



# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES  
CUAUTITLÁN

**Caracterización térmica de fructanos de agave y  
propiedades de superficie (adsorción y reología  
dilatacional) en mezcla con concentrado de suero  
lácteo.**

**TESIS**

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
**INGENIERA EN ALIMENTOS**

**PRESENTA**

ANA KAREN PACHECO ANGELES

Asesora: Dra. María Guadalupe Sosa Herrera

Coasesora: Dra. Virginia Agustina Delgado Reyes

CUAUTITLÁN IZCALLI, ESTADO DE MÉXICO, 2020



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.



UNIVERSIDAD NACIONAL  
AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

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

FACULTAD DE ESTUDIOS  
SUPERIORES CUAUTITLÁN  
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

Caracterización térmica de fructanos de agave y propiedades de superficie (adsorción y reología dilatacional) en mezcla con concentrado de suero lácteo.

Que presenta la pasante: Ana Karen Pacheco Angeles  
Con número de cuenta: 412014563 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 03 de Septiembre de 2019.

PROFESORES QUE INTEGRAN EL JURADO

	NOMBRE	FIRMA
PRESIDENTE	I.A María Guadalupe López Franco	
VOCAL	Dra. María Eugenia Ramírez Ortiz	
SECRETARIO	Dra. María Guadalupe Sosa Herrera	
1er. SUPLENTE	I.A. Verónica Romero Arreola	
2do. SUPLENTE	Dr. Jonathan Coria Hernández	

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

LMCF/cga\*

## **AGRADECIMIENTOS**

*A Ringo Rodrigo Pacheco Segura y Teresita Angeles Álvarez, los mejores padres que con esfuerzo me brindaron la oportunidad de terminar mis estudios lo cual les agradeceré de por vida, y espero en un futuro poder regresarles un poco de todo lo que me han dado los amo, admiro y respeto.*

*A Raúl y Rodrigo, hermanos los amo por apoyarme y creer en mí, hicieron que yo creyera que podía lograrlo.*

*A mis abuelitas a las cuales amo y agradezco que en su momento me hayan apoyado con mis estudios.*

*A mi compañero a lo largo de esta gran aventura, Aarón que me ha apoyado y echado porras para que nunca me rinda, te amo.*

*A la Dra. Guadalupe Sosa Herrera porque sin su apoyo este trabajo no sería posible, de corazón gracias.*

*A la Dra. Virginia Agustina Delgado Reyes por su apoyo durante la investigación y desarrollo de este trabajo.*

*Al Ing. Jaime Flores Minutti por su paciencia para enseñarme el manejo del calorímetro.*

*A la DGAPA-UNAM, Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica, PAPIIT IN118214, "Propiedades reológicas y fisicoquímicas de biomoléculas funcionales de interés en la formación de sistemas coloidales alimenticios", por el apoyo financiero para el desarrollo de este trabajo.*

# ÍNDICE

ÍNDICE .....	4
ÍNDICE DE CUADROS .....	6
ÍNDICE DE FIGURAS .....	7
RESUMEN .....	9
INTRODUCCIÓN .....	10
I. ANTECEDENTES .....	12
1.1 Propiedades de interfase fluida .....	12
1.1.1 Dinámica de adsorción de biopolímeros en interfase fluida .....	12
1.1.2 Propiedades mecánicas de la interfase fluida .....	16
1.2 Biopolímeros con propiedades de superficie (surfactantes) .....	18
1.2.1 Interacciones polisacárido-proteína en interfase fluida .....	20
1.2.2 Fructanos .....	23
1.2.3 Concentrado de suero lácteo .....	26
1.3 Transiciones térmicas .....	28
1.3.1 Calorimetría diferencial de barrido (DSC por sus siglas en ingles) .....	30
II. METODOLOGÍA .....	34
2.1 Objetivos .....	34
2.1.1 Objetivo general .....	34
2.1.2 Objetivos particulares .....	34
2.2 Materiales .....	34
2.3 Preparación de la muestra .....	35
2.4 pH de los sistemas acuosos .....	35
2.5 Densidad relativa de los sistemas acuosos .....	35

2.6 Tensión en interfase fluida.....	36
2.7 Reología dilatacional .....	38
2.8 Calorimetría diferencial de barrido (DSC).....	38
III. RESULTADOS.....	39
3.1 pH de las dispersiones de biopolímeros.....	39
3.2 Densidad relativa de los biopolímeros.....	40
3.3 Dinámica de adsorción .....	42
3.4 Reología dilatacional .....	49
3.5 Calorimetría diferencial de barrido.....	56
CONCLUSIONES .....	62
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	63

## ÍNDICE DE CUADROS

Cuadro 1. 1 Composición del concentrado de suero lácteo dulce y ácido (Callejas et al., 2012).	27
Cuadro 3. 1 pH para sistemas acuosos de fructanos Agave tequilana Weber var. azul (FA).	39
Cuadro 3. 2 pH para sistemas acuosos de concentrado de suero lácteo (SL).	39
Cuadro 3. 3 pH para sistemas acuosos de fructanos de agave (FA) en mezcla con concentrado de suero lácteo (SL).	40
Cuadro 3. 4 Densidad relativa de sistemas de fructanos de agave (FA).	41
Cuadro 3. 5 Densidad relativa de sistemas de concentrado de suero lácteo (SL).	41
Cuadro 3. 6 Densidad relativa para sistemas de fructanos de agave en mezcla con concentrado de suero lácteo.	41

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. 1 Dinámica de adsorción en sistema simple	13
Figura 1. 2 (a) Tensión superficial en función del tiempo $t^{0.5}$ , (b) Tensión superficial en función del logaritmo del tiempo, para mezclas de Fructanos de Agave y caseinato de sodio.	13
Figura 1. 3 Mecanismos de adsorción y/o interacciones.	22
Figura 1. 4 Estructura fructanos de Agave (Mancilla-Margalli & López, 2006).	24
Figura 1. 5 Esquema de la curva de flujo de calor en función de la temperatura (termograma) para un sólido amorfo.	32
Figura 2. 1 Variables geométricas de una gota colgante (Zeppieri et al., 2009).	37
Figura 3. 1 (a) Tensión superficial en función de $\theta$ (b) Tensión superficial en función de $\theta_{12}$ , para fructanos de agave (FA).	43
Figura 3. 2 (a) Tensión superficial en función de $\theta$ (b) Tensión superficial en función de $\theta_{12}$ , para sistemas acuosos de concentrado de suero lácteo (SL).	45
Figura 3. 3 (a) Tensión superficial en función de $\theta$ (b) Tensión superficial en función de $\theta_{12}$ , para fructanos de agave (FA) y concentrado de suero lácteo (SL).	47
Figura 3. 4 (a) Tensión superficial en función de $\theta$ (b) Tensión superficial en función de $\theta_{12}$ , para sistemas acuosos de fructanos de agave (FA) en mezcla con concentrado de suero lácteo (SL).	49
Figura 3. 5 Módulo elástico (símbolos rellenos) y viscoso (símbolos vacíos), en función del porcentaje de deformación del volumen de gota, para concentrado de suero lácteo (SL).	50
Figura 3. 6 Módulo elástico (símbolos rellenos) y viscoso (símbolos vacíos) en función de la frecuencia, para sistemas acuosos de fructanos (FA).	51
Figura 3. 7 Módulo elástico (símbolos rellenos) y viscoso (símbolos vacíos) en función de la frecuencia, para sistemas acuosos de concentrado de suero lácteo (SL).	52
Figura 3. 8 (a) Módulo elástico en función de la frecuencia (b) Módulo viscoso en función de la frecuencia, para sistemas acuosos de fructanos de agave (FA) y concentrado de suero lácteo (SL).	54

- Figura 3. 9 (a) Módulo elástico en función de la frecuencia (b) Módulo viscoso en función de la frecuencia, para fructanos de agave (FA), concentrado de suero lácteo (SL) y mezclas. 56
- Figura 3. 10 Termograma (flujo de calor en función de la temperatura) TgH (temperatura de transición vítrea en calentamiento), Tm (temperatura del punto de fusión) para fructosa. 58
- Figura 3. 11 Termograma (flujo de calor en función de la temperatura) TgH (temperatura de transición vítrea en calentamiento), Tm (temperatura del punto de fusión) para glucosa. 59
- Figura 3. 12 Termograma (flujo de calor en función de la temperatura), Tg (temperatura de transición vítrea), Tm (temperatura del punto de fusión) para fructanos de agave. 60
- Figura 3. 13 Termograma (flujo de calor en función de la temperatura) para fructanos de agave (FA), glucosa (G) y fructosa (F). 61

## RESUMEN

En el presente trabajo se estudiaron las propiedades de interfase de los biopolímeros fructanos de agave (FA) y concentrado de suero lácteo (SL), solos y en mezcla, para conocer el efecto de su combinación sobre la dinámica de adsorción y el comportamiento viscoelástico en la interfase aire-agua mediante pruebas de tensión superficial y reología dilatacional. Se presentó una posible compatibilidad al mejorar las propiedades de la interfase del suero lácteo, al utilizar las mezclas de 1% de FA con 10% de SL y 10% de FA con 10% de SL exhibiendo una reducción de la tensión en la interfase en la que se alcanzó el pseudo-equilibrio similar a la dinámica de adsorción del concentrado de suero lácteo, pero con mayor elasticidad como en los sistemas de FA.

Adicionalmente se realizó la caracterización térmica por medio de calorimetría de barrido diferencial (DSC por sus siglas en inglés) de los fructanos de agave, así como los monosacáridos que lo componen (fructosa y glucosa), para determinar las temperaturas de transición vítrea, fusión y degradación propias de los fructanos, donde se encontró que la  $T_g$  para los fructanos, así como la temperatura de fusión era mayor en comparación con los valores obtenidos para los monosacáridos que los componen, atribuido a su grado de polimerización.

A partir de los resultados obtenidos, se concluyó que la presente tesis podría aportar conocimientos básicos para su aplicación en la industria alimentaria como agentes de superficie, así como los avances para la diversificación del uso de los fructanos de agave, mejorar las propiedades de interfase de otros biopolímeros, además de aportar información para las condiciones térmicas a las que puede ser sometido durante procesamiento, para evitar la degradación.

## INTRODUCCIÓN

El estudio de las propiedades en interfase de los biopolímeros es un gran campo para la investigación, ya que representan un factor importante en los sistemas dispersos alimenticios como espumas y emulsiones, en los cuales la interfase comprende con frecuencia diferentes tipos de biopolímeros que normalmente coexisten en ésta con funciones específicas en el procesamiento como la disminución de la tensión superficial que brinda características del producto final. El uso óptimo de las biomoléculas en cuestión depende del conocimiento de sus propiedades fisicoquímicas en las que se incluyen sus propiedades de interfase, relacionadas con la actividad de superficie, la cantidad adsorbida, la estructura de las moléculas, la capacidad para adsorberse, las interacciones entre moléculas adsorbidas, la capacidad de cambio de conformación, propiedades reológicas de interfase, entre otras (Mackie, 2004; Miller et al., 2004; Rodríguez-Patino et al., 2003 y Wilde et al., 2004). Actualmente los avances en las propiedades de superficie incluyen pruebas de la compatibilidad en mezcla de biopolímeros en interfase fluida, así como la aplicación de nuevas técnicas de superficie con mayor sensibilidad combinadas con instrumentos para la medición de la tensión en interfase fluida tradicionales como lo es el tensiómetro de gota colgante (Rodríguez-Patino *et al.*, 2007).

Entre biopolímeros de reciente comercialización con capacidad de adsorberse en una interfase fluida (Sosa-Herrera *et al.*, 2016) se encuentran los fructanos de agave los cuales están constituidos por fructooligosacáridos ramificados que poseen propiedades prebióticas, ya que fortalecen los mecanismos de defensa, mejoran el metabolismo de lípidos, y previenen ciertas enfermedades (Ulloa *et al.*, 2010), además de que mejoran las propiedades de superficie de algunas proteínas como el caseinato de sodio (Sosa-Herrera *et al.*, 2016), lo que hace necesario diversificar su aplicación en la industria alimentaria al desarrollar productos a los que se les confiera su carácter prebiótico y sus características en la interfase. Así mismo, deben ser consideradas sus propiedades térmicas porque las transiciones que presentan los biopolímeros a ciertas temperaturas durante el procesamiento de algún alimento, afectan su conformación molecular, su estado polimérico y sus

interacciones moleculares, por estas razones pueden ser relacionadas con las condiciones necesarias para que estos desarrollen las características deseadas en el producto final, haciendo relevante el estudio de las temperaturas a las que se lleva a cabo la transición vítrea, la fusión y la degradación (Kittur *et al.*, 2002; Neto *et al.*, 2005).

El estudio de nuevos biopolímeros como los fructanos de agave se puede iniciar desde su caracterización térmica, así como la mezcla con otro biopolímero del cual se conozca sus propiedades y se busquen mejorar por interacciones en la interfase, como es el caso del concentrado de suero lácteo que a pesar de ser una proteína y poseer capacidad espumante, la propiedades reológicas de la interfase que desarrolla la hace que forme sistemas dispersos poco estables (emulsiones y espumas) (Dickinson, 2011; Rodríguez-Patino & Pilosof, 2011) cualidad que puede ser mejorada mediante su combinación con polisacáridos.

En este contexto el objetivo del presente trabajo fue el conocer las propiedades de superficie de los fructanos de *Agave tequilana* Weber var. Azul solos y en mezcla con concentrado de suero lácteo, así como la caracterización térmica de los fructanos, para esto, se realizaron pruebas en sistemas acuosos (pH, densidad relativa), en la interfase aire-agua (tensión superficial y reología dilatacional) y en fructanos de agave sólidos amorfos (calorimetría diferencial de barrido).

## I. ANTECEDENTES

### 1.1 Propiedades de interfase fluida

Las propiedades que puede poseer una interfase, que es el límite entre dos fases inmiscibles, ya sea entre sólido (S) y líquido (L), sólido (S) y gas (G), líquido (L) y gas (G) se pueden dividir en dos grupos como lo son las propiedades termodinámicas y las dinámicas. Las termodinámicas de interfase son las relacionadas con isotermas de adsorción e isotermas área-presión, mientras que las propiedades dinámicas se relacionan con la dinámica de adsorción de los biopolímeros y las propiedades mecánicas de interfase las cuales se puede obtener por pruebas de reología dilatacional de interfase o reología por cizalla en interfase principalmente (Rodríguez-Patino, 2007).

#### 1.1.1 Dinámica de adsorción de biopolímeros en interfase fluida

La adsorción en sistemas simples ya sea de proteínas, polisacáridos de superficie activa o polisacáridos de superficie no activa, por lo general comprende tres etapas principales la difusión, la adsorción y la reorganización conformacional, como se presenta en la Figura 1.1 y Figura 1.2, las cuales se describen a continuación.

(i) Difusión a la interfase. Durante la primera etapa, a bajas presiones superficiales, la cinética está controlada por la velocidad de difusión del biopolímero hacia la interfase aire-agua, por lo que se trata de un fenómeno de transporte de masa; en ausencia de convección, el biopolímero de superficie activa se difunde rápidamente hacia la interfase dependiendo de su hidrofobicidad, tamaño, forma, de su capacidad de colisionar con la interfase y de su concentración en la fase acuosa, excepto en el caso de concentraciones muy bajas, ya que esta no suele ser una limitante predominante en la velocidad de difusión (Dickinson, 2011; Tornberg, 1978).

(ii) Adsorción. En una segunda etapa, el biopolímero se adsorbe, penetra y se despliega sobre la interfase aire-agua. Para cubrir el área máxima de la película de en la interfase, las macromoléculas que arriban a ésta se despliegan y se desnaturalizan parcialmente y es importante mencionar que no todas las moléculas que llegan a la interfase son inmediatamente adsorbidas.

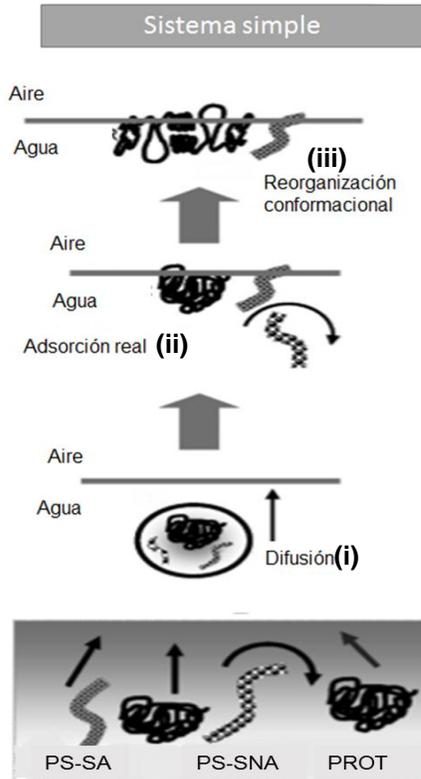


Figura 1. 1 Dinámica de adsorción en sistema simple, polisacáridos de superficie activa (PS-SA), polisacáridos de superficie no activa (PS-SNA), proteínas (PROT), Rodríguez-Patino *et al.* (2007).

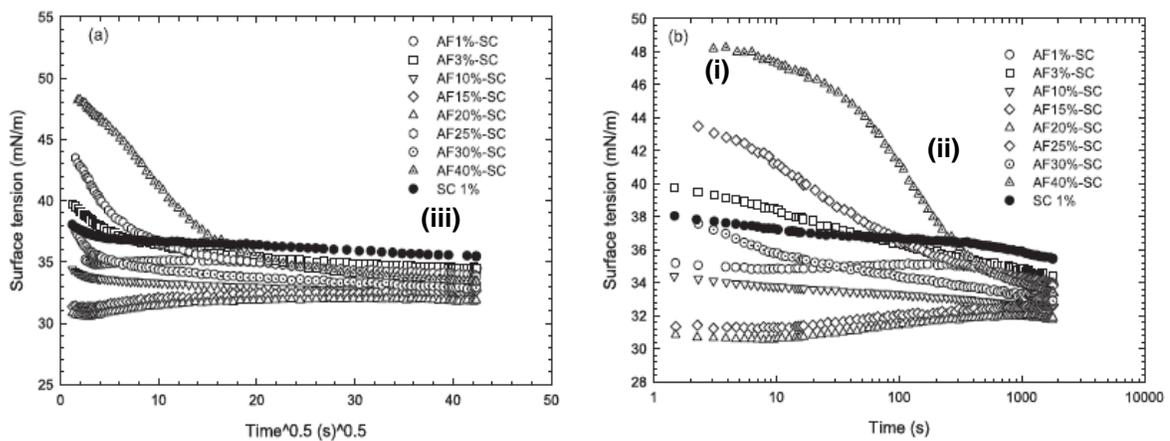


Figura 1. 2 (a) Tensión superficial en función del tiempo  $\wedge 0.5$ , (b) Tensión superficial en función del logaritmo del tiempo, para mezclas de Fructanos de Agave y caseinato de sodio, Sosa-Herrera *et al.* (2016),

Normalmente hay algún tipo de barrera de energía que está relacionada con el equilibrio de las interacciones implicadas en la periferia de la molécula de biopolímeros cuando están en la interfase. El grado de desplegamiento de las proteínas globulares durante la adsorción depende de numerosos factores, tales como la estabilidad y la flexibilidad conformacional, concentración en la solución, entre otros, y este se puede aumentar, incrementando la exposición de grupos hidrófobos por modificaciones fisicoquímicas en las macromoléculas. Cuando la concentración de la proteína adsorbida aumenta, se genera una barrera electrostática sobre el lado acuoso de la superficie debido a la orientación preferencial de los grupos proteicos cargados hacia la subfase acuosa polar. Por lo tanto, las nuevas macromoléculas proteicas para adsorberse requieren una energía cinética adecuada para superar la barrera electrostática (que involucra fuerzas repulsivas, impedimentos estéricos y osmóticos) y también requieren comprimir las macromoléculas ya adsorbidas en la interfase, para permitir la adsorción de proteína adicional. En esta etapa del proceso, la velocidad está determinada por la capacidad de las macromoléculas proteicas para penetrar en la interfase y acomodarse (Dickinson & Semenova, 1992; Dickinson, 2011).

(iii) Reorganización conformacional. Finalmente, en una tercera etapa, ya situados en la interfase, tiene lugar una reorganización conformacional. Esto permite una mayor exposición de los sitios hidrofóbicos accesibles a la fase no acuosa, produciendo en muchas ocasiones una película gelificada. Las proteínas adsorbidas sufren reordenamientos estructurales con el fin de maximizar el número de contactos entre los grupos no polares y la interfase (Bos & Van Vliet, 2001) y para lograr un estado de menor energía libre (Phillips *et al.*, 1994). Con el aumento de la cantidad de proteína adsorbida, el reordenamiento de las macromoléculas en forma extendida disminuye y la interfase cambia de estado expandido a comprimido (Kinsella & Phillips, 1989). Este proceso puede ser retardado por varios eventos como pueden ser: la presencia de una barrera de adsorción, reordenamientos moleculares lentos y/o transiciones de fase en la superficie, por mencionar algunos (Lucassen-Reynders, 1993). En una interfase fluida, las proteínas desordenadas son flexibles, por lo que pueden reorganizar sus estructuras con bastante rapidez,

mientras que las proteínas globulares son macromoléculas más rígidas y, por lo tanto, se reorganizan más lentamente. El desplegamiento de una proteína globular sobre una interfase expone los aminoácidos que se encuentran originalmente en el interior hidrofóbico de la macromolécula, lo que conduce a una mayor interacción con proteínas adsorbidas vecinas a través de interacción hidrofóbica y/o formación de puentes disulfuro (Dickinson & Matsumura, 1991). Tales cambios conformacionales pueden ser vistos como una desnaturalización de la interfase fluida conocida como “desnaturalización de la superficie” (Dickinson, 2011). En consecuencia, las proteínas globulares tienden a formar películas adsorbidas relativamente delgadas, compactas y con carácter viscoelástico (Dickinson, 1993).

En ocasiones, la adsorción de una proteína sobre la interfase aire-agua puede ser precedida de una cuarta etapa conocida como consolidación estructural (Dickinson, 2011). En términos fisicoquímicos, esta etapa es el tiempo que transcurre para que las interacciones entre las macromoléculas de la proteína en la población de la interfase tengan repercusión sobre alguna propiedad de la interfase cuantificable, como la tensión en la interfase liquido-aire o las propiedades reológicas de interfase. En general, con el aumento de la concentración de proteína en disolución el tiempo de inducción disminuye o desaparece, la velocidad de difusión aumenta y las propiedades mecánicas de las películas adsorbidas mejoran como se ha demostrado a través de la medición de las propiedades reológicas en función del tiempo (Freer *et al.*, 2004; Murray & Dickinson, 1996; Weirenga *et al.*, 2006).

La tendencia de un biopolímero a existir ya sea en la subfase acuosa o en la región de la interfase se rige por principios termodinámicos, la velocidad de adsorción en la interfase debe ser lo suficientemente rápida para que los biopolímeros puedan adsorberse en ésta lo cual depende de las interacciones electrostáticas, las características moleculares del biopolímero (tamaño y conformación), la naturaleza de la fase continua, las condiciones del proceso de formación del sistema disperso, entre otros. En este sentido, las características más importantes que debe reunir el biopolímero como agente de superficie son: la capacidad para reducir la tensión en la interfase, el grado de adsorción en la interfase fluida, la capacidad de desorción,

la posibilidad de cambiar su conformación durante y después de la adsorción, el espesor y la resistencia mecánica de la monocapa adsorbida y la capacidad de interacción entre los distintos segmentos adsorbidos (Bos & Van Vliet, 2001; Dickinson & McClements, 1995; Kim & Kinsella, 1985; Rodríguez-Patino *et al.*, 2007).

La dinámica de adsorción de biopolímeros surfactantes en la interfase puede ser estudiada por medio de la evaluación de la tensión en interfase, a partir de pruebas de tensión o presión dinámica en la interfase, las cuales permiten obtener resultados de éstas en función del tiempo, en los que se puede observar cómo se lleva a cabo la dinámica de adsorción de los biopolímeros en la interfase.

### **1.1.2 Propiedades mecánicas de la interfase fluida**

Las propiedades mecánicas de la interfase están referidas al carácter viscoelástico de ésta y se pueden determinar por medio de la reología de interfase. Hay dos tipos de pruebas reológicas de superficie dependiendo de la deformación aplicada, la reología dilatacional de interfase y la reología de cizalla en interfase. Ambos tipos de mediciones son influenciadas por la estructura de la capa adsorbida, por lo que puede ser una herramienta para la comprensión de las interacciones en la interfase fluida, con una influencia directa en la formación y estabilidad de los coloides de alimentos debido a que definen las relaciones entre la tensión de la interfase, la deformación y la velocidad de deformación en una interfase. La reología dilatacional de interfase se refiere a la respuesta viscoelástica de una interfase cuando se somete a compresiones y expansiones que modifican su área, manteniendo su forma; mientras que la reología de cizalla en interfase se refiere a la respuesta viscoelástica cuando la capa se somete a una deformación por esfuerzo de cizalla que originan cambios en su forma, manteniendo constante su área (Dickinson, 2011; Lucassen-Reynders, 1993; Rodríguez-Patino *et al.*, 2007).

La reología de cizalla en sistemas con proteínas adsorbidas refleja la fuerza de atracción neta entre los segmentos de proteínas en la interfase líquido-aire y entre estos con las capas de líquido de la subfase continua. La viscosidad de cizalla en

interfase ( $\eta_s$ ) es la fuerza requerida para desplazar y mover las macromoléculas adsorbidas de un punto a otro en la interfase, ésta refleja la resistencia mecánica de la interfase frente a los esfuerzos de cizalla aplicados sobre su superficie.

Por otro lado, la reología dilatacional de interfase implica la deformación sinusoidal del área que ocupa la interfase, y como consecuencia de tal deformación, mide la variación sinusoidal resultante en la tensión de la interfase. La deformación aplicada está caracterizada por una amplitud y una frecuencia de oscilación. La respuesta sinusoidal de la presión en la interfase posee la misma frecuencia que la deformación aplicada, pero puede estar o no en fase con ésta dependiendo de las características viscoelásticas de la película. La elasticidad y la viscosidad dilatacional se pueden combinar en un único parámetro, el módulo viscoelástico dilatacional de interfase ( $E$ ) que vincula la variación de la presión de interfase ( $\pi$ ) con los cambios del área,  $E = -d\pi/d \ln A$  (Kim & Kinsella, 1985).

El módulo dilatacional de interfase  $E$  se calcula a partir del cambio de la tensión de la interfase ( $\sigma$ ) resultante de un pequeño cambio sinusoidal en el área la gota,  $A$ .

$$\sigma = \sigma_0 (\omega\theta + j) \quad (1.1)$$

$$A = A_0 \text{sen} (\omega\theta) \quad (1.2)$$

$$E = \frac{d\sigma}{(dA/A)} = - \frac{d\pi}{d \ln A} = |E| e^{i\phi} = E_d + iE_v \quad (1.3)$$

$$|E| = (|E_d|^2 + |E_v|^2)^{1/2} \quad (1.4)$$

Donde,  $\sigma_0$  y  $A_0$  son las amplitudes del esfuerzo y de la deformación del área de la gota, respectivamente,  $\phi$  es el ángulo de fase entre el esfuerzo y la deformación,  $\pi$  es la presión en la interfase y  $\theta$  es el tiempo. En la ecuación 1.3 se observa, el módulo dilatacional de interfase el cual se compone de una parte real y otra imaginaria. La elasticidad dilatacional de las películas,  $E_d = |E| \cos\phi$ , se obtiene a partir de la parte real (componente de almacenamiento) del módulo dilatacional. Mientras la viscosidad dilatacional de interfase de las películas adsorbidas,  $E_v = |E| \text{sen}\phi$ , se obtiene a partir de la parte imaginaria (componente de pérdida) del

módulo dilatacional de interfase. El ángulo de fase ( $\phi$ ) comprendido entre la deformación y el esfuerzo dilatacional se considera como una medida de la viscoelásticidad relativa de las películas adsorbidas. Para un material perfectamente elástico el esfuerzo y la deformación están en fase ( $\phi = 0$ ) y la componente imaginaria es cero. Mientras que, en el caso de un material perfectamente viscoso,  $\phi$  es igual a  $90^\circ$  y la parte real es cero (Lucassen & van den Tempel, 1972).

## **1.2 Biopolímeros con propiedades de superficie (surfactantes)**

Los surfactantes son moléculas anfifílicas que poseen una parte polar y otra no polar, para minimizar la energía libre de un sistema acuoso, estas moléculas tienden a orientarse en la interfase aire-agua, de manera que sus grupos hidrofílicos se localizan en la subfase acuosa y la parte hidrofóbica en la fase gaseosa; en general se pueden distinguir dos clases de moléculas surfactantes capaces de estabilizar sistemas coloidales alimenticios: i) surfactantes de bajo peso molecular, tales como lípidos, fosfolípidos y algunos tensoactivos sintéticos permitidos por la legislación, por ejemplo, la lecitina y ii) biopolímeros o surfactantes de alto peso molecular, como la mayoría de las proteínas y algunos polisacáridos de superficie activa, por otro lado también es importante mencionar a los polisacáridos de superficie no activa los cuales suelen interactuar con los surfactantes brindando mayor estabilidad a la interfase (Dickinson, 2011).

En los sistemas dispersos alimenticios tipo emulsión o espuma, la interfase está formada a menudo por mezclas de surfactantes, los cuales normalmente coexisten en ésta con funciones específicas, además de brindar algunas propiedades al producto final, por lo que el uso óptimo de los surfactantes depende del conocimiento de su comportamiento en la interfase, incluyendo sus propiedades dinámicas y de equilibrio, asociadas a su adsorción sobre una interfase fluida, y las propiedades fisicoquímicas de un sistema disperso (tamaño, forma, y composición de la interfase, estructura química de los componentes de la interfase, distribución de carga e interacciones en la interfase).

Las propiedades de interfase pueden ser afectadas por factores extrínsecos del medio acuoso (pH, fuerza iónica y temperatura), por la presencia de otros

biopolímeros, así mismo, la información sobre el comportamiento de estos surfactantes podría ayudar para la formulación de diferentes sistemas coloidales relacionando la escala macroscópica y la nano-escala, refiriéndose como macroscópica a las propiedades físicas, tales como la estabilidad, las propiedades reológicas y la textura, mientras nano-escala a la forma en la que los ingredientes surfactantes interaccionan entre sí en la propia interfase y su comportamiento individual (Rodríguez-Niño & Rodríguez-Patino, 2002; Rodríguez-Patino *et al.*, 2007).

La mayoría de las proteínas son biopolímeros de superficie activa y tienden a adsorberse más rápido en la interfase dentro de un sistema disperso como es el caso del caseinato de sodio por esto es común que la capa primaria derivada de la adsorción directa en la interfase consista de uno o más componentes de la proteína, durante el proceso de adsorción la fuerza impulsora principal es la eliminación de la parte no polar de las cadenas del biopolímero fuera del entorno desfavorable de la solución acuosa (Dickinson, 2011, Dickinson & Stainsby, 1987), la fracción de cada molécula de proteína accesible a la interfase disminuye al aumentar el tamaño molecular, por presentar una estructura más compleja (Damodaran & Razumovsky, 2003). Una proteína desordenada como  $\beta$ -caseína es un excelente estabilizador estérico; esto significa que una vez que se ha adsorbido como una monocapa en una superficie hidrófoba, se puede asegurar la adsorción secuencial de otra proteína (por ejemplo,  $\beta$ -lactoglobulina) (Nylander & Wahlgren, 1994), aunque también se puede considerar que cualquier capa secundaria se podría componer de otro biopolímero (proteína o polisacárido) que se asocian con la capa primaria a través de interacciones electrostáticas atractivas, por lo general se trata de polisacáridos de alto peso molecular (PS), que siendo hidrófilos, no presentan gran tendencia a adsorberse en una interfase aire-agua, pero pueden mejorar fuertemente la estabilidad de las dispersiones de proteínas, actuando como agentes espesantes o gelificantes en éstas, debido a que la formación de complejos de polisacárido-proteína se ha relacionado con una mejora de la funcionalidad de los biopolímeros adsorbidos en las interfases fluidas.

Un grupo distinto, son los polisacáridos de superficie activa que poseen la capacidad de reducir la tensión en la interfase agua-aire, así como aumentar la viscosidad de la fase continua, con base en esto son adecuados como estabilizadores y agentes emulsionantes en coloides alimenticios (Dickinson, 2011). Las propiedades de superficie de los polisacáridos de superficie activa y con superficie no activa, así como de las proteínas han sido determinadas con anterioridad por Baeza *et al.* (2004) y Martínez *et al.* (2007), los resultados obtenidos de éstos estudios, a un pH por encima del punto isoeléctrico de las proteínas, donde la formación de complejos como resultado de las interacciones electrostática no se produce, revelan un efecto significativo de los polisacáridos (tanto de superficie activa y de superficie no activa) sobre las propiedades de superficie de las proteínas, este comportamiento observado está relacionado con las interacciones proteína-polisacárido en la fase continua y en la interfase.

Entre los polisacáridos de superficie activa que han sido estudiados anteriormente se destaca a la goma arábica por su fracción proteica en su estructura y el OSA-starch modificate (almidón modificado anhídrido octenil succínico) como sustituto de algunas proteínas lácteas debido a que brinda mayor estabilidad a la interfase fluida (Damodaran & Razumovsky, 2003, Tesch *et al.*, 2002), además de otros polisacáridos como los fructanos de agave que además de estudiar sus propiedades prebióticas se han estudiado desde un punto de vista tecnológico resaltando en este que tienen propiedades de superficie (Sosa-Herrera, *et al.*, 2016) lo cual permitirá su incursión en sistemas dispersos alimenticios además de ampliar las opciones de polisacáridos que se usan para mejorar las condiciones de la interfase fluida.

### **1.2.1 Interacciones polisacárido-proteína en interfase fluida**

En la interfase de un sistema coloidal que contiene proteína y polisacárido, ésta se estabiliza principalmente por el componente de superficie más activa, un ejemplo es la goma arábica, comúnmente utilizada como agente emulsionante en las formulaciones de coloides alimenticios, la cual no puede competir con la adsorción en la interfase aire-agua de la  $\beta$ -caseína, cuando ambos biopolímeros se están adsorbiendo simultáneamente (Damodaran & Razumovsky, 2003). Por otra parte,

dependiendo de la naturaleza de las interacciones polisacárido-proteína, muchos hidrocoloides alimenticios no se asocian con la interfase en la forma de una capa secundaria de estabilización, algunos otros polisacáridos como goma arábica pueden formar fácilmente complejos con proteínas, por ejemplo, la  $\beta$ -lactoglobulina (Dickinson, 2011). Estos complejos pueden poseer excelentes propiedades de estabilizantes de superficie, por lo que, con el fin de comprender plenamente las propiedades de las capas mixtas resultantes, es necesario tener en cuenta que no sólo se puede llevar a cabo el fenómeno de adsorción competitiva, sino también los mecanismos de formación de complejos e incompatibilidad termodinámica, presentes tanto en la solución a granel como en la interfase. En estudios de Baeza *et al.* (2006) y Martínez *et al.* (2007) se propusieron tres fenómenos de adsorción en la interfase por las interacciones polisacárido-proteína (Figura 1.3) los cuales se describen a continuación.

(i) Adsorción competitiva: Este fenómeno ocurre cuando los biopolímeros se adsorben por su cuenta y compiten por los sitios de la interfase aire-agua, esta interfase formada consiste en una monocapa homogénea del surfactante que disminuye en mayor medida la tensión en la interfase fluida, siendo capaz de desplazar a otros con propiedades de superficie más débiles, cuando se tiene una mezcla de polisacárido-proteína, el polisacárido se puede adsorber en la superficie por sí solo en competencia con la proteína.

Algunos polisacáridos naturales (pectinas, goma arábica) o sintéticos (derivados de la celulosa y alginato) tienen la capacidad de adsorberse sobre la interfase aire-agua, por lo tanto, pueden ser capaces de coexistir con proteínas adsorbidas y/o desplazarlas de la interfase dependiendo de la magnitud de su actividad superficial (Dickinson & Stainsby, 1987).

(ii) Complejación: Tiene lugar cuando los biopolímeros se adsorben juntos bajo la forma de complejos o entidades macromoleculares híbridas, o bien, debido a la atracción entre la proteína adsorbida y el polisacárido en la subfase acuosa vía interacciones electrostáticas y/o de puente de hidrógeno (Rodríguez-Patino *et al.*, 2007).

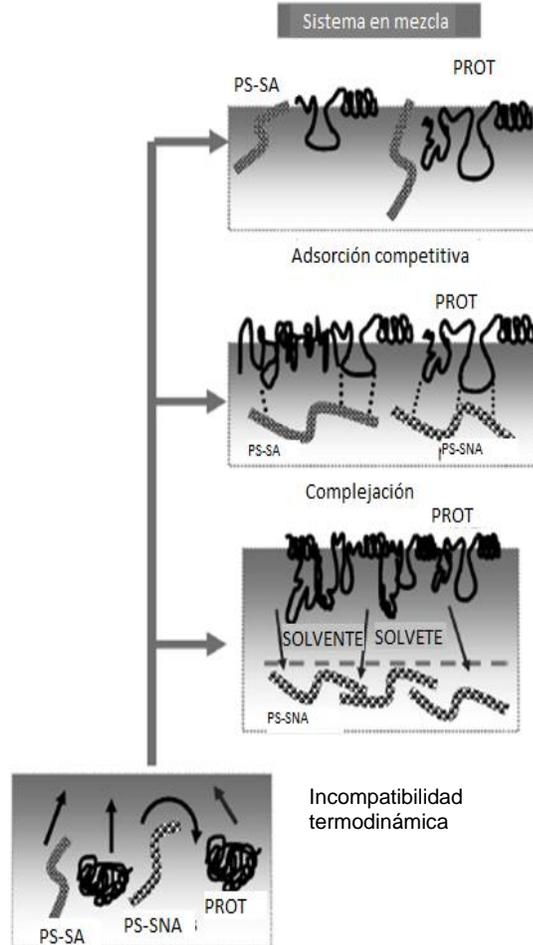


Figura 1. 3 Mecanismos de adsorción y/o interacciones de proteínas (PROT), polisacáridos de superficie activa (PS-SA), y polisacáridos de superficie no activa (PS-SNA) adaptación de Baeza *et al.*, 2006.

(iii) Incompatibilidad termodinámica: los polisacáridos pueden concentrar la proteína adsorbida debido a la existencia de la compatibilidad termodinámica limitada entre los biopolímeros (incompatibilidad). La afinidad de unión controlada por pH y la fuerza iónica sobre proteína-polisacárido se puede utilizar para manipular el comportamiento de adsorción (dinámica de adsorción y comportamiento reológico) en las interfases fluidas (Rodríguez-Patino *et al.*, 2007).

Existen numerosos trabajos acerca del comportamiento de las proteínas del concentrado de suero lácteo sobre la interfase aire-agua (Rodríguez-Patino *et al.*, 1999; Carrera & Rodríguez-Patino, 2005) en los cuales se ha demostrado que posee propiedades de superficie débiles y por esto existe un creciente interés en el estudio de la dinámica de adsorción de estas proteínas en presencia de polisacáridos en la interfase fluida (Baeza *et al.*, 2004, 2006; Ganzevles *et al.*, 2006).

### 1.2.2 Fructanos

Los fructanos son polímeros de fructosa que constituyen los principales carbohidratos de reserva después del almidón; solo contienen un residuo de glucosa en el extremo reductor de la molécula (Castellanos-Pérez *et al.*, 2012). El contenido de fructosa en estos biopolímeros varía de acuerdo con su grado de polimerización promedio. Los fructanos son sintetizados a partir de sacarosa y se clasifican como inulinas o levanas; sin embargo, se puede presentar una variedad de estructuras complejas. Este es el caso de los fructanos de agave, los que debido a su alto grado de ramificación han sido nombrados agavinas (López *et al.*, 2003). El género *Agave* se considera originario de México, donde se encuentran 272 de las 310 especies reportadas, con 135 especies endémicas (García, 2002). Varias especies son económicamente importantes, entre éstas se encuentra el *Agave tequilana* Weber var. Azul, el cual constituye la materia prima para la producción de tequila. La parte aérea de la planta está integrada por dos estructuras principales: hojas y tallo. El tallo y las bases de las hojas que se unen a éste, comprenden la fracción conocida con el nombre de piña o cabeza, la cual posee un alto contenido de fructanos, y una vez cosechada se utiliza para la producción de tequila (Lamas *et al.*, 2004). Por otra parte, derivados de la hidrólisis de estos fructanos se obtienen los fructooligosacáridos (FOS), los cuales poseen bajo peso molecular y grado de polimerización menor a 10 unidades de fructosa (Mancilla-Margalli & López, 2006).

López *et al.* (2003) reportaron que la estructura de los fructanos presentes en el *Agave tequilana* está formada por homopolímeros que contienen principalmente enlaces tipo  $\beta$  (2-6) y residuos de ramificaciones, por lo que Mancilla-Margalli y

López (2006) propusieron la estructura de los fructanos de *Agave tequilana* (Jalisco), que se muestra en la Figura 1.4.

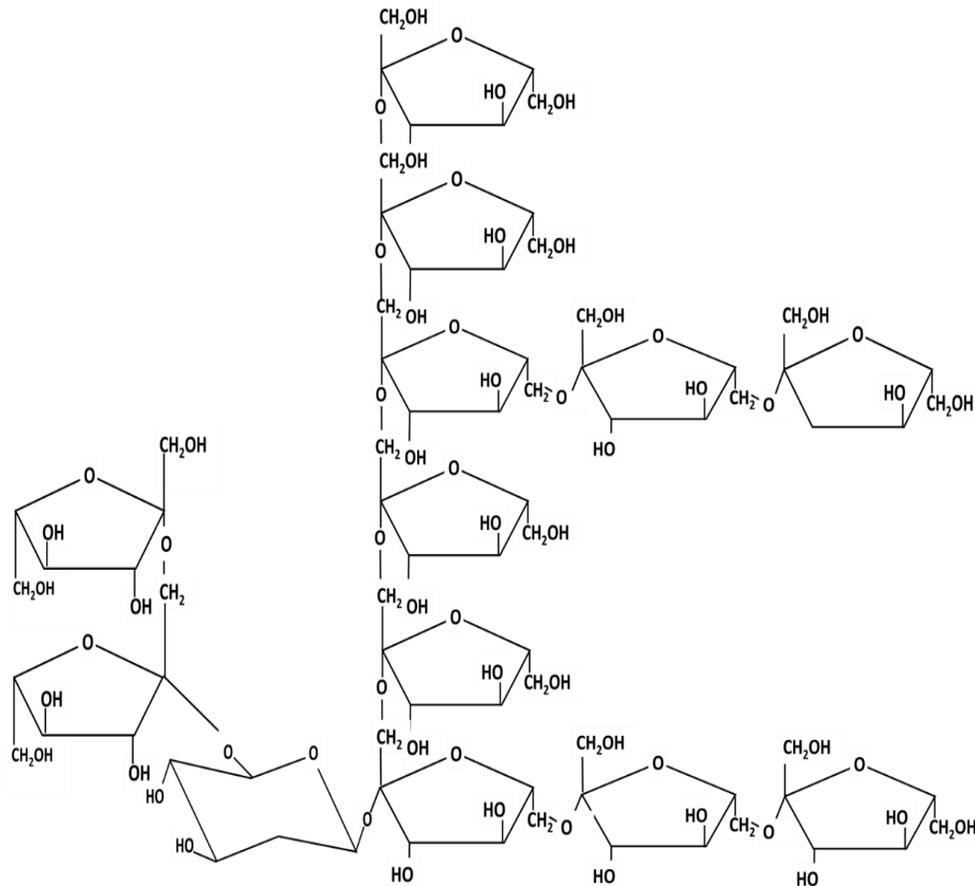


Figura 1. 4 Estructura fructanos de Agave (Mancilla-Margalli & López, 2006).

Por lo general, los fructanos, se encuentran compuestos de mezclas de oligosacáridos de distinto grado de polimerización, por lo tanto, sus propiedades funcionales se las confieren estos componentes (Montañez-Soto et al., 2011). Como lo es la oligofruktosa que es aproximadamente un 80% más soluble en agua a temperatura ambiente que la inulina lineal, la cual consiste en un residuo terminal de glucosa y un número variable de residuos de fructosa unidos exclusivamente por enlaces  $\beta$  2-1 (Ulloa et al., 2010),

La oligofruktosa contribuye a mejorar la sensación en la boca, muestra propiedades humectantes, reduce la actividad de agua garantizando una alta estabilidad microbiológica y puede alterar la temperatura de congelación y la temperatura de transición vítrea de los alimentos, mientras que la inulina es moderadamente soluble en agua (máximo 10% en agua a temperatura ambiente) presenta baja viscosidad (menos de 2 mPa•s para una solución acuosa al 5% p/p) (Franck, 2002).

En cuanto a la aplicación de los fructanos de *Agave* en alimentos ha sido poco estudiada en comparación con las aplicaciones de inulinas lineales. Se ha reportado su uso como sustituto de grasa en productos lácteos como el yogurt debido a que brinda propiedades similares a las de la grasa, pero con un aporte calórico menor, en el que fue incorporado a concentraciones de 20 a 60%, y en los resultados obtenidos se demostró que existía cierto sinergismo entre los fructanos de agave y las proteínas de la leche, con base en la mejora de las propiedades mecánicas del yogurt (Crispín-Isidro *et al.*, 2015), así mismo se les han asociado propiedades tensioactivas (Sosa-Herrera *et al.*, 2016).

Por otra parte, los fructanos de agave son sustancias a las que se les han asociado una serie de funciones en beneficio de la salud, dentro de las cuales destacan su efecto prebiótico, su influencia en la disponibilidad de minerales, el fortalecimiento de los mecanismos de defensa, el mejoramiento del metabolismo de lípidos, así como la prevención de ciertas enfermedades (Ulloa *et al.*, 2010).

Se entiende por prebiótico a los componentes alimentarios no digeribles que benefician a la salud del huésped por estimulación selectiva del crecimiento y/o actividad de una o un número limitado de bacterias del colon. Dentro de las bacterias que son promovidas por la presencia de fructanos en el colon se encuentran las identificadas como bifidobacterias, las cuales realizan la fermentación de tales materiales. Durante el proceso de fermentación de ciertos fructanos del tipo oligofruktosa o inulina se forman ácidos grasos de cadena corta y ácido láctico. Los ácidos grasos de cadena corta estimulan el crecimiento de las células de la mucosa colon-rectal, retarda la atrofia de la mucosa y disminuye el riesgo de transformación maligna del colon (Ulloa *et al.*, 2010).

### **1.2.3 Concentrado de suero lácteo**

Las sustancias nitrogenadas de la leche se pueden clasificar en tres grupos: caseínas o sustancias que forman el queso propiamente, las llamadas proteínas del suero lácteo, y las sustancias nitrogenadas no proteínicas. El grupo de las caseínas conforman del 78 al 80% de las proteínas de la leche, están organizadas en forma de conglomerados coloidales denominados micelas, mientras que las proteínas del concentrado de suero lácteo contienen fracciones de globulina y albúmina no pueden obtenerse en forma de queso sino como su nombre lo indican se encuentra en el suero y constituyen el otro 20% del contenido de proteínas, con una estructura globular compleja, precipitan a pH de 4.6 y son inestables al calor (Jelen, 2003).

El grupo de las caseínas conforman del 78 al 80% de las proteínas de la leche, están organizadas en forma de conglomerados coloidales denominados micelas, mientras que las proteínas del concentrado de suero lácteo contienen fracciones de globulina y albúmina las cuales constituyen el otro 20% del contenido de proteínas, con una estructura globular compleja, precipitan a pH de 4.6 y son inestables al calor (Jelen, 2003).

El concentrado de suero lácteo es definido como el residuo líquido obtenido por separación de la cuajada en la elaboración de queso. Es un líquido translúcido verde obtenido de la leche después de la precipitación de la caseína. Existen dos tipos de concentrado de suero lácteo dependiendo principalmente de la eliminación de la caseína, el primero denominado suero lácteo dulce, está basado en la coagulación por la renina a pH 6.5. El segundo llamado suero lácteo ácido resulta del proceso de fermentación o adición de ácidos orgánicos o ácidos minerales para coagular la caseína como en la elaboración de quesos frescos (Jelen, 2003).

En el Cuadro 1.1 se presenta la composición del concentrado de suero lácteo dulce y ácido, se puede observar que el contenido de proteína y lactosa es mayor en el dulce en comparación con el ácido.

Cuadro 1. 1 Composición del concentrado de suero lácteo dulce y ácido (Callejas *et al.*, 2012).

<b>Componente</b>	<b>Concentrado de suero lácteo dulce (g/L)</b>	<b>Concentrado de suero lácteo ácido (g/L)</b>
<b>Sólidos totales</b>	63.0-70.0	63.0-70.0
<b>Lactosa</b>	46.0-52.0	44.0-46.0
<b>Grasa</b>	0.0-5.0	0.0-5.0
<b>Proteína</b>	6.0-10.0	6.0-8.0
<b>Calcio</b>	0.4-0.6	1.2-1.6
<b>Fosforo</b>	0.4-0.7	0.5-0.8
<b>Potasio</b>	1.4-1.6	1.4-1.6
<b>Cloruros</b>	2.0-2.2	2.0-2.2

Las propiedades funcionales de estos subproductos son usualmente atribuidas a la fracción proteica y permiten que el concentrado de suero lácteo sea utilizado con diferentes propósitos en la industria alimenticia (Parra-Huerta, 2009). Los componentes principales de esta fracción son:  $\beta$ -lactoglobulina ( $\beta$ -LG) y  $\alpha$ -lactoalbúmina ( $\alpha$ -La) que representan el 70% del total de las proteínas, albúmina de suero bovina (BSA) con el 5% e inmunoglobulina (Ig) con el 13%. Mientras que los componentes secundarios de esta fracción son: lactoferrina, transferrina y la fracción de proteosa-peptona (PP).

Las proteínas globulares del suero lácteo aparte presentan una orientación definida en la interfase, donde las regiones apolares predominan en la fase grasa y las regiones polares predominan en la fase acuosa por lo que muestran una fuerte tendencia a adsorberse sobre interfases fluidas (aire-agua y aceite-agua) y es por esto se distinguen por su capacidad espumantes y emulsificante, otras propiedades que se les atribuyen a esta fracción proteica son la solubilidad, la hidratación, retención de agua/grasa, la capacidad de espesamiento, la textura que imparten a

un alimento y capacidad de gelificación (Alais, 1985; González *et al.*, 2002; Gunasekaran *et al.*, 2006; Ibrahim *et al.*, 2005).

En cuanto a las propiedades en interfase fluida del concentrado de suero lácteo se ha demostrado que no posee la capacidad de formación de espuma estable por sí mismo, posiblemente debido al tratamiento al que se ha sometido durante su producción, la adición de polisacáridos como alginato de sodio y  $\lambda$ -carragenina que no muestran tendencia a adsorberse sobre la interfase aire-agua, le proporcionan una capacidad espumante adecuada, así mismo, estabilidad de la espuma y la cual aumenta conforme aumenta la concentración de los mismos en el sistema disperso. Es decir, para mejorar la estabilidad de espumas de concentrado de suero lácteo requiere la presencia de un polisacárido (Pérez *et al.*, 2009).

### **1.3 Transiciones térmicas**

La estructura física de un alimento está definida por el estado físico de sus principales constituyentes: lípidos, carbohidratos, proteínas y agua, así como también por el tipo de procesamiento y almacenamiento al que fue sometido, es decir por su historia térmica y mecánica. Las transiciones de térmicas son cambios en el estado de los materiales, que tienen efectos significativos en sus propiedades físicas. El conocimiento de las temperaturas de transición y su dependencia con la composición son factores importantes en el control de los procesos de elaboración, almacenamiento y manipulación de alimentos.

En termodinámica, las transiciones de fase en general se clasifican de acuerdo con los cambios abruptos o discontinuidades que sufren ciertas funciones de estado a la temperatura de transición.

(i) En las transiciones de primer orden, las funciones entalpía, entropía y volumen (relacionadas con la primera derivada de la energía libre con respecto a la temperatura) muestran un cambio abrupto a la temperatura de la transición, son transiciones en las que el sistema absorbe o desprende una cierta cantidad de calor (calor latente) y se presenta coexistencia de fases. Durante este proceso, la temperatura del sistema permanece constante pese a la transmisión de calor. Este

tipo de transiciones son las que ocurren entre los tres estados de agregación (sólido, líquido y gaseoso).

(ii) La capacidad calorífica, el coeficiente de expansión térmica y el coeficiente de compresibilidad, (que están relacionados con la segunda derivada de la energía libre con respecto a la temperatura), tienen un valor constante al variar la temperatura, pero presentan una discontinuidad a una cierta temperatura de transición, y constituyen cambios de estado sin cambios de fase, además no tienen asociado un calor latente.

Los componentes de los alimentos se presentan en la naturaleza en un estado que no corresponde a su condición de estabilidad termodinámica, y exhiben muchos cambios dependientes del tiempo, que no son típicos de compuestos puros simples, y afectan significativamente la estabilidad. En estos casos, el estado físico es extremadamente sensible a la humedad, la temperatura y el tiempo de observación, y las transiciones de fase o estado ocurren en función del tiempo como consecuencia de cambios en la composición o en alguna de las variables mencionadas. Algunas transiciones frecuentemente analizadas en biomoléculas son la desnaturalización térmica de proteínas, la gelatinización y la retrogradación del almidón, que se consideran de primer orden. Otra transición muy estudiada es la transición vítrea (Mathot, 1994).

En los últimos años se ha reconocido a la transición vítrea como un evento que podría emplearse para optimizar el procesamiento de alimentos, la calidad, la seguridad, la estabilidad y las propiedades del producto. La formación del estado vítreo está relacionada con el congelamiento de los movimientos térmicos de largo alcance de moléculas individuales (en el caso de los materiales vítreos de pequeñas moléculas, como los azúcares). A diferencia de los cristales, el estado vítreo no presenta dominios con bordes nítidos y por lo tanto son transparentes a la luz visible. Los difractogramas de Rayos X indican que los materiales vítreos son completamente amorfos y que el grado de orden molecular es comparable al del estado líquido. Los estudios de la transición vítrea en alimentos se profundizaron con el reconocimiento de que la mayoría de éstos tienen una naturaleza inherente

de no equilibrio. Los estudios de las relaciones estructura-funcionalidad en sistemas de alimentos basados en la interpretación de la ciencia de polímeros, enfatizan las similitudes fundamentales que existen entre polímeros amorfos sintéticos y materiales alimenticios acuosos que pueden formar materiales vítreos, con respecto a las propiedades térmicas, mecánicas y estructurales (Slade & Levine, 1991). En el caso de polisacáridos y proteínas, la estructura desordenada en soluciones acuosas los hace directamente comparables con polímeros sintéticos. La comparación también es aplicable a compuestos más pequeños como azúcares y oligosacáridos (Noel *et al.*, 2000). Los movimientos coordinados de los carbohidratos de bajo peso molecular, debidos a la existencia de puentes de hidrógeno, hacen que estas moléculas muestren un comportamiento similar al de los polímeros.

Las técnicas termoanalíticas son ampliamente utilizadas en la caracterización térmica de materiales. El análisis térmico abarca todos los métodos de medida basados en el cambio, con la temperatura, de una propiedad física o mecánica del material. Las condiciones de fabricación de un producto, así como su historia y tratamientos térmicos, son decisivos en las propiedades finales del material, por lo que las técnicas termoanalíticas son imprescindibles en el proceso de cualquier producto. Una de las técnicas más utilizadas para la determinación de la transición vítrea es la calorimetría diferencial barrido (DSC por sus siglas en inglés, Differential Scanning Calorimetry), debido a la mínima cantidad de polímero requerido, lo confiable de sus mediciones y la gran cantidad de información que brinda (Kittur *et al.*, 2002; Neto *et al.*, 2005).

### **1.3.1 Calorimetría diferencial de barrido (DSC por sus siglas en inglés)**

La DSC permite el estudio de aquellos procesos en los que se produce una variación entálpica, por ejemplo, determinación de calores específicos, puntos de ebullición y fusión, pureza de compuestos cristalinos, entalpías de reacción y determinación de otras transiciones de primer y segundo orden. Existen dos tipos de métodos para obtener datos en DSC (Maglic *et al.*, 1984):

i. DSC de potencia compensada, en esta técnica, la muestra y el material de referencia se calientan mediante calentadores separados, aunque sus temperaturas se mantienen iguales mientras las temperaturas se aumentan (o disminuyen) linealmente.

ii. DSC de flujo de calor, se mide la diferencia de cantidad de calor de la muestra y de la referencia cuando la temperatura de la muestra se aumenta (o disminuye) linealmente. En los últimos años se está extendiendo el uso de equipos de DSC modulado (MDSC), cuya característica principal es que mediante la tecnología de modulación de la temperatura (se superpone un programa de temperatura sinusoidal al perfil de temperatura lineal convencional) es posible separar el flujo total de calor en la componente cinética y la termodinámica.

La DSC mide el flujo de calor ( $\Phi$ ) en función del tiempo (t) o la temperatura (T), en la muestra a estudiar y en un material inerte de referencia de forma independiente. La función  $\Phi$  (t: T) presenta la forma de una curva, y se la suele denominar termograma como se observa en la Figura 1.4 (Ramos-Sánchez *et al.*, 1991) donde se muestran la región vítrea después del cambio de pendiente que representa la transición vítrea, la temperatura de cristalización representada por un pico exotérmico y la como un pico endotérmico a la temperatura de fusión.

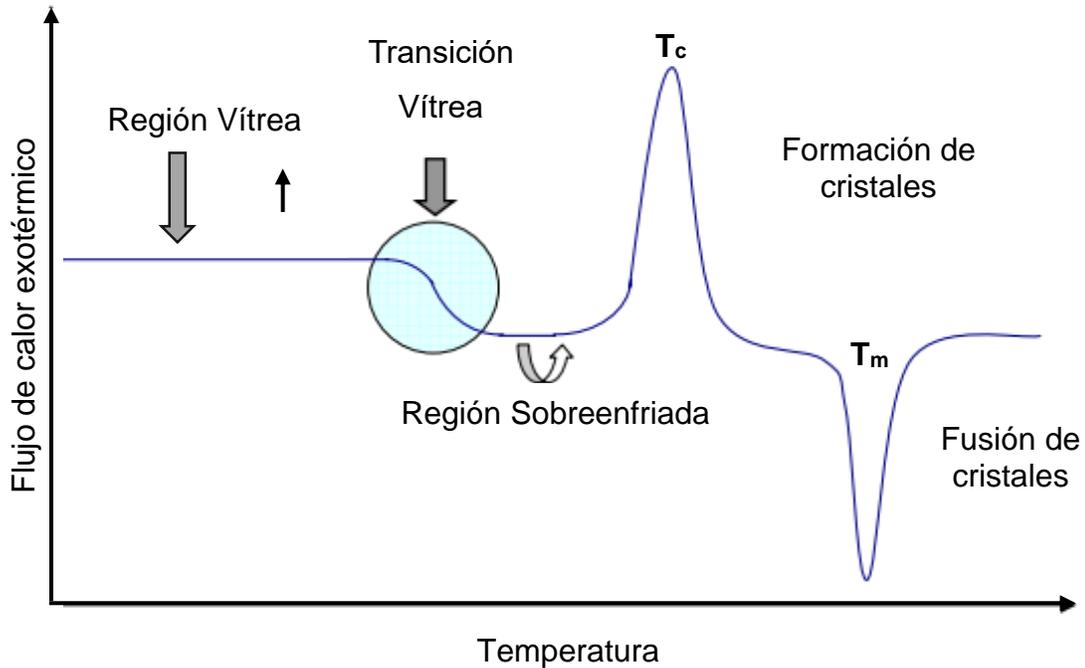


Figura 1. 5 Esquema de la curva de flujo de calor en función de la temperatura (termograma) para un sólido amorfo.  $T_c$ : temperatura de cristalización;  $T_m$ : temperatura de fusión.

i) Transición vítrea (transición isofásica), es un tipo de transición de segundo orden que se da entre un estado líquido (el material fluye) y otro estado aparentemente sólido: es un estado de no-equilibrio termodinámico, en el cual el material puede ser considerado como un líquido sobre-enfriado (que fluye a velocidades extremadamente lentas), con movimientos en sus segmentos prácticamente congelados. Todos los polímeros termoplásticos presentan una transición vítrea, ya sean estos amorfos o semi-cristalinos. Los biopolímeros amorfos al calentarse presentan solamente una transición, la vítrea (Höhne *et al.*, 1996). Los biopolímeros semi-cristalinos presentan, la vítrea, y la fusión de los cristales (Rey *et al.*, 1993). La temperatura a la cual ocurre esta transición de segundo orden, se denomina temperatura de transición vítrea ( $T_g$  por sus siglas en inglés, glass transition temperature). Al llegar a la transición vítrea tienen lugar los movimientos de segmentos de las cadenas del biopolímero, aumenta el volumen libre, haciéndose

el material más blando. La capacidad calorífica de este estado es diferente del correspondiente al estado vítreo, teniendo lugar un salto en  $C_p$  a la temperatura de transición vítrea.

#### ii) Cristalización

Al calentar lentamente el biopolímero por encima de su  $T_g$ , las cadenas tienen ya suficiente movilidad para cristalizar a temperaturas por debajo de su punto de fusión. El proceso de cristalización es un proceso donde se pierde temperatura, manifestándose en el termograma mediante un pico exotérmico.

#### iii) Fusión (transición bifásica)

El proceso de fusión que ocurre al seguir aumentando la temperatura da lugar a un pico endotérmico a la temperatura  $T_m$ . Los factores que determinan la temperatura de fusión de un polímero cristalino o parcialmente cristalino son dos: a) las fuerzas intermoleculares, que son las responsables de la agregación molecular y pueden expresarse como la energía cohesiva o la energía necesaria para separar una molécula del agregado sólido o líquido. Cuando los polímeros tienen valores de energía cohesiva por encima de 5 kcal/mol, son muy cristalinos; y b) la rigidez o flexibilidad de la cadena, dependiendo ésta de la mayor o menor facilidad para la rotación alrededor de los enlaces covalentes de la cadena. Por tanto, un polímero será cristalino cuanto más rígidas sean sus cadenas y cuanto más fuertes sean las interacciones existentes entre ellas.

#### iv) Degradación

A temperaturas muy altas tiene lugar la degradación del biopolímero, una característica general de esta es que no ocurren a una temperatura fija, sino que cubren un amplio intervalo de temperaturas. Esto es debido a la naturaleza irregular de los sistemas poliméricos: polidispersidad, distinto tamaño de cristales, etcétera.

## II. METODOLOGÍA

### 2.1 Objetivos

#### 2.1.1 Objetivo general

Evaluar la adsorción en interfase fluida y los módulos dinámicos dilatacionales de la mezcla de fructanos de agave con concentrado de suero lácteo, así como las temperaturas de transición (vítrea, fusión y degradación térmica) de los fructanos, mediante pruebas de tensión dinámica y calorimetría diferencial de barrido, estableciendo su influencia sobre la cinética de adsorción, el comportamiento viscoelástico de la película de interfase formada y su caracterización térmica.

#### 2.1.2 Objetivos particulares

- i) Determinar la cinética de adsorción en interfase fluida de los fructanos de agave solos y en mezcla con concentrado de suero lácteo mediante pruebas de tensión dinámica describiendo la influencia de la concentración en el proceso de adsorción de los biopolímeros.
- ii) Determinar los módulos dilatacionales de la interfase fluida de fructanos de agave solos a dos concentraciones y en mezcla con concentrado de suero lácteo mediante pruebas de reología dilatacional describiendo la influencia de la concentración, identificando su comportamiento viscoelástico.
- iii) Determinar las transiciones térmicas de los fructanos de agave mediante calorimetría diferencial de barrido como medio de identificación de pureza y establecimiento de condiciones de procesamiento y almacenamiento.

### 2.2 Materiales

Los materiales utilizados durante la experimentación se describen a continuación, fructanos de *Agave tequilana* Weber var. azul (inulina orgánica de agave azul, Mielles Campos Azules S. A. de C. V., México, con humedad de 3.29%), concentrado de suero lácteo (WPC 34, Hegart de México S. A. de C. V., México, con una humedad de 4.59%), agua purificada sin sodio (Epura, Grupo PepsiCo de

México, México, con pH 5.08), así como glucosa (glucosa anhidra pura oral, Central de Drogas S. A., México), fructosa (fructosa, Baker, EUA), sacarosa (sacarosa, Fermont, EUA).

### **2.3 Preparación de la muestra**

Para las pruebas de tensión y reología dilatacional en la interfase fluida se utilizaron sistemas acuosos de fructanos de agave (F) y concentrado de suero lácteo (SL) ambos en concentraciones de 0.01, 0.1, 1 y 10%, mientras que las concentraciones para las mezclas fueron de fructanos de agave al 1 y 10% con concentrado de suero lácteo al 10%. Se dispersaron cuidadosamente los biopolímeros, en el caso de las mezclas se adicionaron primero los fructanos y por último el concentrado de suero lácteo, en un agitador magnético (S131125, Cimarec, EUA). La temperatura de dispersión fue 25 °C ( $\pm$  0.5 °C) por un tiempo de 20 minutos a 570 RPM, se refrigeraron 24 horas a una temperatura de 6 °C con la finalidad de una mayor hidratación de los biopolímeros.

### **2.4 pH de los sistemas acuosos**

Para la obtención del pH se utilizó un potenciómetro (Waterproof pH Testr 3, Oakton, EUA) calibrado primero con un amortiguador pH 7 y posteriormente otro pH 4, el electrodo del equipo fue colocado dentro de la muestra, por un tiempo de 3 minutos y el valor de pH que se observó en pantalla se registró. Esta prueba se realizó con 3 repeticiones para cada uno de los sistemas acuosos y a los resultados obtenidos se les calculó promedio, desviación estándar y coeficiente de variación, el pH sirvió como medida de control de los sistemas de estudio.

### **2.5 Densidad relativa de los sistemas acuosos**

La determinación de la densidad relativa de los sistemas acuosos de biopolímeros se realizó en un densímetro (DMA 500, Anton Paar, Alemania), en el cual el principio básico de medida es un tubo en forma de U excitado electrónicamente mediante una oscilación armónica. El periodo oscilante depende de la densidad de la muestra

en el interior del tubo. La medida del periodo de oscilación, la densidad y todos los valores relativos a la densidad son calculados por el software del equipo (Anton Paar, 2015). La prueba se llevó a cabo a una temperatura constante de 20 °C con 3 repeticiones, se obtuvo la densidad relativa de cada una de los sistemas acuosos y se les calculó promedio, desviación estándar y coeficiente de variación, para establecer la densidad relativa la cual fue utilizada en la ecuación 2.1, para obtener la densidad del sistema a cualquier temperatura de prueba, debido a que este es un dato requerido para poder llevar a cabo la determinación de la tensión en la interfase liquido-aire.

$$\rho_{SA@T^{\circ}P} = \rho_{RSA} * \rho_{H_2O@T^{\circ}P} \quad (2.1)$$

Donde  $\rho_{SA@T^{\circ}P}$  representa la densidad del sistema acuoso a la temperatura de prueba,  $\rho_{RSA}$  la densidad relativa de dicho sistema y  $\rho_{H_2O@T^{\circ}P}$  es la densidad del agua a la temperatura de prueba.

## 2.6 Tensión en interfase fluida

La prueba de tensión en interfase fluida se efectuó en un tensiómetro de gota colgante (PAT1, Sinterface, Alemania) el cual se basa en el principio del análisis de forma de una gota de líquido de volumen constante que pende de una superficie, la cual puede ser representada por la ecuación de Laplace–Young. Esta ecuación proviene del balance de fuerzas de gravedad y presión hidrostática considerando el efecto de la tensión en la interfase. Para una gota simétrica la ecuación de Laplace–Young puede ser escrita como: (Zeppieri *et al.*, 2009)

$$\left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2}\right) = -\frac{\Delta\rho \cdot g}{\sigma} + \frac{2}{\sigma \cdot R_0} \quad (2.2)$$

Donde  $\sigma$  es la tensión en la interfase,  $R_1$  y  $R_2$  son los radios principales de curvatura,  $\Delta\rho$  es la diferencia de densidades entre la fase líquida y la gaseosa,  $g$  la aceleración gravitacional y  $R_0$  es el radio de curvatura en  $y=0$  (Figura 2.1).  $D_E$  y  $D_S$  son los diámetros principales de curvatura en  $y=0$ , el diámetro ecuatorial y el diámetro de cuello, respectivamente.

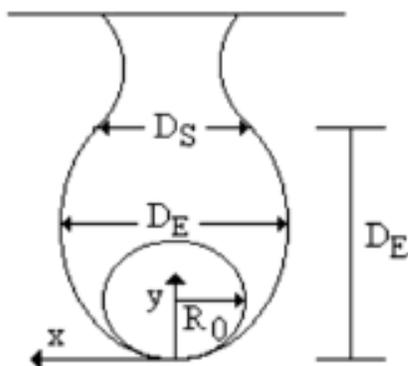


Figura 2. 1 Variables geométricas de una gota colgante (Zeppieri *et al.*, 2009).

Se realizó la prueba en interfase agua-aire a una temperatura de 25 °C ( $\pm 0.5$  °C), para ello, se mantuvo constante el volumen de gota en 15 mm<sup>3</sup> durante 200 s antes de la medición en los sistemas acuosos para asegurar la limpieza del equipo y con ello la repetibilidad de los resultados. Para el caso de la interfase fluida sistema-aire se mantuvo el volumen de gota constante de 15 mm<sup>3</sup>, 2 horas, temperatura de 25 °C ( $\pm 0.5$  °C) y se realizaron 2 repeticiones para cada sistema. Por medio del software del tensiómetro se adquirieron los valores de tensión en la interfase fluida en función del tiempo que fueron tratados para construir la gráfica que representa la dinámica de adsorción de los sistemas evaluados.

### 2.6.1 Dinámica de adsorción de los sistemas acuosos

Para establecer la dinámica de adsorción de los biopolímeros se realizó una gráfica a partir de los resultados de tensión en interfase liquido-aire en función de la raíz cuadrada del tiempo, ésta permitió delimitar las tres etapas en las que se lleva a cabo la dinámica de adsorción mencionadas en el apartado 1.1.1, i) difusión del biopolímero a la interfase, ii) el periodo de adsorción-penetración, donde se presenta la disminución rápida de la tensión en la interfase, y iii) el periodo de reordenamiento de las moléculas del biopolímero en la interfase, así como la transición al estado de equilibrio mediante análisis gráfico.

## **2.7 Reología dilatacional**

Una vez finalizada la prueba de tensión en interfase fluida usando el tensiómetro de gota colgante, se determinó el comportamiento viscoelástico de la interfase fluida (biopolímero-aire) sobre la misma gota, para que ésta se encontrara en un estado de pseudo-equilibrio. Para asegurar que se realizaron los barridos de frecuencia dentro la zona de viscoelasticidad lineal se varió la amplitud del volumen de gota ( $0.1 \text{ mm}^3$  cada 100 s hasta alcanzar una amplitud de  $1 \text{ mm}^3$ ), por medio del software del equipo se obtuvieron los módulos elástico y viscoso en función de la deformación del tamaño de gota, estos valores fueron graficados, para delimitar la zona de viscoelasticidad lineal (en la que los módulos viscoso y elástico permanezcan constantes), y posteriormente se realizó un barrido de frecuencia (0.03, 0.04, 0.045, 0.05, 0.065, 0.08, 0.09 y 0.15 Hz) a la amplitud definida, para obtener los módulos elástico y viscoso en función de la frecuencia y determinar así el comportamiento viscoelástico, las pruebas de reología dilatacional se realizaron con 2 repeticiones.

## **2.8 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)**

La caracterización térmica de los fructanos de agave se realizó mediante la prueba de calorimetría diferencial de barrido empleando un calorímetro (Q20, TA Instruments, EUA), para esta caracterización se consideró importante obtener las temperaturas de transición (vítrea, fusión y degradación) de los principales componentes (fructosa y glucosa) de los fructanos de agave, por medio de análisis gráfico de los termogramas de flujo de calor en función de la temperatura, se determinó cuáles eran las temperaturas de transición propias de los fructanos de agave. Se colocaron  $4.5 \text{ mg}$  ( $\pm 0.05 \text{ mg}$ ) de muestra en una cápsula hermética de aluminio, Tzero, las condiciones bajo las que llevó a cabo la prueba fueron velocidad constante de  $20 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ , con modulado  $\pm 1.5 \text{ }^\circ\text{C}$  cada 40 s, en 4 etapas i) se redujo la temperatura hasta  $-15 \text{ }^\circ\text{C}$  con una isoterma de 5 min ii) se elevó hasta  $180 \text{ }^\circ\text{C}$  con una isoterma de 2 minutos iii) se volvió a disminuir la temperatura hasta  $-15 \text{ }^\circ\text{C}$ , con una isoterma por 2 min iv) finalmente se calentó hasta  $300 \text{ }^\circ\text{C}$  (Saavedra-Leos *et al.*, 2008).

### III. RESULTADOS

#### 3.1 pH de las dispersiones de biopolímeros

Al ser el pH un factor que puede influenciar la solubilidad de las proteínas y por lo tanto afectar su funcionalidad, por lo que se consideró importante reportarlo, sus resultados son presentados en los cuadros 3.1 para fructanos de *Agave tequilana* Weber var. azul (FA), 3.2 para concentrado de suero lácteo (SL), y 3.3 Mezclas de fructanos de agave con concentrado de suero.

Cuadro 3. 1 pH para sistemas acuosos de fructanos *Agave tequilana* Weber var. azul (FA).

Muestra	Concentración [%]	pH
		Media
FA	0.01	5.60 ± 0.044
	0.1	5.71 ± 0.064
	1	5.35 ± 0.085
	10	4.39 ± 0.014

En el Cuadro 3.1 se observa que el pH para fructanos (FA) se posiciona como un pH ácido, el cual disminuye al aumentar la concentración, esto se podría asociar a los principales componentes de la estructura de los fructanos que son fructosa y glucosa (Apartado 1.2.2) para los que el pH es comúnmente ácido, si el pH se posicionara por debajo de 4, podría ser consecuencia de la fermentación de los azúcares, y por ende el sistema acuoso estaría en descomposición.

Cuadro 3. 2 pH para sistemas acuosos de concentrado de suero lácteo (SL).

Muestra	Concentración [%]	pH
		Media
SL	0.01	5.54 ± 0.06
	0.1	6.12 ± 0.00
	1	6.32 ± 0.012
	10	6.35 ± 0.056

En el Cuadro 3.2 se observa que el pH del concentrado de suero lácteo (SL) se encuentra por encima de 6 con excepción del pH de los sistemas en los que se trabajó con una concentración de 0.01%, en el que si se considera que el pH del agua utilizada para la preparación de las muestras es 5.08 (valor que se obtuvo mediante una prueba preliminar) y que el punto isoeléctrico del SL es 5 posiblemente no se solubilizo por completo, por lo que el pH no incrementó lo suficiente para llegar a 6, pero con base a lo reportado para concentrado de suero lácteo, se puede decir que se trata de un suero lácteo dulce y si el pH se posicionara por debajo del pH del agua estaría en descomposición el sistema, la tendencia para SL es que el pH aumenta al aumentar la concentración.

Cuadro 3. 3 pH para sistemas acuosos de fructanos de agave (FA) en mezcla con concentrado de suero lácteo (SL).

Muestra	Concentración [%]	pH
		Media
MEZCLAS	FA 1 SL 10	6.345 ± 0.007
	FA 10 SL 10	6.42 ± 0.014

En el Cuadro 3.3 se presentan los resultados del pH para los sistemas en mezcla de fructanos de agave (FA) con concentrado de suero lácteo (SL) en el cual se observa que el SL tiene un efecto neutralizante sobre el pH de los FA manteniéndose por encima de su punto isoeléctrico permitiendo que se solubilice, aún al aumentar la concentración de FA.

### 3.2 Densidad relativa de los biopolímeros

La densidad relativa de los biopolímeros fue determinada antes de cada prueba de tensión de interfase debido a que es un parámetro necesario para la prueba en el tensiómetro, en el cuadro 3.4 se presentan los resultados para fructanos de Agave

tequilana Weber var. azul (FA), cuadro 3.5 para concentrado de suero lácteo (SL), y cuadro 3.6 mezclas de fructanos de agave con concentrado de suero lácteo.

Cuadro 3. 4 Densidad relativa de sistemas de fructanos de agave (FA).

Muestra	Concentración [%]	Densidad relativa
		Media
FA	0.01	0.9999 ± 5.8E-05
	0.1	1.00025 ± 7.1E-05
	1	1.00365 ± 7.1E-05
	10	1.03925 ± 7.1E-05

Cuadro 3. 5 Densidad relativa de sistemas de concentrado de suero lácteo (SL).

Muestra	Concentración [%]	Densidad relativa
		Media
SL	0.01	0.99997 ± 5.8E-05
	0.1	1.00023 ± 5.8E-05
	1	1.0033 ± 0.00
	10	1.0346 ± 1.4E-04

Cuadro 3. 6 Densidad relativa para sistemas de fructanos de agave en mezcla con concentrado de suero lácteo.

Muestra	Concentración [%]	ρ relativa
		Media
MEZCLAS	FA 1 SL 10	1.0388 ± 0.00
	FA 10 SL 10	1.0744 ± 0.00

En los cuadros 3.4-3.6, se puede observar que de la densidad relativa ya sea de FA, SL o sistemas en los que se realizó la mezcla de estos 2 biopolímeros, aumenta al incrementar la concentración este comportamiento es esperado debido a que al adicionar más biopolímero aumenta la cantidad de sólidos en el sistema acuoso y por esto la densidad de este.

### 3.3 Dinámica de adsorción

Para fructanos de agave (FA) la Figura 3.1 (a) representa las 2 primeras etapas de la dinámica de adsorción; en los sistemas acuosos en los que se utilizaron concentraciones bajas de FA (0.01% y 0.1%), se obtuvo un tiempo de difusión a la interfase muy alto de alrededor de 8000 s, por lo que estos niveles de concentración no tendrían aplicación en sistemas coloidales en los cuales se busque reducir la tensión de interfase, debido a que los periodos en este tipo de proceso no son tan prolongados, mientras que para las concentraciones de fructanos 1 y 10% el tiempo de difusión es más corto lo cual podría atribuirse al tamaño de los fructanos resultado de su estructura la cual puede poseer un grado de polimerización entre 3 y 29 unidades de fructosa (López *et al.*, 2003), en tanto que a concentraciones bajas esta no es una limitante para la difusión de las moléculas como se aprecia en las concentraciones de 0.01 y 0.1% (Dickinson, 2011), en el caso de la adsorción en la interfase para los sistemas de FA al 1% comienza aproximadamente a los 100 s, mientras a una concentración de FA al 10% esta etapa comienza alrededor de los 50 s, al iniciar la adsorción se aprecia un evidente descenso de la tensión en la interfase, y al aumentar la concentración se reduce más la tensión en la interfase en un mismo intervalo de tiempo (Figura 3.1), esta tendencia puede ser resultado de que la mayoría de las moléculas penetran, se adsorben y despliegan a lo largo de la interfase durante esta etapa, por lo tanto, al ser mayor la concentración de fructanos es mayor el número de moléculas disponibles para adsorberse en la interfase (Dickinson , 2011).

Para la tercer etapa en la que se pretende alcanzar el equilibrio Figura 3.1 (b) los sistemas en los que se usaron concentraciones de FA de 0.01 y 0.1% no lograron alcanzar este estado en el tiempo de observación, pero al aumentar la concentración de FA al 1%, se visualiza un pseudo-equilibrio aproximadamente a los 7000 s, mientras que si se incrementa hasta 10% esta etapa no se alcanza, ya que al tratarse de un polisacárido tiene cierta tendencia a reordenarse constantemente en la interfase por lo tanto al ser mayor el número de moléculas que se adsorberán en la interfase es mayor tiempo necesario para alcanzar este estado de pseudo-equilibrio (Dickinson y Matsumura, 1991).

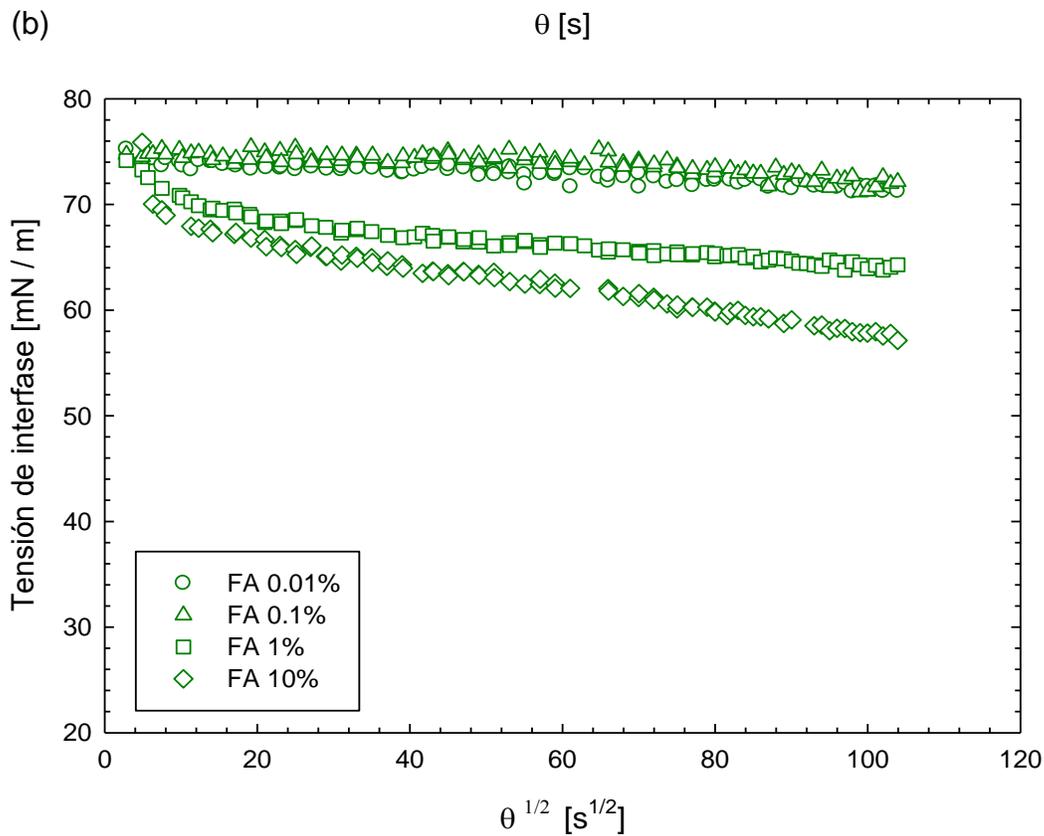
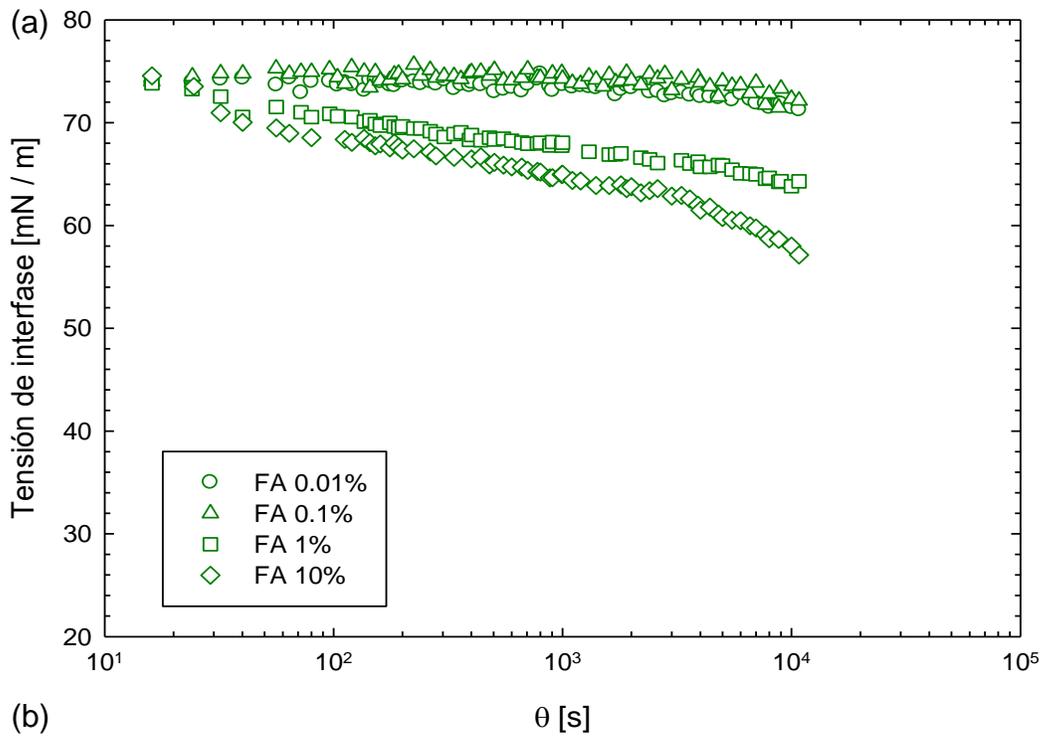


Figura 3. 1 (a) Tensión superficial en función de  $\theta$  (b) Tensión superficial en función de  $\theta^{1/2}$ , para fructanos de agave (FA).

En la Figura 3.2 (a) se presenta la dinámica de adsorción del concentrado de suero lácteo (SL) en la cual se observó que al ser un biopolímero altamente surfactante el tiempo de difusión es muy corto aunque se trabaje con concentraciones bajas (0.01 y 0.1%), esta etapa duró aproximadamente de 10 s, debido a que las proteínas globulares del concentrado de suero lácteo tienen una orientación definida a la interfase, donde las regiones apolares predominan en contacto con el aire y las regiones polares con la fase acuosa, éstas le brindan al SL una fuerte tendencia a adsorberse sobre interfases fluidas, por lo tanto, al aumentar la concentración, incrementa el número de moléculas disponibles para adsorberse haciendo esta etapa tan corta, que la adsorción comienza inmediatamente después de la formación de la interfase y con esto la disminución de la tensión de interfase (Alais, 1985; González *et al.*, 2002; Gunasekaran *et al.*, 2006; Ibrahim *et al.*, 2005). Para los sistemas acuosos de SL esta tendencia se cumple ya que se puede observar como al incrementar la concentración la tensión desciende más rápido, en cuanto a la adsorción al 0.01, 0.1 y 1 %, se aprecia que entre mayor es la concentración de SL más se reduce la tensión, aunque para el sistema al 10% cerca de los 800 s la tensión deja de disminuir y se posiciona por encima del sistema que está al 1%, este comportamiento puede atribuirse a que al 10% el sistema se encuentra dentro o cerca de la concentración crítica de concentrado de suero lácteo en la interfase.

En la Figura 3.2 (b) se presenta la tensión de interfase en función del tiempo elevado a la  $\frac{1}{2}$ , para poder observar la etapa de pseudo-equilibrio. Para las concentraciones más bajas (0.01 y 0.1%) este estado se alcanzó alrededor de los 9000 s, mientras que para los sistemas al 1 y 10% se presentó cerca de los 3600 s, esto debido a que aunque es mayor el número de moléculas que deben interactuar, al ser un biopolímero altamente surfactante, si se incrementa la concentración, también se incrementa el número de moléculas con afinidad a la interfase, logrando un pseudo-equilibrio el cual podría estar relacionado con el desplegamiento de la estructura cuaternaria de las proteínas que tienden a adsorberse (Dickinson, 2011).

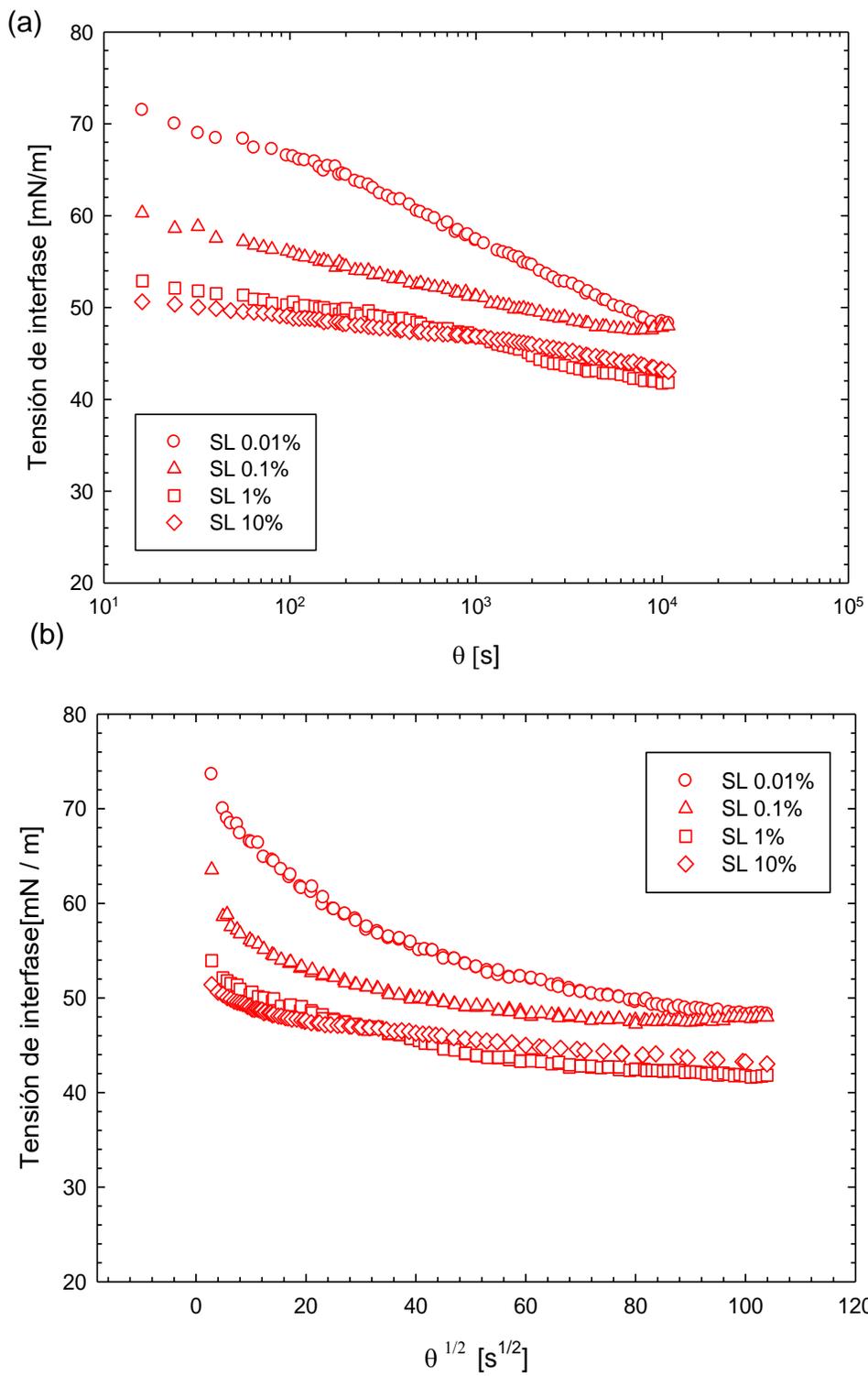


Figura 3. 2 (a) Tensión superficial en función de  $\theta$  (b) Tensión superficial en función de  $\theta^{1/2}$ , para sistemas acuosos de concentrado de suero lácteo (SL).

En la Figura 3.3 (a) y (b) se presenta una comparación de la dinámica de adsorción entre los sistemas acuosos de fructanos de agave (FA) y el concentrado de suero lácteo (SL), ambos biopolímeros en concentraciones de 0.01, 0.1, 1 y 10%, en la cual se observó que a pesar de que los fructanos de agave exhiben propiedades de superficie como ha sido reportado (Sosa-Herrera *et. al.*,2016), no son altamente surfactantes como el concentrado de suero lácteo, esto debido a que las proteínas globulares que posee el SL tienen gran afinidad a la interfase fluida, por lo que se posicionan rápidamente sobre ésta durante la difusión, dando paso a que la etapa de adsorción se lleve a cabo y con ésta el descenso de la tensión de interfase, lo que hace que se cubran las etapas de la dinámica de adsorción en intervalos de tiempo más cortos, proporcionando al SL aplicación en procesos en los que se busca disminuir la tensión de interfase. Esto se ve reflejado en que, al comparar las mismas concentraciones de FA y SL, las etapas de la dinámica son más prolongadas y en la industria buscan tiempos más reducidos de procesamiento, además de que el SL tiende a disminuir más la tensión de interfase que los FA, alcanzando valores de aproximadamente entre 40 mN/m y 47, mientras que para FA el valor más bajo al que reduce la tensión es 60 mN/m aproximadamente, ésta considerando el sistema al 10%. Por otra parte, en (b) se puede contrastar la etapa de pseudo-equilibrio donde se observa que FA al ser un oligosacárido, aunque se adsorba en la interfase se encuentra en un reacomodo constante por lo que requiere alrededor de 9000 s de para alcanzar este estado, lo cual es casi tres veces lo necesario para SL, si se considera que los procesos para formas sistemas dispersos como emulsiones o espumas donde se busca reducir la tensión superficial, no se llevan a cabo por periodos de tiempo tan largos su aplicación no sería factible de forma individual a estas concentraciones.

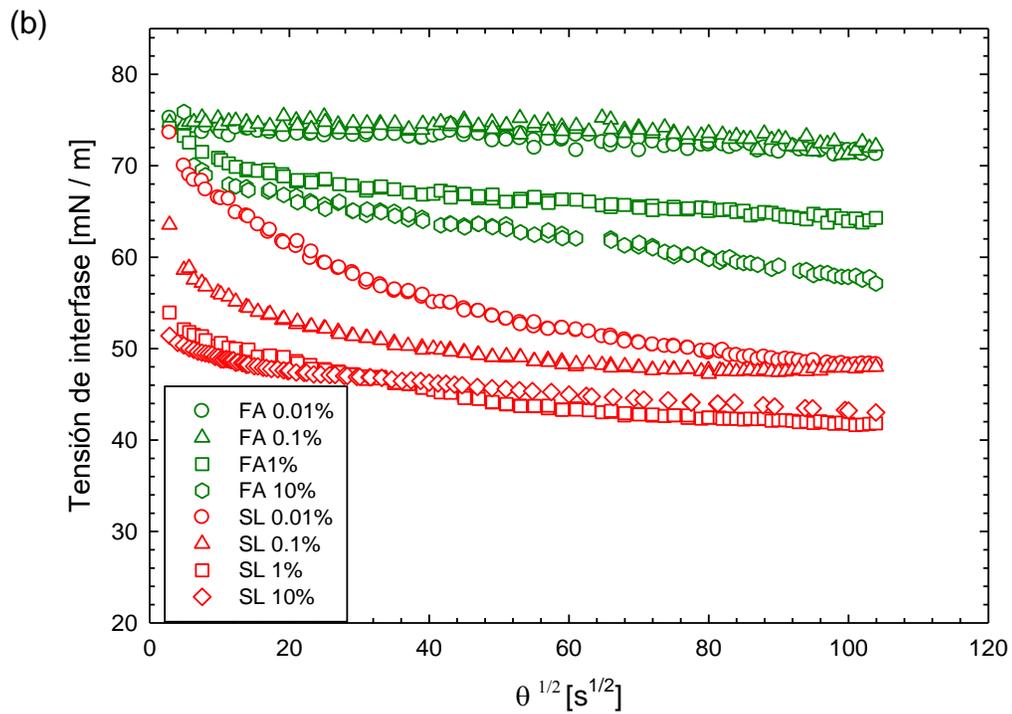
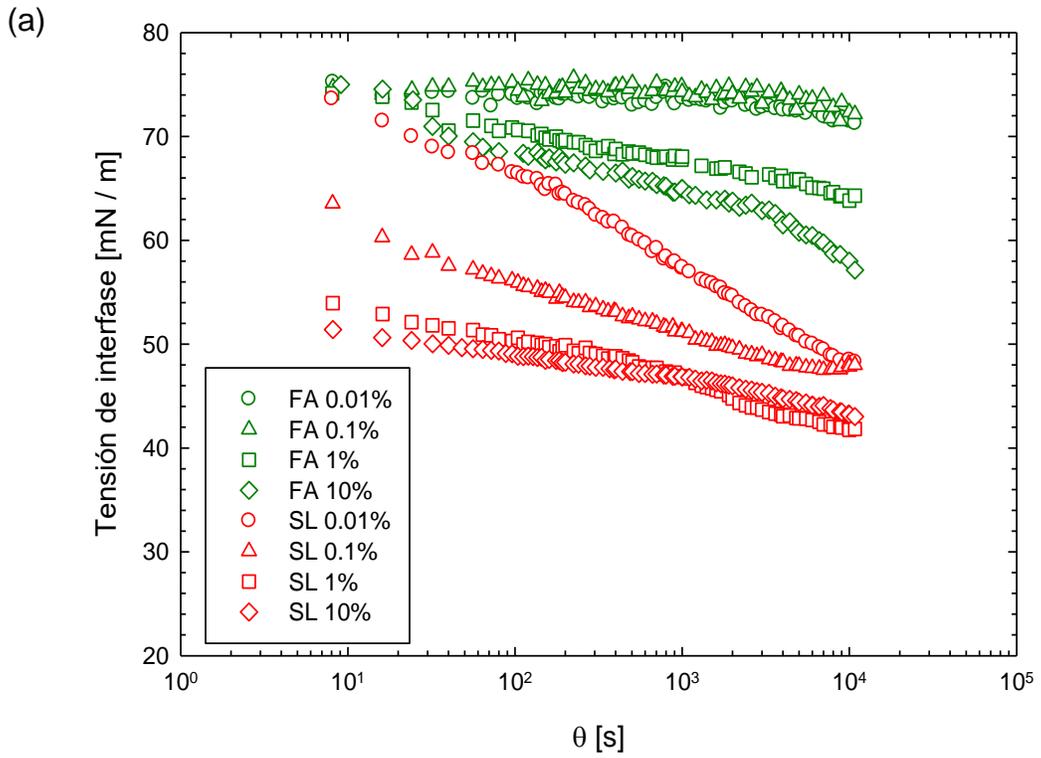


Figura 3. 3 (a) Tensión superficial en función de  $\theta$  (b) Tensión superficial en función de  $\theta^{1/2}$ , para fructanos de agave (FA) y concentrado de suero lácteo (SL).

En la Figura 3.4 (a) y (b) se presenta la comparación de la dinámica de adsorción al trabajar en sistemas acuosos de FA1% con SL 10%, y FA10% con SL 10%, así como los biopolímeros de forma individual, en la cual se observó que cuando se adiciona el concentrado de suero lácteo (SL) a los fructanos de agave (FA), la dinámica de adsorción es similar a la que presenta el SL por si solo aunque alcanza valores ligeramente más bajos de tensión en la interfase, además de que se disminuye el tiempo de difusión a la interfase haciendo ésta etapa inapreciable, a diferencia de los FA por si solos, ya que al adsorberse más lento ésta si se percibe, por otra parte, el tiempo en el que se alcanza la etapa del pseudo equilibrio es aproximadamente a los 2500 s, siendo menor tiempo necesario para que los sistemas con FA y SL solos presenten este comportamiento.

Por lo anterior se podría decir que se observó una posible compatibilidad al realizarse la mezcla de FA y SL debido a que los resultados obtenidos en mezcla son más favorables que cuando se trabaja por separado cada uno de los biopolímeros. Esta podría deberse a una adsorción en capas múltiples en la interfase donde las proteínas del suero lácteo al tener una mayor afinidad a la interfase se posicionan primero y se despliegan a lo largo de esta, mientras que los FA al poseer propiedades de superficie buscan interactuar con la interfase, pero al estar cubierta por las proteínas se unen a estas en una subcapa, adquiriendo el comportamiento de SL (Dickinson, 2011).

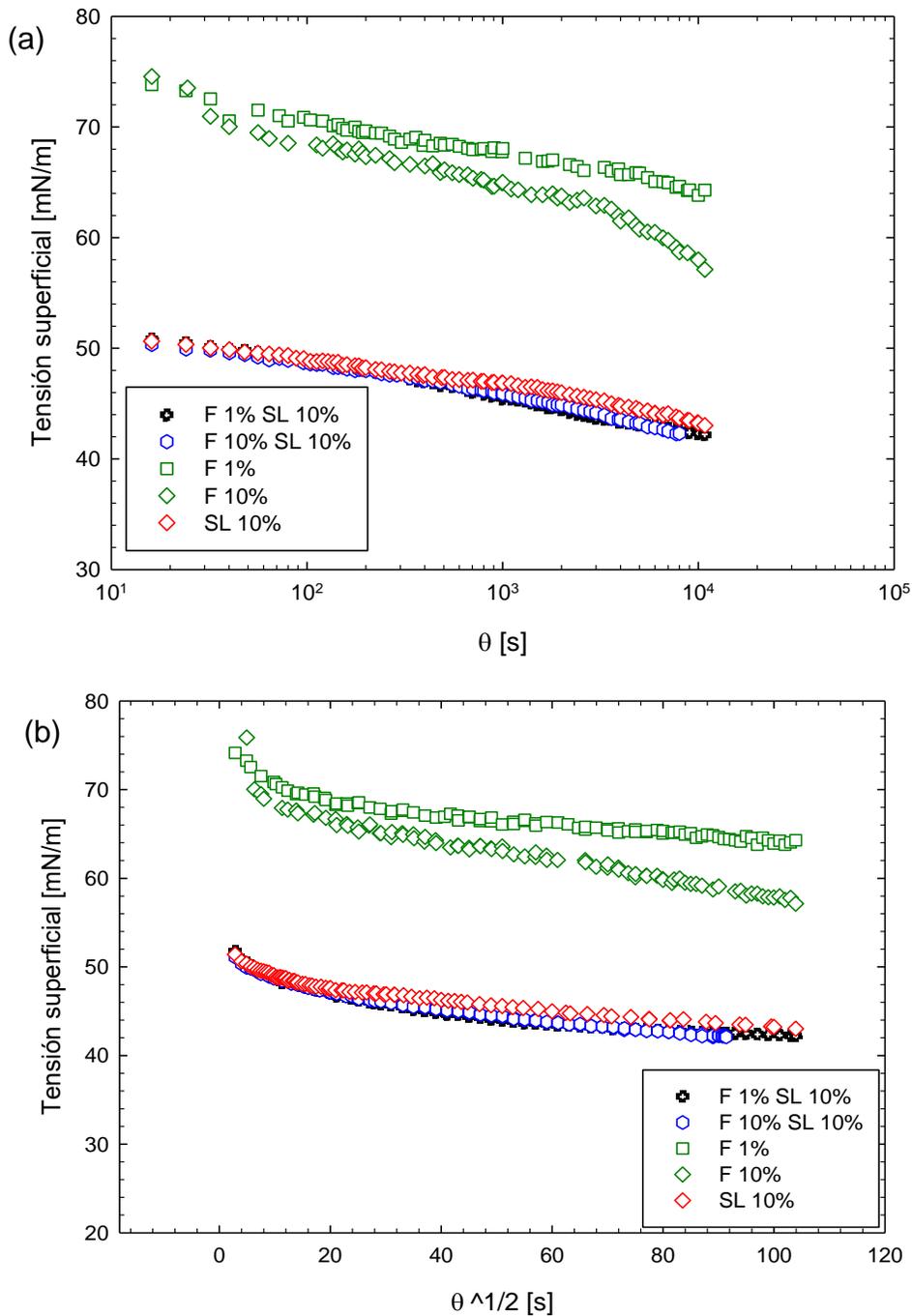


Figura 3. 4 (a) Tensión superficial en función de  $\theta$  (b) Tensión superficial en función de  $\theta^{1/2}$ , para sistemas acuosos de fructanos de agave (FA) en mezcla con concentrado de suero lácteo (SL).

### 3.4 Reología dilatacional

Los resultados obtenidos en las pruebas de reología dilatacional al realizar un barrido de amplitud de deformación fueron utilizados para determinar la zona de

viscoelásticidad lineal, mientras que los obtenidos a partir del barrido de frecuencias son los que permitieron obtener los resultados del comportamiento viscoelástico.

### 3.4.1 Zona de viscoelásticidad lineal

Para obtener la zona de viscoelásticidad lineal en la cual se realizaría el barrido de frecuencias, se graficó el módulo elástico y viscoso en función del porcentaje de deformación del volumen de gota, este procedimiento se realizó para cada una de las concentraciones de fructanos y concentrado de suero lácteo (0.01%, 0.1%, 1% y 10%), así como para los sistemas en mezcla, con lo cual se delimitó el porcentaje de deformación del volumen inicial ( $15 \text{ mm}^3$ ) en el que se trabajaría dentro de la zona de viscoelásticidad lineal, el cual fue de 3 a 6 % y se seleccionó el de 5% para los barridos de frecuencias, debido a que en éste los módulos elástico y viscoso permanecieron constantes como se observa en la Figura 3.5 para el concentrado de suero lácteo al 1%, cabe mencionar que el resto de los sistemas siguieron un comportamiento similar al presentado.

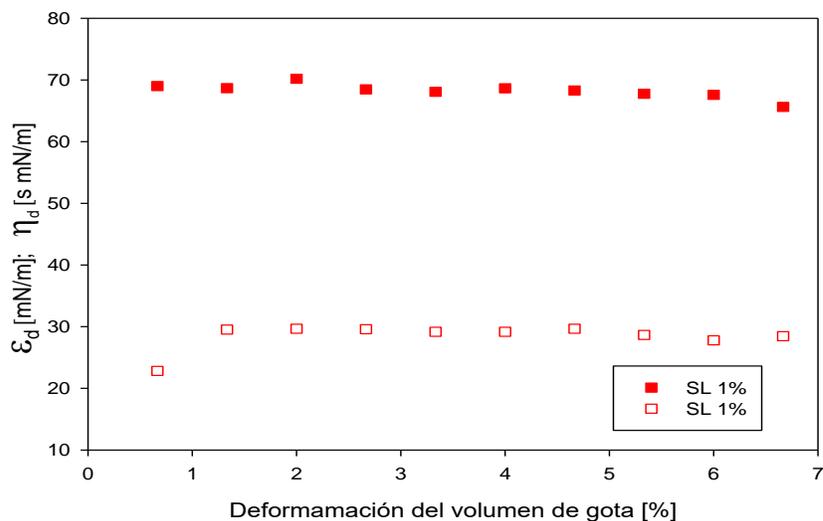


Figura 3. 5 Módulo elástico (símbolos rellenos) y viscoso (símbolos vacíos), en función del porcentaje de deformación del volumen de gota, para concentrado de suero lácteo (SL).

### 3.4.1 Comportamiento viscoelástico

En la Figura 3.6 se presenta el comportamiento viscoelástico de los sistemas de fructanos de agave (FA) donde se aprecia que la componente elástica predomina

en las concentraciones utilizadas, la cual aumenta al incrementar la frecuencia, debido a que presenta una dependencia con esta última, además se observa que el carácter elástico alcanza valores más altos para fructanos al 10%, de 52 a 145 mN/m. mientras que para las concentraciones de 0.01% y 0.1% el módulo elástico va de 17 a 47 mN/m y de 37 a 61 mN/m respectivamente. Con relación al módulo viscoso de los sistemas de FA se aprecia mayor dependencia con la frecuencia que para el módulo elástico, esto debido a que al hacer más ciclos oscilatorios en un mismo intervalo de tiempo no da lugar a que el componente viscoso se manifieste por completo, además al incrementar la concentración esta dependencia con la frecuencia es menor como es el caso del sistema de FA al 10%.

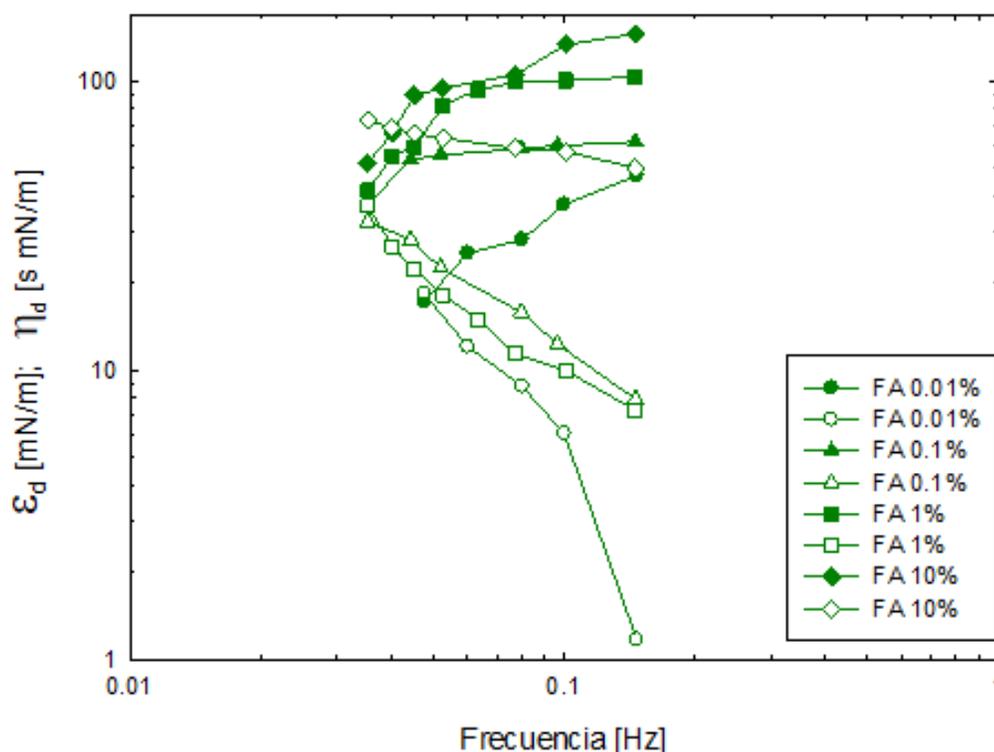


Figura 3. 6 Módulo elástico (símbolos rellenos) y viscoso (símbolos vacíos) en función de la frecuencia, para sistemas acuosos de fructanos (FA).

En la Figura 3.7 se presenta el módulo elástico y viscoso de los sistemas de concentrado de suero lácteo (SL) en diferentes concentraciones donde se aprecia que el carácter elástico predomina en estas muestras además de que tiene menor dependencia con la frecuencia que los fructanos de agave, mientras que el

componente viscoso exhibe una relación inversa al incrementar ésta, en cuanto al componente elástico del concentrado de suero lácteo (SL) se observa la relación que tiene con la concentración en los sistemas al 0.01, 0.1 y 1% ya que al aumentar esta incrementa el carácter elástico, mientras para el sistema de SL al 10% éste módulo va de 56 a 67 mN/m el cual lo posiciona por debajo del sistema de SL al 1% el cual va de 76 a 88 mN/m lo que lo hace menos elástico, eso podría atribuirse como se mencionó en el apartado 3.3, a que al 10% se encuentre cerca o dentro de la concentración crítica en la interfase, por lo que en lugar de que las proteínas del suero lácteo interaccionen con la interfase lo estarían haciendo entre sí fuera de ésta, por lo que brindan menos propiedades a la interfase.

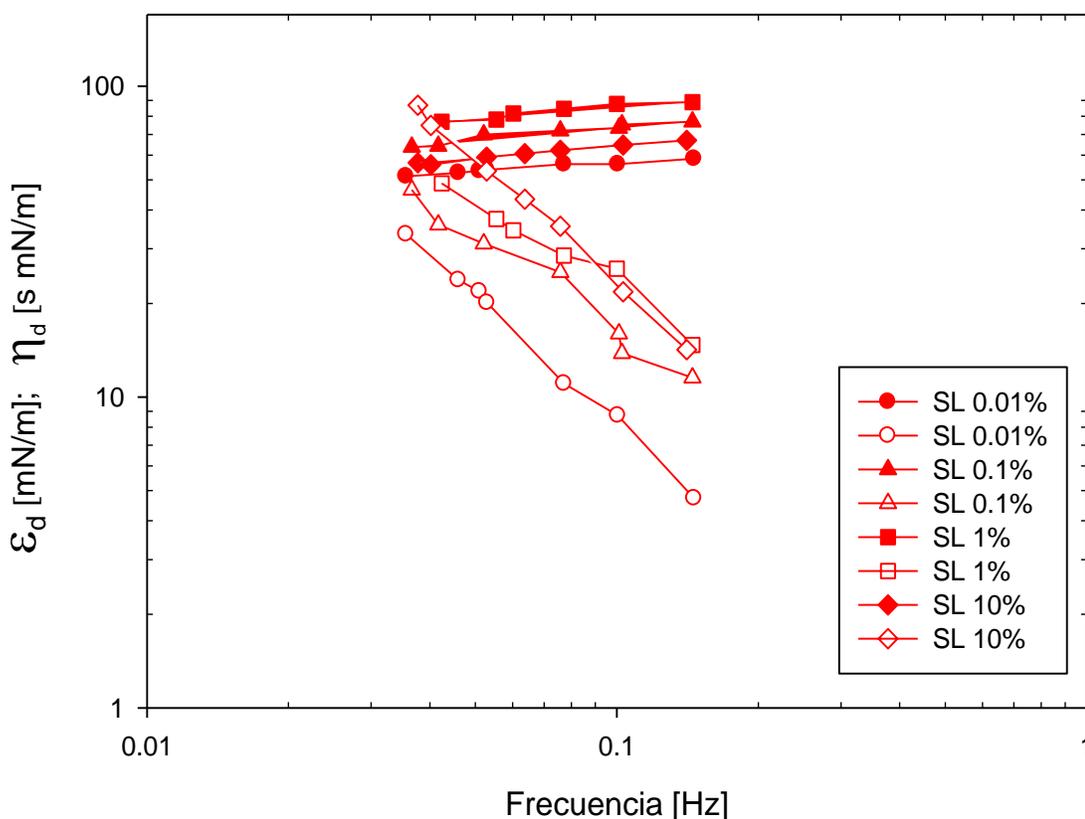


Figura 3. 7 Módulo elástico (símbolos rellenos) y viscoso (símbolos vacíos) en función de la frecuencia, para sistemas acuosos de concentrado de suero lácteo (SL).

Por otra parte, se puede visualizar el módulo viscoso de los sistemas de SL en el cual se presenta alta dependencia con la frecuencia, además de que al incrementar la concentración el componente viscoso es más bajo, pero solo si se comparan los sistemas al 0.01, 0.1 y 1% puesto que para el sistema al 10% éste no sigue la misma tendencia ya que se posiciona por debajo de la muestra de SL al 1%, comportamiento similar al que se ha presentado en el componente elástico.

En la Figura 3.8 (a) se presenta el módulo elástico de los sistemas de fructanos de agave (FA) al 1 y 10%, comparado con el concentrado de suero lácteo (SL) al 10%, y se observa que las muestras de FA son más elásticas con valores de 41 a 103 mN/m en concentración al 1% y 52 a 145 mN/m a un 10%, mientras que para SL al 10% los valores en esta componente van de 56 a 67 mN/m lo que lo hace menos elástico, aunque si se observan detenidamente a pesar de no manifestar altos valores en este componente es evidente que para el caso del sistema de SL es menor la dependencia con la frecuencia que para las muestras de FA. En cuanto al módulo viscoso de estos mismos sistemas en la Figura 3.8 (b) se puede observar que la muestra con menor dependencia del componente viscoso con la frecuencia es la de fructanos de agave al 10% cuyos valores van de 73 a 50 smN/m mientras que el suero lácteo a la misma concentración fue la que presentó mayor dependencia con valores de 86 a 14 smN/m.

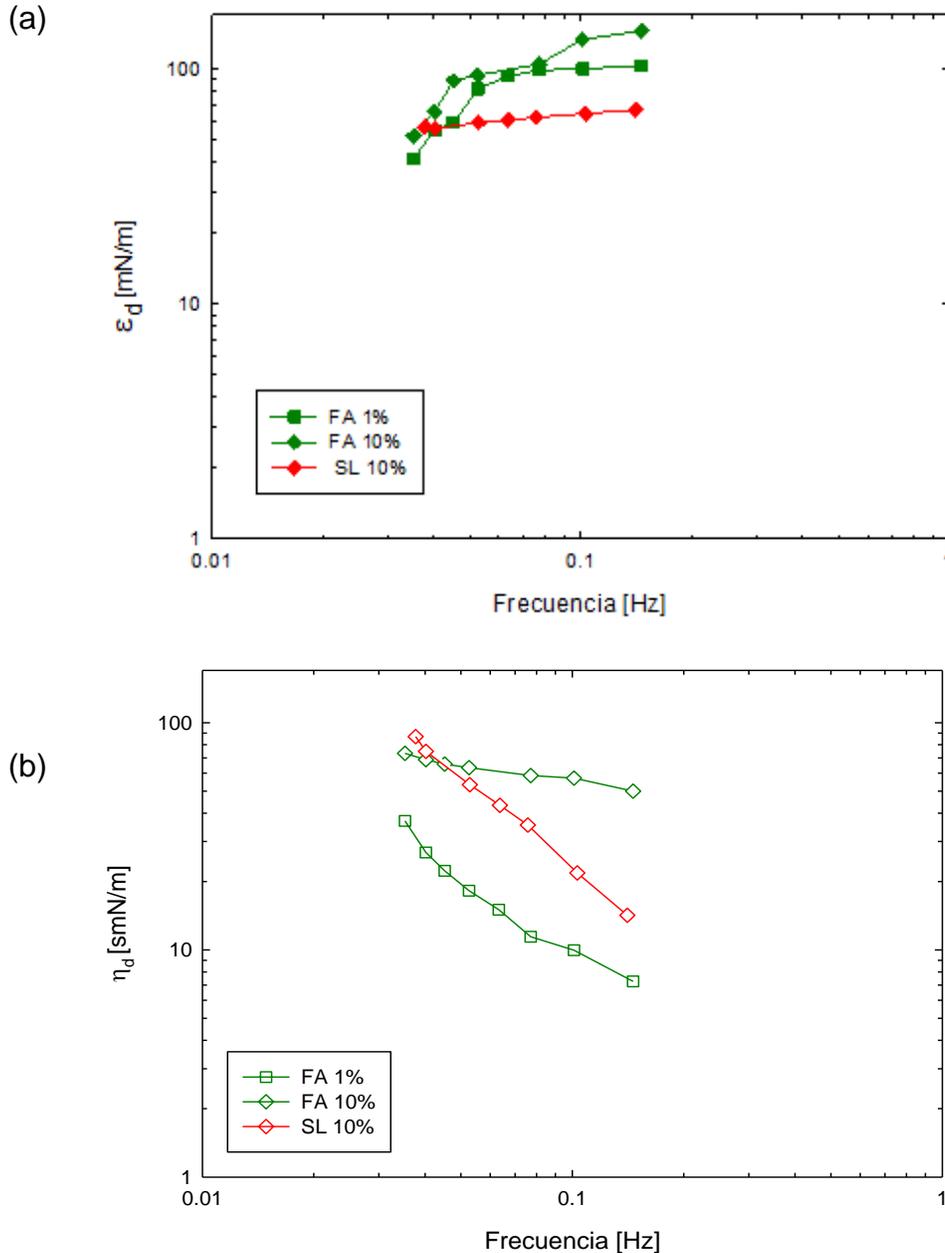


Figura 3. 8 (a) Módulo elástico en función de la frecuencia (b) Módulo viscoso en función de la frecuencia, para sistemas acuosos de fructanos de agave (FA) y concentrado de suero lácteo (SL).

En la Figura 3.9 (a) se presenta el módulo elástico de los sistemas en mezcla de fructanos de agave (FA) con concentrado de suero lácteo (SL) en concentraciones de FA 1% con SL 10% y F 10% con SL 10%, además se presentan los sistemas de FA al 1%, FA al 10% y SL 10%, en este gráfico se puede observar que el componente elástico para la mezcla de FA al 1% con 10% de SL el módulo va de

46 a 77 mN/m, por lo que se hace más elástica la interfase, además de que esta mezcla sigue la tendencia del sistema de FA al 1%, mientras que para la mezcla de FA al 10 % con 10% de SL se incrementa el carácter elástico de la interfase el cual va de 74 a 94 mN/m, pero adopta la tendencia del SL por lo que es más independiente de la frecuencia, aumentando el carácter elástico del suero lácteo, esto se podría deber a que al trabajar en mezcla la interfase fluida no solo está formada por uno de los biopolímeros sino que se pudo llevar a cabo una adsorción en la cual las proteínas del concentrado de suero lácteo se adsorben de manera casi inmediata al formarse la interfase por que presentan mayor afinidad a ésta que los fructanos de agave, los cuales se pudieron adsorber en una segunda capa brindando mayor carácter elástico, por lo cual se pueda hablar de una compatibilidad al emplear esta mezcla, como se mencionó en el apartado 3.3.

En la Figura 3.9 (b) se presenta el módulo viscoso de los sistemas en mezcla de fructanos de agave (FA) con concentrado de suero lácteo (SL) en concentraciones de FA 1% con SL 10% y F 10% con SL 10%, además se presentan los sistemas de FA al 1, FA al 10% y SL 10%, en la que se observa que en la muestra de FA al 1% con 10% de SL este módulo se comporta de forma muy similar a lo observado en el componente elástico con valores que van de 81 a 19 smN/m si se compara con los valores para SL los cuales son 86 a 14 este no se ve favorecido por la adición de FA, pero en el caso del sistema de FA al 10% con 10% de SL, el componente viscoso va de 101 a 22 smN/m además es importante mencionar que la tendencia es similar a la del SL solo, pero con los valores más altos como los que presentan los sistemas de FA.

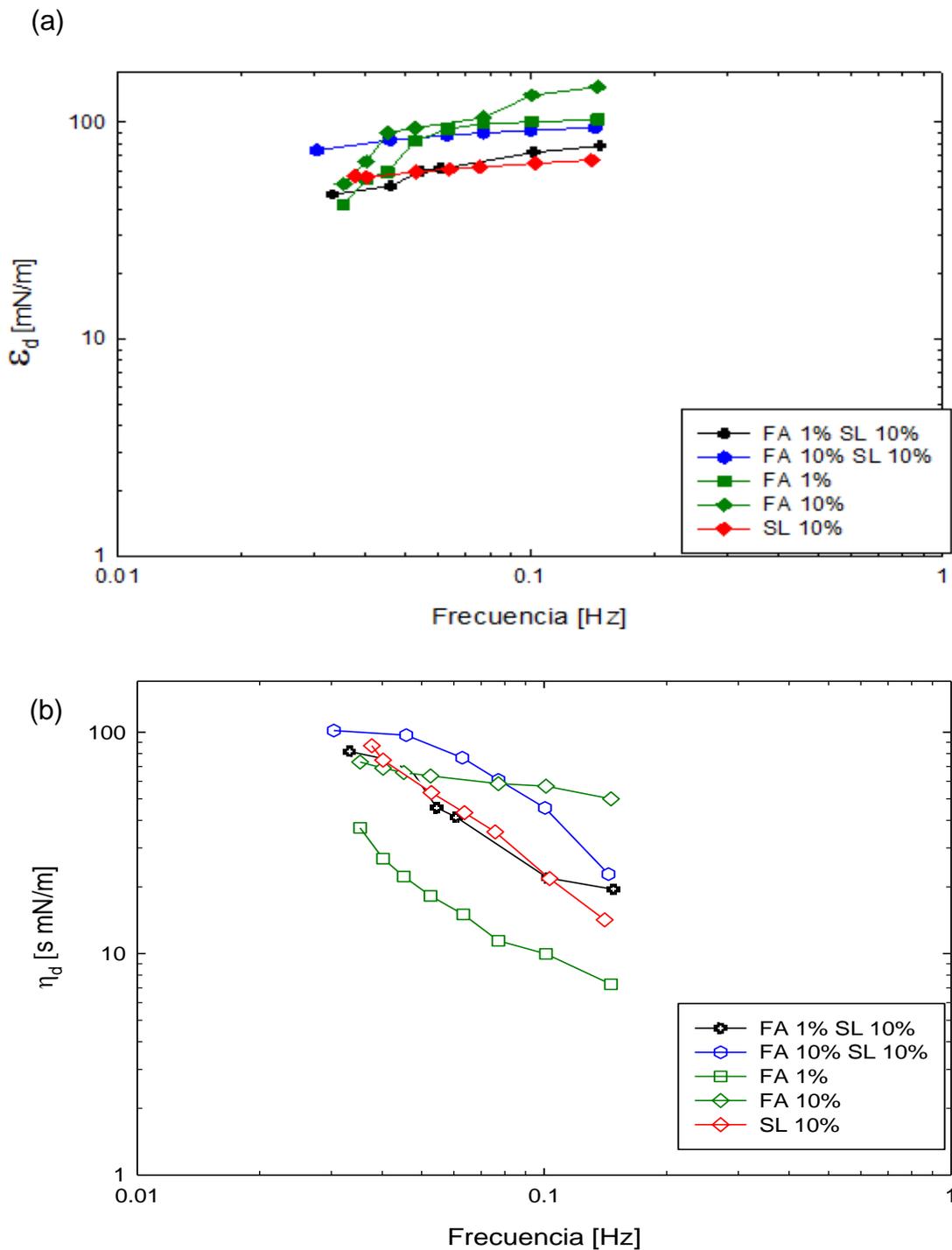


Figura 3. 9 (a) M3dulo el3stico en funci3n de la frecuencia (b) M3dulo viscoso en funci3n de la frecuencia, para fructanos de agave (FA), concentrado de suero l3cteo (SL) y mezclas.

### 3.5 Calorimetría diferencial de barrido

Los termogramas de flujo de calor en funci3n de la temperatura obtenidos por medio de calorimetría diferencial de barrido para fructosa, glucosa y fructanos de agave se

presentan las Figuras 3.10 a 3.12 respectivamente, mientras que en la Figura 3.13 se realiza una comparación entre los termogramas de los tres azúcares, con la finalidad de conocer las temperaturas de transición de sus dos principales componentes y determinar cuáles son las de los fructanos de agave.

En la Figura 3.10 se puede observar el termograma correspondiente a la fructosa en el que al tratarse de un azúcar la medición de temperatura de transición vítrea (TgH) suele implicar un calentamiento hasta la fusión de los cristales de azúcar y posterior el enfriamiento rápido de la masa fundida para crear un estado vítreo. A continuación, se determina la temperatura de transición vítrea mediante el recalentamiento del sólido vítreo creado (Jiang *et al.*, 2008), por lo que en el primer incremento de temperatura el pico endotérmico que se presenta, cuyo valor es de 130.74 °C, es probable asociarlo al proceso de fusión de la fructosa, tal como lo ha reportado Saavedra-Leos *et al.* (2008), con una temperatura de fusión 135 °C, en cuanto a la temperatura de transición vítrea la cual fue obtenida en el segundo ciclo de calentamiento, después de que el azúcar fundió y se enfrió, obteniendo un valor de 14.27 °C similar la Tg que Saavedra-Leos *et al.* (2012) reporto de 14.5 °C, finalmente es visible que al elevar la temperatura se presenta una degradación térmica alrededor de los 176 °C.

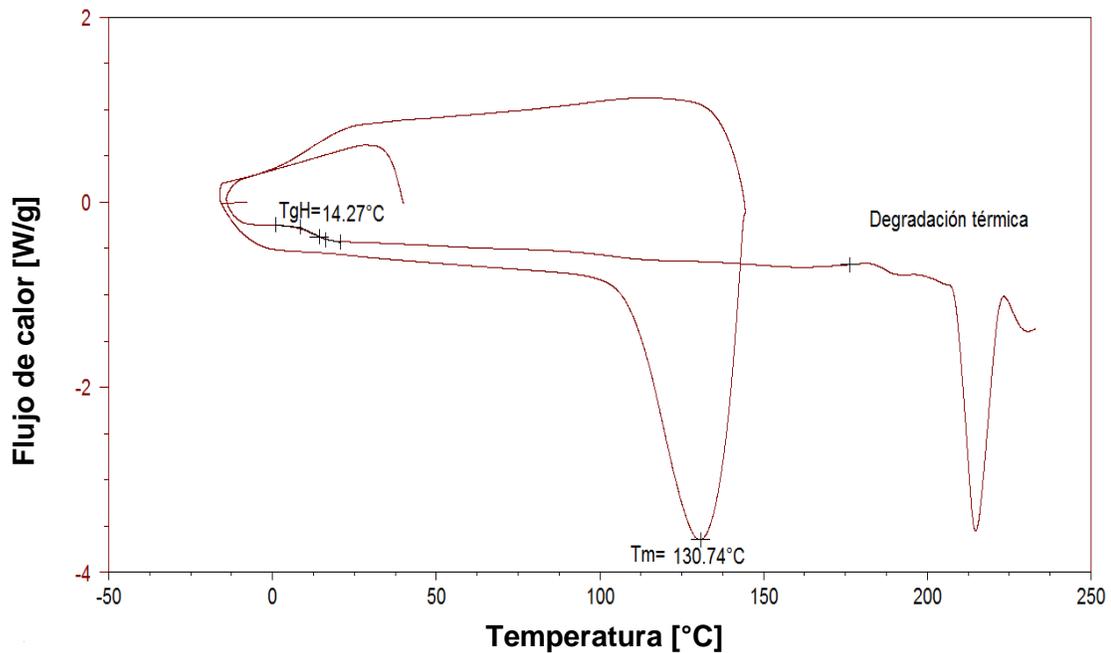


Figura 3. 10 Termograma (flujo de calor en función de la temperatura) TgH (temperatura de transición vítrea en calentamiento), Tm (temperatura del punto de fusión) para fructosa.

Para el caso de la glucosa cuyo termograma se presenta en la Figura 3.11 se observa que en la primera etapa de calentamiento se manifestó el pico endotérmico asociado a la temperatura de fusión a 164.52 °C, en cuanto a la transición vítrea que se presentó una vez que se elevó la temperatura de la muestra que previamente se fundió y enfrió, registró una TgH de 33.95 °C, por otra parte, se observa una degradación térmica cerca de los 190 °C, éstos valores de fusión, transición vítrea así como degradación térmica son similares a los reportados por Saavedra-Leos *et al.* (2012) los cuales fueron de 159 °C, 38 °C y 194 °C respectivamente.

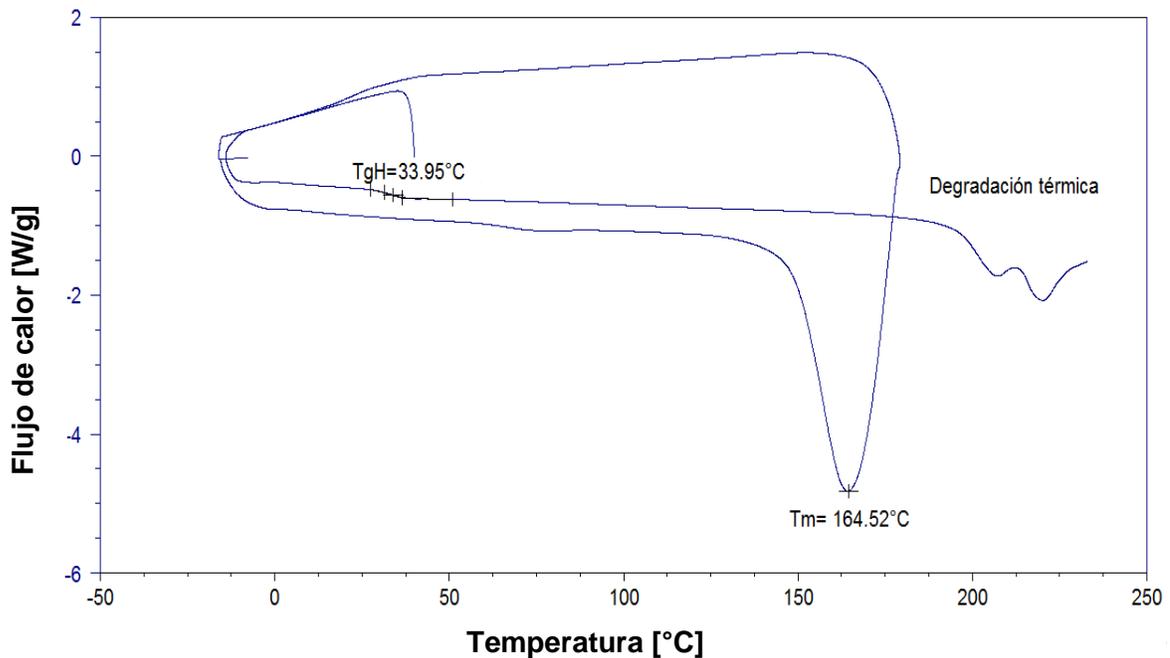


Figura 3. 11 Termograma (flujo de calor en función de la temperatura) TgH (temperatura de transición vítrea en calentamiento), Tm (temperatura del punto de fusión) para glucosa.

En la Figura 3.12 se presenta el termograma para fructanos de agave en el que se aprecia que el pico endotérmico que es atribuible a la fusión no se manifiesta por completo en el primer ciclo de calentamiento, mientras que en el segundo ciclo la degradación térmica se presenta a una temperatura cercana a lo que se pudiera interpretar como fusión. Este fenómeno se debe a que generalmente a una velocidad lenta de calentamiento, la descomposición comienza antes de la fusión, mientras que, a una velocidad rápida de calentamiento, comienza justo después de la fusión (Hurttá *et al.*, 2008), considerando lo anterior, en la etapa en la que se realiza el enfriamiento después de la fusión para la formación de un sólido vítreo (Saavedra-Leos *et al.*, 2012) los fructanos ya se encuentran degradados, por lo tanto, no se presenta la transición vítrea lo cual podría ser debido a que ésta es sensible a la degradación térmica como confirmaron para la sacarosa Vanhal & Blond (1999), mismo fenómeno que podría haber ocurrido en los fructanos. Sin embargo, observando el termograma, en la primera etapa de calentamiento se registró una transición a 53.59 °C la cual probablemente sea la transición vítrea,

debido a que ésta se considera una transición dependiente del tiempo entre el estado gomoso y el estado vítreo (o viceversa) de una sustancia a medida que experimenta cambios en la temperatura o la humedad (Rhaman, Sablani, 2010), por lo que si se considera que los fructanos de agave son altamente higroscópicos y al no ser sometidos a un proceso de secado, ni controlar la humedad relativa del entorno, previo a su caracterización térmica, podría haberse formado un sólido vítreo antes de la experimentación lo cual se pretendía lograr al fundir y enfriar la muestra.

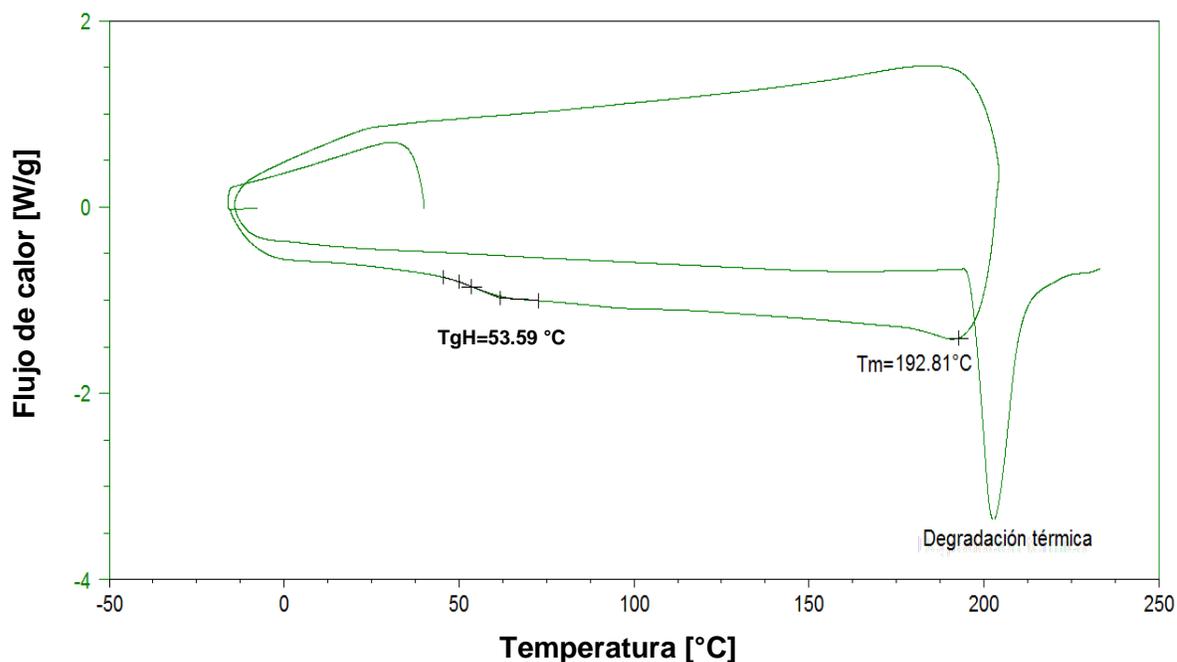


Figura 3. 12 Termograma (flujo de calor en función de la temperatura), Tg (temperatura de transición vítrea), Tm (temperatura del punto de fusión) para fructanos de agave.

En la Figura 3.13 se realizó una comparación de los termogramas obtenidos para fructanos de agave (FA), fructosa (F) y glucosa (G) en la cual se observa que en el primer ciclo de calentamiento tanto la fructosa como la glucosa manifestaron el pico de fusión, pero para el caso de FA este no fue tan evidente, lo que es notorio es que la temperatura de fusión de FA, 192 °C, es mayor a la de sus componentes puros de 130 °C para F y aproximadamente 160 °C para G. Por otro lado, se observa que las transiciones vítreas para F y G se consideraron una vez que se formó un sólido vítreo después de fundir y enfriar las muestras, obteniendo una TgH de 14.27 °C

para F y 33.95 °C para G, en cuanto a FA esta transición no se presentó probablemente por la proximidad entre su temperatura de fusión y la degradación térmica, por lo que al realizarse el proceso para la formación del sólido vítreo la muestra podría haber estado degradada, como se mencionó anteriormente, pero también se consideró la posibilidad de que la transición que se registró durante el primer ciclo de calentamiento sea una transición vítrea. Con base en ello, su valor de Tg podría ser considerado de 53.59 °C, el cual es mayor al de F y G, lo que podría atribuirse al grado de polimerización de los fructanos ya que la Tg es menor para las moléculas pequeñas y aumenta en compuestos polimerizados, como fue observado por Jiang *et al.* (2008) durante la determinación de la Tg de glucosa y sacarosa.

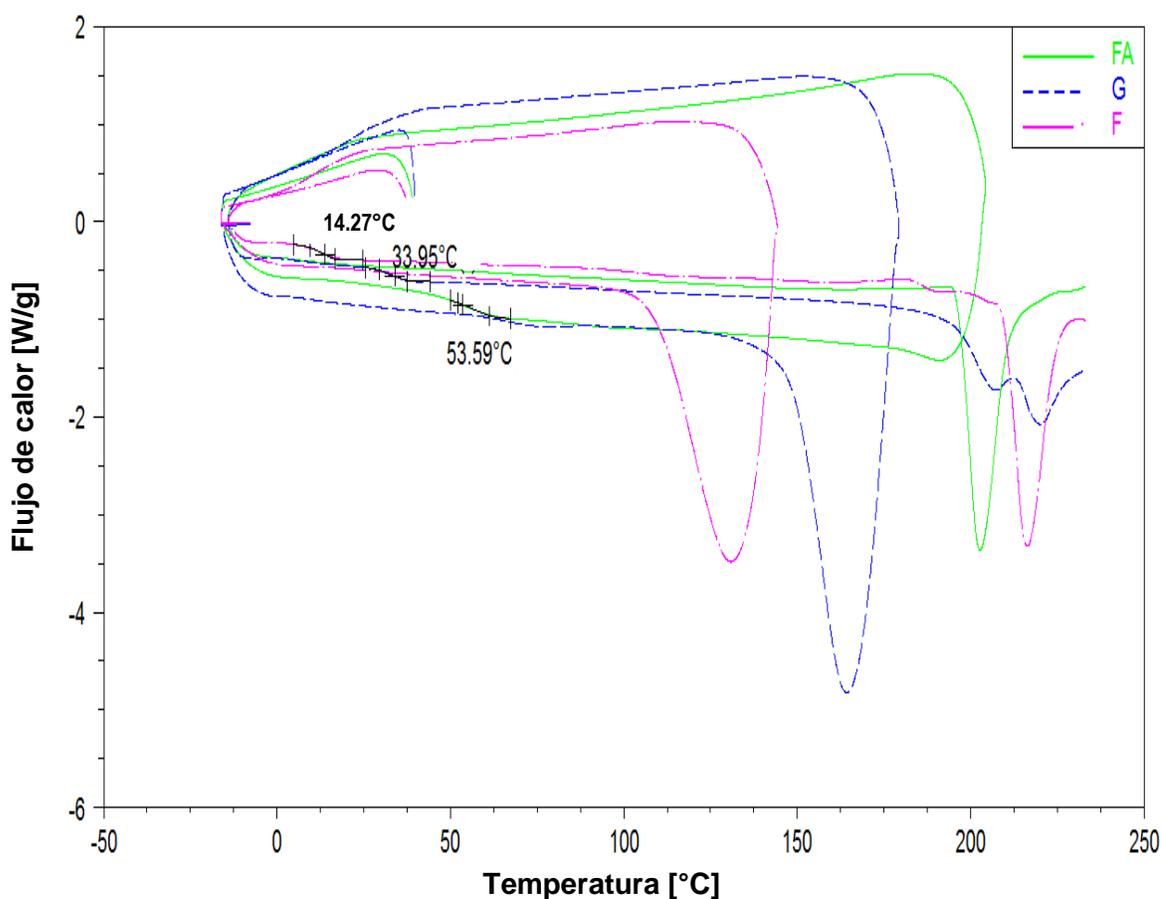


Figura 3. 13 Termograma (flujo de calor en función de la temperatura) para fructanos de agave (FA), glucosa (G) y fructosa (F).

## CONCLUSIONES

Por los resultados obtenidos se concluyó lo siguiente:

- En los sistemas acuosos de fructanos de agave (FA) solos, en concentraciones de 0.01 y 0.1% la dinámica de adsorción es mayor a 3 horas, por lo que a estos niveles de concentración los FA no son recomendables para su aplicación en sistemas coloidales en los cuales se busque reducir en gran medida la tensión de interfase, debido a que los periodos en este tipo de proceso no son tan prolongados, mientras que a concentraciones de 1 y 10% se logra reducir la tensión de la interfase en un intervalo de tiempo menor, además de que en su comportamiento viscoelástico predomina el componente elástico con valores altos, pero dependientes de la frecuencia.
- Las mezclas de FA con concentrado de suero lácteo (SL) en concentraciones de FA 1% con SL 10% y FA 10% con SL 10%, modificaron la dinámica de adsorción que presentaron los FA, de manera individual, en ambas se logró reducir la tensión de la interfase hasta valores similares a los que presentaba el SL por sí solo, así como alcanzar un pseudo-equilibrio, debido a una posible interacción entre las moléculas de SL que al ser más afines a la interfase se adsorben primero en esta y posteriormente los fructanos forman una segunda capa, lo cual favorece sus propiedades de interfase. Por otra parte, estas mezclas también cambiaron el comportamiento viscoelástico que exhibió el SL solo, adoptando valores altos en el componente elástico, pero con menor dependencia de la frecuencia como SL, haciendo más elástica la interfase, lo que le podría brindar mayor estabilidad a los sistemas donde se utilice.
- En la caracterización térmica de los fructanos de agave se observó que la Tg tiene un valor de 53.59 °C, mayor que la de sus componentes principales para la fructosa 14.27 °C y glucosa 33.95 °C. Esto debido a que la Tg tiende a incrementar si hay polimerización, la temperatura de fusión de FA 192.96 °C también es más alta que la de fructosa 130 °C y glucosa 164 °C, pero se encuentra muy cercana de su degradación térmica.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Abaigar, A., (2009). El lactosuero en la alimentación del ganado porcino. *ITG Ganadero*, 13-17 en: Callejas-Hernández, J., Prieto-García, F., Reyes-Cruz, V. E., Marmolejo-Santillán, Y., & Méndez-Marzo, M. A. (2012). Caracterización fisicoquímica de un lactosuero: potencialidad de recuperación de fosforo, *Universidad de Guanajuato*, 22, 11-18.
- Alais, C. H. (1985). *Ciencia de la leche: Principios de técnica lechera*. Barcelona, España: Reverté.
- Anton Paar. (2015). Densímetro DMA 500. (En línea). Consultado el 30 de agosto, 2015. Disponible en: <http://www.anton-paar.com/mx-es/productos/detalles/densimetro-dma-500/densimetros-y-medidores-de-concentracion/>
- Baeza, R., Carrera, C., Pilosof, A. M. R., & Rodríguez-Patino, J. M. (2004). Interactions of polysaccharides with  $\beta$ -lactoglobulin spread monolayers at the air–water interface. *Food Hydrocoloids*, 18, 959-966.
- Baeza, R., Pilosof, A. M. R., Carrera, C., & Rodríguez-Patino, J. M. (2006). Adsorption and rheological properties of biopolymers at the air-water interface. *American Institute of Chemical Engineers Journal*, 52(7), 2627-2638.
- Bos, M. A. & van Vliet, T. (2001). Interfacial rheological properties of adsorbed protein layers and surfactants: a review. *Advances in Colloid & Interface Science*, 91(3), 437-471.
- Callejas-Hernández, J., Prieto-García, F., Reyes-Cruz, V. E., Marmolejo-Santillán, Y., & Méndez-Marzo, M. A. (2012). Caracterización fisicoquímica de un Lactosuero: potencialidad de recuperación de fósforo. *Universidad de Guanajuato*, 22, 1, 11-18.
- Carrera, C., & Rodríguez-Patino, J. M. (2005). Interfacial, foaming and emulsifying characteristics of sodium caseinate as influenced by protein concentration in solution. *Food Hydrocolloids*, 19, 407-416.
- Castellanos-Pérez, N., Rodríguez-Mendiola, M. A., López De Alba, P. L., López, M., L., Gutiérrez-Miceli, F. A., & Arias-Castro, C. (2012). Optimization of process for

extraction and fractionation by degree of polymerization of fructans, obtained from *Agave tequilana* Weber var. *Azul*, for obtain prebiotics. *Gayana Botanical*, 69, 31-39.

Crispín-Isidro, G., Lobato-Calleros, C., Espinosa-Andrews, H., & Álvarez-Ramírez, J. (2015). Effect of inulin and agave fructans addition on the rheological, microstructural and sensory properties of reduced-fat stirred yogurt. *Food Science and Technology*, 62, 438-444.

Damodaran, S., & Razumovsky, L. (2003). Competitive adsorption and thermodynamic incompatibility of mixing of  $\beta$ -casein and gum arabic at the air-water interface. *Food Hydrocolloids*, 17, 355-363.

Damodaran, S., & Song, K. B. (1988). Kinetics of adsorption of protein at interfaces: role of protein conformation in diffusional adsorption. *Biochimica et Biophysica Acta*, 954, 253-264.

Dickinson E. (1993). *Food Colloids and polymers: stability and mechanical properties*. Cambridge, UK., E. Dickinson and P. Walstra.

Dickinson, E. (2011). Mixed biopolymers at interfaces: Competitive adsorption and multilayer structures. *Food Hydrocolloids*, 25, 1966-1983.

Dickinson, E., & Matsumura, Y. (1991). Time-dependent polymerization of  $\beta$ -lactoglobulin through disulphide bonds at the oil–water interface in emulsions. *International Journal of Biology and Macromolecules*, 13(1), 26-30.

Dickinson, E., & McClements, D.J. (1995). *Advances in Food Colloids*. London, MA: Chapman & Hall.

Dickinson, E., & Semenova, M. G. (1992). Emulsifying properties of covalent protein-dextran hybrids. *Colloids & Surfaces*, 64, 299-310.

Dickinson, E., & Stainsby G. (1987). Progress in the Formulation of Food Emulsions and Foams. *Food Technology*. 45, 75-116

- Franck, A. (2002). Technological functionality of inulin and oligofructose. *British Journal of Nutrition*, 87, 287-291.
- Freer, E. M., Yim, K. S., Fuller, G. G., & Radke, C. J. (2004). Interfacial rheology of globular and flexible proteins at the hexadecane/water interface: comparison of shear and dilational deformation. *Journal of Physical Chemistry*, 108, 3835-3844 in Dickinson, E. (2011). Mixed biopolymers at interfaces: Competitive adsorption and multilayer structures. *Food Hydrocolloids*, 25, 1966-1983.
- Ganzevles, R. A., Stuart, M. A. C., Van Vliet, T., & De Jongh, H. H. J. (2006). Use of polysaccharides to control protein adsorption to the air-water interface. *Food Hydrocolloids*, 20, 872-878.
- García, M. (2002). Distribution of Agave (Agavácea) in México. *Cactus and Succulent Journal*, 4, 177-188.
- González, C. M., Becerra, M., Cháfer, A., Albors, J. M., Carot, & Chiralt, A. (2002). Influence of substituting milk powder for whey powder on yoghurt quality. *Trends in Food Science & Technology*, 13 (9-10), 334-340.
- Gunasekaran, S., Ko, S., & Xiao, L. (2006). Use of whey proteins for encapsulation and controlled delivery applications. *Journal of Food Engineering*, 83(1), 31-40.
- Höhne, G., Hemminger, W., & Flammersheim, H. F. (1996). Differential Scanning Calorimetry, An Introduction for Practitioners. Springer-Verlag, Berlin, Alemania.
- Hurttá, M., Pitkänen, I., & Knuutinen, J. (2004). Melting behavior of D-sucrose, D-glucose and D-fructose. *Carbohydrates Research*, 339, 2267–2273 in: Jiang, B., Yeting, L., Bhandari, B., & Zhou, W. (2008). Impact of caramelization on the glass transition temperature of several caramelized sugars. Part: I chemical analyzes. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 56, 5138-5147.
- Ibrahim, F. E., Babiker, N., Yousif & Tinay, A. (2005). Effect of fermentation on biochemical and sensory characteristics of sorghum flour supplemented with whey protein. *Food Chemistry*, 92(2), 285-292.

- Jiang, B., Liu, Y., Bhandari, B., & Zhou, W. (2008). Impact of Caramelization on the Glass Transition Temperature of Several Caramelized Sugars. Part I: Chemical Analyses. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 56, 5138-5147.
- Jelen, P. (2003). Whey processing. Utilization and Products. 2739-2745. In: H. Roginski, J.W. Fuquay & P.F. Fox (eds.). *Encyclopedia of Dairy Sciences*. Academic Press, London, UK.
- Kim, S. H., & Kinsella, J. E. (1985). Surface activity of food proteins: Relationships between surface pressure development, viscoelasticity of interfacial films and foam stability of bovine serum albumin. *Journal of Food Science*, 50, 1526-1530.
- Kinsella J. E., and Phillips L. G. (1989). Structure: function relationships in food proteins, film and foaming behavior. *Food proteins*. Eds: J. E. Kinsella and W. G. Soucie, (52-77). AOCS, Champaign, IL, USA.
- Kittur, F. S., Prashanth, K. V. H., Sankar, K. U., & Tharanathan, R. N. (2002). Characterization of chitin, chitosan and their carboxymethyl derivatives by differential scanning calorimetry. *Carbohydrate Polymers*, 49, 185-193.
- Lamas, R., Sandoval, F., Osuna, T., Prado, R., & Gschaedler, M. (2004). Conocimiento y molienda. Ciencia y tecnología del Tequila: Avances y perspectivas. Centro de investigación y asistencia en tecnología del estado de Jalisco. Guadalajara, Mexico.
- López, M. G., Mancilla-Margalli, A. N., & Mendoza, D. G. (2003). Molecular structures of fructans from *Agave tequilana* Weber var. Azul. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 51, 7835-7840.
- Lucassen, J., & van Den Tempel, M. (1972). Dynamic measurements of dilational properties of a liquid interface. *Chemical Engineering Science*, 27, 1283-1291.
- Lucassen-Reynders, E. H. (1993). Interfacial viscoelasticity in emulsions and Foams. *Food Structure*, 12, 1-12.
- Mackie, A. R. (2004). Structure of adsorbed layers of mixtures of proteins and surfactants. *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, 9, 357-361.

- Maglic, K. D., Cezairliyau, A., & Peletsky, V. E. (1984). *Compendium of Thermophysical Property Measurement Methods* (vol. 1). Plumen Press, New York, NY, USA.
- Mancilla-Margalli, A. N., & López, G. M. (2006). Water soluble Carbohydrates and fructans structure patterns from *Agave* and *Dasyilirion* Species. *Journal Agricol Food Chemistry*, 54, 7832-7839.
- Martínez, K., Carrera, C., Pizones, V., Rodríguez-Patino, J. M., & Pilosof, A. M. R. (2007). Effect of limited hydrolysis of soy protein on the interactions with polysaccharides at the air–water interface. *Food Hydrocolloids*, 21(5-6), 813-822.
- Mathot, V. B. F. (1994). *Calorimetry and Thermal Analysis of Polymers*. Hanser Publishers, Munich, Alemania.
- Miller, R., Fainerman, V. B., Leser, M. E., & Michel, M. (2004). Kinetics of adsorption of proteins and surfactants. *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, 9, 350-356.
- Montañez-Soto, J., Venegas-González, J., Vivar-Vera, M., & Ramos-Ramírez. (2011). Extracción, caracterización y cuantificación de los fructanos contenidos en la cabeza y en las hojas del *Agave tequilana* Weber Azul. *Bioagro*, 23(3), 199-206.
- Murray, B. S., & Dickinson, E. (1996). Interfacial rheology and the dynamic properties of adsorbed films of food proteins and surfactants. *Food Science and Technology International (Japan)*, 2, 131-145 in Dickinson, E. (2011). Mixed biopolymers at interfaces: Competitive adsorption and multilayer structures. *Food Hydrocolloids*, 25, 1966-1983.
- Neto, C. G. T., Giacometti, J. A., Job, A. E., Ferreira, F. C., Fonseca, J. L. C., & Pereira, M. R. (2005). Thermal analysis of chitosan based networks. *Carbohydrate Polymers*, 62, 97-103.
- Noel, T. R., Parker, R., & Ring, S. G. (2000). Effect of molecular structure and water content on the dielectric relaxation behaviour of amorphous low molecular weight carbohydrates above and below their glass transition, *Carbohydrate Research*, 329, 839-845.

- Nylander, T., & Wahlgren, N. M. (1994). Competitive and sequential adsorption of b-casein and b-lactoglobulin on hydrophobic surfaces and the interfacial structure of b-casein. *Journal of Colloid and Interface Science*, 162, 151-162.
- Parra-Huerta, R. A. (2009). Lactosuero: la importancia en la industria de alimentos, *Revista de la Facultad Nacional de Agricultura de Medellín*, 62(1), 4967-4982.
- Pérez, A., Carrera, C. R., Carrera, C., Santiago, L. G., Rodríguez-Patino, J. M. (2009). Interfacial dynamic properties of whey protein concentrate/polysaccharide mixtures at neutral pH. *Food Hydrocolloids*, 23, 1253-1262.
- Phillips L. G., Whitehead D. M., and Kinsella J. E. (1994). Chapter 4: Structural and chemical properties of  $\beta$ -lactoglobulin. *Structure-function properties of food proteins*. Ed: S. L. Taylor, (75-106). Academic Press, San Diego, CA, USA.
- Ramos-Sánchez, M. C., Rodríguez-Torres, A., Leal-Ojeda, A., Martín-Gil, F. J., & Martín-Gil, J. (1991). Thermolytical techniques to characterize fungal polysaccharides and bacterial lipopolysaccharides. *Biotechnology Progress*, 7, 526-533.
- Rhaman, M. S. (2010). Food stability determination by macro-micro region concept in the state diagram and by defining a critical temperature. *Journal of Food Engineering*, 99, 402–416 in: Saavedra-Leos, M. Z., Alvarez-Salas, C., Esneider-Alcalá, M. A., Tosqui-Terán, A., Pérez-García, S. A., & Ruíz-Cabrera, M. A. (2012). Metodología calorimétrica mejorada para la determinación de temperaturas de transición vítrea en azúcares amorfos, *Journal of Foods*, 10, 258-267.
- Rey, F., Chamorro, O., Martín-Gil, F. J., & Martín-Gil, J. (1993). Characterization of fatty acid methyl esters by thermal analysis. *The Journal of Thermal Analysis*, 40, 463-473.
- Rodríguez-Niño, M. R., & Rodríguez-Patino, J. M. (2002). Effect of the aqueous phase composition on the adsorption of bovine serum albumin to the air-water interface. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 41, 1489-1495.
- Rodríguez-Patino, J. M., & Pilosof, A. M. R. (2011). Protein-polysaccharide interactions at fluid interfaces. *Food Hydrocolloids*, 25, 1925-1937.

- Rodríguez-Patino, J. M., Carrera, C., Rodríguez-Niño, M. R., Cejudo, M. (1999). Structural and dynamic properties of milk proteins spread at the air-water interface. *Journal of Colloid and Interface Science*, 242, 141-151.
- Rodríguez-Patino, J. M., Rodríguez Niño, M. R., & Carrera, C. (2007). Physicochemical properties of surfactant and protein films. *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, 2, 187-195.
- Rodríguez-Patino, J. M., Rodríguez-Niño, M. A., & Carrera, C. (2003). Protein–emulsifier interactions at the air–water interface, *Current Opinion in Colloid and Interface science*, 8, 387-395.
- Saavedra-Leos, M. Z., Alvarez-Salas, C., Esneider-Alcalá, M. A., Tosqui-Terán, A., Pérez-García, S. A., & Ruíz-Cabrera, M. A. (2012). Towards an improved calorimetric methodology for glass transition temperature determination in amorphous sugars. *CyTA Journal of food*, 10(4), 258-267.
- Sablani, S. S., Syamaladevi, R. M., & Swanson, B. G. (2010). A review of methods, data and applications of state diagrams of food systems. *Food Engineering Reviews*, 2, 168–203 en: Saavedra-Leos, M. Z., Alvarez-Salas, C., Esneider-Alcalá, M. A., Tosqui-Terán, A., Pérez-García, S. A., & Ruíz-Cabrera, M. A. (2012). Towards an improved calorimetric methodology for glass transition temperature determination in amorphous sugars. *CyTA Journal of Food*, 10 (4), 258-267.
- Slade, L., & Levine, H. (1991). Beyond water activity: recent advances based on an alternative approach to the assessment of food quality and safety, *Food Science Nutrition*, 30, 115–360.
- Sosa-Herrera, M. G., López-Padilla, L. P., Delgado-Reyes, V. A. & Torres-Robledo, A. (2016). Effect of agave fructans bulk and surface properties of sodium caseinate in aqueous media, *Food Hydrocolloids*, 60, 199-205.
- Tesch, S., Gerhards, Ch., & Schubert, H. (2002). Stabilization of emulsions by OSA Starches, *Journal of Food Engineering*, 54, 167-174.

- Tornberg, E. (1978). The interfacial behaviour of three food proteins studied by the drop volume technique. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 29, 762-776.
- Ulloa, J. A., Espinosa-Andrwes, H., Cruz-Ramírez, G. K., Rosas, U. P., Ulloa, R. B. E., & Ramírez, R. J. C. (2010). Los fructanos y su papel en la promoción de la salud. *Revista Fuente*, 2(5), 57-62.
- Vanhal, I., & Blond, G. J. (1999). Impact of melting conditions of sucrose on its glass transition temperature. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, 47, 4285–4290
- en: Saavedra-Leos, M. Z., Alvarez-Salas, C., Esneider-Alcalá, M. A., Tosqui-Terán, A., Pérez-García, S. A., & Ruíz-Cabrera, M. A. (2012). Metodología calorimétrica mejorada para la determinación de temperaturas de transición vítrea en azúcares amorfos, *Journal of foods*, 10, 258-267.
- Weirenga, P. A., Egmond, M. R., Voragen, A. G. J., & de Jongh, H. H. J. (2006). The adsorption and unfolding kinetics determines the folding state of proteins at the air-water interface and thereby the equation of state. *Journal of Colloid and Interface Science*, 299, 850-857
- en: Dickinson, E. (2011). Mixed biopolymers at interfaces: Competitive adsorption and multilayer structures. *Food Hydrocolloids*, 25, 1966-1983.
- Wilde, P. J., Mackie, A. R., Husband, F., Gunning, P., & Morris, V. (2004). Proteins and emulsifiers at liquid interfaces. *Advances Colloid Interface Science*, 108, 63–71.
- Zeppieri, S., & López, De R., A. 2009. Determinación de la tensión superficial para el sistema alcano/aire y alcohol/aire mediante la técnica de la gota colgante: correlación para alcanos y alcoholes (En línea) consultado 26 de septiembre, 2015. Disponible en: [http://www.scielo.org.ve/scielo.php?pid=S0798-40652009000200007&script=sci\\_arttext](http://www.scielo.org.ve/scielo.php?pid=S0798-40652009000200007&script=sci_arttext)