



**UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTONOMA DE MEXICO**

**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTITLAN**



FALLA DE ORIGEN

**FACTORES QUE AFECTAN LAS PROPIEDADES
FISICOQUIMICAS Y REOLOGICAS DE EMULSIONES
ESTABILIZADAS CON POLISACARIDOS ANIONICOS**

**PROYECTO DE INVESTIGACION
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERA EN ALIMENTOS
P R E S E N T A:
JULIETA GONZALEZ SANCHEZ**

**ASESORADO POR
DRA. LAURA PATRICIA MARTINEZ PADILLA**



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está 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.

FALLA DE ORIGEN



ESTADOS UNIDOS MEXICANOS
REPUBLICA NACIONAL
AYUNTAMIENTO DE
MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLAN
UNIDAD DE LA ADMINISTRACION ESCOLAR
DEPARTAMENTO DE EXAMENES PROFESIONALES U. N. A. M.
FACULTAD DE ESTUDIOS
SUPERIORES CUAUTITLAN

ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS



Departamento de
Exámenes Profesionales

DR. JAIME KELLER TORRES
DIRECTOR DE LA FES-CUAUTITLAN
P R E S E N T E .

AT'N: Ing. Rafael Rodríguez Ceballos
Jefe del Departamento de Exámenes
Profesionales de la F.E.S. - C.

Con base en el art. 28 del Reglamento General de Exámenes, nos permitimos comunicar a usted que revisamos el trabajo El Proyecto de Investigación : Factores que Afectan las Propiedades Fisicoquímicas y Reológicas de Emulsiones Estabilizadas con Polisacáridos Antimónicos.

que presenta la pasante: Julietta González Sánchez
con número de cuenta: 8958940-7 para obtener el TITULO de:
Ingeniera en Alimentos

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

A T E N T A M E N T E .

"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"
Cuautitlan Izcalli, Edo. de Méx., a 5 de Julio de 1995

PRESIDENTE	<u>Dra. Laura P. Martínez Padilla</u>
VOCAL	<u>M. en C. Víctor González Robles</u>
SECRETARIO	<u>J.B.O. Norma Casas Alencaster</u>
1er. SUPLENTE	<u>O.F.B. Patricia Miranda Castro</u>
2do. SUPLENTE	<u>O.F.B. Edgar Aguilera Córón</u>

FALLA DE ORIGEN

CON AMOR Y RESPETO A MIS PADRES:

JESUS GONZÁLEZ TORRES

ISIDRA SÁNCHEZ RUIZ

LES DOY LAS GRACIAS POR SU APOYO Y COMPRENSIÓN
DURANTE TODO EL CAMINO QUE HEMOS RECORRIDO JUNTOS
Y AL FIN LLEGAMOS. GRACIAS.

CON AMOR A MI ESPOSO:

CARLOS FIERROS MORENO

POR SU APOYO, AYUDA Y

COMPRENSIÓN QUE ME HA

BRINDADO TODO ESTE TIEMPO.

GRACIAS.

FALLA DE ORIGEN

A MIS HERMANOS CON CARINO:

J. JESUS GLEZ
J. TRINIDAD GLEZ.
PATRICIA GLEZ.
ISRAEL GLEZ.

POR SU APOYO Y POR QUE CONFIARON EN MI PARA REALIZAR MIS ESTUDIOS

A MIS HERMANOS :

FCO. JAVIER GLEZ.
MARINA GLEZ.
RICARDO GLEZ.

POR SU CARINO.

A TODOS GRACIAS.

A TODOS MIS SOBRINOS:

PARA QUE EN UN TIEMPO NO
MUY DISTANTE ESTE TRABAJO
LES SIRVA DE APOYO Y
MOTIVACIÓN PARA CONTINUAR
CON SUS ESTUDIOS.

FALLA DE ORIGEN

A LOS PROFESORES: Dña. L. PATRICIA MARTÍNEZ
M. EN C. VÍCTOR GONZÁLEZ
I.B.Q. NORMA CASAS
Q.F.B. PATRICIA MIRANDA.
POR SU APOYO Y AYUDA: GRACIAS.

A MIS AMIGOS: ANTONIO FIERROS
FCO. JAVIER LÓPEZ
CATALINA MILLER
GRACIAS POR SU APOYO.

INDICE

Indice	I
Indice de tablas y figuras	II
Simbología	III
INTRODUCCION	VII
PARTE I	Pág.
1.0 ANTECEDENTES	1
1.1 Generalidades sobre emulsiones.	4
1.2 Definición de emulsión.	5
1.3 Clasificación de emulsiones.	6
2.0 CARACTERISTICAS GENERALES DE AGENTES EMULSIFICANTES.	7
2.1 Definición de emulsificante.	7
2.2 Clasificación de emulsificante.	8
2.3 Hidrocoloides.	10
2.4 Selección del emulsificante	16
2.5 Interacción Polisacárido-Proteína.	17
3.0 PROPIEDADES FISICOQUIMICAS DE LAS EMULSIONES.	19
3.1 Tamaño de la partícula	19
3.2 Carga de la partícula	19
3.3 Dispersabilidad	20
3.4 Conductividad eléctrica	20
3.5 pH	21
3.6 Estabilidad	21
3.7 Propiedades superficiales	23
3.7.1 Tensión superficial	23
3.7.2 Tensión Interfacial	23
3.7.3 Adsorción y orientación en interfase.	24
4.0 GENERALIDADES DE REOLOGIA	26
4.1 Fluido Newtoniano.	26
4.2 Comportamiento No-Newtoniano.	27
4.3 Sólido ideal	28
4.4 Modelos reológicos.	30
4.5 Viscoelasticidad	30
4.6 Método de caracterización del comportamiento viscoelástico.	33
4.6.1 Método estático	33
4.6.1.1 Creep Compliance.	33
4.6.2 Método dinámico.	37
5.0 FACTORES QUE AFECTAN LAS PROPIEDADES REOLOGICAS DE EMULSIONES	42
5.1 Propiedades de la fase interna	42
5.2 Propiedades de la fase externa	44
5.3 Efectos electroviscosos.	44
5.4 Agente emulsificante	45
6.0 MEDICION DE PROPIEDADES REOLOGICAS	47
6.1 Viscosímetros capilares	47
6.2 Viscosímetros rotacionales.	48

PARTE II	Pág.
PROTOCOLO DE INVESTIGACION	
Objetivos.	55
Cuadro metodológico	56
Diseño experimental	57
Materiales y métodos	57
Referencias bibliográficas	74

INDICE DE TABLAS

No. Tabla		Pág.
1	Sistemas coloidales alimentarios.	4
2	Emulsiones aceite/agua y agua/aceite.	6
3	Agentes emulsificantes y sus valores de HLB.	9
4	Num. de HLB de algunos componentes.	17
5	Apariencia de una emulsión de acuerdo al tamaño de partícula.	20

INDICE DE FIGURAS

No. Figuras		Pág.
1	Fluidos no-Newtonianos	29
2	Sistemas modelos que muestran respuestas de deformación-tiempo.	31
3	Curvas de deformación para un material elástico y uno viscoelástico.	32
4	Curva típica de Creep-Compliance.	33
5	Relación entre esfuerzo y tiempo durante la aplicación de una deformación constante.	36
6	Modelos viscoelásticos.	37
7	Experimento dinámico.	39
8	Viscosímetro de cilindros concéntricos.	49
9	Viscosímetro de cono y placa.	51
		II

10	Viscosímetro de platos paralelos	53
11	Cuadro metodológico	56

SIMBOLOGIA

C_t	conductividad de la emulsión centrifugada
C_0	conductividad de la emulsión recién preparada.
dv/dy	gradiente de velocidad de corte
e	base del logaritmo natural
E_0	módulo elástico instantáneo
E_1	módulo elástico retardado en prueba de creep
F_c	factor de corrección (método de caída de la gota)
g	aceleración de la gravedad
G_r	módulo de corte
G'	módulo de almacenaje
G''	módulo de pérdida
G^*	módulo complejo
h	altura del cilindro
i	componente vectorial imaginario
J_m	compliance promedio
J_1	compliance para la zona elástica retardada en prueba de creep
J_N	compliance en la zona curva de la prueba de creep
J_0	compliance instantáneo
J_c^0	carga del estado estable
J	carga o compliance
J_R	compliance en la respuesta elástica retardada
K_s	constante elástica

K_w	constante de torsión del alambre
M	torque
N	velocidad angular
r	radio del plato
r	radio de un capilar o hilo
R	radio del cilindro interno
R_o	radio del recipiente cilindrico
R_i	radio del disco
S_r	corte recuperable
t	tiempo
T_m	tiempo de retardo
T	temperatura absoluta
w	amplitud de frecuencia
x	anchura del hueco

SIMBOLOGIA GRIEGA

γ_s	tensión superficial
γ_{AB}	tensión interfacial
γ_o	amplitud de la deformación
γ	velocidad de corte o de deformación
ρ_1	densidad del fluido más pesado
ρ_2	densidad del fluido más ligero
θ	ángulo de contacto
η	viscosidad newtoniana
τ	esfuerzo cortante o fuerza de cizalla
τ_o	amplitud del esfuerzo
γ_o	amplitud de la deformación
μ_o	viscosidad aparente

θ	deflexión angular
ρ_s	desplazamiento angular de la cabeza de torsión.
$\theta d(t)$	desplazamiento angular del disco como una función del tiempo, t.
θ_s	desplazamiento angular del disco a t=0
η_m	viscosidad media (asociada a la elasticidad)
η_n	viscosidad Newtoniana (zona curva en la prueba de creep)
τ_c	esfuerzo aplicado (Ley de Hooke).
δ	ángulo de fase
η'	viscosidad dinámica (prueba oscilatoria)
λ_1, λ_2	constantes de tiempo, referidas al tiempo de relajación y al de dilatación respectivamente.
Ω	velocidad angular
α	ángulo
ϕ^2	fracción volumen de la fase dispersa.

INTRODUCCION.

La ciencia de los coloides estudia los sistemas que contienen moléculas grandes o partículas pequeñas, es decir sistemas que ocupan una posición intermedia en lo que se refiere al tamaño de la partícula, entre las diluciones de sustancias de masa molecular relativamente pequeña y las dispersiones groseras.

Los sistemas coloidales más sencillos que se pueden formar son sistemas bifásicos, que constan de una fase dispersa y una fase continua; algunos ejemplos son: las emulsiones, suspensiones, aerosoles y espumas. Con mucha frecuencia se observan en la industria este tipo de sistemas coloidales, como en los plásticos, gomas, pinturas, detergentes, papel, suelos, productos farmaceuticos y productos alimenticios.

En la industria de alimentos, se presentan diversos tipos de emulsiones como es el caso de margarinas, mayonesas, mantequillas, aderezos y emulsiones cárnicas.

Las propiedades de estabilidad, consistencia, apariencia y comportamiento de estos sistemas es un factor importante para su aceptación por el consumidor. Estas propiedades pueden ser modificadas por la adición de hidrocoloides y proteínas. Sin embargo no existen muchos estudios en la bibliografía relacionados con la interacción de estos polímeros (polisacárido aniónico y proteínas) desde un punto vista fisicoquímico y reológico. Por lo anterior, el objetivo principal de este proyecto es realizar un estudio del efecto de la interacción polisacárido aniónico-proteína en una emulsión altamente concentrada.

El proyecto de investigación se divide en dos partes: la primera es una recopilación bibliográfica que consta de seis temas en el que cada uno de ellos nos permite conocer acerca de que son las emulsiones, propiedades y factores que afectan su estabilidad y comportamiento reológico. La segunda parte del trabajo es la presentación de un protocolo de investigación con el que se pretende determinar como se afectan las propiedades fisicoquímicas y reológicas de emulsiones estabilizadas con diferentes polisacáridos aniónicos y dos proteínas como emulsificante.

TEMA 1

1.0 ANTECEDENTES.

En la industria de los alimentos las emulsiones son sistemas que se presentan con frecuencia tanto en forma natural como aquellas que son elaboradas. Estas emulsiones presentan características como estabilidad, apariencia, etc., que son factores determinantes para que sean aceptados por el consumidor. Se han realizado diversos estudios relacionados con estas características.

Acton y Saffle (1971), evaluaron el aislado de soja, caseinato de sodio y gelatinas como estabilizantes para una emulsión aceite/agua con una fase oleosa de 20-50% y concentraciones de proteínas de 0.5-2.5%. Ellos fundamentaron que incrementando la concentración de aceite y proteína incrementa la estabilidad de la emulsión, debido a que estos factores están altamente interrelacionados.

Kiosseoglou y Sherman (1983), estudiaron las propiedades viscoelásticas y el tamaño de la gota de aceite en emulsiones estabilizadas con yema de huevo. Factores tales como pH, concentración de NaCl influyeron sobre los parámetros de viscoelasticidad. En el mismo trabajo observaron que la adición de un polisacárido (CMC) afectaba las propiedades viscoelásticas y también el tamaño de gota de la fase interna, y que posiblemente eso se debía a las interacciones polisacárido (CMC) y yema de huevo. Estos estudios revelan la importancia de los componentes de la yema de huevo en la estructura de las emulsiones concentradas como es el caso de mayonesas y aderezos.

Hennock y col. (1984), estudiaron el efecto de la goma xantana sobre la reología y estabilidad de emulsiones

aceite/agua. Vernon y Sherman (1981), estudiaron el efecto de las diferentes cantidades de goma mesquite y emulsificante Tween sobre las propiedades reológicas y estabilidad de emulsiones de aceite de maíz/agua. Las propiedades de estas emulsiones se vieron favorecidas gracias a la cantidad de los dos emulsificantes presentes en la emulsión.

Coia y Stauffer (1987), estudiaron la vida de anaquel de emulsiones usando varios hidrocolides comerciales (alginato de propileno glicol, xantana y tragacanto) para lo cual ellos encontraron que una sola goma no proporciona buena estabilidad en la emulsión como lo encontraron para una mezcla de dos o más gomas. Stauffer (1980); Anónimo (1977), han mostrado que ciertas gomas como alginato propileno glicol y tragacanto disminuyen la tensión interfacial, la cual contribuye a la estabilidad de emulsiones en una combinación de viscosidad y actividad superficial.

Rha (1979), ha discutido el papel de la microestructura molecular del alimento sobre sus propiedades viscoelásticas. Las técnicas para medir propiedades reológicas incluyendo viscoelásticas han sido revisados por Van Wazer y colaboradores (1963), Walters (1975), Worlow (1980) y Dealy (1982).

Dickinson y col. (1993), realizaron un estudio sobre la influencia de los polisacáridos aniónicos (rhamsan), haciendo la cinética del cremado en emulsiones concentradas aceite/agua, también el comportamiento reológico en un rango de esfuerzo cortante 10^2 - 10 Pa.

Otsubo y Prud'homme (1994), realizaron un estudio sobre el efecto de la tensión interfacial y tamaño de la gota en las

propiedades reológicas de emulsiones aceite en agua, las cuales mostraron un comportamiento viscoelástico. A fracciones de volumen altas de la fase interna, la emulsión presenta una notable elasticidad que resulta de la energía interfacial asociada con la deformación de la película interfacial. El módulo elástico y viscoso son proporcionales a la tensión interfacial e inversamente proporcional al tamaño de la gota.

1.1 GENERALIDADES SOBRE EMULSIONES.

Muchos alimentos tienen naturaleza coloidal; la ciencia de los coloides estudia los sistemas en que uno o más de sus componentes; tienen dimensiones comprendidas entre 1 nm y 1 mm, es decir, sistemas que contienen moléculas grandes o partículas pequeñas. La tabla 1 nos muestra algunos ejemplos de sistemas coloidales.

Tabla No. 1 Ejemplos de sistemas coloidales alimentarios

Fase dispersa	Fase continua	Nombre	Ejemplo
Líquido	Gas	Niebla, aerosol	Pulverizador
Sólido	Gas	Humo, aerosol	Humo
Gas	Líquido	Espuma	Nata montada
Líquido	Líquido	Emulsión	Mayonesa
Sólido	Líquido	Sol, solución coloidal, suspensión en gel	Zumo de fruta concentrado, batidos.
Gas	Sólido	Espuma sólida	Merengue, pan

Fuente: Lewis, 1993

Las emulsiones son, generalmente, productos de origen sintético preparadas con un procesador (homogenizadores, emulsificadores, etc) de alimentos; sin embargo existen grandes cantidades de emulsiones naturales que contienen muchos nutrientes esenciales, como: grasas, carbohidratos, proteínas, vitaminas, minerales (trazas) y agua.

La leche por ejemplo es una emulsión natural líquida de baja viscosidad, mientras que la salchicha tipo frankfurt es una emulsión de alta consistencia. Algunos otros ejemplos de

emulsiones son los sustitutos de la mantequilla, oleomargarinas, aderezos para ensalada, mayonesas y emulsiones cárnicas. En muchas emulsiones los emulsificantes cumplen con más de una función; en helados dan las características de aereación requeridas. La estabilidad de las emulsiones es favorecida por la adición de un agente emulsificante el cual es un agente que reduce la tensión interfacial entre las dos fases o bien por la adición de un hidrocoloide o estabilizante que tiende a incrementar la viscosidad de la fase continua lo que modifica las propiedades reológicas de los productos.

El comportamiento reológico de las emulsiones alimenticias no puede ser clasificado como el comportamiento típico de líquidos (viscosidad) o aquel de los sólidos (elasticidad). Cuando estos materiales son sujetos a un pequeño esfuerzo, ya sea cortante, compresional o extensional, de manera que su estructura interna tan sólo sufra un cambio mínimo, se comporta con las características tanto de sólido como de líquidos, y a este fenómeno se le denomina viscoelasticidad. (Vernon, 1983).

1.2 DEFINICION DE EMULSION.

Una emulsión es un sistema termodinámicamente inestable que consiste de un líquido inmisible intimamente dispersado en otro en forma de gotas cuyo diámetro en general excede 0.1 micras. Tales sistemas poseen una estabilidad mínima, la cual puede ser mejorada por un agente de superficie activa, y que pueden ser: lípoteínas, mono y diglicéridos. (Coia y Stauffer, 1987).

1.3 CLASIFICACION DE EMULSIONES.

Las emulsiones se pueden dividir en las siguientes clases:

- a) Emulsiones de aceite en agua (o/w) en las cuales las gotas de aceite se dispersan en un medio acuoso.
- b) Emulsiones agua en aceite (w/o) en las cuales las gotas de agua se dispersan en aceite o grasa.
- c) Emulsiones multiples (w/o/w) (o/w/o).
- d) Microemulsiones (diámetro menor a $10^{-6}m$).

Las emulsiones se clasifican dependiendo de su relación de fase interna en:

- 1.- Emulsiones de baja relación de fase dispersa (menor del 30%).
- 2.- Emulsiones de media relación de fase dispersa (entre el 30 y 70%).
- 3.- Emulsiones de alta relación de fase dispersa (mayor 70%).

Tabla No. 2 Algunos ejemplos de emulsiones alimenticias aceite en agua y agua en aceite

Emulsiones o/w	Emulsiones w/o
Leche	Margarina
Nata	Dispersiones de bajo contenido en grasa
Mayonesa	Cremas pasteleras
Helado	

Fuente: Lewis, 1993

2.0 CARACTERISTICAS GENERALES DE AGENTES EMULSIFICANTES

La formación y estabilización de emulsiones está favorecida por la adición de agentes emulsificantes. Estos agentes actúan reduciendo la tensión interfacial y por tanto la cantidad de trabajo necesaria para producir la emulsión. La emulsión se estabiliza posteriormente impidiendo la reagrupación de la fase dispersa (coalescencia) y asegurando que las gotitas sean pequeñas y de tamaño uniforme; la estabilidad resultará aumentada empleando una fase continua de elevada viscosidad, una carga uniforme similar y por la producción de fuertes películas mecánicas.

Los agentes emulsificantes son compuestos con superficie activa (monoglicéridos y diglicéridos), gomas (acacia, metilcelulosa, etc.) o arcillas finamente divididas (cocoa, gomas, etc.). Sin embargo todos estos materiales funcionan de manera diferente dependiendo del tipo de emulsión y de las condiciones. (Lynch y Griffin, 1974).

2.1 DEFINICION DE EMULSIFICANTE

Los emulsificantes son moléculas anfifílicas, las cuales poseen partes hidrofílicas y lipofílicas. La parte hidrofílica puede ser cualquiera de una gran variedad de grupos polares; la parte lipofílica está hecha de hidrocarburos ramificados, lineales o cíclicos. Además son sustancias que reducen la tensión superficial en la interfase entre dos fases normalmente inmiscibles permitiendo que ambos se mezclen para formar una emulsión.

2.2 CLASIFICACION DE EMULSIFICANTES

Los emulsificantes se pueden clasificar de acuerdo a su comportamiento iónico en : aniónico, catiónico, no iónico y anfotéricos. Los emulsificadores del tipo iónico están compuestos de un grupo orgánico lipofílico y uno hidrofílico y pueden dividirse en aniónicos y catiónicos, dependiendo de la naturaleza del grupo iónico activo.

Los emulsificantes no iónicos muestran una tendencia aparente a ionizarse, por lo tanto, se pueden combinar con otros agentes de superficie activa no iónicos y con agentes aniónicos y catiónicos. Mientras que los emulsificantes anfotéricos tienen la facultad de comportarse como aniónicos o catiónicos, dependiendo de la acidez del medio. (Lynch y Griffin, 1974)

Puede disponerse de numerosos agentes emulsificantes diferentes. Algunos de ellos aparecen en la Tabla 3, junto con algunos valores de balance hidrófilo-lipófilo (HLB) (es decir, la razón entre el porcentaje en peso de grupos hidrófilos en la molécula del emulsificante y el porcentaje en peso de grupos hidrófobos). Pueden subdividirse en emulsificantes iónicos y no iónicos. (Lewis, 1993)

Algunas características deseadas de los emulsificantes alimentarios:

- 1.- La habilidad para reducir la tensión interfacial abajo de 10 dinas/cm. preferentemente 5 dinas/cm.
- 2.- Habilidad para ser absorbido rápidamente por la interfase.
- 3.- Poseer la propiedad de balance de grupos hidrofílicos según el tipo de emulsión deseada (w/o, o/w).

Tabla No. 3 Algunos agentes emulsificantes y sus valores HLB

Iónico	Valor HLB	No iónico	Valor HLB
Emulsificantes generales.			
Sales del ácido oleico		Esteres de glicerol	2.8
por ej., potasio	20.0	Esteres de poliglicerol	
por ej., sodio	18.0	Esteres polipropilénglicol-ácido graso	3.4
Estearoil-2-lactilato sódico		Esteres de sorbitol-ácido graso.	4.7
Fosfolípido por ej. lecitina		Acidos grasos de polioxietilén-sorbitol	14.9-5.9
Proteína por ej. gelatina por ej. albúmina de huevo			
Hidrocoloides			
Pectina		Guar	
Alginatos		Albarrobo	
Xantana		Carboximetil-celulosa	
Tragacanto	11.9	Hidroxipropil-celulosa	
Agar		Metil-celulosa	10.
Carragenina			
Goma arábica.			

Fuentes:(Lewis, 1993)

- 4.- Habilidad para impartir un gran potencial electrocinético para dispersar las gotitas.
- 5.- Habilidad para una función efectiva a bajas concentraciones.
- 6.- Resistencia para cargas químicas.
- 7.- Falta de olor, color, toxicidad.
- 8.- Económicos.

Una combinación de 2 emulsificantes, uno soluble en aceite y otro soluble en agua, es frecuentemente más efectivo para estabilizar, que un solo emulsificante. (Torres, 1980)

Por su acción, los emulsificantes se distinguen de otro gran

grupo de compuestos llamados estabilizantes (gomas), los cuales también estabilizan emulsiones pero lo hacen formando una capa protectora alrededor de las gotas de la fase dispersa e incrementando la viscosidad así como una protección coloidal (Kachholz y Schlingmann, 1987).

Las proteínas pueden actuar como emulsificantes para disminuir la tensión interfacial entre el agua y aceite, formando una fuerte película en la interfase la cual previene la coalescencia de las partículas de aceite. (Elizalde, et. al., 1988).

Las proteínas forman una clase especial de material polimérico. El comportamiento de flujo de las proteínas en solución concentrada o diluida depende del pH, fuerza iónica y temperatura (al igual que ocurre con muchos otros hidrocoloides).

La gelatina y la clara de huevo, ambas proteínas, son buenos emulsificantes, pero la yema de huevo es superior a cualquiera. La yema de huevo tiene aproximadamente una tercera parte de grasa. Pero los constituyentes en la yema que la hacen un emulsificante superior son las lipoproteínas. (Charley, 1987)

2.3 HIDROCOLOIDES.

Los hidrocoloides como las gommas vegetales y gelatina, actúan como estabilizadores en una emulsión aceite/agua para aumentar la viscosidad de la fase acuosa continua (emulsificantes auxiliares y a veces formando fuertes capas interfaciales alrededor de las gotitas de aceite), las gommas son polisacáridos que pueden ser aniónicas o no iónicas. Las gommas aniónicas incluyen : Pectina, alginatos, tragacanto, agar, carragenina y

arábica, carboximetilcelulosa. Mientras que dentro de las gomas no iónicas se incluyen: hidroxipropilcelulosa y metilcelulosa.

La funcionalidad de las gomas en las emulsiones depende del pH, la presencia de electrolitos y temperatura, algunas gomas aniónicas pueden interactuar con proteínas para formar diferentes tipos de sistemas.

Por ejemplo la kappa-carragenina puede interactuar con las proteínas de la leche para formar una estructura de gel deseado el cual puede ayudar a estabilizar una emulsión. La kappa-carragenina también puede formar complejos con albúmina de huevo, los extractos ácidos de albúmina de soya y extractos ácidos de gelatina.

Las emulsiones preparadas con carboximetilcelulosa son inestables en un rango de pH ácido.

Diversas gomas han sido consideradas como emulsificantes auxiliares y son ideados para fomentar la estabilidad de una emulsión incrementando la viscosidad de la fase acuosa y disminuyendo la velocidad de coalescencia.

Los hidrocoloides son sustancias poliméricas que son solubles o dispersables en agua.

En soluciones muy diluidas, la mayoría presentan comportamiento Newtoniano. Al elevar la concentración la viscosidad aumenta rápidamente y se encuentra con frecuencia una transición al comportamiento no Newtoniano; muchos de ellos forman gales a concentraciones relativamente bajas. El tiempo de hidratación puede ser bastante significativo para algunas gomas; por ejemplo, una dispersión de goma guar al 1% tardará unas 24 h en alcanzar su viscosidad máxima o una viscosidad próxima a

ella. La viscosidad de muchos hidrocoloides puede verse afectada de manera significativa por el pH del medio y la presencia de sustancias tales como sales, azúcares y proteínas. (Lewis, 1993)

Características de algunos polisacáridos aniónicos:

CARBOXIMETILCELULOSA DE SODIO (CMC): Uno de los más importantes derivados de celulosa y la más usada químicamente. La celulosa es un polímero lineal de unidades β -anhidroglucosa, cada unidad de anhidroglucosa contiene tres grupos hidroxilo.

La CMC es preparada por la reacción de la celulosa hidroxilica con monocloroacetato de sodio. El grado de la reacción de celulosa hidroxilica para formar algún derivado es llamado "grado de sustitución" (DS) y es definido como el número promedio de los tres grupos hidroxilo en la unidad anhidroglucosa que ha reaccionado.

La CMC es una sal de un ácido carboxílico; su pK varía un poco dependiendo del grado de sustitución. El producto comercial casi puro de DS de 0.8 tiene un pK igual a 4.4. Las condiciones óptimas para mayor solubilidad y propiedades físicas preferidas son obtenidas con un grado de sustitución mucho más bajo. La mayor parte de productos comerciales disponibles tienen grado de sustitución de 0.4-1.2 D.S., para uso en alimentos el grado de sustitución es restringido a un máximo de 0.9.

Las características de solubilidad de la CMC no dependen únicamente del grado de sustitución sino también de la uniformidad de la distribución de los grupos sustituyentes carboximetil sobre la cadena del polímero.

Las soluciones de CMC pueden ser preparadas en un amplio rango de viscosidades desde 50,000 cp. para una solución al 2%

TEMA 2

de CMC-7H, hasta 8 cp. para una solución al 2% de CMC-7L1 (Hercules, Inc; 1966). Se ha elaborado un tipo especial de goma celulosa, CMC-7HOF para su aplicación en alimentos la cual se exige sea estable a pH's bajos. La goma CMC como polímero aniónico reacciona con proteínas en muchos casos para mejorar propiedades funcionales. Las soluciones de CMC al reaccionar con gelatina dan sistemas caracterizados por un anormal incremento de viscosidad; el grado de este incremento es afectado por pH, concentración, tipo de gelatina y presencia de sal.

La habilidad de espesamiento y propiedades de emulsificación de CMC pueden ser usadas para estabilizar aderezos, mayonesas y productos similares (Anónimo, 1952 y Fouassin, 1957).

Bondi y Spitzer (1959), sugieren el uso de 0.5-0.8% de CMC en combinación con 0.25-0.40% de agar y otras gomas relacionadas en la formulación de un aderezo italiano bajo en calorías, con características oleosas. (Glicksman, 1969).

CARRAGENINA: Todas las carrageninas tienen común estructura característica de polisacáridos lineales existentes como 1,3 - β -D-galactopiranosil y 1,4 - α -D-galactopiranosil, la unión de las unidades 1,3- ocurre con el 2- y 4- sulfatos u ocasionalmente no sulfatados. Las uniones de las unidades 1,4 ocurren con el 2- y 6- sulfatos y el 2, 6- disulfatos y el 3, 6- anhídrido, y el 3,6-anhídrido-2-sulfato. La sulfatación en C, aparentemente nunca ocurre. Esta abundancia de posibilidades para la sustitución en los copolímeros básicos admite la posibilidad de un espectro continuo de diversos tipos de carragenina. Sin embargo, estos existen como variantes híbridos de un número pequeño de polisacáridos límites de estructura química definida. Las

carrageninas son polisacáridos sulfatados, actualmente se encuentran diversos tipos como son: κ (kappa), λ (lamda), ι (iota), μ (miu), ν (nu), ξ (xi), θ (teta), comercialmente se dispone de kappa, iota y lamda; son muy usadas en la industria alimentaria debido a sus propiedades estabilizantes, espesantes, gelificantes y dispersantes.

Todas las carrageninas son solubles en agua y leche caliente, pero insoluble en solventes orgánicos.

La carrageninas son compatibles con alcohol, glicerina y propilen glicol, pero incompatibles con detergentes, aminas de bajo peso molecular y proteínas cercanas a su punto isoeléctrico.

Las carrageninas forman soluciones altamente viscosas como resultado de su estructura macromolecular no ramificada y carácter polianiónico. El promedio de viscosidad una solución al 2% está en un rango entre 500 y 1000 cp. La viscosidad de una solución depende de varios factores tales como su alto peso molecular, concentración, temperatura, tipo de carragenina y cationes en solución.

El carácter no gelificante de solución acuosas λ -carragenina es debido a su alto contenido de grupos éster sulfatos, el cual resulta un entorpecimiento en la cadena del polisacárido.

Las características de flujo y estabilización de ingredientes en salsas y aderezos son mejoradas con la adición de ι -carragenina sin embargo, cierto grado de gelación se requiere con el fin de reducir la hidrólisis de los hidrocoloides, debido al bajo pH del producto. La ι -carragenina es usada como un emulsificante, espesante y agente dispersante en mezcla seca de aderezos, cocteles y espagetti.

La interacción con algunas proteínas ocurre por arriba del punto isoeléctrico, considerando a ambas la carragenina y proteína con carga negativa neta. Interacciones directas pueden ocurrir si la molécula es expuesta en regiones de residuos con aminoácidos cargados positivamente. (Enriquez y Flick, 1989).

TRAGACANTO: La goma tragacanto consiste de por lo menos dos componentes: una fracción que se hincha con agua "(bassorin)", y una porción hidrosoluble "(tragacanthin)". El mayor aminoácido presente en el material proteínico de la goma tragacanto es la hidroxiprolina. El sulfuro contiene aminoácidos como: cistina, cisteína, metionina presentes en concentraciones insignificantes.

El bassorin, es referido también como ácido de tragacanto que contiene un polisacárido neutral, con 3% de ácido urónico y es también referido como arabinogalactan.

La goma tragacanto es un polisacárido con un peso molecular aproximado de 8.5×10^5 daltons. La hidratación de goma tragacanto es parcialmente dependiente de la ionización del ácido D-galacturónico y el rearrreglo iónico de los grupos carboxilos.

Es un emulsificante bifuncional, que incrementa la viscosidad de la fase acuosa y también disminuye la tensión superficial en una emulsión aceite/agua. Es uno de los emulsificantes más usados en la industria alimentaria. La goma tragacanto a 0.5% muestra un comportamiento pseudoplástico, a concentraciones de 2-4% produce un gel. Produce soluciones de alta viscosidad, la viscosidad de una solución al 1% es de 3600 cp. medido a 60 r.p.m. en un viscosímetro Brookfield. Su máxima viscosidad ocurre a un pH de 8.

La goma tragacanto es generalmente adicionada a una concentración entre 0.4 y 0.75% de el total de peso del aderezo. (Enriquez y col., 1989).

2.4 SELECCION DEL EMULSIFICANTE

El HLB de un emulsificante es una expresión de su Balance Hidrófilo-Lipófilo, el balance del tamaño y fuerza de los grupos hidrófilos (afinidad hacia el agua o los polares) y los lipófilos (afinidad hacia el aceite o no polares) del emulsificante.

Todos los emulsificantes consisten de una molécula que combina ambos grupos hidrófilos y lipófilos.

Para la selección del mejor emulsificante se ha desarrollado un método conocido como sistema HLB desarrollado por Griffin (1983). Los valores HLB pueden ser determinados experimentalmente. Emulsificantes que posean valores HLB inferiores a 9 son lipofílicos, en tanto que los que tienen valores HLB comprendidos entre 8 y 11 son intermedios y los que poseen valores HLB situados entre 11 y 20 se consideran hidrofílicos.

Los valores HLB en el rango de 3-6 favorecerán las emulsiones de agua en aceite, mientras que para valores de HLB entre 8 y 18 se forman emulsiones de aceite en agua.

Generalmente se necesita una combinación de emulsificantes para lograr una emulsión estable, dando lugar por lo tanto a una mezcla de grupos hidrofóbicos e hidrofílicos.

En el caso de emulsificantes mixtos se mantiene una proporcionalidad aproximada.

Davies (1969), propone la forma de evaluar emulsificantes

en grupos por sus componentes, a cada uno se le asigna un número (positivo o negativo) que contribuye al número HLB total. El número

HLB se puede calcular usando la siguiente relación:

$$\text{HLB} = 7 + \sum \text{No. de grupos hidrofílicos} - \sum \text{No. de grupos lipofílicos.}$$

El número HLB para varios grupos de componentes son mostrados en la tabla 4.

Tabla No. 4 Número de HLB de algunos componentes

Grupos hidrofílicos	HLB	Grupos lipofílicos	HLB
-SONa	38.7	-CH-	-0.475
-COOK	21.1	-CH-	"
-COONa	19.1	-CH-	"
-N (amina terciaria)	9.4	-CH=	"
Ester (cadena sorbitan)	6.8		
Ester (libre)	2.4	-(CH-CH-CH-O-)	-0.15
-COOH	2.1		
-OH (libre)	1.9		
-O-	1.3		
-OH (cadena sorbitan)	0.5		

(Fuente: Friberg, Goubran y Kayali; 1990)

Ejemplificando lo anterior, Calcular el número HLB del alcohol cetílico ($C_{16}H_{33}OH$):

$$\text{HLB} = 7 + 1.9 + 16(-0.475) = 1.3$$

2.5 INTERACCION POLISACARIDO - PROTEINA

Las asociaciones entre proteínas y polisacáridos aniónicos han sido estudiadas ampliamente. La mayoría de estos estudios comprenden interacciones electrostáticas.

Para estas macromoléculas iónicas, el pH y la fuerza iónica tienen un papel importante en la asociación.

A valores de pH debajo del punto isoelectrico de la proteína ($\text{pH} < \text{pKa}$), las interacciones electrostáticas toman lugar entre los

grupos sulfatados de los polisacáridos y los grupos amina protonados de la proteína. En esta región de pH, si la fuerza iónica es lo suficientemente baja (Tolstoguzov, 1986) la formación de complejos insolubles es posible a niveles muy bajos de concentración de polímeros.

A pH por arriba del punto isoeléctrico ($\text{pH} > \text{pKa}$) los iones de metal polivalentes en solución establecen puentes electrostáticos entre las cargas negativas de los grupos sulfato de los polisacáridos y los grupos carboxil de la proteína (Lin, 1977).

Los tres principales efectos de interés para la industria de alimentos y que pueden ser logrados son :

- a) La estabilización de dispersiones de proteínas
- b) La co-precipitación de polímeros por abajo del punto isoeléctrico de la proteína y,
- c) La estabilización de emulsiones y espumas.

Los complejos con polisacáridos, usualmente incrementan la estabilidad de la emulsión y capacidad de emulsificación y posibilita el control de la consistencia en emulsiones (Larichev y col. 1983; Tolstoguzov, 1986).

La formación de complejos insolubles entre estas macromoléculas puede producir efectos indeseables en algunas formulaciones de alimentos. (Silva y Rao, 1992).

TEMA 3

3.0 PROPIEDADES FISICOQUIMICAS DE EMULSIONES

Generalmente, se puede decir que las propiedades de una emulsión dependen de :

- 1) Las propiedades de la fase continua.
- 2) La relación entre la fase continua y la interna.

Algunas propiedades de las emulsiones son:

3.1 TAMAÑO DE LA PARTICULA:

El tamaño de partícula es usado para expresar el diámetro de los glóbulos de la fase interna. Si el tamaño de partícula no es uniforme, se utiliza el tamaño promedio, para denotar el tamaño de partícula de la emulsión, o el rango de tamaños. El valor más pequeño y más grande de tamaño de partícula, se usan para dar el rango de tamaños de partícula presentes en la emulsión.

El tamaño de la partícula depende del tipo y cantidad de emulsificante, de la manera de preparar la emulsión y del orden de adición de los ingredientes. Muchas emulsiones comerciales tienen un tamaño de partícula de 0.5 a 2.5 μ . Un tamaño de partícula uniforme y fino es utilizado como un indicador de una buena estabilidad. El tamaño de partícula de una emulsión puede estimarse por su apariencia según la tabla 5.

3.2 CARGA DE LA PARTICULA.

La fase dispersa de prácticamente todas las emulsiones, exhibe una carga eléctrica que puede determinarse por electroforesis. Esta carga eléctrica puede ser causada por la disociación de uno de los ingredientes o, en el caso de

emulsiones no iónicas, puede causarse por fricción eléctrica. La carga eléctrica es mayor en sistemas iónicos que en los no iónicos.

Tabla No. 5 Apariencia de una emulsión de acuerdo al tamaño de partícula.

TAMAÑO DE PARTICULA (μ)	APARIENCIA
Mayor a 1	Emulsión blanca-lechosa
de 0.1 a 1	Emulsión blanca-azul
de 0.5 a 0.1	Emulsión gris
0.05 y menores	Emulsión transparente.

(Fuente: Lynch y Griffin, 1974)

En emulsiones de tamaño de partículas pequeñas la carga es de gran importancia para mantener la estabilidad. En emulsiones de alta viscosidad la carga eléctrica es menos importante para mantener la estabilidad.

3.3 DISPERSIBILIDAD.

La dispersibilidad de una emulsión depende del tipo de emulsión. Si la fase externa es agua, la emulsión puede dispersarse o diluirse con agua o solventes acuosos. Si la fase externa es aceite, se puede diluir o dispersar en materiales oleosos.

3.4 CONDUCTIVIDAD ELECTRICA.

La conductividad de una emulsión depende de la conductividad de la fase externa. Una emulsión de aceite/agua es buena conductora de la electricidad; una emulsión agua/aceite es poco conductora. Por esta razón, la conductividad sirve como prueba para identificar el tipo de emulsión.

De acuerdo a Kato y col. (1985), su método de conductividad

es basado sobre el principio que la conductividad de una emulsión aceite agua incrementa como una función del tiempo debido al cremado de glóbulos de grasa. Estos glóbulos son no conductores con respecto a la una mezcla agua-proteína la cual si es buena conductora (Webb y col., 1970).

3.5 pH.

Para obtener una buena emulsión, es necesario ajustar el pH para conseguir los efectos deseados. Los productos emulsificados no iónicos se encuentran dentro de un rango de pH de 3-10 dependiendo del tipo o naturaleza del emulsificador.

3.6 ESTABILIDAD

La estabilidad de una emulsión es evidenciada por la retención de la apariencia original, de la viscosidad y olor, bajo condiciones de almacenamiento y agitación. Una estabilidad pobre, excepto por la falta de color y olor, es causada generalmente por la coalescencia de partículas dispersas. (Lynch y Griffin, 1974).

Uno de los factores que influyen en la estabilidad de las emulsiones contra la floculación, es el tipo de emulsificante empleado. En el caso de emulsiones estabilizadas con compuestos de bajo peso molecular, tales como los electrolitos las sustancias tensoactivas tipo detergentes, la tasa de floculación está influenciada por las fuerzas de atracción de London-Van der waals y por la repulsión electrostática entre las dobles capas de igual signo existentes en las superficies de las gotas. Sin embargo, en el caso de emulsiones estabilizadas con agentes

macromoleculares como son las proteínas y las gomas, que es caso de las emulsiones alimenticias, la tasa de floculación se ve afectada por factores estéricos.

Estos polímeros no son absorbidos en su totalidad en la superficie de las gotas y solo segmentos de la molécula son adsorbidos.

La inestabilidad en emulsiones puede ser dividida en cuatro categorías:

a) Cremado: es decir, Debido a la colisión de las gotas de la fase dispersa, forman agregados o micelas individuales que pueden coalescer. Cuando la densidad de las dos fases son diferentes estas tienden a separarse por el proceso de cremación de manera análoga a la separación de la crema de la leche.

b) Floculación: es decir, la agregación de gotas a través de la interacción entre macromoleculas adsorbidas. No obstante, esto generalmente modifica las propiedades físicas de la emulsión y especialmente las propiedades reológicas, la distribución del tamaño de partícula.

c) Coalescencia: es decir, un incremento en el tamaño de la gota en cual en el límite produce la separación de la fase acuosa y oleosa.

d) Inversión de fase: es decir, el cambio de una emulsión aceite/agua a una emulsión agua/aceite, cuando el volumen de la fase aceite es suficientemente alta como en el caso de mayonesas o margarinas.

Estos procesos no son independientes uno del otro, ya que para llegar a la coalescencia debe haber un incremento en el volumen de la fase por cremado.

3.7 PROPIEDADES SUPERFICIALES.

3.7.1 TENSION SUPERFICIAL

Es bien sabido que existen fuerzas atractivas de Van der Waals de corto alcance entre las moléculas y que éstas son responsables de la existencia del estado líquido. Los fenómenos de tensión superficial e interfacial se pueden explicar fácilmente en función de estas fuerzas. Las moléculas que están situadas en el seno de un líquido, están sometidas a fuerzas iguales de atracción en todas direcciones, mientras que las que están situadas, por ejemplo, en una interfase líquido-aire experimentan fuerzas atractivas no equilibradas con un empuje resultante hacia el interior del líquido, con lo cual las burbujas de aire que se encuentran en la superficie pasarán al interior del líquido y tenderán a contraerse espontáneamente, razón por la cual las gotas de líquido y las burbujas de gas tienden a tomar una forma esférica.

La tensión superficial γ_s de un líquido se define como la fuerza en dinas que actúa perpendicular a cualquier línea de 1 cm de longitud en la superficie del líquido y tiene las unidades de dina cm^{-1} .

3.7.2 TENSION INTERFACIAL

En la interfase entre dos líquidos inmiscibles existirá un desequilibrio de fuerzas intermoleculares; esto da origen al fenómeno de la tensión interfacial. Las tensiones interfaciales se encuentran normalmente entre las tensiones superficiales individuales de los líquidos en cuestión.

El método de la caída de la gota puede ser fácilmente modificado para medir la tensión interfásica. Una microjeringa o microbureta se utilizan para aplicar el fluido más denso en el menos denso, a través de un tubo capilar de radio R. La tensión interfásica γ_{AB} se calcula a partir de la ecuación siguiente:

$$\gamma_{AB} = \frac{V(\rho_1 - \rho_2) g F_c}{r}$$

donde V es el volumen de una gota, ρ_1 y ρ_2 son las densidades de los fluidos más pesados y más ligero, respectivamente, r es el radio capilar, g es la constante de gravedad y F_c es el factor de corrección.

El factor de corrección depende de la relación V/r^3 , siendo V el volumen de una gota y r el radio externo del tubo.

Hablando en términos generales, cuanto mayor es la tensión interfacial, menor es la solubilidad de los solventes entre si. Para facilitar la emulsión, la tensión interfacial entre agua y aceite debería hacerse disminuir por debajo de 10 mN m^{-1} . Muchos de los agentes emulsionantes y detergentes disponibles funcionan de este modo disminuyendo la tensión interfacial. (Lewis, 1993)

3.7.3 ADSORCION Y ORIENTACION EN INTERFASES

Las sustancias tales como ácidos grasos y alcoholes de cadena corta son solubles tanto en agua como en hidrocarburos (aceite). La parte hidrocarbonada de la molécula les confiere su solubilidad en el aceite, mientras que el grupo $-\text{COOH}$ o $-\text{OH}$ polar tiene la suficiente afinidad con el agua para solubilizar una cadena corta no polar y formar disoluciones acuosas. Si estas

moléculas se sitúan en una interfase aceite-agua, se colocan con sus grupos hidrofílicos en la fase acuosa y dejan que las colas hidrocarbonadas hidrofóbica escapen a la fase aceite.

La fuerte adsorción de estas sustancias a la interfase en forma de una capa monomolecular orientada se llama **Actividad superficial**. Las sustancias con actividad superficial (o surfactantes) son moléculas que tienen partes polares y no polares (anfifílicas). La actividad superficial es un fenómeno dinámico, puesto que el estado final de una superficie o interfase representa un equilibrio entre estas tendencias a la adsorción y la tendencia hacia la disolución completa debido a la agitación térmica de las moléculas.

Si la tensión interfacial entre dos líquidos se hace lo suficientemente pequeña por adición de un surfactante, tendrá lugar fácilmente una emulsificación, porque sólo requerirá un aumento de energía libre superficial relativamente pequeña.

TEMA 4

4.0 GENERALIDADES DE REOLOGIA

La reología ha sido definida como la deformación de los objetos bajo la influencia de fuerzas aplicadas a ellos. Los sólidos, como los líquidos, pueden verse sometidos a un gran número de diferentes tipos de fuerzas.

El comportamiento reológico más sencillo es el que presentan, por una parte, los fluidos viscosos Newtonianos y, por otra, los sólidos elásticos de Hooke. El sólido ideal se representa por el sólido Hookeano, y el líquido ideal como el líquido Newtoniano. Ambos carecen de estructura, ambos son isótropos (muestran las mismas propiedades en todas las direcciones) y ambos siguen con exactitud sus leyes respectivas.

Sin embargo, la mayoría de los materiales, y en especial los de naturaleza coloidal, tienen un comportamiento mecánico que es intermedio entre dos extremos con características viscosas y elástica llamados viscoelásticos. (Shaw, 1970).

4.1 FLUIDOS NEWTONIANOS

Cuando se aplica un esfuerzo cortante a un fluido, ésta origina una velocidad de deformación; esta deformación es denominada flujo y no presentan ninguna recuperación al cesar el esfuerzo, ya que la energía empleada en vencer la resistencia interna de fricción se ha disipado como calor.

Si una fuerza cizallante F se aplica sobre un área A de la superficie de un fluido en contacto con un plano estacionario, entonces la capa superior del fluido se desplazará con una velocidad v mientras la capa en contacto con el plano quedará estacionaria. La capa superior a su vez arrastra a la capa

subyacente, con una velocidad ligeramente reducida, y ésta a su vez arrastra a la capa siguiente. En consecuencia, se establece un gradiente de velocidad dentro del fluido. El valor del gradiente de velocidad dependerá de la viscosidad del fluido.

El esfuerzo cortante τ al que el fluido está sometido viene dado por:

$$\tau = \frac{\text{fuerza (F)}}{\text{area (A)}} = Nm^{-2}$$

Para el tipo de fluidos conocido como fluidos Newtonianos existe una relación lineal entre el esfuerzo cortante y la velocidad de corte.

El comportamiento de flujo de algunas emulsiones muy diluidas puede ser caracterizado por un solo parámetro, la viscosidad Newtoniana la cual está definida como:

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}}$$

Como la viscosidad del líquido, η está dada por la relación $\tau/\dot{\gamma}$, y ésta se mantiene constante, η puede ser determinada con una sola medición independiente de la magnitud de τ o $\dot{\gamma}$. Sin embargo, el comportamiento de flujo de la mayoría de las emulsiones alimenticias no pueden ser caracterizadas con una viscosidad constante y tienen que ser caracterizadas por lo menos con dos parámetros o con modelos más complejos.

4.2 COMPORTAMIENTO NO NEWTONIANO.

Muchos fluidos presentan una relación no lineal entre el

esfuerzo cortante y la velocidad de corte. Tales fluidos se denominan no Newtonianos.

Ejemplos de fluidos no Newtonianos son las soluciones concentradas de macromoléculas (almidones, proteínas y gomas), y materiales coloidales tales como emulsiones, pastas y suspensiones. La viscosidad y la acción cizallante dependen de una serie de factores como son los siguientes:

- a) La naturaleza de las fases continua y dispersa.
- b) Las interacciones partícula-partícula y partícula-solvente.
- c) La concentración de partículas, su forma, tamaño y composición química.

Muchos alimentos naturales y formulados tienen naturaleza coloidal; por ejemplo, leche, crema, mayonesa y salsa de tomate. Los fluidos no Newtonianos son más difíciles de utilizar y caracterizar de forma experimental puesto que la viscosidad dependerá de las condiciones experimentales seleccionadas. La viscosidad registrada bajo esas condiciones se denomina viscosidad aparente μ_a y es igual al esfuerzo cortante dividido entre la velocidad de corte. Teniéndose un valor de μ_a para cada valor de $\dot{\gamma}$.

Estos fluidos pueden subdividirse en dos grupos principales, dependientes e independientes del tiempo de cizallamiento. Fig. 1

4.3 SOLIDO IDEAL

Cuando se aplica un esfuerzo cortante a un sólido elástico típico, inmediatamente aparece una deformación que es proporcional al esfuerzo aplicado y permanece constante; es decir, cumple la ley de Hooke. Al cesar el esfuerzo, la energía elástica almacenada por el sólido se libera y éste recupera inmediatamente

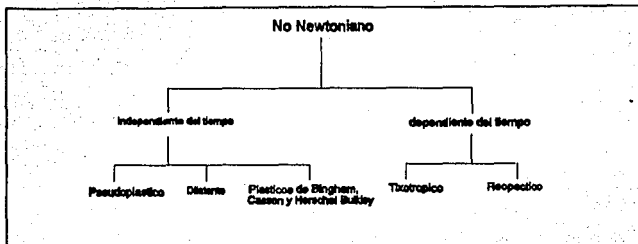


Fig. 1 Fluidos no-Newtonianos. (Fuente: Lewis, 1993)

su forma inicial.

Para ciertos cuerpos sólidos, la relación entre esfuerzo y deformación es representada como una línea recta que parte desde el origen hasta el llamado límite de elasticidad, de acuerdo con la ley de Hooke: $\tau = E\gamma$. El factor de proporcionalidad (E), para una fuerza aplicada perpendicularmente a un área definida por el esfuerzo, es llamado "módulo de elasticidad" o "módulo de Young. Para un esfuerzo cortante, o un fuerza aplicada paralelamente a un área definida por el esfuerzo, el "módulo de rigidez" (G), o módulo de Coulomb, es una medida de la resistencia del material al cambio en su forma y se define como la razón del esfuerzo cortante-deformación: $G = \tau/\gamma$. Nótese que el módulo de elasticidad es la razón de esfuerzo-deformación: $E = \tau/\gamma$.

Si una fuerza se aplica en todas direcciones (isotrópicamente) y se obtiene el cambio en volumen de un cuerpo, entonces se puede calcular el "módulo de volumen" como: $K = \sigma/\epsilon$, donde σ es el esfuerzo isotrópico y ϵ es la deformación volumétrica.

4.4 MODELOS REOLOGICOS

El comportamiento reológico de los materiales complejos puede explicarse en términos de la propiedad elástica básica (es decir, E , G y K) y la propiedad viscosa básica (es decir, μ) mediante los sistemas modelo.

El sólido de Hooke se representa mediante un muelle. La deformación producida por un esfuerzo cortante de cizalla es proporcional a la fuerza aplicada y tiene lugar instantáneamente.

El líquido Newtoniano se representa por un recipiente donde un émbolo se empuja a través de un líquido. La velocidad de corte es proporcional al esfuerzo cortante aplicada. Cuando cesa al esfuerzo, no hay cambio en la deformación.

Si se incluye un elemento adicional conocido como el deslizador de St. Venant; esto introduce el concepto de fuerza límite de rozamiento. Por debajo de la fuerza límite no se produce flujo; por encima de ella se desliza libremente, sin ofrecer resistencia.

Estos tres elementos aparecen en la fig. 2 junto con sus respectivas curvas deformación-tiempo (el deslizador de St Venant se muestra por debajo de la fuerza limitante). Los modelos para materiales complejos se elaboran mediante combinaciones de estos elementos dispuestos en serie o en paralelo.

4.5 VISCOELASTICIDAD.

Un material viscoelástico se diferencia de un fluido plástico en el sentido de que las propiedades viscosas y elásticas se manifiestan al mismo tiempo, en contraste con el fluido plástico, donde por encima de un esfuerzo cortante umbral,

la sustancia se comporta como un fluido viscoso mientras que por debajo del umbral se comporta como un sólido. Otra propiedad de un material viscoelástico es que, cuando cesa el esfuerzo cortante, la deformación del material no disminuye inmediatamente hasta cero como se muestra en la fig. 3.

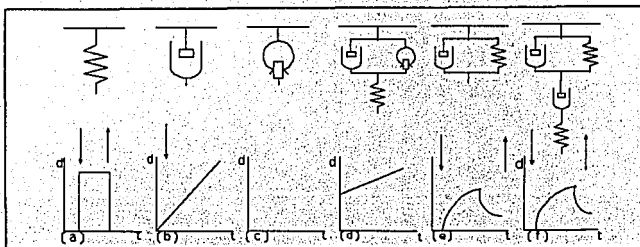


Fig. 2. Sistemas modelos que muestran respuesta deformación-tiempo. a) sólido de Hooke, b) fluido Newtoniano, c) deslizador de St. Venant, d) plásticos de Bingham, e) modelo de Kelvin-Voigt, f) modelo de Burgurges. (Fuente: Lewis, 1993)

Las propiedades viscoelásticas pueden ser caracterizadas como una respuesta de la dependencia con el tiempo, en términos de la función deformación o mediante el módulo de relajación (pruebas estáticas), o por la respuesta de la frecuencia en términos del módulo de viscosidad compleja (pruebas dinámicas). Las respuestas de recuperación de la deformación observadas al eliminar el esfuerzo aplicado en una prueba de deformación es indicativa del comportamiento elástico. Todas las pruebas son normalmente realizadas bajo condiciones de baja deformación de tal forma que la respuesta que se observa es lineal. Los resultados son, por lo tanto interpretados en base a los conceptos de viscoelasticidad lineal, y se puede observar que

todas las funciones de la viscoelasticidad lineal están interrelacionadas, de manera que los resultados procedentes de las pruebas no son independientes.

Sin embargo, a altas magnitudes de deformación, para casi todos los materiales, la respuesta llega a ser no lineal. La presencia de los esfuerzos normales es un efecto que se presenta en estado de corte estable, así como el efecto de Weissenberg y el de Barus, que son también atribuidos a propiedades elásticas, sin embargo, son invariablemente observados junto con las características no lineales y no pueden relacionarse directamente con las propiedades de viscoelasticidad lineal.

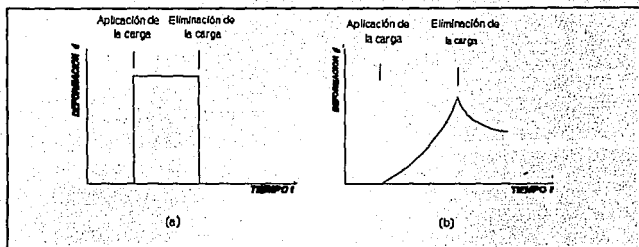


Fig. 3 Curvas de deformación para un material elástico y uno viscoelástico. (Fuente: Lewis, 1993)

En general, las emulsiones no presentan el mismo grado de comportamiento viscoelástico, como se observa en soluciones y mezclas de polímeros. Aunque muchas emulsiones concentradas, especialmente las emulsiones que tienden a formar una estructura gelificante presentan propiedades viscoelásticas muy notorias.

4.6 METODOS DE CARACTERIZACION DEL COMPORTAMIENTO VISCOELASTICO.

4.6.1 METODO ESTATICO.

4.6.1.1 CREEP COMPLIANCE

Sherman (1970) puntualizó que, para un material viscoelástico, una curva típica de la relación deformación/esfuerzo en función del tiempo a un esfuerzo cortante constante ($J(t)$, creep-compliance) podía dividirse en tres regiones principales como se muestra en la fig. 4

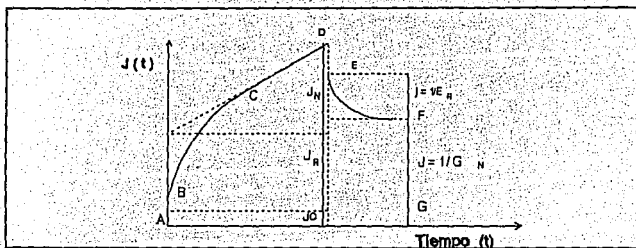


Fig. 4. Curva típica de Creep-Compliance (Fuente: Rao y Steffe, 1992).

1) Una región A-B de carga (compliance) instantánea, J_0 , en la cual los enlaces entre las diferentes unidades estructurales son estiradas elásticamente. En esta región, si el esfuerzo es removido, la estructura de la muestra se recuperará completamente. Debe notarse que:

$$J_0 = 1/E_0$$

donde E_0 es el módulo elástico instantáneo.

2) La región B-C corresponde a la zona elástica retardada

dependiente del tiempo con una carga J_R . En esta región los enlaces se rompen y se forman, pero todos ellos no lo hacen a la misma velocidad. La ecuación para esta parte, utilizando valores promedios para los parámetros es:

$$J_R = J_m [1 - e^{-(t/T_m)}]$$

En esta ecuación, J_m es la carga promedio de todos los enlaces, y T_m es el tiempo de retardo promedio el cual es igual a $J_m \eta_m$, cuando η_m es la viscosidad media asociada con la elasticidad. Se pueden reemplazar las cantidades promedio por el espectro del módulo elástico retardado (E_1) y las viscosidades (η_m) donde:

$$J_1 = 1/E_1$$

3) La región C-D es una zona lineal de carga Newtoniana en la cual las unidades, como resultado de una ruptura de enlaces, fluyen pasando a otras. La carga J_N y la viscosidad están relacionadas por:

$$J_N = T/\eta_N$$

Además, cuando el esfuerzo se elimina repentinamente al punto D, el modelo consiste de una recuperación elástica (D-E) seguida por una recuperación elástica retardada (E-F). Dado que los enlaces entre las unidades estructurales se rompieron en la región C-D, una parte de la estructura no se recupera. Para valores de tiempo después de que el esfuerzo se ha retirado, la

deformación recuperada alcanza un valor máximo, S_r , llamado corte recuperable:

$$S_r = \tau_c J_c^0$$

donde τ_c es el esfuerzo aplicado y J es el valor de la porción de línea recta, en una curva de creep-compliance, extrapolada al tiempo cero. Un módulo de corte, G_r , puede definirse como el recíproco de la carga en estado estable, J_c^0 :

$$\tau_c = G_r S_r$$

Esta ecuación es llamada "Ley de corte de Hooke". (Rao, 1992).

Existen también pruebas de relajación del esfuerzo para una deformación constante, donde el material es sometido a una deformación y como resultado el esfuerzo va disminuyendo en función del tiempo (fig. 5).

Ambas pruebas pueden describirse a través de dos modelos viscoelásticos básicos: el de Voigt-Kelvin y el de Maxwell. El primero emplea un resorte y un amortiguador en paralelo y el segundo emplea los mismos elementos pero en serie. En el cuerpo de Voigt-Kelvin el esfuerzo es la suma de los dos componentes, de los cuales uno es proporcional a la deformación y el otro a la velocidad de cizallamiento. Dado que los elementos están en paralelo, éstos se deben mover juntos. En el modelo de Maxwell la deformación esta compuesta en dos partes: una puramente viscosa y otra puramente elástica.

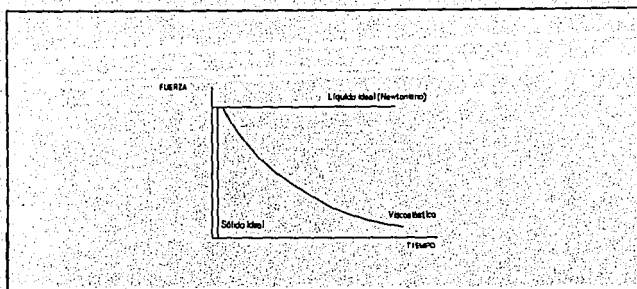


Fig. 5 Relación entre esfuerzo y tiempo durante una deformación constante.

Aunque estos dos modelos representan la viscoelasticidad, reaccionan diferente en experimentos de relajación y de deslizamiento (creep). Cuando se aplica una carga constante en una prueba de creep, a un modelo de Voigt-Kelvin, se obtiene una deformación final del estado estable dado que el elemento de resorte resiste el movimiento; el modelo de Maxwell continuará fluyendo bajo estas condiciones debido a que el elemento viscoso no está limitado por el resorte. Cuando la carga se elimina, el primer modelo se recupera completamente pero no instantáneamente, y el segundo no se recupera completamente pero si instantáneamente.

Una variedad de modelos se pueden construir para representar el comportamiento reológico de un material viscoelástico: Colocando un número de modelos de Voigt-Kelvin en serie, o un número de modelos de Maxwell en paralelo, se pueden obtener los

modelos generalizados respectivos.

La combinación de modelos Voigt-Kelvin y Maxwell en serie es llamada modelo de Burgers. fig. 6 (Lewis, 1993).

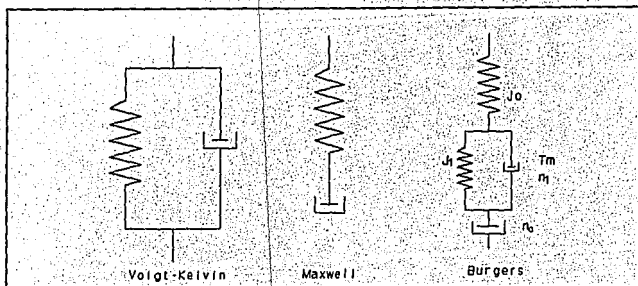


Fig. 6 Modelos viscoelásticos (Fuente: Deman y colaboradores, 1976).

4.6.2 METODO DINAMICO.

Los materiales viscoelásticos pueden caracterizarse también por experimentos dinámicos, donde un esfuerzo o deformación oscilante sinusoidal, con cierta frecuencia (ω), se aplica al material y la diferencia de fase entre el esfuerzo oscilante y la deformación se mide. La información obtenida debe ser equivalente a los datos de experimentos transitorios al tiempo $t = 1/\omega$ (Rao M.A., 1992).

Si la deformación varía con el tiempo de acuerdo a la relación:

$$\gamma = \gamma_0 \text{sen} \omega t$$

donde γ_0 es la amplitud de la deformación, el esfuerzo correspondiente (τ) puede ser representado como la suma de los componentes que son: 1) en fase con la deformación y 2) 90° fuera de fase con la deformación:

$$\tau = \gamma_0 [G'(\omega) \text{sen} \omega t + G''(\omega) \text{cos} \omega t]$$

donde $G'(\omega)$ y $G''(\omega)$ son los módulos de almacenaje y pérdida, respectivamente: el primero es una medida de la energía disipada por calor. Por lo tanto para un sólido perfectamente elástico, toda la energía se almacena, por ejemplo G'' es cero y el esfuerzo y la deformación estará en fase. En contraste, para un líquido con propiedades no elásticas, toda la energía es disipada como calor, por ejemplo G' es cero y el esfuerzo y la deformación estarán fuera de fase por 90° . Si el material es viscoelástico, entonces el ángulo de fase estará entre 0 y 90° , como se muestra en la fig. 7.

Esto significa que el ángulo de fase por el cual la deformación retrasa al esfuerzo (δ), se puede expresar, para la ecuación anterior, como sigue:

$$\tau = r_0 \text{sen}(\omega t + \delta)$$

donde r_0 es la amplitud del esfuerzo. Las dos ecuaciones anteriores pueden combinarse para obtener:

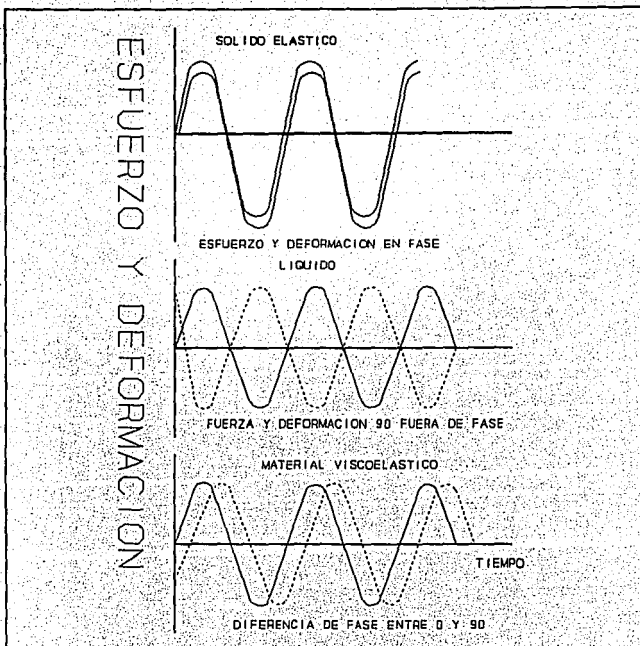


Fig. 7 Experimento dinámico mostrando respuesta de sólido elástico, líquido y material viscoelástico. (Fuente: Mitchell, 1986)

$$G'(w) = (\tau_0/\gamma_0) \cos\delta$$

$$G''(w) = (\tau_0/\gamma_0) \sen\delta$$

$$G''(w)/G'(w) = \tan\delta$$

Los esfuerzos pueden ser analizados vectorialmente en un componente en fase con la deformación y un componente 90° fuera

de fase. Dividiendo estos componentes por la deformación, se obtienen dos componentes vectoriales para el módulo: uno en fase (real) y otro 90° fuera de fase (imaginario). Esta razón compleja de esfuerzo-deformación es llamado módulo complejo, y está dado por:

$$G^*(i\omega) = \tau/\gamma = G'(\omega) + iG''(\omega)$$

También se puede emplear la notación compleja y definir este módulo:

$$|G^*| = (G'^2 - G''^2)^{1/2}$$

Nótese que de manera similar la viscosidad dinámica y la rigidez dinámica son componentes de la viscosidad dinámica compleja η^* :

$$\eta^* = \eta' - i(G''/\omega)$$

donde ω es la frecuencia de la oscilación; la parte imaginaria de la viscosidad compleja es igual a (G''/ω) .

Los módulos complejos son funciones de la frecuencia. Una vez que se conoce la respuesta a una carga sinusoidal, cualquier otro tipo de carga dinámica puede ser estudiada analizada por el pulso dado dentro de los componentes sinusoidales por series de Fourier. Las pruebas oscilatorias proporcionan datos sobre un amplio rango de frecuencia. Sin embargo, si se requieren los parámetros fundamentales, debe restringirse al comportamiento viscoelástico lineal. Esto puede verificarse, con una muestra dada, por el incremento de la amplitud de oscilación y apuntando la magnitud de retraso de fase y la razón de amplitud. El límite

de linealidad puede detectarse cuando el retraso de la fase y la razón de amplitud cambian rápidamente de sus valores casi constantes. esto implica que una gráfica $\log G'$ vs. $\log \omega$, debe aproximarse a una línea recta con pendiente de dos a baja frecuencia. Esto depende de la habilidad de emplear muy bajas frecuencias.

Uno puede determinar el módulo de pérdida G'' de los datos de corte oscilatorio usando la expresión: $G'' = \omega \eta'$.

Es importante enfatizar que si G' es mucho más grande que G'' , el material se comportará como un sólido; por ejemplo, la deformación será esencialmente elástica o recuperable. Sin embargo si G'' es mucho más grande que G' la energía usada para deformar el material se disipa viscosamente. El módulo viscoelástico determinado sobre una serie de frecuencias indicará zonas de transición correspondientes a procesos de relajación dependientes de la estructura del material. (Rao, 1992).

TEMA 5

5.0 FACTORES QUE AFECTAN LAS PROPIEDADES REOLOGICAS DE LAS EMULSIONES,

Es evidente que existen un gran número de variables que pueden afectar las propiedades reológicas de las emulsiones: Las emulsiones consisten de por lo menos 2 fases: a) la fase externa o fase continua y b) la interna o fase dispersa. Sin embargo, la presencia de un emulsificante y/o agente estabilizador afecta la naturaleza de las interacciones en la interfase de las fases; la cual puede ser considerada como una tercer fase. Así, algún factor que influye en el comportamiento reológico de alguna de las fases, y más específicamente en el grado de interacción entre algunas o todas ellas, tendrá una influencia significativa sobre las propiedades reológicas de una emulsión.

5.1 PROPIEDADES DE LA FASE INTERNA

Las características principales de la fase interna que influyen en las propiedades reológicas de una emulsión, son las siguientes:

- 1.- La fracción volumétrica de las partículas.
- 2.- El grado de floculación o agregación.
- 3.- El tamaño de partícula.
- 4.- La distribución del tamaño de partícula.
- 5.- La forma de la partícula.
- 6.- La viscosidad superficial.
- 7.- La composición química.

La situación es complicada, excepto para sistemas muy diluidos, porque muchos si no es que todos estos factores interactúan entre si, haciendo extremadamente difícil, casi

imposible, aislar la influencia cuantitativa de cada factor. Además, es extremadamente difícil formular emulsiones en las cuales solo uno de los factores varíe independientemente de los otros. Por ejemplo, es difícil preparar dos emulsiones con los mismos constituyentes y lo único diferente sea la fracción volumétrica de la fase dispersa, sin afectar el tamaño y la distribución de tamaños y visceversa. Los cambios en la forma de la partícula pueden ser resultado de la floculación o coagulación, donde hay que determinar el tamaño y distribución de las partículas, etc. La forma de las micelas del líquido suspendido es también alterada por el esfuerzo cortante (los cuales se oponen a las fuerzas de tensión superficial), excepto cuando las partículas tienen pocos micrones de diámetro. Sin embargo, los esfuerzos de corte influyen en el grado de floculación, como en los puntos de interacción resultantes de la interposición particular, que es regida por la concentración, el tamaño de la partícula y la distribución de tamaños. Así mismo, la composición química influye en la floculación, en la tensión superficial, en el grado de interacción con el emulsificador (adsorción), con la fase continua, etc.

Se han propuesto un gran número de teorías y estudios experimentales para dilucidar estos factores, pero generalmente se aplican de casos sencillos o especiales, y algunos contienen parámetros que no pueden evaluarse o medirse independientemente y no permiten determinar adecuadamente la influencia de los factores en la reología de las emulsiones.

5.2 PROPIEDADES DE LA FASE EXTERNA

El efecto de las propiedades de la fase continua sobre la reología de las suspensiones y emulsiones, no es del todo independiente de la fase interna. Las emulsiones consisten de un líquido intimamente dispersado en la fase externa conocido como fluido dispersante, emulsificante, etc; que son adicionados. En general, la viscosidad de una emulsión es directamente proporcional a la de la fase externa. Sin embargo, la adsorción de una cantidad significativa de dispersante o emulsificador en la superficie de la fase interna, o la captura de flóculos de fluidos que contengan una alta concentración de emulsificador, puede ser suficiente para alterar la viscosidad efectiva de la fase continua. También, para emulsiones concentradas la fase externa pueda estar constituida por una delgada película de fluido entre las partículas suspendidas y pueden alterar las propiedades reológicas del sistema.

Este es un efecto secundario, pero que debe ser considerado y evaluado de manera individual para evaluar su posible efecto en el sistema.

5.3 EFECTOS ELECTROVISCOSOS

Cuando las partículas en una emulsión diluida son cargadas eléctricamente, una doble capa eléctrica de iones rodea a cada partícula. Cuando son cizalladas las emulsiones, esta doble capa se distorciona, requiriendo un incremento de energía de disipación y de aquí un incremento de viscosidad. Este efecto, es llamado el primer efecto electroviscoso, que generalmente es pequeño e insignificante, especialmente para sistemas con una

constante dieléctrica baja.

En emulsiones más concentradas, la doble capa puede interactuar o superponerse, y la repulsión mutua puede causar un incremento en la viscosidad. Esto es conocido como el segundo efecto electroviscoso y se ha reportado que es proporcional a ϕ^2 (fracción volumen de la fase dispersa) e inverso a la fuerza iónica. Esto se incrementa conforme disminuye el tamaño de partícula.

5.4 AGENTE EMULSIFICANTE

La película adsorbida de emulsificante o dispersante en la interfase de los dos fluidos tiene propiedades reológicas diferentes y distintas a las otras dos fases. Se han realizado intentos por caracterizar y medir las propiedades reológicas de la interfase. Sin embargo, las mediciones se han realizado con una interfase plana y es evidente que esta configuración es diferente a la que rodea a las pequeñas micelas de la emulsión, especialmente bajo condiciones de altas velocidades de deformación, que da como resultado que se tengan gradientes de concentración significantes en la interfase. Además, si estas propiedades fueran conocidas, no está claro como deben ser incorporados dentro de las propiedades globales de la emulsión.

En general, la presencia de un emulsificador tiende a incrementar la rigidez de los glóbulos suspendidos, existiendo menos distorsión y menos circulación interna en los glóbulos. Hay tres componentes para la interacción potencial entre las micelas: Repulsión, atracción y repulsión estérica; cada una puede ser afectada en varios grados por el emulsificador,

dependiendo de su naturaleza y de la manera de interacción con las micelas. La absorción y la hidrólisis de la película de emulsificador puede acrecentar significativamente la repulsión estérica por el incremento efectivo del tamaño de las micelas. Sin embargo, una red de cadenas del emulsificador pueden formar estructura de gel, en la cual, se enlace una micela con otra. En algunos casos, la función principal de un emulsificador es el de incrementar la estabilidad de la emulsión, y en general, estos factores incrementan la estabilidad e incrementan los módulos de viscosidad y/o elasticidad. (Darby, 1974).

TEMA 6

6.0 MEDICION DE PROPIEDADES REOLOGICAS

La manera más común de caracterizar o evaluar reológicamente, a un líquido o un material fluido, es por la medición de su viscosidad, la cual en realidad es una medida de la fricción del fluido. La fuerza de fricción puede ser considerada como una energía disipada.

Un material altamente viscoso es aquel que presenta una gran cantidad de fricción interna y no fluirá rápidamente o no se extenderá tan fácilmente como un material de viscosidad menor.

Para materiales fluidos, se tienen instrumentos conocidos generalmente como "viscosímetros" para la determinación propiedades reológicas. Estos viscosímetros pueden presentar diferentes geometrías y formas, de las cuales depende su selección y uso; los más comúnmente conocidos son:

- a) Viscosímetros capilares
- b) Viscosímetros rotacionales

6.1 VISCOSIMETROS CAPILARES.

Los viscosímetros capilares son utilizados para mediciones de fluidos Newtonianos. Existen viscosímetros capilares como instrumentos absolutos que tienen una constante conocida del propio instrumento, la cual facilita el cálculo directo de las viscosidades a partir de la velocidad de flujo y la presión diferencial. También hay instrumentos relativos los cuales se calibran con líquidos de viscosidad conocida. Los viscosímetros capilares más conocidos son el Ostwald (a veces llamado tubo en U), nivel suspendido, Cannon-Fensque y Ubblohe.

6.2 VISCOSIMETROS ROTACIONALES

Se ha visto que para caracterizar fluidos no Newtonianos es necesario determinar la viscosidad para una serie de diferentes esfuerzo cortante. Las dos situaciones comunes en las cuales un fluido está sometido a cizallamiento son en su flujo a través de un tubo y durante la mezcla o agitación.

Muchos de estos instrumentos son genéricamente llamados "reómetros", en lugar de viscosímetros, debido a que miden otras propiedades reológicas además de la viscosidad.

Los viscosímetros rotacionales pueden tener diversas formas; normalmente se describen en términos de sus sistemas de medida. Los principales son: el de cilindros concéntricos, el de cono y placa, el de platos paralelos y reómetro interfásial.

Estos instrumentos miden la viscosidad aparente mediante el registro del esfuerzo de torsión (torque), transmitido a través del líquido, a diferentes velocidades de corte. Con los datos obtenidos de estos viscosímetros se construyen curvas de flujo (o reogramas) de las cuales es posible obtener parámetros reológicos característicos de cada muestra (n , k , τ_0 , η etc.). Nuevos modelos incluyen la posibilidad de realizar pruebas dinámicas y estáticas.

GEOMETRIA DE CILINDROS CONCENTRICOS.

Un viscosímetro de cilindros concéntricos consta de dos cilindros con un estrecho espacio entre ellos. Uno de los cilindros (el interno o el externo) está unido a un motor de velocidad variable. El fluido cuya viscosidad desea medirse se coloca en el hueco. Cuando este cilindro rota, se establece un

gradiente de velocidad y el fluido transmite un par de torsión al segundo cilindro, arrastrándolo tras de sí. El fluido puede ser caracterizado en términos del par (en relación con el esfuerzo cortante), fig. 8

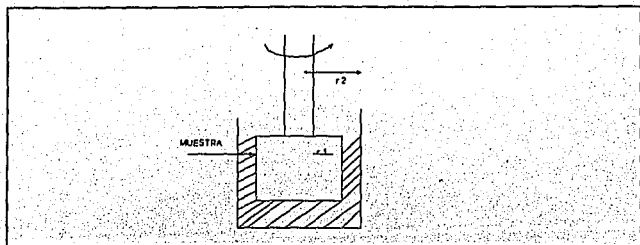


Fig. 8 Geometría de cilindros concéntricos. (Fuente: Skelland, 1967).

Debido a esta geometría particular, el esfuerzo cortante viene dada por:

$$\tau = \frac{3M}{2\pi R^2 h}$$

donde M es el torque, R el radio del cilindro interno y h la altura del cilindro;

$$\frac{dv}{dy} = \frac{2\pi RN}{x}$$

siendo x la anchura del espacio entre los dos cilindros y N la velocidad angular. En muchos casos el torque se mide por medio de la deflexión angular θ de un muelle calibrado (de constante elástica K_s):

$$M = k_s \theta$$

Midiendo la deflexión angular y conociendo la constante elástica, la velocidad angular y la geometría del sistema, pueden ser calculados la velocidad de corte y el esfuerzo cortante.

La ecuación para la velocidad de corte es casi exacta si el ancho del espacio intercilindros es pequeño. Si la anchura es pequeña en comparación con el radio del cilindro, la fuerza es casi constante a través de la sustancia que está siendo cizallada.

La mayoría de los viscosímetros rotacionales son adecuados para líquidos viscosos y para líquidos de baja viscosidad a elevada velocidad de corte. (Lewis, 1993)

GEOMETRIA DE CONO Y PLACA.

El viscosímetro de cono y placa actúan sobre un principio similar al de cilindros rotatorios concéntricos. El viscosímetro de cono y plato consiste esencialmente de un plato horizontal y un cono invertido cuyo extremo esta casi en contacto con el plato. El ángulo del cono es normalmente menor de 1. El ángulo entre el plato y la superficie del cono es muy pequeño $< 3^\circ$ y la muestra es colocada en este pequeño espacio, fig. 9

La velocidad de corte a través del espacio cónico debe considerarse constante y esta dada por:

$$\dot{\gamma} = \Omega / \alpha$$

donde Ω es la velocidad angular (radianes/seg) del cono. El es-

fuerzo cortante debe determinarse del torque aplicado al plato

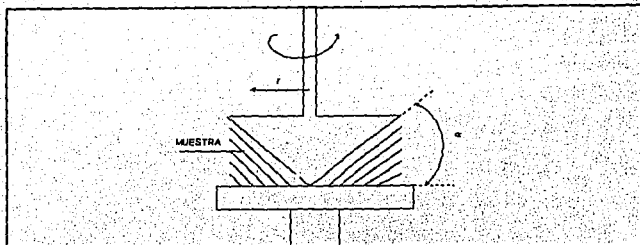


Fig. 9 Geometría de Cono y placa (Fuente: Van Wzaez, 1963)

estacionario con la siguiente ecuación:

$$r = \frac{3M}{2\pi r^3}$$

donde M es el torque, y r es el radio del plato. La mayor ventaja de esta geometría es que la velocidad de corte es constante a través del pequeño espacio, con ángulos de cono pequeños; además se requiere de poca muestra, es fácil de limpiar y se puede controlar la temperatura. El tamaño de las partículas dispersas en la muestra deben ser, por lo menos diez veces más pequeñas que el punto más cercano entre el extremo trunco del cono y el plato.

GEOMETRIA DE PLATOS PARALELOS.

La geometría de platos paralelos es parecida a la de cono y plato pero en lugar de un cono tiene otro plato de igual diámetro, entre los cuales se coloca la muestra, ver fig. 10. Cuando un plato gira a una velocidad angular constante, la velocidad de corte varía de cero, en el centro del plato, a un máximo, en el extremo del plato, según la ecuación:

$$\dot{\gamma}_{\max} = r\Omega/h$$

donde h es la distancia entre los platos y r es el radio de los mismos. Debido a que solo se puede medir el torque total, el esfuerzo cortante y la viscosidad de un fluido requieren de conocer la dependencia funcional del torque en $\dot{\gamma}_{\max}$. Esto se muestra por la siguiente ecuación que relaciona el esfuerzo cortante en el radio exterior del plato (τ_{\max}), al torque M y a

$\dot{\gamma}_{\max}$:

$$\tau_{\max} = 3M/2\pi\dot{\gamma}^3 [1 + (1/3) (d \ln M / d \ln \dot{\gamma}_{\max})]$$

Experimentalmente, la derivada se determina de una serie de mediciones del M vs. $\dot{\gamma}_{\max}$, variando la velocidad angular. El valor de la derivada se toma como la pendiente de una gráfica $\ln M - \ln \dot{\gamma}_{\max}$ a la velocidad de corte correspondiente $\dot{\gamma}_{\max}$. Debido al gran número de mediciones y cálculos, este instrumento no es muy usado en mediciones de corte constante. Sin embargo, como la separación entre platos es variable, este instrumento proporciona flexibilidad para dispersiones gruesas, puede ampliarse el rango de velocidad de corte y hacer más pruebas rápidas. (Lewis, 1993).

REÓMETRO INTERFACIAL

Varios autores han estudiado la adsorción y comportamiento de películas poliméricas en interfaces líquido - líquido y líquido - gas, empleando un reómetro interfacial.

Por medio de la relación de deformación /tiempo con el tiempo, este equipo ha sido utilizado con hidrocoloides,

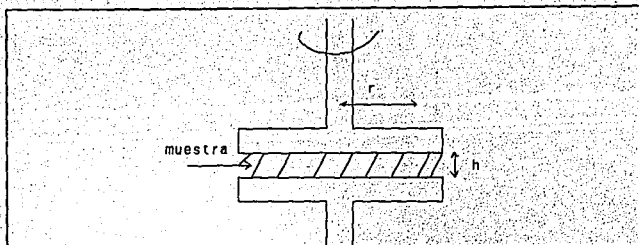


Fig. 10 Geometría de Platos paralelos. (Fuente: Shoemaker y colaboradores, 1987).

proteínas, mezclas de mono y diglicéridos.

El equipo consiste de un cono biconico de radio, R_1 . El disco está suspendido de un alambre de torsión de acero inoxidable muy delgado, con una constante de torsión K_w , que se encuentra unido a una cabeza de torsión el cual es rotado por un sistema de poleas y pesas. El grado de torsión de la cabeza se predetermina por medio de una barrera. Una interfase es formada al introducir una fase acuosa en un recipiente de vidrio de radio R_0 . El disco de metal es puesto en contacto con la fase continua por medio de una masa móvil. Luego la fase aceitosa es cuidadosamente añadida. Tanto la fase acuosa o la fase aceitosa pueden contener en solución un polímero. A partir de este momento empieza a tomarse el tiempo de la formación de la película. La película interfacial se extiende desde la periferia del disco suspendido hasta la pared interior del recipiente cilíndrico.

El momento de torsión aplicado al disco, y por lo tanto el esfuerzo cortante aplicado a la película, es determinado por la torsión del alambre. Una rotación en la cabeza de torsión de ρ_s radianes produce un desplazamiento angular en el disco de θ_s .

radianes, el cual se mide por medio de un transductor de desplazamiento. Este diseño del aparato puede ser utilizado para estudiar la relación de deformación/esfuerzo con el tiempo, siempre y que $\theta_d \ll \rho_s$ ya que sólo bajo esta condición podemos suponer que estamos aplicando un esfuerzo constante el cual está dado por la siguiente relación.

$$\tau = \frac{Kw[\rho_s - \theta_d(t)]}{2\pi R_i^2}$$

y la velocidad de corte por:

$$\dot{\gamma}(t) = \frac{2(R_i^2 - R_o^2)\dot{\theta}_d(t)}{R_i^2}$$

En la ecuación anterior se supone $\theta_d(t)$ permanece casi constante y que el valor del desplazamiento angular del disco está dado por θ_0 (Vernon y col., 1983).

**PROTOCOLO
DE
INVESTIGACION**

OBJETIVO

GENERAL:

Evaluar los factores que afectan las propiedades fisicoquímicas y reológicas de una emulsión concentrada aceite/agua estabilizada con polisacáridos aniónicos y proteína.

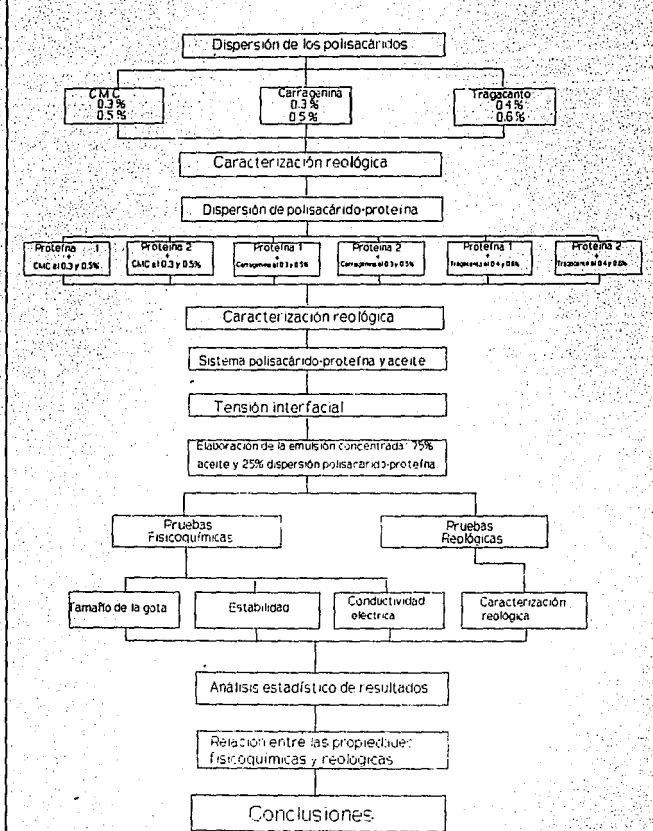
PARTICULARES:

- 1) Evaluar el efecto de la concentración y tipo de goma así como el tipo de proteína y su interacción entre ellas en las propiedades fisicoquímicas y reológicas de una emulsión altamente concentrada estabilizada con polisacáridos aniónicos y proteína.
- 2) Estudiar la influencia o relación entre las propiedades fisicoquímicas y reológicas.

ESPECIFICOS:

- 1.1 Evaluar el efecto del tipo y concentración del polisacárido en el comportamiento reológico de la dispersión.
- 1.2 Evaluar el efecto del tipo de proteína en el comportamiento reológico de dispersiones de polisacáridos aniónicos a diferentes concentraciones.
- 1.3 Evaluar el efecto del tipo de sistema polisacárido-proteína en la tensión interfacial de las dispersiones y aceite.
- 1.4 Evaluar el efecto del sistema polisacárido-proteína en las propiedades fisicoquímicas de emulsiones aceite en agua altamente concentradas.

CUADRO METODOLOGICO



*Proteína 1 = Caseinato de sodio.

*Proteína 2 = Proteína concentrada de soja.

PREPARACION DE DISPERSIONES.

Material y Equipo:

Balanza analítica (Mettler H80) con una precisión de 0.1mg, un homogenizador (Silverson Machines L4R), vasos de precipitado, polisacáridos aniónicos que son: CMC, Carragenina y Tragacanto; así también se usarán dos proteínas: caseinato de sodio y proteína concentrada de soja a concentración constante.

Método:

Se prepararán 100 ml. de cada una de las siguientes dispersiones: CMC a 0.3 y 0.5%, Carragenina a 0.3 y 0.5% y Tragacanto a 0.4 y 0.6%. Se prepararán para las dispersiones polisacárido- proteína manteniendo la concentración de la proteína constante de 2%. Para preparar las dispersiones de polisacárido-proteína primero se realizará la mezcla de ambas en polvo la que se ira adicionando lentamente en el agua bajo agitación constante hasta obtener la dispersión. La misma cantidad se preparará para las dispersiones polisacárido-proteína de la siguiente forma:

	CMC		Tragacanto		Carragenina	
	0.3%	0.4%	0.3%	0.5%	0.4%	0.6%
casei- nato de sodio al 2%						
Prot. soja al 2%						

En ambos casos se hará uso del homogenizador (Silverson Machines L4R) para realizar las dispersiones a 25°C.

Se hará uso de un cronómetro para determinar el tiempo de dispersión de cada una de las muestras.

CARACTERIZACION REOLOGICA DE DISPERSIONES

DISEÑO EXPERIMENTAL:

Justificación: Será necesario obtener los parámetros reológicos de las dispersiones tanto del polisacárido solo como de la mezcla de polisacárido-proteína, para posteriormente estudiar la influencia de estas en la formación de la emulsión.

Variables:

Dependientes: Esfuerzo cortante (Pa), Torque

Independientes: Velocidad angular (r.p.m.)
Velocidad de corte (s^{-1})

Respuesta: Viscosidad aparente (cp)
Parámetros reológicos (n , k (Pa.sⁿ), τ_0 (Pa), etc.).

Intervalo de variación:

Velocidad de corte: $1 - 1 \times 10^3 s^{-1}$

Se tendrá un control sobre la temperatura a 25°C y pH = 7 a la cual se realizan las pruebas.

Las pruebas se realizarán por triplicado.

Material y Equipo:

Reómetro rotacional de cono y placa (Physica MC 100, sistema cono-plato) con controlador Rheolab y un sistema de adquisición de datos (Software) RS100, dispersiones de polisacárido y polisacárido-proteína.

Método:

Utilizar la cantidad de muestra necesaria y colocarla en el

placa del reómetro de manera que no sobresalga del cono, pero que si cubra completamente la superficie del cono y placa.

Realizar la prueba de acuerdo al programa para obtener los parámetros reológicos.

Para convertir los valores de velocidad angular (r.p.m.) a velocidad de deformación (s^{-1}) se aplica la ecuación característica de la geometría utilizada, conocida como constante del instrumento:

$$\gamma = \frac{2\pi\Omega}{\tan\alpha}$$

donde Ω es la velocidad angular y α el ángulo que presenta el cono.

Para conocer el esfuerzo cortante, se tiene la siguiente relación en función del torque aplicado:

$$\tau = \frac{3M}{2\pi r^3}$$

donde r corresponde al radio del cono.

Mediante estos datos construir las gráficas τ vs. γ para conocer el comportamiento reológico que presentarán las dispersiones.

El uso del reómetro facilita este tipo de operaciones debido a que el software que se encuentra integrado al reómetro proporcionara lecturas directas.

ANÁLISIS ESTADÍSTICO.

- Tendencia central: Son medidas descriptivas algunas de ellas nos indicarán el valor medio de una serie de observaciones

conocida como media aritmetica, algunas otras medidas de dispersión son la mediana, la varianza, desviación estándar y coeficiente de variación; las cuales nos indicarán la validez y confiabilidad de las mediciones realizadas para cada dispersión.

- ANOVA: Los valores serán colocados en una tabla ANOVA para realizar un análisis de varianza que de la cual se tratara de analizar la variación de una respuesta y de asignar porciones de esta variación a cada una de las otras variables; es decir, nos proporcionará información de la relación entre las variables involucradas con las variables de respuesta, como es la concentración y tipo de cada polisacárido con la concentración de las proteínas.

- Regresión lineal: Mediante una función lineal poder analizar como influye de manera directa y proporcional una variable con respecto a otra o bien realizar un análisis de todas las variables que influyen en los valores obtenidos experimentalmente.

EVALUACION DE LA TENSION INTERFACIAL

Material y Equipo:

Dispersiones de polisacárido-proteína, aceite de cártamo, vasos de precipitado, termómetro, tensiómetro de Du Noüy (CENCO)

Método:

El tensiómetro de Du Noüy (CENCO) es un instrumento de precisión para medir la tensión superficial de los líquidos, incluyendo sueros, aceites y suspensiones coloidales. Los valores pueden ser obtenidos por lectura directa en la escala. El aparato emplea el método del anillo el cual permite hacer mediciones en 15 o 30 segundos dando resultados satisfactorios.

El tensiómetro de Du Noüy (CENCO) emplea un fino alambre de torsión para aplicar la fuerza necesaria para separar un anillo de la superficie del líquido en cuestión, lo cual está relacionado con la tensión interfacial.

Para realizar las mediciones de la tensión interfacial será necesario que el líquido inferior moje de preferencia el anillo.

Colocar el sistema cuya tensión interfacial va a medirse en un recipiente limpio y medir la tensión interfacial en el sistema de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\gamma_{AB} = \frac{\beta f}{4\pi R}$$

donde: β = factor de corrección.

f = fuerza de empuje aplicado al anillo

R = radio medio del anillo.

El factor de corrección β tiene en cuenta el que las fuerzas de tensión no están dirigidas verticalmente y también la complicada forma del líquido que cuelga del anillo en el momento de despegarse; por tanto, depende de las dimensiones del anillo y de la naturaleza de la interfase.

Harkins y Jordan han tabulado valores de β que también pueden calcularse con la ecuación de Zuidema y Waters.

$$(\beta - a)_2 = \frac{4b}{\pi_2} \cdot \frac{1}{R_2} \cdot \frac{f}{4\pi R (\rho_1 - \rho_2)} + c$$

donde ρ_1 y ρ_2 son las densidades de las fases inferior y superior; $a = 0.7250$ y $b = 9.075 \times 10^{-4}$ para todos los anillos; $c = 0.04534 - 1.679 r/R$ y r es el radio del hilo.

ANÁLISIS ESTADÍSTICO.

- Tendencia central: Son medidas descriptivas algunas de ellas nos indicarán el valor medio de una serie de observaciones conocida como media aritmética, algunas otras medidas de dispersión son la mediana, la varianza, desviación estándar y coeficiente de variación; las cuales nos indicarán la validez y confiabilidad de las mediciones realizadas para cada dispersión.

FORMACION DE LA EMULSION CONCENTRADA ACEITE/AGUA

Material y Equipo:

Dispersiones de polisacárido-proteína, aceite de cartamo, homogenizador (Silverson Machines L4R), vasos de precipitado, balanza analítica (Mettler H80) con una precisión de 0.1 mg.

Método:

La formación de la emulsión se realizará de la siguiente forma: Primero se hará una premezcla de la fase continua (dispersiones polisacárido-proteína), teniendo como total el 25%. Segundo la fase continua será colocada en el homogenizador (Silverson Machines L4R) y se irá adicionando el 75% de aceite como fase interna de forma lenta y gradual durante el mezclado.

Es importante que cada fracción de aceite adicionado esté firmemente emulsionado antes de adicionar la siguiente fracción.

Una vez que se obtenga la consistencia deseada de las emulsiones se procederá a evaluar las propiedades fisicoquímicas y reológicas.

**EVALUAR LAS PROPIEDADES FISICOQUIMICAS Y REOLOGICAS DE LA
EMULSION CONCENTRADA ACEITE/AGUA.**

TAMAÑO Y DISTRIBUCION DE LA GOTA.

Justificación: Será necesario realizar la evaluación del tamaño y distribución del tamaño de la gota, debido a que estos se ven afectados por el tipo y concentración de estabilizante y emulsificante utilizado, además de proporcionarme información sobre la estabilidad de la emulsión.

Material y Equipo:

La emulsión formulada anteriormente que consta de un 25% de fase continua (dispersión polisacárido-proteína) y 75% de fase interna (aceite vegetal comestible) como muestra, portaobjetos, microscópio óptico con ocular graduado.

Método:

Para evaluar el tamaño y forma de las partículas dispersas se utilizará un microscópio graduado.

El tamaño medio de la partícula y la distribución del tamaño medio de la partícula de todas las emulsiones serán determinadas justo antes de que sean determinadas las propiedades de flujo.

"El diámetro medio (D_m) es considerado el más apropiado para la correlación con la viscosidad. (Coia y Staffer, 1987) y es definido:

$$D_m = \frac{\sqrt{\sum_n D_n^3}}{\sum_n D_n}$$

donde n es el número de glóbulos con diámetro D .

ANALISIS ESTADISTICO.

- Tendencia central: Son medidas descriptivas algunas de ellas nos indicarán el valor medio de una serie de observaciones conocida como media aritmetica, algunas otras medidas de dispersión son la mediana, la varianza, desviación estándar y coeficiente de variación; las cuales nos indicarán la validez y confiabilidad de las mediciones realizadas para cada dispersión.

- ANOVA: Los valores serán colocados en una tabla ANOVA para realizar un análisis de varianza que de la cual se tratara de analizar la variación de una respuesta y de asignar porciones de esta variación a cada una de las otras variables; es decir, nos proporcionará información de la relación entre las variables involucradas con las variables de respuesta, como es la concentración y tipo de cada polisacárido con la concentración de las proteínas.

CONDUCTIVIDAD ELECTRICA Y ESTABILIDAD

Justificación: La evaluación de la estabilidad en las emulsiones es necesario realizarla debido a que es un factor que influye tanto en las propiedades reológicas como en su vida de anaquel en el caso de emulsiones alimenticias.

Variables:

Dependiente: Fuerza centrífuga

ΔConductividad.

Independiente: Tiempo (min)

Velocidad angular (rpm)

Masa (g)

Respuesta: % de separación de los líquidos inmiscibles.

Tipo de emulsión.

Intervalo de variación:

Velocidad angular: 2000, 4000 y 8000 rpm x g.

Temperatura : 25°C

Tiempo : 30 y 60 min.

Material y Equipo:

Se hará uso de las emulsiones concentradas preparadas anteriormente (75% aceite y 25% dispersión polisacárido-proteína, un conductímetro (YSI Modelo 32) con controlador de temperatura de 0 - 25°C y frecuencia en un rango de 2μn a 200 mñ, centrífuga (Beckman GRP) con control de temperatura que opera en un rango de -10 a 25°C y control de velocidad (0 - 8000 rpm x g), tubo para centrífuga y vasos de p.p.

Método:

Se utilizará un método rápido y simple propuesto por Latreille y Paquin (1990) que combinan la centrifugación y medidas de conductividad para comparar los niveles de estabilidad de emulsiones complejas sometidas a un acelerado cambio debido

a la acción del tiempo.

La conductancia de la emulsión nativa será medida usando un conductímetro (YSI Modelo 32) a una temperatura de 25°C.

Para la medición de estabilidad en emulsiones, se centrifugarán en una centrifuga (Beckman GRP) a 2000, 4000 y 8000 rpm. x g a 30 y 60 min.

Después de esto se observará una capa de aceite sobre la parte superior de la muestra, la parte inferior de la muestra centrifugada será removida por succión suave usando el método de Maxcy y Sommer (1954) y medir la conductancia.

El valor de la conductividad ($m\Omega^{-1} cm^{-1}$) será obtenido de la conductancia ($m\Omega^{-1}$) y la constante del electrodo proporcionada por el fabricante.

Para cada muestra centrifugada, la estabilidad de la emulsión será estimada calculando la diferencia de conductividad (ΔC) entre la conductividad de la porción inferior de la emulsión centrifugada (C_c) y la conductividad de la emulsión original (C_0).

$$\Delta C = C_c - C_0$$

Se graficarán los valores obtenidos de ΔC vs. velocidad de centrifugación.

ANALISIS ESTADISTICO

- Tendencia central: Son medidas descriptivas algunas de ellas nos indicarán el valor medio de una serie de observaciones conocida como media aritmetica, algunas otras medidas de dispersión son la mediana, la varianza, desviación estándar y coeficiente de variación; las cuales nos indicarán la validez y

confiabilidad de las mediciones realizadas para cada dispersión.

- ANOVA: Los valores serán colocados en una tabla ANOVA para realizar un análisis de varianza que de la cual se tratara de analizar la variación de una respuesta y de asignar porciones de esta variación a cada una de las otras variables; es decir, nos proporcionará información de la relación entre las variables involucradas con las variables de respuesta, como es la concentración y tipo de cada polisacárido con la concentración de las proteínas.

- Regresión lineal: Mediante una función lineal poder analizar como influye de manera directa y proporcional una variable con respecto a otra o bien realizar un análisis de todas las variables que influyen en los valores obtenidos experimentalmente.

	MUESTRA No.		
TIEMPO min	VELOCIDAD ANGULAR (rpm x g)		
	2000	4000	8000
30			
% SEPARACION			
Co			
Ct			
Δc			

**CARACTERIZACION REOLOGICA DE LA EMULSION
CONCENTRADA ACEITE/AGUA**

DISEÑO EXPERIMENTAL:

Justificación: Es necesario obtener los parámetros reológicos de las emulsiones para definir su comportamiento y la influencia de los otros factores antes mencionados.

Variables:

Dependientes: Esfuerzo cortante (Pa).

Independientes: Frecuencia angular (Hz)

Muestra de las diferentes emulsiones.

Respuesta: G' y G'' (Pa)

η' , η'' y η^* (Pa. s)

Intervalo de variación:

Frecuencia angular: 0.001 - 100 Hz.

Las pruebas se realizarán por triplicado

Material y Equipo:

Para poder realizar las mediciones se hará uso de las emulsiones con 75% de fase dispersa (aceite vegetal comestible) y 25% de fase continua (dispersiones polisacárido-proteína) preparadas previamente, reómetro rotacional de cono y placa (Phisica MC100) con controlador Rheolab y un sistema de adquisición de datos (Software) RS100.

Método:

Las muestras se colocarán en el plato del reómetro rotacio-

nal (Física SM-KP) aproximando el cono lo necesario para realizar la prueba. Los datos se obtendrán utilizando el software el cual está conectado al equipo en el que se realizarán las pruebas.

De los métodos descritos en la primera parte de este proyecto se trabajará con el "método dinámico", debido a que el análisis de datos es más fácil ahorrando tiempo.

Para realizar las pruebas dinámicas se procederá a realizar un barrido de esfuerzos con la finalidad de localizar la zona llamada lineal de la muestra.

Una vez determinado el esfuerzo al que la deformación no es tan grande como para hacer fluir a la muestra, se cambiará de muestra para realizar un barrido de frecuencia.

Con los datos de la prueba oscilatoria se obtendrán los reogramas de donde se calcularán los parámetros reológicos correspondientes haciendo uso del mismo software, y tomando en cuenta que: G' , G'' , η' , η'' , η^* son función de la frecuencia.

ANÁLISIS ESTADÍSTICO.

- Tendencia central: Son medidas descriptivas algunas de ellas nos indicarán el valor medio de una serie de observaciones conocida como media aritmética, algunas otras medidas de dispersión son la mediana, la varianza, desviación estándar y coeficiente de variación; las cuales nos indicarán la validez y confiabilidad de las mediciones realizadas para cada dispersión.

- ANOVA: Los valores serán colocados en una tabla ANOVA para realizar un análisis de varianza que de la cual se tratará de analizar la variación de una respuesta y de asignar porciones de

esta variación a cada una de las otras variables; es decir, nos proporcionará información de la relación entre las variables involucradas con las variables de respuesta, como es la concentración y tipo de cada polisacárido con la concentración de las proteínas.

- Regresión lineal: Mediante una función lineal poder analizar como influye de manera directa y proporcional una variable con respecto a otra o bien realizar un análisis de todas las variables que influyen en los valores obtenidos experimentalmente.

**REFERENCIAS
BIBLIOGRAFICAS**

Referencias Bibliografica

- * Acton J.C. y Saffle R.L. (1971). Stability of oil-in-water emulsions. 2.Effects of oil phase volume, stability test, viscosity, type of oil and protein additive. J. Food Science 36:1118.
- * Anónimo (1977). citado en Coia K.A. y Stauffer K.R. (1987).
- * Blanshard M.(1979). "Polysaccharides in Food". Butterworths Cap. 13, pp.205-217.
- * Bondi y Spitzer. (1959). citado por Glicksman M. (1969).
- * Charley H. (1987). "Tecnología de Alimentos". Cap. 16. Limusa, 1ra. Edición.
- * Coia K.A. y Stauffer K.R. (1987). Shelf life study of oil/water emulsions using various commercial hydrocolloids. J. of Food Science 52:1
- * Darby, R. (1974). "Emulsion and Emulsion Technology" Surfactant science series vol. 6 parte 3 cap. 2. Editado por Kenneth J. Lissant. Marcel Dekker, Inc. New York and Basel.
- * Davies (1959). citado en Friberg, Goubran y Kayali (1990).
- * Dealy (1982). citados en Rao M.A. (1992)
- * Deman, J. M. y colaboradores (1976). "Rheology and Texture in Food Quality". AVI Publishing EUA.
- * Enriquez L.G. y Fick G.J. (1989). "Food Emulsifiers. Chemistry, technology, funcional properties and applications". Editado por George Charalambous y George Doxastakis. Elsevier.
- * Enriquez L.G., Hwang J.W., Hong G.P., Baty N.A. y Flick G.J.(1989). "Food Emulsifiers. Chemistry, technology, funcional properties and applications". Editado por George Charalambous y George Doxastakis. Elsevier.

- * Elizalde B.E., Pilosof A.M.R. y Bartholomai G.B. (1988).
Prediction of Emulsion Inestability from Emulsion Composition
and Physicochemical Properties of Protein.
- * Friberg, Goubran y Kayali (1990). "Food Emulsion". Cap.1
Editado por Larsson K. y Friberg. S.E.. Dekker.
- * Glicksman M. (1969). "Gum Technology in the Food Industry".
Academic Press. Inc,
- * Hennock M., Rahalkar R.R., Richmond P. (1984); Effect of xanthan
gum upon the rheology and stability of oil-watter emulsions,
J. of Food Science, 49:1271-1274.
- * Kachholz y Schlingmann 1987. en Emulsifiers: They
Interfacial Key to Emulsion Stability. Food Technology vol.10,
(1988).
- * Kato y col. (1985). citado en Latreille B. y Paquin P. (1990).
- * Kiosseoglou V. D. y Sherman P. (1983). Influence of egg yolk
lipoproteins on the rheology and stability of o/w emulsions and
mayonnaise. 1. Viscoelasticity of groundnut oil-in-water
emulsions and mayonnaise. Journal of Texture Studies 14: 397-
417.
- * Kokini y Plutchok (1987), citado en Rao M.A. (1992).
- * Larichev et.al., (1983). citados en Silva J.A.L. y Rao M.A.
(1992).
- * Latreille B. y Paquin P. (1990). Evaluation of emulsion
stability by centrifugation with conductivity measurements. J.
of Food Science 55(6)
- * Lewis M.J. (1993). Propiedades Fisicas de los Alimentos y de
los Sistemas de Procesado. Acribia, S.A.
- * Lin (1977), citado en Silva J.A.L. y Rao M.A. (1992).

- * Lynch M.J, Griffin W.C. (1974). "Emulsion and Emulsion Technology". Surfactant science series vol. 6 part. 1 cap. 5. Editado por Kenneth J. Lissant. Marcel Dekker, Inc. New York and Basel.
- * Martín P.A. (1975). "2 Métodos Físicoquímicos de Análisis". URMO, S.A. de Ediciones.
- * Maxcy y Somner (1954). citado en Latreille B. y Paquin P. (1990).
- * Mitchell J.R. (1984). Rheological Techniques. en "Food Analysis: Principles y Techniques". Vol 1. Editado por Dieter W. G. y John R. W. Marcel Dekker New York and Basel.
- * Mitchell J.R. y Ledward D.A. (1986). "Functional Properties of Food Macromolecules". Cap. 9 : 385-415. Elsevier Applied Science Publishers.
- * Muller (1973). citado en Lewis M.J. (1993).
- * Otsubo Y. y Prud'homme R.K. (1994). Rheology of oil-in-water emulsion. Acta Reologica, 33(1):29-37.
- * Rao (1986), citado en Rao M.A. (1992).
- * Rao M.A. (1992). Measurement of viscoelastic properties of fluid and semisolid foods. en "Viscoelastic properties of foods". Editado por Rao M.A. y Steffe J.F. Elsevier Applied Science. London and New York.
- * Rha (1979). citado en Rao M.A. (1992).
- * Ross-Murphy (1984), citado en Rao M.A. (1992).
- * Shaw D.J. (1970). "Introducción a la química de superficies y coloides". Alhambra, S.A. 1a. Edición.
- * Sherman (1970), citado en Rao M.A. (1992).
- * Silva J.A.L. y Rao M.A. (1992). Viscoelastic Properties of

foods. Editado por Rao M.A. y Steffe J.F. Elsevier Applied Science. London and New York.

- * Skelland A.H.P. (1967). Non-Newtonian Flow and Heat Transfer. John Wiley. New York EUA.
- * Shoemaker, C.F. y colaboradores (1987). Instrumentation for rheological measurements of food. Food Technology 41:3
- * Stauffer (1980), citado en Coia K.A. y Stauffer K.R. (1987).
- * Tolstogusov (1986), citados en Silva J.A.L. y Rao M.A. (1992).
- * Torres C.L.(1980); Estudio de emulsificantes en la industria alimentaria, Tesis. Universidad de San Luis Potosi, S.L.P.
- * Van Wazer, J.R., Lyons, J.W., Kim, K.Y., Colwell, R.E., (1963). "Viscosity and Flow measurement". John Wiley. Interscience Publishers. New York. EUA.
- * Vernon E.J., Torreblanca R.A. y Lever G.C.A. (1983). Propiedades reológicas de emulsiones alimenticias. Tecnología de alimentos, XVIII(1):3-10.
- * Vernon Carter E.J. y colaboradores (1983). Estudio de las propiedades viscoelásticas de productos alimenticios. Tecnología de alimentos, XVIII(2):10-17.
- * Vernon C. y Sherman (1981). citados en Hennock M. et. al., (1984).
- * Walter (1975), citado en Rao M.A. (1992)
- * Webb y col. (1970) citado en Latreille B. y Paquin P. (1990).
- * Worlow (1980), citado en Rao M.A. (1992).