. T. (1973). *Fisicoquímica de superficies y sistemas dispersos*. Bilbao: Ediciones URMO.
- Uribe, L. (28 de Septiembre de 2011). El mercado de olivo en México. *El Economista*, pág. 11.
- Van Wylen, G. J., & Sonntag, R. E. (1977). Fundamentos de Termodinámica. En G. J. Van Wylen, & R. E. Sonntag, *Fundamentos de Termodinámica* (págs. 39-40). Michigan: Editorial Limusa.
- Vernon, E., Murillo, M., Pedroza, R., Lobato, C., & Matinez , A. (2011). Designing W1/O/W2 double emulsions stabilized by protein-polysaccharide complexes for producing edible films: Rheological, mechanical and Water Vapor Properties. *Food Hydrocolloid*, 577-585.
- Wade, L. G. (2013). *Organic chemistry* (8 ed.). New York: PEARSON.
- Walstra, P. (2003). *Physical Chemistry of Foods* (1 ed.). New York: MARCEL, DEKKER INC.
- Zeta-Meter. (2012). *Potencial zeta: un curso completo en 5 minutos*. Madrid: Zeta-Meter Inc.