



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTITLAN

"ESTUDIO TERMODINAMICO DE SUPERFICIE DE LAS
PROTEINAS: ALBUMINA DE HUEVO, CASEINA, AISLADO
DE SOYA E HIDROLIZADO DE MAIZ"

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

INGENIERA EN ALIMENTOS

P R E S E N T A :

MARIA ISABEL GUTIERREZ GOMEZ

ASESOR: IQ GUADALUPE FRANCO RODRIGUEZ



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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



**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLAN
UNIDAD DE LA ADMINISTRACION ESCOLAR
DEPARTAMENTO DE EXAMENES PROFESIONALES**

ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS

DR. JUAN ANTONIO MONTARAZ CRESPO
DIRECTOR DE LA FES CUAUTITLAN
P R E S E N T E

ATN: Q. Ma. del Carmen García Mijares
Jefe del Departamento de Exámenes
Profesionales de la FES Cuautitlán

Con base en el art. 28 del Reglamento General de Exámenes, nos permitimos comunicar a usted que revisamos la TESIS:

Estudio termodinámico de superficie de las proteínas: Albúmina
de huevo, Caseína, Aislado de Soya e Hidrolizado de Maíz.

que presenta la pasante: María Isabel Gutiérrez Gómez
con número de cuenta: 09018044-4 para obtener el título de :
Ingeniera en Alimentos

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

ATENTAMENTE
"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"

Cuautitlán Izcalli, Méx. a 25 de Febrero de 2004.

PRESIDENTE I.Q. Guadalupe Franco Rodríguez

VOCAL I.B.Q. Norma Beatriz Casas Alencaster

SECRETARIO I.A. María Eugenia Ramírez Ortiz

PRIMER SUPLENTE I.A. Julieta González Sánchez

SEGUNDO SUPLENTE Dra. Esther Agacino Valdes

AGRADEZCO:

Por sobre todas las cosas a Dios.

A mis padres por su gran paciencia, amor y apoyo incondicional.

A mis hermanos: Manuel, Toño y Max por su apoyo incondicional en todo momento a lo largo de mi carrera, recuerden que son mi inspiración.

A mi esposo por apoyarme entenderme y creer en mi.

A mi tía por todo su amor, apoyo y comprensión.

A mis amigos Ericka y Vicente Francisco, por su valioso apoyo en éste trabajo.

A la sección de Físicoquímica y LAPRYFAL por las facilidades otorgadas para la realización de este trabajo.

En especial a mi Directora de tesis, I.Q. Guadalupe Franco Rodríguez, por sus sabios consejos y su valiosísima asesoría.

A todos mis amigos de la Facultad, nunca los olvidare.

A mis sinodales por sus valiosas observaciones.

ÍNDICE

	Pag.
Introducción	4
1.0 Antecedentes de actividad superficial en proteínas	6
2.0 Generalidades sobre fenómenos de superficie en proteínas	8
3.0 Tensión superficial	
3.1 Definición de Tensión Superficial	10
3.2 Métodos de medición	12
3.3 Influencia de la temperatura sobre la tensión superficial	17
3.4 Presión superficial	19
3.5 Influencia de la concentración sobre la tensión superficial	21
4.0 Propiedades fisicoquímicas de las superficies	
4.1 Ecuación de Gibbs	24
4.2 Adsorción	26
4.3 Cohesión y Adhesión	27
4.4 Carga de la partícula	29
4.5 pH	31
5.0 Sistemas Dispersos	
5.1 Definición de sistemas dispersos	32
5.2 Tamaño de partícula en sistemas dispersos	33
5.3 Tipos de sistemas coloidales	34
5.4 Clasificación de sistemas dispersos	35
5.5 Formas de las partículas coloidales	36

6.0 Proteínas	
6.1 Introducción	37
6.2 Definición y características de las proteínas: Hidrolizado de Maíz, Aislado de Soya, albúmina de huevo deshidratada y caseína de leche.	44
6.2.1 Proteína Hidrolizada de Maíz	44
Obtención	45
6.2.2 Aislado de Soya	45
Obtención	46
6.2.3 Caseína de leche	47
Obtención	49
6.2.4 Albúmina de huevo deshidratada	50
Obtención	52
6.3 Clasificación de las proteínas	54
6.4 Interacción	57
6.5 Estabilidad	60
7.0 Justificación	65
8.0 Objetivos	66
9.0 Materiales y métodos	67
10.0 Diseño experimental	69
11.0 Resultados y Análisis	74
12.0 Conclusiones	101

Anexo 1. Tensiómetro de Dü Nouy	103
Anexo 2. Tablas de resultados	106
Simbología	113
Referencias Bibliográficas	115

INTRODUCCIÓN

La principal importancia del trabajo de tesis que a continuación se presenta, radica en el apoyo que representa el conocimiento y manejo de las propiedades termodinámicas de actividad superficial, en algunas de las proteínas más comunes en el uso industrial como son albúmina de huevo, caseína, aislado de soya y aislado de maíz, ya que estas presentan actividad superficial positiva.

Este estudio es el resultado tanto de una investigación bibliográfica como experimental del análisis de las propiedades de superficie termodinámicas que para éste fin se realizó. La parte experimental se enfoca a la determinación de la tensión superficial, cuando la superficie alcanza el equilibrio a P y T° constante; a partir de ésta se calcularon las otras propiedades termodinámicas como son la presión de superficie π , el exceso de soluto en la concentración superficial Γ y el trabajo de cohesión W_C ; éstos fenómenos de superficie son también indicadores de la estabilidad de un sistema coloidal, por lo tanto si consideramos que entre los diversos productos alimenticios tenemos sistemas coloidales, en los cuales es de suma importancia tanto su estabilidad como su vida de anaquel, entonces este trabajo puede constituir una base en la toma de decisiones futuras respecto al uso y aplicaciones de las proteínas objeto de este estudio.

La obtención de los datos de tensión superficial se realizó utilizando el método del anillo Wihelmy-Noüy, cabe mencionar que las mediciones de tensión superficial son la base de los cálculos termodinámicos de superficie objeto de este estudio.

Para la realización de la experimentación se han tomado en consideración los efectos que factores como la temperatura T° , la concentración C y el pH tienen sobre las proteínas afectando su comportamiento. Es importante mencionar que en dicha experimentación se trabajó con dispersiones de proteínas en agua; considerando que las proteínas son polímeros que no se disuelven sino que crean

un sistema coloidal, en éste estudio hemos tomado en cuenta los aspectos que la teoría de los coloides nos ofrece.

1.0 ANTECEDENTES DE ACTIVIDAD SUPERFICIAL EN PROTEINAS.

Las proteínas actúan en distintos alimentos como formadoras y estabilizadoras de espumas, por ejemplo en los productos de panadería, dulces, postres y cerveza; las distintas proteínas se adecuan de diferente manera. Las mezclas de proteínas son especialmente adecuadas para este fin, como la clara de huevo: las globulinas facilitan la formación de espuma y la ovomucina y la conalbúmina permiten su fijación por coagulación térmica (Belitz and Grosch, 1997)

La caseína facilita la estabilidad de algunos alimentos congelados a bajas temperaturas. Las proteínas de las semillas, especialmente la soya, también poseen propiedades funcionales, tales como emulgentes, estabilizadoras y de absorción de grasa. En la elaboración de derivados cárnicos, las proteínas de la soya forman una estructura que retiene simultáneamente agua y grasa y mantiene la estabilidad de la consistencia del producto cocido. Asimismo estas proteínas facilitan la absorción de agua de los productos horneados y con ello se evita en gran parte la pérdida de volumen y humedad. Las proteínas de soya se utilizan también en la elaboración de sopas y salsas, con el fin de mejorar la consistencia de estos productos (Toral,1973).

Las espumas son dispersiones de gases en líquidos, las proteínas se estabilizan formando películas flexibles, cohesivas alrededor de las burbujas de gas. Durante el batido, las proteínas se absorben a la interfaz gracias a sus dominios hidrófobos, lo que va unido a un plegamiento parcial (desnaturalización de la superficie). La disminución de la tensión superficial condicionada por la adsorción de las proteínas facilita la formación de nuevas interfases y de más burbujas de gas. Las proteínas plegadas se asocian formando una película estable.

La capacidad de una proteína para formar espuma es tanto mayor cuanto más de prisa difunda a las interfases y cuanto más fácilmente se desnaturalice una vez

allí. Estas magnitudes dependen a su vez del peso molecular, de la hidrofobicidad de las superficies y de la estabilidad de la conformación.

Resumiendo, para que una proteína sea buena formadora y estabilizadora de espuma debe tener un peso molecular bajo, una gran hidrofobicidad de superficie, una carga neta pequeña al pH del alimento y debe desnaturalizarse fácilmente.

Los geles son sistemas dispersos de al menos dos componentes en los que la fase dispersa forma un entramado cohesivo en el medio de dispersión. Se caracterizan por la falta de fluidez y por la deformabilidad elástica. Ocupan una posición intermedia entre las disoluciones, en las que predominan las fuerzas repulsivas entre las moléculas de la fase dispersa, y los precipitados, en los que dominan las interacciones intermoleculares fuertes. Se diferencian dos tipos de geles: las redes poliméricas y las redes agregadas, entre los que no obstante existen transiciones. La capacidad de formación de un gel se mejora mediante la adición de sal: el incremento moderado de la fuerza iónica aumenta la interacción entre las moléculas cargadas o los agregados moleculares por protección de carga, sin que se llegue a la precipitación. Un ejemplo es de la coagulación por calor del "requesón" de soya regulado por iones calcio (tofu).

Las proteínas debido a su naturaleza anfifílica, estabilizan las emulsiones, por ejemplo la leche. El que una proteína actúe como emulsionante depende de la velocidad con la que difunde a la interface, de su adsorbabilidad en la misma y de la deformabilidad de su conformación bajo la influencia de la tensión superficial (desnaturalización de superficie). La velocidad de difusión depende de la temperatura y del peso molecular, en los que a su vez influyen el pH y la fuerza iónica.

Finalmente la estabilidad conformacional depende entre otras cosas, del perfil de aminoácidos, del peso molecular y de los puentes disulfuro intramoleculares. Las propiedades emulgentes ideales para una emulsión aceite/agua serían las de una

proteína con un peso molecular relativamente bajo, con una composición equilibrada de aminoácidos en lo que a restos cargados, polares y apolares se refiere, una buena solubilidad en agua, una hidrofobicidad de superficie amplia y una conformación relativamente estable (Belitz and Grosch, 1997).

Aunque todas las moléculas proteínicas son anfifílicas , varias proteínas exponen diversidad en las propiedades de actividad superficial, que pueden ser atribuidas al contenido total de residuos de aminoácidos polares y no polares. Es probable que las propiedades de actividad superficial deriven parcialmente de las diferencias en la disposición de los grupos hidrofílicos e hidrofóbicos a lo largo de la cadena y su flexibilidad molecular, tanto como la estructura conformacional de las moléculas en la superficie y en las interfases. De esta manera las proteínas actúan como surfactantes porque al ser adicionadas a moléculas anfifílicas estas poseen flexibilidad molecular y pueden alterar su conformación para reorientarse y asociarse intermolecularmente a la interfase para estabilizar la película superficial. (Lance, 1994)

2.0 GENERALIDADES SOBRE FENÓMENOS DE SUPERFICIE EN PROTEÍNAS.

Se dice que cuando hay dos fases en contacto, la superficie de contacto, limite entre las dos fases, puede considerarse como una intercara (o interfase).

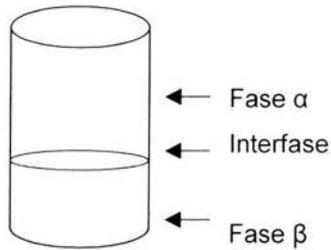


Fig.1 sistema de dos fases.

La fisicoquímica de superficies estudia los fenómenos que se producen en estas intercaras (fenómenos interfaciales), en los sistemas que tienen una razón superficie / volumen grande. En los sistemas llamados dispersos, los fenómenos interfaciales son tan manifiestos que confieren a las superficies, propiedades o cualidades cuyas aplicaciones en muy diversos campos de la ciencia y la técnica aumentan día a día. De modo muy particular, el estudio de las intercaras ha contribuido al progreso en importantes ramas de las ciencias biológicas. (Levine, 1983).

De modo particular podemos señalar que en las dispersiones de proteínas en agua se da el fenómeno de absorción de partículas en la superficie, debido esto se puede estudiar la reactividad de monocapas de proteínas y otras moléculas, en estado plegado o desplegado, formado películas en la superficie de un líquido, o por transferencia de la película a una placa de metal pulido. El espesor de la película, que puede medirse con cierta exactitud por métodos ópticos, da indicios del grado de despliegue. El hecho de que la configuración de las moléculas en la intercara líquido/aire puede influir mucho en su reactividad, no solo ha sido demostrado con enzimas, sino también con substratos. La actividad de proteínas en películas de superficie ha sido estudiada principalmente sobre placas. Los resultados no siempre han sido claros por dos causas:

- a) la incertidumbre acerca de si las moléculas están o no completamente desplegadas en la película y

- b) la posibilidad de que la molécula vuelva a plegarse a su estado anterior durante las pruebas de actividad.

La bibliografía nos señala que en experimentos descritos en los años 40 parece evidente que las monocapas de tripsina sobre una placa son inactivas. Sin embargo hay pruebas de que tanto la tripsina como la pepsina pueden recuperar su actividad si, después de la extensión, se disuelve la película en soluciones de los sustratos sobre los cuales actúan normalmente. La actividad residual que muestran la ureasa y la catalasa en películas transferidas a placas se debe probablemente al despliegue incompleto, lo mismo que la actividad de películas gruesas (45 Å) de la enzima sacarasa (muy soluble). Cuando la catalasa es adsorbida sin que ocurra despliegue, su actividad catalítica se reduce a 5-10 %, pero no muestra actividad ninguna si se deposita en tales condiciones que el espesor de la película sea del orden de una proteína desplegada, esto es 10 Å. (Toral,1973). Debido a estos resultados es importante estudiar los fenómenos termodinámicos de superficie de las proteínas.

3.0 TENSIÓN SUPERFICIAL

3.1 DEFINICIÓN DE TENSIÓN SUPERFICIAL.

Una propiedad común a todas las intercaras líquido / gas es la tensión superficial, o fuerza perpendicular a la superficie del líquido y dirigida hacia el seno de éste. Esta fuerza tiende a hacer que el líquido asuma el estado de energía mínima, y como es un hecho observado que una gota de líquido en caída libre asume el área de superficie más pequeña, correspondiente a la forma esférica, el estado de mínima energía para una gota líquida es el de mínima superficie.

El fenómeno de tensión superficial se debe a las fuerzas de atracción intermoleculares en el seno del líquido (ver fig.2). Como consecuencia de estas fuerzas de atracción resulta una fuerza neta perpendicular a la superficie y dirigida

hacia el seno del líquido. Para aumentar la superficie han de moverse moléculas desde el seno del líquido hasta la superficie, contra las fuerzas de atracción intermoleculares. Por consiguiente para aumentar la superficie ha de realizarse trabajo, o lo que es lo mismo suministrar energía. Se define así la tensión superficial como la fuerza en dinas que actúa en dirección perpendicular sobre toda línea de 1 cm de longitud en la superficie (dinas/cm). (Toral,1973)

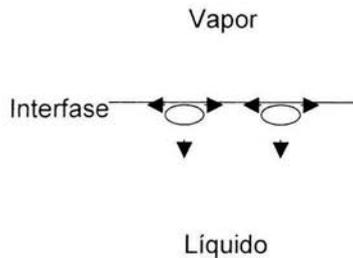


Fig. 2. Fuerzas de atracción entre las moléculas de la superficie y el interior del líquido.

Un artificio sencillo para medir el trabajo necesario para aumentar la superficie es el que se presenta en la figura 3. En un marco rectangular se suspende una película líquida. Para obtener el área (A) es preciso ejercer una fuerza (F) sobre el lado móvil del marco. Esta fuerza es paralela a la superficie y perpendicular al borde de la superficie en contacto con la barra móvil. Si se aumenta F en dF , aumenta A .

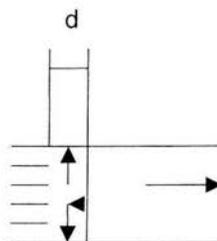


Fig. 3.

Si suponemos que se mueve el alambre móvil una distancia d , con el consiguiente aumento de A en $2ld$ (pues hay en realidad dos superficies, una a cada lado de la película), el trabajo realizado es Fd y es proporcional al aumento de A . La constante de proporcionalidad, k , es igual a la tensión superficial, γ ,

$$Fd = \gamma 2ld$$

de donde

$$\gamma = F / 2l = \text{energía área}^1 \text{ (erg} \cdot \text{cm}^2)$$

Si $d = 1$ y $l = 1$

γ = trabajo necesario para aumentar en una unidad de área su superficie.

Se define así la tensión superficial como la fuerza en dinas que actúa en dirección perpendicular sobre toda la línea de 1 cm de longitud en la superficie (dinas \cdot cm⁻¹)

3.2 MÉTODOS DE MEDICIÓN.

Para la medición de la tensión superficial existen varios métodos, los cuales se basan en la propia definición de la tensión superficial, en fenómenos en superficies curvas y en fenómenos en tubos capilares.

Método del anillo, Tensiómetro de Dü Nouy o método Wilhemy-Noüy. En este método se mide la fuerza necesaria para levantar un anillo de alambre colocado en la superficie del líquido. La longitud del borde de la película de líquido en contacto con el alambre es = 2x longitud de la circunferencia del anillo (recuérdese que la película tiene dos caras). Así, $L = 2L$. Si se necesita una fuerza F , para desprender la película.

$$\gamma = F / 2L \text{ ó } F / 2\pi d$$

en que d = diámetro del anillo.

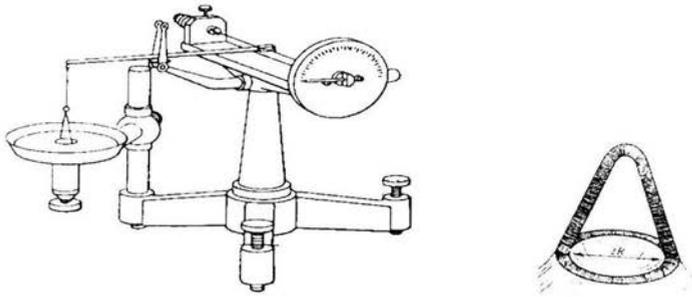


Fig 4. Tensiómetro de Du Noüy.

Placa de Wilhelmy. El método de la placa de Wilhelmy es similar al método del anillo. Se cuelga una placa, como un cubreobjetos, y se introduce en la superficie de la solución. La placa cuelga de uno de los platillos de una balanza. El movimiento vertical de la placa corresponde a un cambio en la superficie del líquido. La balanza mide esta fuerza por el ancho de la placa multiplicado por 2. Si p es el perímetro de la placa, la fuerza hacia abajo sobre la placa debida a la tensión superficial es γp . Si F y F_a son las fuerzas que actúan hacia abajo cuando la placa toca la superficie y cuando esta suspendida libremente en el aire, respectivamente, entonces

$$F = F_a + \gamma p$$

suponiendo que la profundidad de inmersión es despreciable. Si esta profundidad no es despreciable, la fuerza de flotación debe restarse al lado derecho de la ecuación anterior. Este método es particularmente conveniente para medir diferencias en γ . (Castellan, 1998)

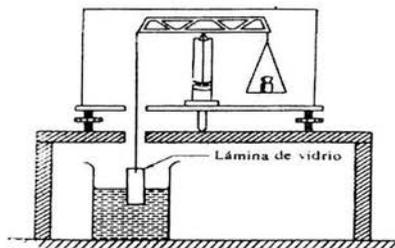


Fig. 5 Placa de Wilhelmy.

Método de la gota pendiente.

El método de la gota pendiente, como todos los métodos de separación de la suposición de la circunferencia multiplicada por la tensión superficial es la fuerza que une las dos partes de una columna de líquido. Cuando esta fuerza es equilibrada por una masa en la porción inferior, la gota se desprende (Fig. 6^a) y tenemos la siguiente ecuación:

$$2\pi R\gamma = mg$$

en la que m es la masa de la gota. Ajustando la cantidad de líquido en el aparato (Fig. 6b) puede controlarse el tiempo para que se forme la gota. La gota debe formarse lentamente para que el método proporcione resultados exactos, pero aun así debe utilizarse un factor de corrección empírico.

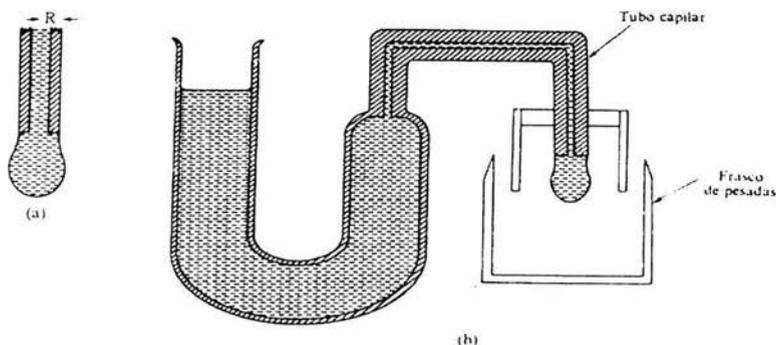


Fig.6 Método de la gota pendiente para medir la tensión superficial.

Métodos basados en fenómenos en superficies curvas.

Fenómenos en superficies curvas. La existencia de γ produce una ΔP en toda la superficie curva, que puede evaluarse como sigue.

Supóngase que se forma una burbuja esférica en el extremo de un tubo sumergido en un líquido de tensión superficial γ .

Para una P dada del gas, hay en equilibrio una burbuja de radio r . Llamemos ΔP a la diferencia de presión entre el interior de la burbuja y el líquido que la rodea.

Para aumentar r hay que realizar trabajo, w sobre el sistema, pues han de traerse moléculas desde el interior del líquido para formar nueva superficie.

Para un aumento dV del tamaño de la burbuja, $w_{\text{exp}} = \Delta P dV$, que ha de ser igual al aumento de energía de la superficie, γdA :

$$\begin{aligned}\gamma dA &= \Delta P dV \\ \gamma d\left(\frac{4}{3}\pi r^2\right) &= \Delta P d\left(\frac{4}{3}\pi r^2\right) \\ \gamma(8\pi r dr) &= \Delta P(4\pi r^2 dr) \\ \Delta P &= \frac{\gamma 8\pi r}{4\pi r^2} = 2\gamma / r\end{aligned}$$

de Young-Laplace. Se puede enfocar el problema desde otro punto de vista termodinámico.

El (P en una superficie curva con radios de curvatura principales r_1 y r_2 viene dado por la ecuación de Young-Laplace, que en el caso de una elipse es:

$$\Delta P = \gamma(l/r_1 + l/r_2)$$

equivalente a la ecuación de Young-Laplace para el caso de una esfera. La presión de vapor, P_v , sobre una gotita (alta razón superficie-volumen) es mayor que la correspondiente a la superficie plana. La transferencia de líquido de una superficie plana a una gotita requiere energía, pues ha de aumentar el área y, por tanto F^s .

Si el radio de una gotita aumenta de r a $r + dr$, el área aumentará de $4\pi r^2$ a $4\pi(r + dr)^2$, o sea, en $8\pi r dr$ y el aumento de F^s será $8\pi\gamma r dr$.

Métodos basados en fenómenos de tubos capilares.

Ascenso capilar. Una manifestación de la tensión superficial es el ascenso o (descenso) de un líquido en un tubo capilar.

Un líquido asciende por un capilar si moja las paredes del tubo y se forma una superficie cóncava, pues la presión es menor en esta superficie en virtud de la diferencia de presión en superficies de líquido curvas.

Como la presión sobre la superficie es prácticamente constante e igual a la ejercida sobre la superficie del líquido en el depósito principal, el líquido asciende hasta que la presión hidrostática de la columna de líquido en el capilar es igual a ΔP .

El radio de la curvatura del líquido, r , podría no ser igual al del capilar, r_0 . Esto es el ángulo de contacto del líquido con la pared del capilar, θ , no es necesariamente $= 0$. Por construcción geométrica, existe la siguiente relación entre r y r_0 :

$$\cos \theta = \frac{r_0}{r}$$

y, entonces,

$$\Delta P = 2\gamma / r = 2\gamma \cos \theta / r_0$$

ΔP ha de ser igual a la presión ejercida por la columna del líquido, de altura h y densidad ρ . Así,

$$P_{hidrost} = fuerza / \acute{a}rea = \frac{\pi r_0^2 h g \rho}{\pi r_0^2}$$

de donde,

$$2\gamma \cos \theta / r_0 = h g \rho \text{ en el equilibrio}$$

y

$$\gamma = \frac{h g \rho r_0}{2 \cos \theta}$$

En muchos casos, θ es aproximadamente $= 0$ y se usa en la forma simplificada:

$$\gamma = 1 / 2 (h g \rho r_0)$$

(2)

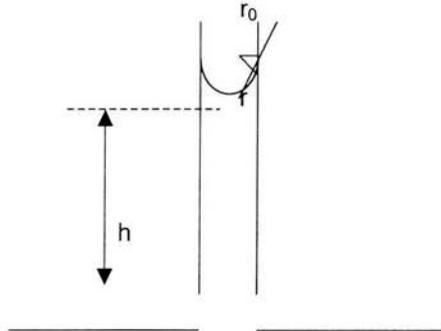


Fig. 7 Ascenso capilar

Nuevos métodos.

Hoy en día existen publicaciones científicas muy importantes acerca del desarrollo y aplicación de nuevos equipos, muy sofisticados que combinan los principios antes expuestos en este documento, como la gota pendiente y métodos basados en superficies curvas. el Laser Light Scattering, permite obtener lecturas de tensión superficial muy bajas, particularmente referentes a los sistemas de gas condensado en reservas petroleras. (Zhang, 2001)

3.3 INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA SOBRE LA TENSIÓN SUPERFICIAL.

La tensión superficial, o la energía libre por unidad de superficie, es el trabajo realizado para trasladar, desde el seno del líquido, las moléculas necesarias para formar la superficie renovada, contra la atracción de las moléculas que se encuentran por debajo de la superficie y que es ejercida sobre las moléculas de la superficie. Por tanto es una medida de la intensidad de esta fuerza que actúa hacia el seno del líquido.

La agitación cinética de las moléculas y la tendencia de éstas a escapar hacia la superficie aumentan al subir la temperatura; por consiguiente, es de esperar que la tensión superficial disminuya al aumentar la temperatura y de hecho casi invariablemente, la tensión superficial se comporta de este modo con las únicas excepciones de unas cuantas sustancias (ciertos metales) A medida que la temperatura se acerca a la temperatura crítica, disminuye la fuerza ejercida sobre

las moléculas de la superficie y, al llegar a la temperatura crítica la tensión superficial se desvanece. (Toral,1973)

Para incrementar el área de una superficie, se requiere de un trabajo a fin de recuperar las fuerzas de atracción de manera que las moléculas del interior puedan desplazarse hacia la región superficial. El trabajo de expansión de la superficie se expresa en ergios por centímetro cuadrado, que numéricamente coincide con la tensión superficial, γ en dinas por centímetro (1 ergio = 1 dina/cm). Por otro lado el trabajo en ergios por centímetro cuadrado es igual al cambio de energía libre de expansión. La energía de superficie total, E_s , necesaria para dilatar la superficie 1 cm^2 es la suma del trabajo y el calor necesarios y es

$$E_s = \gamma - T \frac{d\gamma}{dT}$$

donde E_s = energía total de superficie.

γ = energía libre de expansión o tensión superficial.

T = temperatura absoluta en °K

$T \frac{d\gamma}{dT}$ = calor para mantener la superficie a una temperatura constante.

La variación de la tensión superficial con la temperatura esta representada por la ecuación de Ramsay y Shields:

$$\gamma \left(\frac{M}{\rho} \right)^{2/3} = \kappa (T_c - T - 6)$$

donde:

M , el peso molecular del líquido

ρ , densidad del líquido

γ , tensión superficial (dinas/cm)

T_c , temperatura crítica del líquido

T , temperatura

M/ρ , el volumen molecular

K , constante de Eötvö (aproximadamente 2 para los líquidos disociantes, tales como el agua y los triglicéridos)

$\gamma(M/\rho)^{2/3}$, energía molecular libre de superficie

Esta propiedad tiene gran importancia en el caso de dispersiones alimenticias, especialmente las emulsiones, en las que el agente emulsionante es una sustancia capaz de abatir la tensión superficial mediante su asociación en ambas fases, reduciendo así el trabajo de expansión de la superficie. (Fennema, 1985)

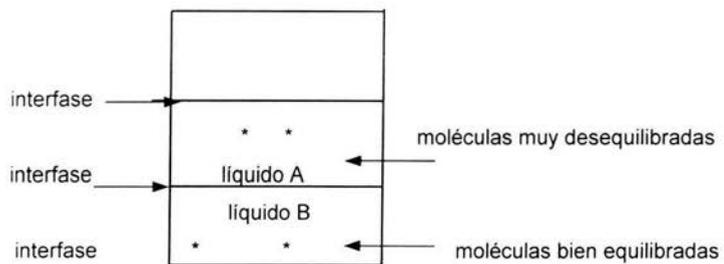


Fig. 8

3.4 PRESIÓN SUPERFICIAL.

Hay una diferencia en la manera en que una fuerza superficial actúa sobre un fluido y un sólido, pero en el caso de una monocapa superficial compuesta por moléculas adsorbidas, estas fuerzas son las resultantes de todas las moléculas en la superficie, que compiten por un espacio en la misma.

Si π es la presión de superficie o de expansión de una capa adsorbida, entonces la tensión superficial descenderá hasta un valor γ_0 , donde

$$\gamma_0 = \gamma - \pi$$

$$\pi = \gamma - \gamma_0$$

Así pues, la presión de superficie de una monocapa es la reducción en la tensión superficial debida a la monocapa.

Por definición, el descenso de γ_0 de un líquido se debe a la presión de una monocapa en expansión que se opone a la concentración normal de la intercara libre.

La variación de π con el área disponible para la extensión de la sustancia se representa por las curvas π -A (presión-área). El área se expresa, en general, en $\text{Å}^2/\text{molécula}$ o en m^2/mg , cuando las moléculas son complejas. Se pueden considerar estas curvas como el equivalente bidimensional de las curvas P - V en los gases. Para la obtención de las curvas puede utilizarse la balanza de Lang-Muir-Adam.

La película se extiende entre una barrera móvil y un flotador unido a un sistema de alambre de torsión. Se mide π directamente por la fuerza horizontal que ejerce la película sobre el flotador y el área por la distancia de la barrera.

Para que la extensión sea uniforme, se disuelve la sustancia en un disolvente, normalmente al 0.1%.

Se inyecta hasta completar 0.01 mm de espesor.

Se mide la fuerza que hay que aplicar al flotador para mantenerlo en una posición fija y se divide esta fuerza por la longitud del flotador.

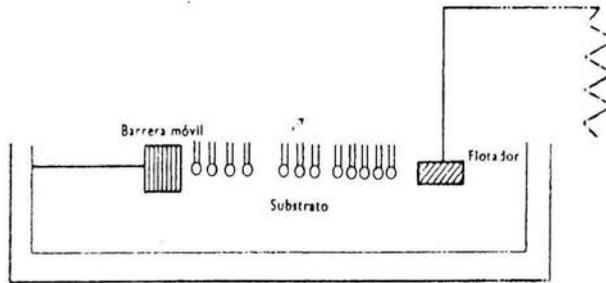


Fig.9. Representación esquemática de la balanza de Langmuir para la medición de presiones de superficie de monocapas. (Toral, 1973)

3.5 INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN SOBRE LA TENSIÓN SUPERFICIAL.

Muchos componentes naturales de los alimentos muestran actividad superficial, por ejemplo alcoholes, ácidos grasos, fosfolípidos, proteínas y taninos.

La fuerte adsorción de estas sustancias sobre superficies o interfaces, a menudo como capa monomolecular, se denomina tenso actividad. Los componentes tenso activos harán disminuir la tensión superficial del agua de modo considerable a bajas concentraciones, y la concentración de los componentes tenso activos será siempre superior en la interfase o superficie que en el resto de la dispersión.

Los agentes tenso activos o con actividad superficial son muy empleados como agentes emulsionantes y detergentes.

Según se va incorporando a una solución pequeñas cantidades de un componente, la tensión superficial disminuye hasta que se llega a un punto en que nuevas adiciones no tienen por resultado ulterior disminución. La concentración correspondiente a este nivel se conoce como concentración micelar crítica. Para concentraciones por encima de la concentración micelar crítica las moléculas se agrupan entre sí formando micelas, las cuales actúan como un reservorio de moléculas. Las moléculas tienen libertad para separarse de la micela y moverse hacia la superficie de interés.

En ciertos casos la adición de algunos componentes al agua incrementa su tensión superficial. Esto se conoce como adsorción negativa. Aquí las fuerzas de atracción soluto-superficie son mayores que las fuerzas de atracción disolvente-disolvente, y las moléculas del soluto tienden a emigrar desde la superficie hasta el interior del líquido. Tales compuestos se denominan tenso inactivos, son ejemplo de tales el cloruro sódico y la sacarosa. En el caso de soluciones diluidas, existe una relación entre la tensión superficial γ , la concentración global C_b y la concentración de exceso en la superficie Γ :

$$\Gamma = \frac{C_b}{RT} \frac{d\gamma}{dC_b}$$

La concentración de exceso en la superficie puede interpretarse como la masa de soluto adsorbida por unidad de superficie. La tendencia de los componentes tenso activos a concentrarse en una interfase favorece la expansión de la interfase; en el equilibrio, ello debe contrarrestar las fuerzas normales de tensión superficial. (Lewis, 1993)

El comportamiento observado para los solutos en disoluciones diluidas pueden clasificarse en tres tipos que se muestran en la siguiente figura:

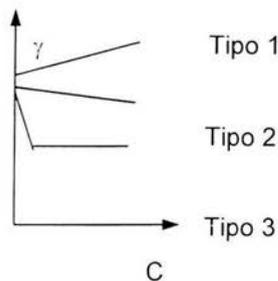


Fig.10 Gráfica del tipo de comportamiento de la tensión superficial al aumentar la concentración.

Los solutos del tipo 1 dan lugar a un pequeño aumento de la tensión superficial (γ) al aumentar la concentración; ejemplo de este tipo son la mayoría de las sales inorgánicas y sacarosa. El aumento de γ para las disoluciones salinas puede explicarse indicando que las atracciones entre iones con cargas opuestas se ven más favorecidas en la fase global de la disolución que en la capa superficial. Ello origina una disminución de iones en la capa superficial y la adsorción negativa hace que γ aumente.

Los solutos del tipo 2 dan lugar a una disminución sustancial y continuada de γ al aumentar la concentración; son ejemplo de este tipo la mayoría de los compuestos orgánicos que son algo solubles en agua. Los compuestos orgánicos que son algo solubles en agua presentan normalmente una parte polar (por ejemplo, un grupo OH o COOH) y una parte hidrocarbonada no polar. Estas moléculas tienden a acumularse en la capa superficial, donde se orientan con la parte polar hacia la disolución, interaccionando con las moléculas polares de agua de esta y con sus partes no polares hacia afuera de la disolución. La adsorción resultante hace que γ disminuya.

Para los solutos del tipo 3, γ presenta una rápida caída, seguida por una repentina estabilización a medida que aumenta la concentración. Ejemplo de este tipo son las sales de ácidos orgánicos de cadena de mediana magnitud (jabones, $\text{RCOO}^- \text{Na}^+$), sales de sulfatos de alquilo ($\text{ROSO}_2\text{O}^- \text{Na}^+$), sales de aminas cuaternarias $\{(\text{CH}_3)_3 \text{RN}^+ \text{Cl}^-\}$, sales de sulfato de alquilo ($\text{RSO}_2\text{O}^- \text{Na}^+$), y compuestos de polioxietileno $\{\text{R} (\text{OCH}_2 \text{CH}_2)_n \text{OH}$, donde n está comprendido entre 5 y 15}. Los solutos de tipo 3 se adsorben fuertemente en la interfase. (La estabilización de γ ocurre a la concentración crítica de las micelas).

4.0 PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS DE LAS SUPERFICIES.

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

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

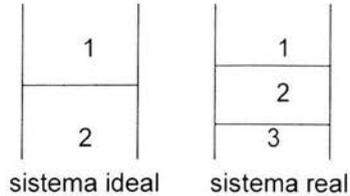
4.1 ECUACIÓN DE GIBBS.

Las superficies se caracterizan porque, es sistemas multicomponentes, las concentraciones de sustancias disueltas son, en las proximidades de la intercara, diferentes de las concentraciones en el seno de las interfases. Esto es hay adsorción en la intercara.

Si la adsorción ocurre espontáneamente, Γ (concentración de exceso en la superficie) debe disminuir. En la descripción cuantitativa de este fenómeno hay una incertidumbre sustancial, que es no disponer de información precisa en lo referente a las distancias desde la intercara a las fases. Esta información es difícil de obtener porque el estado de las moléculas cambia gradualmente el disminuir su distancia a la superficie de la intercara.

Sin embargo, puesto que las fuerzas intermoleculares disminuyen en razón inversa de la distancia, por un factor de 10^7 aproximadamente, con una distancia de unos pocos diámetros moleculares se vuelven infinitamente pequeñas, podemos suponer que el estado característico de cada fase se establece a muy poca distancia de la intercara. Así se puede distinguir entre las propiedades en el seno de las fases y las propiedades de la intercara. En su investigación fundamental del equilibrio en sistemas heterogéneos, Gibbs consiguió desarrollar una teoría termodinámica que tenía en cuenta estas dos clases de propiedades.

Para evitar los problemas que supondría por la discriminación entre unas y otras, Gibbs sugirió el siguiente modelo:



Imaginemos un sistema real en el que las propiedades cambian gradualmente en la transición de una fase a otra, y un sistema ideal en que las propiedades son idénticas para todo el volumen de cada fase hasta llegar al plano matemático que separa las fases, en el cual cambian bruscamente las propiedades de la otra fase. La energía interna del sistema total, U , (fases 1 y 2) dividido por el plano en dos volúmenes V_1 y V_2 , es igual a la suma de U_1 y U_2 (siendo $U_1 = u_1 V_1$; $u_1 =$ energía por unidad de volumen de la fase 1 y $U_2 = u_2 V_2$; $u_2 =$ energía por unidad de volumen de fase 2). Así,

$$U_{\text{ideal}} = u_1 V_1 + u_2 V_2$$

La energía interna del sistema real, U_{real} , difiere de U_{ideal} porque en la región 3 las propiedades son diferentes; en esta región, la energía por unidad de volumen es distinta de u_1 y de u_2 y así U_{real} será mayor que $U_1 + U_2$, en magnitud, U^s , que es proporcional al área de la intercara.

$$U^s = u^s A$$

En donde u^s es la energía por unidad de superficie y A es el área interfacial total (u^s estará determinada por las propiedades de las sustancias que forman las fases 1 y 2). Así,

$$U_{\text{real}} = u_1 V_1 + u_2 V_2 + u^s A$$

Para la entropía total del sistema tendríamos también

$$S_{\text{real}} = s_1 V_1 + s_2 V_2 + s^s A$$

Como existen relaciones entre las magnitudes termodinámicas, podremos obtener unas correlaciones que tengan en cuenta que en el sistema heterogéneo existen regiones de interfases dotadas de propiedades especiales.

Si el sistema examinado es multicomponente, la composición de la región 3 difiere de las otras dos fases.

4.2 ADSORCIÓN.

A partir del método termodinámico de Gibbs para definir la adsorción se puede encontrar la relación entre la concentración de un soluto, c , (en rigor habría de ser la actividad, a) en el interior de la fase (c o a en el seno de la fase) y su concentración o actividad en exceso, Γ , en la superficie, en el caso más sencillo de un sistema de dos componentes.

Cuando se adsorbe una pequeña cantidad, dn^s , a V y T constantes ($dV = dT = 0$), el aumento de F es

$$dF^s = \gamma dA + \mu^s dn^s \quad (1)$$

(μ^s = potencial químico por mol).

Pero se sabe que el exceso de F en la superficie, con V y T constantes viene dado por

$$F^s = \gamma A + n^s \mu^s \quad (2)$$

que por diferenciación da:

$$dF^s = \gamma dA + \mu^s dn^s + A d\gamma + n^s d\mu^s \quad (3)$$

Las dos expresiones para dF^s han de ser iguales, y de (2) y (3) tenemos:

$$A d\gamma + n^s d\mu^s = 0 \quad (4)$$

Como en el equilibrio, $d\mu^s = d\mu$ y por definición $\Gamma_i = \frac{n^s}{A}$ tenemos de (4)

$$\frac{n^s}{A} = \frac{d\gamma}{d\mu}$$

y (5)

$$\Gamma_i = \left(\frac{d\gamma}{d\mu} \right)_T$$

pero en soluciones suficientemente diluidas, en las que c es aproximadamente a (pues $c \rightarrow a$ cuando $c \rightarrow 0$),

$$d\mu = RT \frac{dc}{c}$$

y, entonces,

$$\Gamma_i = \frac{l}{d\mu} (-d\gamma)_T = \frac{c}{RT} \left(-\frac{d\gamma}{dc} \right)_T$$

o

$$\Gamma_i = \frac{-c}{RT} \left(\frac{d\gamma}{dc} \right)_T \quad (6)$$

ecuación llamada *isoterma de adsorción de Gibbs*. Las ecuaciones (5) y (6) son fundamentales en todos los procesos de adsorción. (Toral, 1973)

4.3 COHESIÓN Y ADHESIÓN.

Para el caso de un sistema coloidal, podemos definir la cohesión como la fuerza que une las moléculas dispersas, la adherencia entre estas, resulta de las fuerzas de contacto entre las micelas y se opone a la separación entre ellas. El trabajo de

adhesión entre dos líquidos inmiscibles corresponde al trabajo necesario para separar la unidad de área de la interfase líquido-líquido y formar dos interfases líquido-aire separadas.

Consideramos un cilindro de líquido, de 1 cm^2 de sección, que se intenta separar según un plano de 1 cm^2 , e imaginemos separar el trozo superior del inferior. El trabajo que hay que hacer contra las fuerzas de cohesión del líquido, corresponde a la creación de dos interfases A/aire de 1 cm^2 y será:

$$W_{\text{cohesión}} = 2 \gamma$$

Y la energía libre de superficie del sistema se verá aumentada en el valor correspondiente, pues la extensión de su superficie también aumentó.

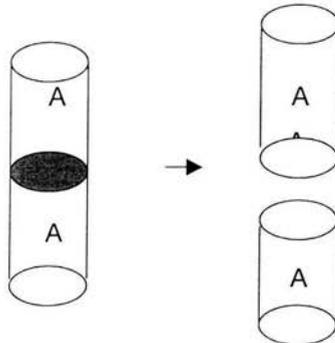


Fig. 11 Trabajo contra las fuerzas de cohesión de un líquido A.

Cuando se separa un líquido A de otro líquido B no miscible con A, el trabajo necesario corresponde a la creación de dos interfases A/aire y B/aire y a la supresión de la interfase (de adhesión) A/B (ecuación de Dupré):

$$W_{\text{adhesión}} = \gamma_{\text{A/aire}} + \gamma_{\text{B/aire}} - \gamma_{\text{A/B}}$$

Si de los líquidos A y B no miscibles el uno con el otro, A posee una densidad superior a la de B y se deposita una gota de B en la superficie de A, sin que exista

mojado, B forma una lenteja en la superficie de A; o por el contrario, si hay mojado más o menos rápido, la extensión de B en la superficie de A puede llegar hasta la formación de una capa monomolecular. El trabajo necesario corresponde a la creación de interfases A/B y B/aire, restándole el trabajo que representa la desaparición de la interfase A/aire; por consiguiente habría (siempre por unidad de área):

$$W_{\text{extensión}} = \gamma_{A/B} + \gamma_{B/\text{aire}} - \gamma_{A/\text{aire}}$$

Para que la extensión prosiga espontáneamente, se precisa que a un aumento infinitesimal de la extensión de la gota corresponda una disminución de la energía libre de superficie, por tanto que la expresión anterior tome un valor negativo.

Lo que se acaba de indicar a propósito de la extensión o ausencia de extensión para dos líquidos, solo se aplica al comienzo del proceso; en efecto, después de cierto tiempo, los dos líquidos se saturan uno del otro, lo que puede modificar los valores de las tensiones superficiales y de interfase, hasta llegar incluso a cambiar el sentido del proceso. (Cheftel, 1992)

4.4 CARGA DE LA PARTÍCULA

La superficie de los soles coloidales posee una carga eléctrica positiva o negativa, según sea el pH del sistema. Dichas cargas eléctricas generan fuerzas de repulsión entre los coloides, con lo que el sistema se estabiliza; esto se debe a que en estas condiciones no existe una tendencia a la interacción de partículas individuales y éstas se distribuyen homogéneamente en toda la fase dispersante. Si las fuerzas de repulsión no existieran, se induciría la agregación de las macromoléculas con su consecuente precipitación. Este fenómeno se puede comprobar fácilmente con las micelas de las caseínas de la leche que se encuentran estables a su pH normal por tener una carga neta negativa que las hace rechazarse mutuamente, pero que precipitan cuando se reduce el pH a su punto isoeléctrico en el que su carga neta es cero.

La carga eléctrica de los coloides depende directamente de la naturaleza química de los grupos funcionales expuestos hacia el exterior, en contacto directo con el medio dispersante. Esto nos lleva a considerar dos posibles mecanismos de generación de dicha carga;

a) Ionización directa de los grupos químicos de la propia molécula del coloide. En este caso, las proteínas son el ejemplo más característico ya que sus grupos carboxilo y amino se pueden ionizar fácilmente, impartiendo una carga negativa o positiva, según el pH al que se encuentren. Si el pH del sistema está por encima del punto isoeléctrico de la proteína ésta adquiere una carga negativa, mientras que a pH menor que el punto isoeléctrico, la proteína desarrolla una carga positiva. Cuando el pH es el mismo que el punto isoeléctrico, la carga neta del polímero es cero y por tanto, no existe mecanismo de estabilidad del coloide, lo que induce su precipitación. Otra fuente de cargas de los coloides puede ser la presencia de grupos ionizables de los fosfolípidos y de algunos hidratos de carbono.

b) Adsorción de iones de la solución. La carga del coloide también está determinada por los iones que provienen del medio dispersante en que se encuentra. La intensidad de la interacción del coloide con los iones depende directamente de la temperatura del sistema, así como del pH y de la fuerza iónica del medio dispersante. Los polisacáridos ácidos pueden fácilmente interaccionar con varios iones y adquirir una carga eléctrica, al igual que lo hacen las proteínas mediante grupos como el imidazol de la histidina y algunos metales de transición.

Un caso especial de generación de carga mediante este mecanismo (aunque de poca importancia), se encuentra cuando hay adsorción de moléculas polares como el agua sobre la superficie de la micela; cuando el H₂O tiene orientada su parte positiva hacia la micela, la negativa está dirigida hacia el medio dispersante y por lo tanto le confiere una carga negativa al coloide. También se puede presentar el caso contrario, y entonces la micela adquiere una carga positiva. (Toral, 1976)

4.5 pH

El pH del medio tiene gran importancia en los fenómenos de dispersión; ya que la parte experimental de esta tesis se desarrolla en medios dispersos (coloides) resulta primordial conocer el comportamiento de las proteínas objeto de este estudio respecto al pH.

La mayoría de los polisacáridos son estables en un reducido intervalo de pH a valores del mismo que se aparten de él provocan la desnaturalización. A medida que el pH del medio se aleja del valor óptimo de estabilidad, aumentan las cargas en los grupos R y también las que ejercen repulsión entre diferentes zonas de la molécula. Esto causa la modificación de la estructura aunque si estos cambios no son excesivos, el polisacárido puede adquirir de nuevo su configuración normal cuando se establece el valor de pH óptimo.

Debido a su naturaleza las proteínas están muy influenciadas por el pH al que se encuentren; esta influencia es mínima en su punto isoeléctrico, pero aumenta considerablemente al alejarse de él. Dependiendo del pH del sistema, los polisacáridos pueden actuar como cationes o aniones, de tal manera que al tener la misma carga eléctrica desarrollan fuerzas de repulsión entre ellas que repercuten en el aumento de solubilidad y estabilidad. El cambio en el pH modifica la distribución de puntos catiónicos, aniónicos y polares no iónicos de una molécula proteica, lo que a su vez afecta las interacciones agua-proteína. Al punto isoeléctrico la molécula proteica tiene una carga neta cero y exhibe al máximo sus interacciones electrostáticas entre los grupos cargados; la molécula proteica se encoge. Como los grupos cargados ofrecen en esta situación mínima disponibilidad para interactuar con las moléculas de agua, la cantidad de agua ligada decrece al mínimo. La molécula proteica por consiguiente exhibe una hidratación, una solubilidad y un hinchamiento mínimos. Por encima del punto isoeléctrico la carga neta es negativa, y el rango del pH ácido, positiva. Las cadenas laterales con cargas de igual signo se repelen, y a pH extremos, las proteínas tienden a desplegarse. (Wong, 1995)

5.0 SISTEMAS DISPERSOS.

Los constituyentes de los alimentos tienen la capacidad de interactuar a través de sus diferentes grupos reactivos, dando como resultado la formación de una estructura tridimensional estable que se refleja en el estado físico. La apariencia de la textura global de cada producto; así, tenemos que las macro y las micromoléculas de los tejidos vegetales y animales presentan un alto grado de organización, y crean células que son la base de la estructura firme de estos alimentos. Otro tipo de organización molecular es la que producen los coloides, grupo al que pertenecen la mayoría de los alimentos sin estructura celular. La ciencia de los coloides estudia los sistemas en que uno o más de sus componentes están relacionados entre sí. (Badui, 1995)

5.1 DEFINICIÓN DE SISTEMAS DISPERSOS.

El estado coloidal se caracteriza por la existencia de partículas de un constituyente dispersas en una fase, generalmente continua, de otro constituyente. Estas partículas llamadas micelas, tienen un tamaño comprendido entre 1 μm (10^6m) y 1 nm (10^9m) y pueden ser agregados de moléculas o simplemente moléculas grandes. Pueden encontrarse en diversos estados físicos; partículas sólidas cristalinas o amorfas, gotas de líquido, burbujas de gas.

Debido a su capacidad de dispersión de la luz y a la aparente ausencia de presión osmótica, estas partículas en las primeras hipótesis se pensaron como moléculas mucho más grandes que las moléculas pequeñas y sencillas como las del agua, alcohol o benceno y sales simples como NaCl. Se supuso que eran agregados de muchas moléculas pequeñas, unidas a una especie de estado amorfo diferente de los estados cristalinos comunes de estas sustancias. Hoy reconocemos que muchos de estos "agregados" son, de hecho, moléculas únicas con una masa molar muy grande. (Cheftel, 1992).

5.2 TAMAÑO DE PARTÍCULA EN SISTEMAS DISPERSOS.

Todos los componentes de los alimentos se encuentran en uno de los siguientes estados de dispersión: a) dispersión molecular o verdadera solución; b) dispersión coloidal, y c) dispersión gruesa. La diferencia entre ellos se basa fundamentalmente en el tamaño de partícula de sus moléculas. La verdadera solución está formada por una sola fase constituida por moléculas de peso molecular bajo, como son las sales y los azúcares que se disuelven rápidamente y de manera homogénea en el agua. Los polímeros como el almidón o las proteínas no se disuelven sino que crean un sistema heterogéneo llamado coloide, compuesto por dos fases distintas. El tercer estado de dispersión es lo que se llama dispersión gruesa; en él las partículas son de tamaño mayor y tienden a la sedimentación.

Las partículas de mayor tamaño producen la fase dispersa y se encuentran distribuidas entre las moléculas de peso molecular bajo de la fase dispersante. Para que un sistema de este tipo tenga características coloidales típicas, el tamaño de las partículas de la fase dispersa debe estar dentro de las dimensiones correspondientes que van de 10 a 1 000 Å. Estos límites no son muy precisos existen moléculas de mayor tamaño que continúan presentando propiedades de coloide, como sucede en el caso de algunas proteínas.

Dispersión coloidal	Verdadera solución o dispersión molecular	Dispersión gruesa
Tamaño de partícula:	Tamaño de partícula:	Tamaño de partícula:
100 - 1 nm	< 1 nm	>100 nm
(1 000 - 10 Å)	(< 10 Å)	(> 1 000 Å)

Tabla 1. Esquema comparativo del tamaño de las moléculas en estados de dispersión. (Castellán, 1998)

Una de las propiedades más importantes de los coloides que los diferencian de otros sistemas es el tamaño reducido de sus partículas (ver tabla 1) que hace que adquieran una enorme superficie específica (área/volumen o área/masa); esto repercute en que sus propiedades físicas y químicas sean muy peculiares y distintas de las del resto de los sistemas que se encuentran en los alimentos. Estas condiciones hacen que exista una gran área de contacto entre las fases dispersa y dispersante que genera una elevada energía interfacial sobre la superficie que las separa; la estabilidad de los coloides depende directamente de la formación y de la naturaleza de las interacciones que ocurren en dicha superficie. En el sistema todas las moléculas se mantienen en un equilibrio de fuerzas provocado por una atracción o una repulsión de sus cargas. (Cheftel, 1992)

5.3 TIPOS DE SISTEMAS COLOIDALES.

En la tabla 2 se enumeran los diversos tipos de estados coloidales de dos fases no miscibles. Los ejemplos que se incluyen, indican que las fases dispersas se encuentran en numerosos alimentos. Estos, por lo general, no son sistemas coloidales estrictos, porque frecuentemente las partículas que contienen son de gran tamaño, alcanzando varios milímetros y porque están constituidos a veces, de varias fases e incluso cada fase es, a su vez, heterogénea (por ejemplo la leche). No obstante, puede ser útil considerar tales alimentos como sistemas coloidales simples. Un sol recuerda a una solución; un gel es más viscoso y posee una cierta rigidez; una pasta o pure "espeso" presenta una viscosidad muy elevada. Precisamente, muchas de las propiedades físicas de los alimentos se deben a estos diversos sistemas coloidales; viscosidad, plasticidad, elasticidad, retención de agua, cohesión, incluso el aspecto (por ejemplo el "color" de la leche y su opacidad, resultan de una diferencia entre los índices de refracción de la fase dispersa y la fase dispersante).

Micelas	Fase dispersante	Tipo de estado coloidal	Ejemplos
L	L	emulsión	leche, mayonesa, crema
S	L	suspensión, dispersión, sol, gel	soluciones de proteínas, de almidón, geles, jaleas, postres congelados, grasas, pastas o pures
L	S	sol sólido	mantequilla, margarina, chocolate
S	S	sol sólido	caramelos de azúcar parcialmente cristalizado
G	L	espumas	espuma de cerveza, clara de huevo batido, cremas batidas
L	G	aerosol	(nieblas)
S	G	aerosol	(humos)
G	S	espumas sólidas	miga de pan, helados
L = líquido	S = sólido	G = gaseoso	

Tabla 2. Tipos de estados coloidales. (Cheftel, 1992)

5.4 CLASIFICACIÓN DE LOS SISTEMAS DISPERSOS.

Hay dos subdivisiones clásicas de los sistemas coloidales en relación a la afinidad de la fase dispersa con la continua: (1) liofílicos, o coloides que atraen al disolvente (también llamados geles), y (2) liofóbicos, o coloides que repelen al disolvente (también llamados soles).

Los coloides liofílicos son siempre moléculas poliméricas, de forma que la solución está compuesta de una dispersión de moléculas únicas. La estabilidad del coloide liofílico es una consecuencia de las interacciones fuertes favorables disolvente-soluto sistemas liofílicos típicos serían las proteínas (especialmente la gelatina) o

almidón en agua, caucho en benceno y nitrato de celulosa o acetato de celulosa en acetona. El proceso de disolución puede ser muy lento. Las primeras adiciones de disolvente son absorbidas lentamente por el sólido, que se hincha como consecuencia (esta etapa se conoce como imbibición). Una adición posterior de disolvente con agitación mecánica (como en el caso del caucho) distribuye lentamente al disolvente y al soluto de manera uniforme. En el caso de la gelatina ordinaria, el proceso de disolución resulta muy favorecido con el aumento de la temperatura. Mientras la solución se enfría, las moléculas largas y ensortijadas de las proteínas forman una red con un gran espacio entre las moléculas. La presencia de la proteína induce cierta estructura en el agua, que se encuentra físicamente atrapada en los intersticios de la red.

Los coloides liofóbicos son siempre sustancias de alta insolubilidad en el medio dispersante. Los coloides liofóbicos suelen ser agregados de pequeñas moléculas (o en casos donde una molécula no está bien definida, como en el Agl, contienen gran número de unidades de fórmula). La dispersión liofóbica puede prepararse moliendo al sólido con el medio dispersante en un "molino coloidal", un molino de esferas, que durante un periodo de tiempo prolongado reduce la sustancia a tamaños que se encuentran en el intervalo coloidal, $<1 \mu\text{m}$. Con frecuencia, la dispersión liofóbica, el sol, se produce por precipitación en condiciones especiales en las cuales se produce un gran número de núcleos al tiempo que se limita su crecimiento. (Castellan, 1998)

5.5 FORMAS DE LAS PARTÍCULAS COLOIDALES.

Las formas de las partículas coloidales influyen en su comportamiento, aunque solo puede determinarse de manera aproximada en la mayoría de los casos y, además, puede ser muy compleja.

Como primera aproximación, se puede reducir a formas relativamente sencillas, cuyo comportamiento puede explicarse, y el error en que se incurre al hacerlo será menos, en general, que el error experimental.

La forma más sencilla, la esfera, que además representa muchos casos reales, está caracterizada por su radio. Es la forma que adquieren las partículas esencialmente fluidas, como las gotitas de un líquido dispersas en otro para formar una emulsión. Las dispersiones de plástico y caucho en agua (látex) también son casi esféricas (el latex poliestireno). En el carbono las partículas son también prácticamente esféricas, al igual que en ciertos virus. Además si la forma es muy simétrica a la de un cristal, para muchos fines puede considerarse como una esfera.

Si la forma se desvía de la esférica, podemos considerar como modelos los elipsoides de revolución, como muchas proteínas. Los elipsoides pueden ser oblatos (discos) o prolatos (forma de cigarro puro). Las formas elipsoideas se caracterizan por su semi eje y su radio de revolución mayor. La desviación de la forma esférica se indica por la razón axial a/b .

Si la partícula se aplana mucho, se asemejara a un disco, caracterizado por su radio y su espesor. Además por agregación de partículas simples se puede formar una infinidad de formas y estructuras. Así se pueden formar agregados de esferas con barras o placas, o se pueden formar barras con una hilera de esferas o un apila de discos, etc. (Shaw,1970)

Barra

Oblato

Disco

Fig. 11 Modelos esquemáticos para partículas no esféricas.

6.0 PROTEÍNAS

6.1 INTRODUCCIÓN.

Las proteínas son macromoléculas resultado de la polimerización mediante enlaces peptídicos de 20 aminoácidos; por esta razón todas sus propiedades nutritivas y sus características físicas y químicas dependen completamente del tipo, de la concentración y de la secuencia de la unión de los monómeros

constituyentes. Cuando las proteínas se solubilizan en agua adquieren dimensiones coloidales, son anfóteras, su hidrólisis completa produce una mezcla de aminoácidos, y en algunos casos también de sustancias distintas a estos. Dependiendo de la influencia de los grupos R ionizables y del pH al que se encuentren, pueden desarrollar una carga positiva o negativa, y en ciertas condiciones cuando llegan al punto isoelectrico neutro o cero.

La intensidad de la ionización desempeña un papel muy importante en su estabilidad y en las propiedades funcionales que éstas pueden desarrollar.

De acuerdo a la solubilidad las proteínas se han dividido en albúminas, globulinas, histonas, gluteinas, prolaminas escleroproteínas. La solubilidad depende del tipo de aminoácidos que contenga, de tal forma que el polipéptido que contenga muchos residuos hidrófobos tenderá a ser menos soluble en agua que el que tenga un elevado número de grupos hidrófilos. El proceso de solubilización implica que las moléculas de proteína estén separadas y dispersas en el disolvente y además que ejerzan una máxima interacción con el líquido que las rodea.

En la clara del huevo la proteína que tiene más alto porcentaje es la ovoalbúmina, que es una fosfogluco proteína por contener hidratos de carbono y fósforo. Tiene 4 grupos sulfhidrilo que la hacen muy reactiva y fácilmente desnaturizable.

La caseína también es una glucofosfoproteína de estructura primaria que precipita en su punto isoelectrico. Todas las caseínas tienen secciones con una hidrofobicidad alta que proviene de aminoácidos aromáticos o alifáticos, además de una carga negativa neta de los ácidos aspártico y glutámico; estos factores son los que determinan su estabilidad y al mismo tiempo su solubilidad.

Así pues tenemos que por estructura primaria de las proteínas se entiende una secuencia lineal de aminoácidos. Esta estructura primaria es la que confiere a la proteína muchas de sus propiedades fundamentales y la que determina en gran manera las estructuras secundaria y terciaria. Si la proteína contiene una elevada

proporción de aminoácidos con grupos hidrófobos, es probable que la solubilidad de la misma en disolventes acuosos sea inferior a la de aquéllas que contengan aminoácidos con grupos hidrófilos.

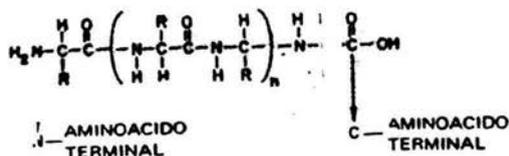


Fig.12 Estructura primaria de una cadena polipeptídica, en la cual se indican los aminoácidos terminales.

ESTRUCTURA SECUNDARIA.

Esta estructura en realidad no se da en la naturaleza, se refiere a la disposición tridimensional que adoptan algunas unidades estructurales de las proteínas. El arreglo original de la proteína corresponde al de la estructura que posee mas bajo nivel de energía libre. Pero no se trata de una estructura al azar sino que corresponde a una ordenación. Cuando el enlace peptídico puede establecer libremente su influencia, la cadena peptídica de las proteínas globulares adopta una estructura helicoidal dextrógira, o hélice α , que es una de las mas estables y ordenadas.

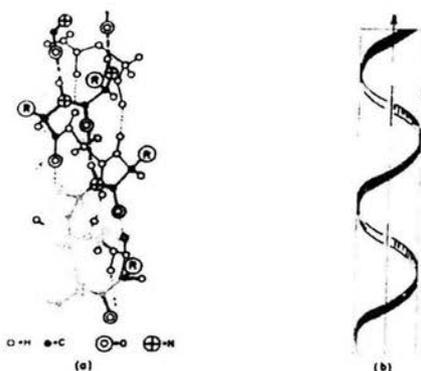


Fig. 13 (a) Estructura dextrógira hélice α y (b) representación esquemática de la misma.

Un paso de espiral de la hélice α contiene 3.6 restos de aminoácidos y situados los grupos R hacia el exterior del eje longitudinal. Esta disposición permite que se restablezcan puentes de hidrógeno entre el átomo de hidrógeno de un enlace peptídico y el oxígeno del carbonilo de cuatro aminoácidos, después.

Los puentes de hidrógeno tienen orientación casi paralela al eje de la hélice y le confieren rigidez. Puesto que ésta estructura facilita que cada enlace peptídico forme enlaces de hidrógeno aumenta notablemente la estabilidad del conjunto. Además la espiral es lo suficientemente compacta y estable para evitar que sustancias ávidas de participar en el establecimiento de enlaces de hidrógeno lleguen a perturbar la estructura.

La formación de la hélice alfa es espontánea, dado que es la estructura con menor energía libre posible, a menos que existan interacciones de los grupos R entre sí o con el disolvente. Puesto que los aminoácidos naturales tienen la configuración L, la estructura de hélice alfa o dextrógira es más estable que la levógira y, por tanto, las estructuras helicoidales de las proteínas poseen invariablemente la posición dextrógira.

ESTRUCTURA TERCIARIA.

Esta se refiere a la ordenación y disposición de los distintos fragmentos del polipéptido, característica de las proteínas globulares. Su comportamiento es un plegamiento de las unidades regulares de la cadena peptídica, que origina zonas de la molécula que carecen de estructura secundaria, hélice α , y así, por ejemplo, algunas proteínas contienen fragmentos con estructura de hélice α y otros en que falta este tipo de estructura. En función de la secuencia de aminoácidos, varía la longitud de los fragmentos de hélice α , lo cual genera la estructura terciaria característica. Estos fragmentos replegados están unidos mediante puentes de hidrógeno formados entre grupos R, enlaces salinos, interacciones hidrófobas y enlaces disulfuro covalentes (-S-S-).

Los enlaces disulfuro son los que de manera más enérgica mantienen la estructura terciaria de las proteínas. Las interacciones hidrófobas ocurren principalmente en las zonas no polares de la molécula y respecto a los enlaces salinos cabe decir que existe la idea de que en realidad, no son muy importantes en el mantenimiento de esta estructura, ya que los grupos iónicos de las proteínas tienen la tendencia a reaccionar con los iones del medio y a presentar elevado grado de solvatación.

En aquellas proteínas en que ha sido posible determinar la estructura terciaria, se ha comprobado que los aminoácidos con comportamiento hidrófobo tienden a plegarse hacia el interior de la molécula, mientras que la mayoría de los polares o de cadenas laterales hidrófilas lo hacen hacia la superficie de las proteínas determina su solubilidad en dispersiones acuosas.

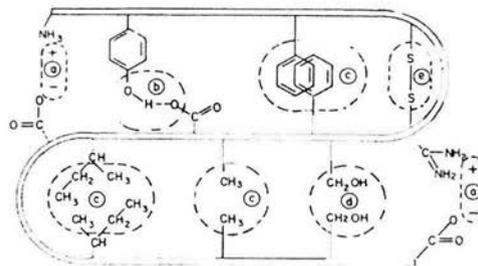


Fig. 14 Enlaces que estabilizan las estructuras secundaria y terciaria de las proteínas: (a) interacción electrostática; (b) puente de hidrógeno; (c) interacción hidrófoba; (d) interacción dipolo-dipolo y por enlace de disulfuro.

ESTRUCTURA CUATERNARIA.

Cuando varias de las cadenas peptídicas se unen entre sí, se origina la llamada estructura cuaternaria de las proteínas. La unión de subunidades, por lo general en múltiplos de dos, tiene ciertas ventajas ya que, por ejemplo, este tipo de

agregación reduce la importancia que tal vez tuviera la existencia de algún error en la síntesis de las cadenas individuales y puesto que suele tratarse de subunidades idénticas, esto representa, además un ahorro de DNA y RNA necesarios para la síntesis. Estas estructuras regulan el metabolismo de las células; la combinación de subunidades tiene gran importancia en relación con los isoenzimas que forman parte de determinados sistemas. Los enlaces que mantienen la estructura cuaternaria son del mismo tipo que los estudiados para el caso de la estructura terciaria, con la posible excepción de los puentes disulfuro, que no intervienen en este caso.

PROTEÍNAS CONJUGADAS.

Algunas proteínas se presentan combinadas con hidratos de carbono, lípidos, ácidos nucleicos, iones metálicos o fosfato. Estos compuestos constituyen el denominado grupo prostético y se unen a la molécula de la proteína mediante enlaces que no son de tipo salino. La combinación de proteínas y grupos protéticos se conoce como proteínas conjugadas o heteroproteínas. Aunque existen grandes diferencias entre las distintas proteínas conjugadas, todas tienen una característica en común: su estabilidad gracias al grupo protético.

GLUCOPROTEÍNAS.

Las proteínas conjugadas con un heteropolisacárido como grupo protético, se denominan glucoproteínas. Este grupo prostético puede contener hexosamina, cualquier otra glucosamina, galactosamina o ambas junto con varios de los siguientes monosacáridos: galactosa, manosa, fucosa y ácido siálico. El peso molecular oscila entre 500 y 3500 daltons. El heteropolisacárido se mantiene unido a la proteína mediante enlaces covalentes de tipo *O*-glucosídico con los hidroxiaminoácidos (serina o treonina) o bien de tipo *N*-glucosídico en los grupos amida de la asparagina. En las *O*-glucoproteínas se encuentra habitualmente una

pentosa junto a la proteína, mientras que en el caso de las *N*-glucoproteínas ocupa éste lugar la *N*-acetilglucosamina.

En las secreciones de los mamíferos hay glucoproteínas, debido a que poseen acción lubricante en la superficie de los tejidos; algunas proteínas plásmáticas también pertenecen a este grupo. La clara de huevo contiene una glucoproteína de elevada viscosidad, la ovomucina, que no coagula por la acción del calor. Algunas fracciones de la proteína de la soya tienen asimismo glucoproteínas, tales como la hemoaglutinina y componentes de la globulina 7S.

FOSFOPROTEÍNAS.

Las proteínas conjugadas que contienen fosfatos orgánicos se denominan fosfoproteínas. Las más conocidas son la caseína y la pepsina (enzima proteolítica del estómago). En las proteínas el fosfato se encuentra unido mediante enlace éster a los grupos hidroxilo de la serina y la treonina.

Es evidente, por todo lo dicho, que puede acometerse la clasificación de las proteínas desde muchos tipos de vista. Así por ejemplo basándose en su solubilidad, cabe diferenciar albúminas (solubles en agua) y globulinas (insolubles en agua y soluble en soluciones salinas), aunque los enzimas y las hormonas no se pueden englobar en cualquiera de esos dos grupos, ya que existen representantes de ambos. Por el contrario las glutelinas, proteínas que corrientemente se encuentran en las semillas, no son solubles en agua ni en soluciones salinas, pero lo son en soluciones diluidas de ácidos o bases. Por último, otra clase de proteínas, las prolaminas, son solubles en soluciones alcohólicas al 70-80 %, aunque insolubles en agua y disolventes neutros.

Las proteínas en el caso de determinados cereales tales como cebada, maíz, arroz, se encuentran localizadas en gránulos subcelulares u orgánulos denominados "cuerpos proteícos. La mayor parte de las proteínas del maíz y trigo

son glutelinas (solubles en alcalis y ácidos diluidos) y prolaminas (solubles en soluciones alcohólicas). La glutelina es una asociación lineal de cadenas de polipéptidos con un peso molecular comprendido entre 20 000 y 100 000 daltons. Estas subunidades se hallan unidas entre sí mediante puentes de disulfuro, de lo cual resultan polímeros de peso molecular comprendido entre 50 000 y varios millones de daltons. En estas moléculas también hay puentes disulfuro intramoleculares. La glutelina es capaz de formar una masa compacta y elástica por hidratación y, por ello, la naturaleza de ésta fracción determina las propiedades de esta harina para la obtención de la masa. (Fennema, 1985)

6.2 DEFINICIÓN Y CARACTERÍSTICAS DE LAS PROTEÍNAS (PROTEÍNA HIDROLIZADA DE MAÍZ, AISALDO DE SOYA, ALBÚMINA DE HUEVO DESHIDARATADA, CASEINA DE LECHE)

6.2.1 PROTEÍNA HIDROLIZADA DE MAÍZ.

El maíz representa en muchos países, como México, el principal alimento para gran parte de la población, sobre todo la de escasos recursos económicos; se consume en formas muy variadas, tales como tortillas, tamales, atole, pinole, etc. Al igual que otros cereales, éste es rico en hidratos de carbono, pero deficiente en proteínas, tanto en calidad como en cantidad. Se puede lograr la extracción de sus fracciones proteínicas logrando separar las albúminas, las globulinas y las glutelinas, el maíz contiene un porcentaje muy elevado de prolaminas y de glutelinas, polipéptidos que generalmente tienen estructuras secundarias y terciaria muy rígidas por su alto contenido de enlaces disulfuro. El maíz es deficiente en lisina y en triptofano y la relación de concentraciones de leucina/isoleucina es muy elevada; estos factores, aunados a su estructura terciaria rígida, hacen que su calidad nutricional sea reducida. (Badui, 1995).

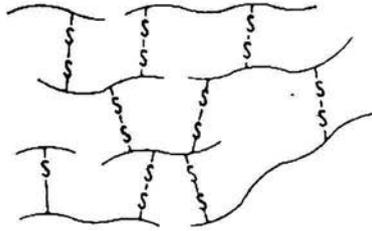


Fig. 15 Estructura tridimensional de la glutelina del maíz

OBTENCIÓN.

La proteína hidrolizada de maíz cuyo nombre comercial es PROTHIDEX, es el resultado de la hidrólisis ácida controlada de proteína de maíz, la cual es neutralizada, refinada, concentrada y secada por aspersion. El producto obtenido presenta una composición de péptidos y de algunos aminoácidos cuya mezcla desarrolla un perfil sensorial que recuerda y potencializa las notas cárnicas en las formulaciones a las que es adicionado.

Se utiliza como aditivo en alimentos de tipo cárnico como salsas, sopas, alimentos enlatados, caldos, carnes curadas, consomés, embutidos, sazonadores, etc, para potencializar o reforzar las notas cárnicas. También se usa como materia prima para la obtención de sabores cárnicos de reacción.

6.2.2 AISLADO DE SOYA.

Este producto es la forma comercial más purificada de la soya ya que contienen 90% o más de proteínas; se logran eliminando de los concentrados los polisacáridos, los oligosacáridos y algunos otros componentes.

A diferencia de los cereales (maíz, trigo, etc.) que son abundantes en glutelinas y prolaminas, las proteínas de la soya y de otras oleaginosas son una mezcla heterogénea de globulinas (60-75% del total) y de las albúminas con pesos moleculares muy variados, solubles en soluciones salinas y en agua; precipitan en su punto isoeléctrico, generalmente en el intervalo de 4.2 a 4.8; su aminograma

difiere del de los cereales en que las cantidades de metionina, ácido glutámico, arginina, leucina y valina son menores pero en cambio es mas rico en lisina.

En general, la proteína de soya presenta una deficiencia de aminoácidos azufrados que se acentúa más en los aislados proteínicos, ya que la concentración de metionina y cistina se reduce durante el proceso de manufactura de estos productos; el porcentaje de lisina es elevado lo que hace que la soya sea muy adecuada para complementar las proteínas de los cereales; su patrón de aminoácidos es, en ciertos aspectos, comparable al de la FAO.

OBTENCIÓN.

Se obtiene al aislar y precipitar la proteína soluble de hojuelas de soya sin grasa. Presenta diversas propiedades funcionales como son la absorción y retención de agua, formación y estabilización de emulsiones, absorción de grasas, formación de geles y películas, adhesión, cohesión y elasticidad. Es una fuente de proteínas de origen vegetal, las cuales son altamente digeribles. El proceso de aislamiento se basa en las diferencias de solubilidad de las fracciones globulínicas con respecto al pH; para su obtención se parte de harinas desgrasadas que han recibido un tratamiento térmico mínimo y la extracción se efectúa con agua y álcalis a pH 7.5-8.5 (Fig.13); el residuo insoluble contiene principalmente polisacáridos que se eliminan por centrifugación. El extracto se acidifica a pH 4.5, lo que hace precipitar la mayor parte de la proteína en forma de crema, que se separa del suero (fracción soluble) por centrifugación; posteriormente se lava y se neutraliza con hidróxido de sodio para resolubilizarla y finalmente se seca por aspersion; así se obtiene un proteinato de sodio que es mas soluble en agua que la proteína en su punto isoeléctrico. (Badui,1995)

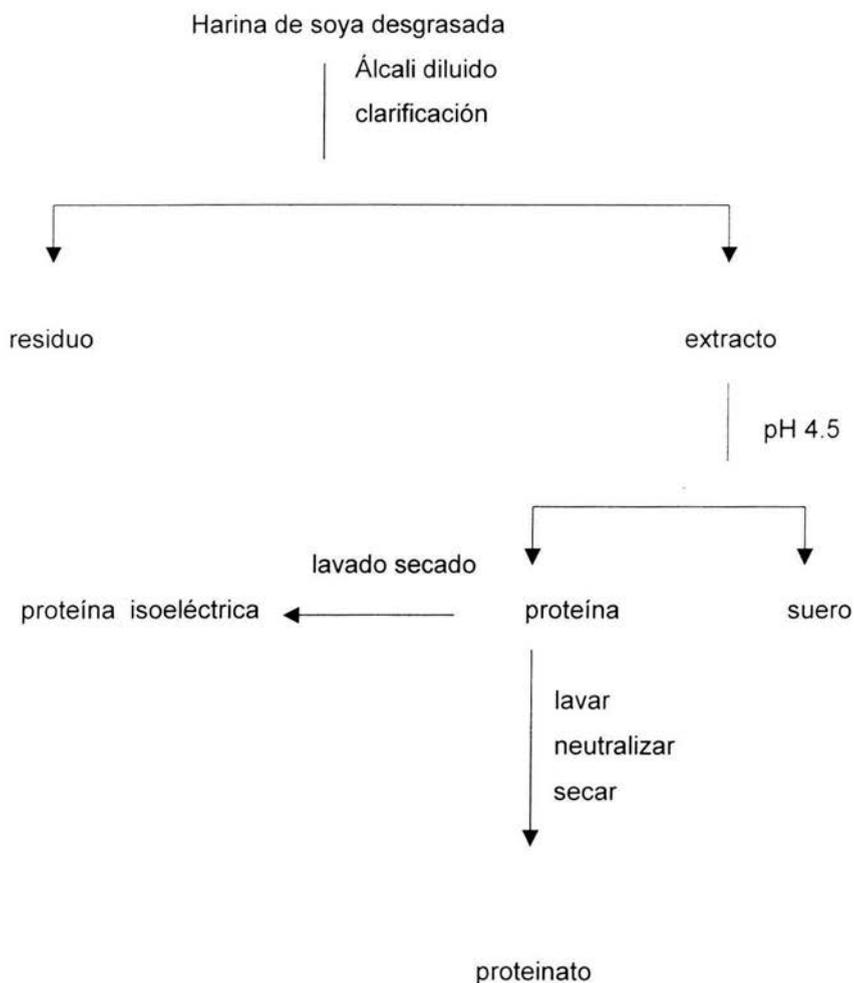
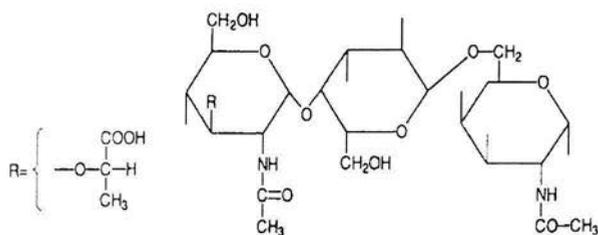


Fig. 16. Diagrama de obtención de aislados proteínicos de soya.

6.2.3 CASEÍNA DE LECHE.

Las caseínas son fosfoglicoproteínas que precipitan de la leche descremada a pH 4.6 y 20°C; de esto se desprenden varias conclusiones que se relacionan con sus propiedades físicas y químicas; son proteínas que contienen tanto residuos de hidratos de carbono como de fosfatos y estos últimos generalmente esterifican a

los hidroxilos de las serinas; además por precipitar a pH 4.6, que corresponde a su punto isoeléctrico, se deduce que su estabilidad en el seno de la leche se debe a una carga eléctrica negativa fuerte que cuando se neutraliza las hace inestables. Su contenido de nitrógeno es aproximadamente de 15.6%, excepto en el caso de la fracción κ que es de 14.3 ya que contiene una mayor cantidad de hidratos de carbono. Prácticamente todas las moléculas de caseína están asociadas entre sí integrando las micelas, pero existe una pequeña fracción que se encuentra en solución.



N-acetilmurámico Galactosa N-acetilgalactosamina

Fig. 17 Trisacárido de la κ -caseína. (Primo, 1996)

Las caseínas tienen varias propiedades comunes:

1. Un alto contenido de los ácidos glutámico y aspártico, cuyos carboxilos se encuentran ionizados cuando la leche tiene un pH de 6.7; esto hace que siempre se mantenga una carga negativa que los estabiliza gracias a la repulsión que se genera entre ellas.
2. El aminoácido prolina (también abundante) está distribuido homogéneamente a lo largo de la estructura primaria de las caseínas provoca, por impedimentos estéricos, que se formen hélices como estructura secundaria.
3. Debido a que contienen más aminoácidos hidrófobos que hidrófilos, presentan, dentro de su estructura primaria, zonas con propiedades no polares.

4. Las caseínas α , β y γ son muy sensibles a la alta concentración de los iones calcio propios de la leche; éstas precipitarían si no se contara con la caseína κ , que cumple una función protectora y estabilizadora. (Badui, 1995)

Es utilizada como emulsionante, en general en su forma de sal sódica (caseinato de sodio), en natas para café, y en cremas vegetales. También se utiliza para reforzar lo cereales y el pan, como clarificante en los vinos. La caseína es un complejo de fosfoproteínas y glicoproteínas que esta en forma de suspensión coloidal, en micelas estabilizadas, que no se coagulan a 100 °C pero si al bajar el pH a 4.65. Tiene un peso molecular comprendido entre 75,000 y 350,000. Representa alrededor de un 3% del volumen de la leche y es el principal ingrediente de los quesos.

OBTENCIÓN.

La precipitación de la caseína se puede realizar con ácidos (HCl, H₂SO₄, ácido láctico, H₃PO₄), por fermentación ácida o por adición de proteinazas (quimosina, pepsina). En la precipitación con ácido la leche se calienta a 35-50°C y se lleva a pH 4.2-4.6 (punto isoeléctrico de la caseína 4.6-4.7). La caseína precipitada en forma de granos se lava y se seca. En el proceso enzimático el suero se calienta a 65°C después de la precipitación de la leche.

Es posible la precipitación conjunta de la caseína y las proteínas del suero aumentando la concentración de calcio (adición de 0.24% de CaCl₂) y calentando a unos 90°C. Las proteínas del suero desnaturalizadas por el calor precipitan conjuntamente con la caseína al acidificar la leche. Lavados y secados se obtienen los coprecipitados que tienen hasta el 96% de las proteínas de la leche. Por tratamiento de las dispersiones de caseína (20 a 25%) con álcali (NaOH, Ca(OH)₂, carbonatos y citratos alcalinos y alcalinotérreos) a 80-90°C y pH 6.2 a 6.7 y desecación final por pulverización se obtienen productos solubles fácilmente dispersables (caseinatos, proteínas lácteas desintegrables).

La caseína y los caseinatos se utilizan en la industria alimentaria; además tienen otros usos. En los alimentos se utilizan para enriquecerlos con proteínas y para conseguir, por ejemplo, la estabilización de ciertas propiedades físicas de los productos cárnicos, productos de panadería-pastelería, dulces, helados, productos derivados de los cereales, productos batidos, blanqueadores de café y productos dietéticos. Otros campos de aplicación son la industria papelera (tratamiento de la superficie del papel, para papeles de libros y periódicos apropiados para la impresión de calidad), industria de adhesivos, etc. (Belitz, 1997)

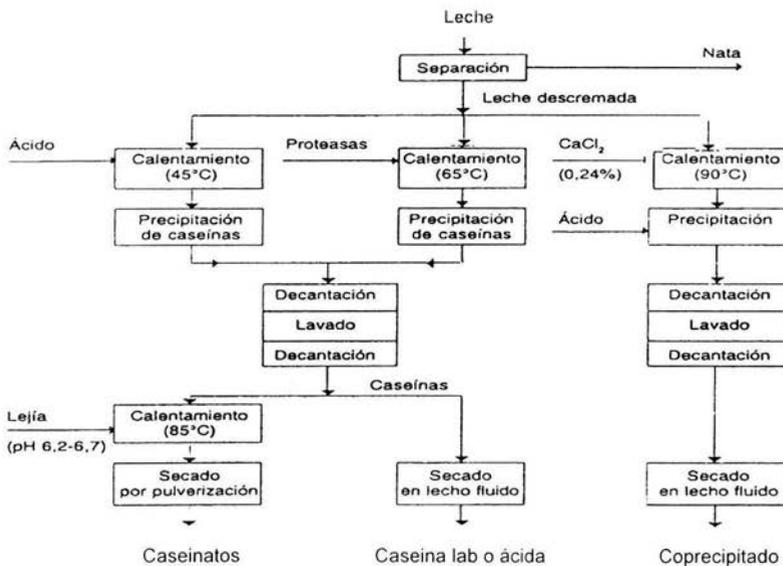


Fig. 18. Obtención de caseína, caseinatos y coprecipitado.

ALBÚMINA DE HUEVO DESHIDRATADA.

La principal proteína de la clara de huevo fue cristalizada por Hofmeister en 1980. Se trata de una glicofosfoproteína con el 3.2 5 de carbohidratos y 0-2 moles de ácido fosfórico ligado a la serina por un mol de proteína (componentes A₃, A₂, A₁ en una cuantía aproximada del 3, 12 y 85%). La ovoalbúmina está formada por una cadena peptídica de 385 restos de aminoácidos, con un peso molecular de

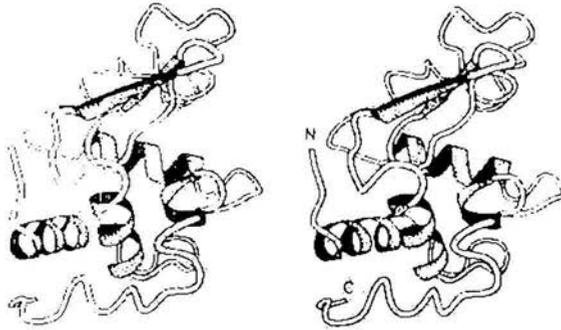


Fig. 19 Estructura terciaria de la lizosima de la clara de huevo de gallina en representación estereoscópica. (Belitz, 1997).

La ovoalbúmina es relativamente estable frente al calor, pero se desnaturaliza con relativa facilidad, por ejemplo, mediante agitación o batido en disolución acuosa. Esta desnaturalización en la interfase transcurre por agregación. (Belitz, 1997)

OBTENCIÓN.

Para su consumo industrial se preparan derivados de huevo de distintas formas: líquido, concentrado, deshidratado, en polvo, congelado. En cada una de estas formas se ofrece huevo entero mezclado, clara o yema; en todas ellas el proceso de fabricación tiene unas etapas primeras comunes.

Hay un lavado previo, para disminuir la carga bacteriana de la superficie, donde la presencia de especies de *Salmonella* es frecuente; luego, la rotura mecanizada de la cáscara y la separación, en alvéolos perforados, de la clara y la yema, o la mezcla de ambas; la agitación para hacer homogéneos los productos, y la separación de impurezas mediante tamices o centrifugas.

La pasteurización es muy importante, por el peligro de salmonelosis, y es difícil por la facilidad de la coagulación de las proteínas del huevo; se realiza a 60-64°C durante 2-3 minutos y da lugar a una coagulación incipiente, con aumento de

viscosidad, y a la disminución de propiedades funcionales (poder emulgente y poder espumante). La ausencia de actividad de alfa amilasa es signo de buena pasteurización, porque es más resistente al calor que las especies de *Salmonella*.

Una alternativa a la pasteurización, que produce menos alteraciones en los derivados del huevo, es el tratamiento con dosis bajas de radiaciones ionizantes. La adición de sal, de sacarosa y de polifosfatos, disminuye la pérdida de calidad debida a la pasteurización; esto se debe a la modificación del estado de hidratación de las proteínas, que da lugar a una mayor resistencia a la desnaturalización.

Los productos de huevo deshidratado se obtienen por secado de un preconcentrado, en "aspersores"; en ellos, la fracción de huevo obtenida y nebulizada en un rotor perforado, es arrastrada por una corriente circular de aire caliente que la seca en pocos segundos. Los productos de huevo deshidratado se alteran por dos vías; por su gran superficie de contacto con el aire, las grasas se enrancian rápidamente; por otra parte, la presencia de glucosa en la clara produce, con los aminoácidos, pardeamiento de Maillard. La oxidación de las grasas puede retrasarse evitando la luz y el aire y, para evitar el pardeamiento se elimina la glucosa por una ligera fermentación con levadura o aplicando glucosa-oxidasa. (Primo, 1996)

La albúmina forma espumas y se coagula por influencias mecánicas. La espuma se forma mediante los siguientes pasos:

- Adsorción de agua-aire en la interfase durante el batido
- Desnaturalización de la interfase
- Reacomodo (mucosa o película en la interfase)
- Formación de viscoelasticidad y cohesividad en la película de las burbujas
- Interacciones intermoleculares

Las espumas son favorablemente estables a la desnaturalización. Durante el proceso de batido parte de las proteínas se desnaturalizan y coagulan en la interfase agua/aire.

El orden de las proteínas del huevo blanco por importancia con respecto a sus propiedades funcionales es el siguiente: ovomicina, globulinas, conalbumina, ovoalbumina, lisozima, ovomucoide, y la ovomucina. La ovoalbumina es la responsable de la textura y la globulinas proveen estabilidad a las finas burbujas de aire. Las excelentes propiedades espumantes del huevo y su estabilidad al calor son causa de las interacciones electrostáticas. (Zdzislaw, 2001)

6.3 CLASIFICACIÓN DE LAS PROTEÍNAS.

Existen diversos métodos para clasificar a las proteínas, pero las principales se basan en los cuatro criterios fundamentales: composición, forma, solubilidad y función biológica.

COMPOSICIÓN. Estas macromoléculas pueden ser simples (homoproteínas) y conjugadas (heteroproteínas); las primeras como la insulina, están compuestas exclusivamente de aminoácidos y su hidrólisis total solo produce una mezcla de estos. Las conjugadas tienen además una fracción no proteínica llamada grupo prostético; en esta categoría están las metaloproteínas, las glucoproteínas, las fosfoproteínas, las lipoproteínas y las nucleoproteínas.

Las metaloproteínas contienen un metal (cobre o hierro) unido en forma no covalente a un determinado aminoácido, o en formando parte de un grupo porfirínico, como ocurre en la hemoglobina o la mioglobina; su diálisis exhaustiva o la adición de agentes secuestrantes les elimina el metal y aumenta su sensibilidad a las altas temperaturas y a las enzimas proteolíticas.

En las glucoproteínas se encuentran una fracción de hidratos de carbono, generalmente monosacáridos y en ocasiones oligosacáridos, o un aminoazúcar,

como la galactosamina son muy representativas las caseínas de la leche, sobre todo la *k* con su trisacárido de glucosa, galactosa y ácido siálico, al igual que algunas fracciones de la soya y del huevo y las inmunoglobulinas. Los hidróxilos de la treonina y de la serina se esterifican con grupos fosfato inorgánicos, integrando así las fosfoproteínas, entre las que destacan las caseínas; dichos fosfatos le confieren ciertas propiedades así como una alta estabilidad a los polipéptidos, ya que favorecen su hidratación.

Las lipoproteínas se encuentran en forma natural en alimentos con carácter de emulsión como la sangre y las membranas de muchas células, y son los polipéptidos, los triacilglicéridos y el colesterol las principales fracciones lipídicas componentes.

FORMA. Todas las proteínas se pueden clasificar por su forma, en globulares y fibrosas; en el primer caso se presentan como una estructura esférica por el doblamiento de su cadena, de tal manera que integran un modelo tridimensional redondo; en esta categoría se encuentra la mayoría de las enzimas y los polipéptidos de reserva del tejido vegetal.

Las fibrosas son aquellas que le proporcionan rigidez a los tejidos y se caracterizan por estar constituidas por varias cadenas de polímeros unidas a lo largo de un eje recto común esta integración causa que se produzcan fibras muy estables e inertes a agentes físicos, químicos y enzimáticos; su papel biológico en el reino animal se puede comparar con el que desempeña la celulosa en los vegetales.

SOLUBILIDAD. De acuerdo con este criterio se han dividido en albúminas, globulinas, histonas, glutelinas, prolaminas y escleroproteínas. La solubilidad depende del tipo de aminoácidos que contengan de la forma que el polipéptido que tenga muchos residuos hidrófobos tenderá a ser menos soluble en agua que el que tenga un elevado número de grupos hidrófilos. El proceso de la solubilización implica que las moléculas de proteína estén separadas y dispersas

en el disolvente y además que ejerzan una máxima interacción con el líquido que las rodea.

Las albúminas son solubles en las soluciones salinas diluidas y en agua y precipitan en sulfato de amonio al 50%; de este grupo existen muchos ejemplos, como la α -lactalbúmina de la leche, las albúminas del suero sanguíneo, la ovoalbúmina de la clara de huevo, etc; en general estas corresponden a la clasificación de proteínas simples.

Las globulinas simples son prácticamente insolubles en agua pero solubles en soluciones de la leche, las globulinas del suero sanguíneo, la lisina de la soya, la araquinina y la conaraquinina del cacahuate, además de muchas enzimas.

Las glutelinas son insolubles en agua, en etanol y en soluciones salinas y solo se solubilizan en ácidos (pH 2) o en álcalis (pH 12); junto con las prolaminas constituyen la mayoría de las proteínas que se encuentran en algunos granos como el trigo y el maíz.

Las prolaminas se solubilizan en etanol al 50-80%, y entre sus principales representantes están la zeína del maíz y la gliadina del trigo.

Por tener una estructura fibrosa, las escleroproteínas son insolubles prácticamente en todos los disolventes, presentan cierto grado de cristalinidad y son muy resistentes a la acción de la mayoría de los agentes químicos y enzimáticos. Las proteínas consideradas anteriormente como fibrosas pertenecen a las escleroproteínas.

FUNCIÓN BIOLÓGICA. Muchos estos polímeros tienen una función biológica característica por lo que se les designa con el nombre genérico de biopolímeros; algunos les confieren rigidez a los tejidos, otros son enzimas, hormonas, toxinas, anticuerpos, transportadores de oxígeno o bien sirven como reserva de nitrógeno. En general, estas propiedades solo se producen cuando las proteínas tienen sus estructuras secundarias y terciarias bien definidas; cualquier modificación de éstas causa alteración o pérdida de aquellas. (Badui, 1995)

6.4 INTERACCIÓN.

INTERACCIONES PROTEÍNA-PROTEÍNA.

Las proteínas tienen la capacidad de interactuar con compuestos muy diversos como el agua, los lípidos, los hidratos de carbono y otros polipéptidos, iguales o diferentes, a través de diversos tipos de uniones (Tabla 3). Cuando un alimento tiene una composición compleja, se establecen relaciones entre estos polímeros y los demás constituyentes que resultan muy difíciles de estudiar en forma global. Existen diversos métodos para determinar el tipo y el grado de interacción que existe entre las proteínas, como son los sistemas de análisis turbidimétricos, de solubilidad y de electroforesis; se pueden usar en algunos alimentos y se han aplicado, por ejemplo, para estudiar la asociación que se presenta en las mezclas de soya y carne cuando se someten a un tratamiento térmico.

Todos los sistemas proteínicos naturales que tienen una estructura cuaternaria son un ejemplo de asociación proteína-proteína estabilizados por uniones débiles: las micelas de la leche. Las fracciones 7S y 11S de la soya, la contracción muscular, los complejos anticuerpo-antígeno y enzima-sustrato, etc.; estas relaciones se producen más fácilmente cuanto más se incrementa la concentración, pero también influyen en forma decisiva el pH, la temperatura, la fuerza iónica, etc.; por esta razón, el polímero puede asociarse entre sí, esté o no desnaturalizado.

Una proteína es muy estable en solución a un pH alejado de su punto isoeléctrico y a medida que se acerca a él las fuerzas de repulsión disminuyen; en estas condiciones algunas tienden a la asociación y formación de complejos de alto peso molecular que llegan a precipitar por ser insolubles. Cuando se incrementa la temperatura o la concentración de sales se facilita la agregación, lo cual es el principio de los métodos comerciales de aislamiento de proteínas que se basan en las condiciones que favorecen el fenómeno de insolubilización.

Los polímeros que se han agregado o polimerizado pueden formar redes tridimensionales desordenadas (coágulos) o estructuras muy organizadas (geles). Muchas suspensiones de proteínas pueden llegar a gelificar cuando se calientan durante un determinado tiempo por encima de la temperatura crítica; el mecanismo tradicionalmente aceptado para explicar este fenómeno establece que actúa en dos etapas; primeramente se produce desdoblamiento y desnaturalización, seguidos de una segunda reacción de asociación ordenada de las moléculas que hace que las proteínas globulares se vuelvan más lineales y que se enlacen por uniones de hidrógeno, hidrófobas y salinas. El resultado es la producción de una red tridimensional organizada o gel capaz de retener una elevada cantidad de agua mediante puentes de hidrógeno.

La facilidad de políptidos para crear un gel depende de los mismos factores que favorecen las interacciones de las proteínas; en algunos casos, como sucede con los que se elaboran con el suero del queso, se puede predecir la dureza o la consistencia del gel mediante la determinación de la hidrofobicidad y los grupos sulfhidrilos que se encuentren presentes.

INTERACCIÓN	COVALENTE	IÓNICA*	PUENTES DE HIDRÓGENO	HIDRÓFOBAS
Proteína- proteína	+	+	++	+++
Proteína-lípido	+	+	+	+++
Proteína- polisacárido	-	+++	++	-
Proteína-iones	-	+	+++	-
Proteína- disolvente	-	+	+++	-

Tabla 3. Diversos tipos de uniones proteicas. (Badui, 1995)

INTERACCIONES DE LAS PROTEÍNAS CON OTROS CONSTITUYENTES.

Además de que estos polímeros pueden interactuar con el agua y con moléculas semejantes, su relación con otros los constituyentes de los alimentos es fundamental para establecer las propiedades reológicas y de textura en cada caso. Las uniones químicas que se establecen son hidrófobas, hidrófilas (puentes de hidrógeno), electrostáticas y salinas; cuando se calientan los alimentos se llegan a inducir enlaces covalentes como los que se presentan en los azúcares reductores y en los grupos amino en la reacción de Maillard.

Los responsables de la textura de diversos productos de origen vegetal son los polipeptidos y los polisacáridos. En el jitomate y sus derivados, por ejemplo, los complejos proteína-pectina causan una estructura rígida en la membrana celular. Debido a que ambas macromoléculas son ionizables, con pK para los carboxilos de la pectina y punto isoeléctrico para la proteína, su unión está en función del pH, este factor modifica, consecuentemente, la carga y el grado de ionización de los dos polímeros.

En la elaboración de muchos alimentos se adicionan polisacáridos para incrementar la viscosidad y lograr la textura deseada; algunos de estos hidratos de carbono tienen grupos funcionales muy activos, como es el caso de los sulfatos de la carragenina, que pueden igualmente interactuar con las proteínas de acuerdo con el pH del sistema. En el caso de los hidratos de carbono neutros, tales como el almidón y la celulosa, no existen moléculas ionizables y el enlace se efectúa por uniones de hidrógeno o iónicas y solo en casos especiales, covalentes o hidrófobas. La influencia de estas interacciones se observa entre la carboximetilcelulosa y la β -lactoglobulina que hacen que la proteína cambie su punto isoeléctrico de 5.3 a 4.0, y en cuyo caso la estabilidad del complejo depende del pH y de la fuerza iónica del sistema.

Las proteínas también tienen la capacidad de interactuar de diversas maneras con los lípidos mediante enlaces no covalentes, principalmente hidrófobos, aun cuando existen uniones salinas por los iones divalentes como el calcio.

Otras interacciones que se presentan con las proteínas son las que se observan con los taninos, tanto libres como combinados, y que se consideran responsables de la formación de la nubosidad o turbiedad de algunas bebidas, de la astringencia de las frutas inmaduras y bebidas naturales, de la reducción del valor nutritivo de algunos cereales, etc. Estas asociaciones que dependen del pH, se deben a múltiples puentes de hidrógeno entre los hidróxilos de los taninos y los carbonilos de las proteínas y también a relaciones hidrófobas. (Badui, 1995)

6.5 ESTABILIDAD.

Desnaturalización de las proteínas.

En el sentido termodinámico la desnaturalización se refiere al cambio de un estado ordenado de las moléculas a otro estado desordenado, lo que trae consigo un incremento de la entropía del sistema. En este proceso se pierden las estructuras secundaria, terciaria y cuaternaria, sin que haya una hidrólisis del enlace peptídico; es decir, los enlaces principalmente afectados son los del hidrógeno, los hidrófobos y los iónicos y, en ocasiones los disulfuro.

Cuando se lleva a cabo la desnaturalización, la proteína se desdobra o distiende, expone sus grupos hidrófobos internos al exterior y adquiere una conformación "al azar", que depende de la intensidad del tratamiento que se le aplique, así como de las fuerzas que estabilizan su estructura, en ciertos casos este proceso es reversible y cada polipéptido tiene una sensibilidad muy específica a los agentes físicos y químicos que aceleran este fenómeno. Durante la producción de alimentos éstos se someten a operaciones que provocan una alteración de sus proteínas; las altas temperaturas ejercen un efecto muy marcado, mismo que no se puede estudiar aisladamente pues también influyen notoriamente el pH, la fuerza iónica, la actividad acuosa y la concentración, es decir que la acción

conjunta de todos estos factores provoca la desnaturalización a una determinada velocidad. La mayoría de las proteínas globulares, incluyendo las enzimas, pierden su conformación cuando se calientan a más de 60-70°C, cuando se encuentran altamente desnaturalizadas tienden a la agregación, como es el caso de algunas albúminas que forman geles peor que al aumentar la temperatura a 100°C, precipitan.

La temperatura de desnaturalización se define como aquella a la cual más del 50% de las proteínas están desnaturalizadas. La desnaturalización de las proteínas es una transición de primer orden que ocurre a las proteínas nativas durante el calentamiento y siempre en presencia de una importante cantidad de agua. La temperatura a la que se produce es característica de cada proteína y depende del pH, la fuerza iónica y la velocidad del calentamiento, así como el procesamiento a que ha sido sometido el producto. La cantidad de energía requerida para la desnaturalización es muy pequeña (20 J/g). La siguiente figura (Fig. 20) muestra dos termogramas característicos de la desnaturalización de proteínas en alimentos (carne y clara de huevo). En ellos pueden observarse los endotermos correspondientes a la absorción de energía necesaria para la rotura de la estructura terciaria y cuaternaria de diferentes proteínas. En el caso de la clara de huevo pueden observarse tres endotermos correspondientes a la desnaturalización de la conalbúmina (64°C), lisozima (72°C) y la ovoalbúmina (84°C). Durante el almacenamiento la ovoalbúmina se convierte en S-ovoalbúmina lo que supone un retraso en la temperatura de desnaturalización.



Fig. 20 Termograma característico de la desnaturalización de diferentes fracciones proteicas presentes en la carne y en la clara de huevo. Fuente: Termodinámica y cinética de sistemas alimento entorno Universidad Politécnica de Valencia.

Normalmente, cuánto más alta es la temperatura a la que se produce la desnaturalización, mayor es la variación de entalpía asociada al proceso. Las tablas A y B muestran valores de temperaturas de desnaturalización y calores latentes de algunas proteínas de alimentos.

Proteína	T _d (°C)	ΔH _d (kJ / mol)
Avidina	85	298
Complejoavidina-biotina	131	1065
Seroalbúmina bovina	70	803
Conalbúmina	63	320
Inmunoglobulinas	89	500
α-Lactoalbúmina	68	253
β-Lactoglobulina	83	311
Ovomucoide	79	152
Inhibidor de tripsina de la soya	76	110

β -Tripsina	72	194
Proteínas del suero lácteo	68-63	

Tabla A. Temperaturas de desnaturalización (T_d) y calores de desnaturalización (ΔH_d) de proteínas alimentarias . (Martínez,UPV)

Fuente proteica	Proteína (%)	Temperatura de desnaturalización (°C)	Entalpía (J/g)
Avena	45.5	112	18.8
Haba	86.6	88	18.4
Guisante	86.4	86	15.6
Soya	85	93	14.6

Tabla B. Temperaturas de desnaturalización y entalpías de proteínas de cereales (Martínez,UPV)

Otras condiciones que afectan a los polipéptidos en este proceso son los esfuerzos mecánicos (homogenización, amasado, bombeo, el pH (ácido o alcalino), las sales, las bajas temperaturas y las irradiaciones. En la homogenización de los alimentos que también contienen lípidos se provoca la formación de complejos lipoproteínicos, en los cuales los aminoácidos hidrófobos se orientan hacia las zonas no polares de dicho complejo y esta alineación causa la desnaturalización. De forma semejante, cuando se hace el amasado para elaborar el pan, que también lleva consigo un proceso de desnaturalización, la fracción proteínica del gluten de trigo sufre reacciones de intercambio de sus grupos tiol.

Los ácidos y álcalis fuertes causan la ionización de las proteínas y la consecuente repulsión electrostática intramolecular; el rechazo entre grupos vecinos cargados hace que el polímero se desdoble y pierda sus estructuras. La fuerza iónica es también muy importante, ya que la solubilidad del polipéptido, al igual que su estabilidad, dependen directamente de este parámetro. las temperaturas bajas y

las radiaciones causan igualmente alteraciones, en el primer caso se relaciona con los cambios estructurales que sufre la molécula de agua y que se reflejan en la hidratación de la proteína; en el segundo, se alteran los aminoácidos azufrados y aromáticos, ambos compuestos estabilizadores muy importantes.

Cuando una proteína se desnaturaliza expone los enlaces peptídicos interiores de su estructura terciaria, lo que facilita el ataque por parte de las enzimas proteolíticas digestivas y así se aprovechan mejor sus aminoácidos. También se observan otros cambios durante este fenómeno, como son la movilidad electroforética, el punto isoeléctrico y las propiedades espectroscópicas en el infrarrojo, el ultravioleta y el dicronismo circular, además aumenta la viscosidad de las dispersiones de las proteínas que se favorece con la interacción polipéptido-polipéptido que forma redes tridimensionales que difícilmente fluyen.(Badui, 1995)

7.0 JUSTIFICACIÓN.

La razón principal de realizar este estudio termodinámico, radica en la importancia que tiene el conocer el comportamiento de las proteínas alimenticias en la superficie en cuanto a su actividad superficial positiva, ya que hasta el momento solo se han estudiado dichas características termodinámicas de una forma parcial, como lo es en los trabajos del Dr. Dickinson, quien ha reportado la mayor cantidad de artículos e incluso libros sobre estos aspectos; el estudio termodinámico de superficies esta más ampliamente estudiada en sistemas que no son alimenticios sobre todo mediante el empleo de surfactantes. Para el caso de las proteínas se reportan muchos trabajos principalmente calculando áreas de expansión. En este estudio se ha determinado la γ en equilibrio a P y T° constante y de allí se han realizado los cálculos de sus propiedades termodinámicas, para que a partir de estas sea posible caracterizar termodinámicamente las mejores condiciones de superficie para cada proteína.

8.0 OBJETIVOS.

OBJETIVO GENERAL.

Determinar las propiedades termodinámicas de actividad superficial en dispersiones acuosas de las siguientes proteínas: Albúmina de huevo, Caseína, Aislado de soya e Hidrolizado de maíz.

OBJETIVOS PARTICULARES.

- 1.1 Evaluar experimentalmente el efecto de la concentración de proteína en la tensión superficial de las dispersiones proteína/agua a P y T^a constantes.
- 1.2 Evaluar experimentalmente el efecto de la temperatura del sistema coloidal en la tensión superficial a C y P constantes.
- 1.3 Evaluar experimentalmente el efecto de la variación del pH en la tensión superficial de la dispersión proteína/agua a C, P y T^o constantes.
- 1.4 Analizar el efecto de la concentración de proteína en el exceso de soluto superficial.
- 1.5 Analizar el efecto de la concentración de proteína en la presión superficial.
- 1.6 Analizar el efecto de la concentración de proteína en el trabajo de cohesión superficial.

9.0 MATERIALES Y MÉTODOS

MATERIALES:

1.- Material de uso común en laboratorio.

2.- **Albúmina de huevo deshidratada pasteurizada** (Marca Campeón).

Uso general en la industria de la panificación, pastas alimenticias, rellenos de chocolate, galletas, merengues para pasteles, fabricación de mayonesa, repostería y en todos los usos referentes. Registro de salud 96663 "A".

Aspecto: polvo fino

Color: Amarillo característico

Olor: característico.

Solubilidad: soluble en agua.

Elaborada por Alimentos Deshidratados S.A de C.V.

3.- **Caseína Láctica**

Es una proteína de leche estándar de alta calidad, fabricada a partir de leche fresca pasteurizada y descremada.

Análisis Físicoquímicos:

Físicos:

Color: cremoso-blanco.

Sabor y olor: neutral, limpio.

PH solución 10%: 4.5 – 5

Sedimentación (25 g): B

Densidad: 0.4 g/ml.

Químicos:

Proteína (N x 6.38): 86%.

Proteína (N x 6.38): base seca 95.6%.

Cenizas: 2.2%.

Humedad: 10%.

Grasa: 2%.

Lactosa: 0.2%

Antibiótico, pesticida: negativo.

Elaborado por HELM de México. S.A. de C.V.

4.- **Aislado de Soya.**

Propiedades Físicas:

Color: crema – ligeramente beige.

Sabor: ligero

Propiedades funcionales:

Buena dispersión en agua	Viscosidad intermedia.
Buena emulsificación de grasas	Proteína (N x 6.25 b.s): 90% min.
Humedad: 6.0% máx.	Cenizas (b.s): 5.5%.
Grasa (P.E. extracto): 1.5%.	pH: 6.26 – 6.95.
Calcio: 0.15%.	Sodio: 1.10%.
Potasio: 0.15%.	Fósforo: 0.80%.
Magnesio: 0.09%.	Hierro: 0.01%.
Zinc.ppm: 75.	Cobre.ppm: 7.

Elaborado por HELM de México, S.A. de C.V.

5.-Hidrolizado de maíz (Marca PROTHIDEX).

Polvo fino de color café con aroma y sabor que se relaciona con notas cárnicas.

Especificaciones Fisicoquímicas:

	Min.	Max.
Humedad (%)	2.0	4.0
Proteínas (N x 6.25)	18.0	21.0
Cloruros (como NaCl)	41.0	47.0
pH (sol. Al 10%)	4.7	5.5
Transmitancia (420 nm) sol. al 0.72%.		

SUSTANCIAS:

6.-Agua destilada (FES cuautitlan)

7.-Ácido cítrico –1-hidrato p,a. Merck.Lote 904157

8.-NaCl. Productos químicos Monterrey. Reactivo analítico. Lote 001132.

9.-Solución Buffer pH 14 ± 0.002 (28 °C).Materiales y abastos especializados, S.A. de C.V. Lote .0203174.

APARATOS:

Tensiómetro de Du Noüy , CENCO. Cat.No. 70535. Inventario UNAM 533466.

Homogenizador Silverson L4R, 1Fase 60 ciclos. Inventario UNAM 581822.

Balanza analítica.Sauter Mod 414.

Potenciómetro portátil. Conductrónico pH 15, digital pH-mV-°C-meter. Inventario UNAM1908759.

MÉTODO.

Wihelmy-Noüy ([Ayala,2003] [Villagómez, Franco, Pedroza, Oballa, 2004])

10.0 DISEÑO EXPERIMENTAL.

La experimentación para llevar a cabo tanto el objetivo general como los objetivos particulares se ha realizado como sigue.

10.1 Actividades para evaluar el efecto de la concentración en las propiedades de superficie.

10.1.1 Limpieza y calibración del tensiómetro de Du Noüy. La limpieza del tensiómetro se realiza básicamente en el anillo de platino-iridio sumergiéndolo en agua destilada, después benceno y por ultimo en acetona, cada sustancia a temperatura ambiente (aprox. 25 °C) .Todo esto con el fin de dejar libre de toda sustancia el anillo. Al final de la jornada el anillo se quema y se limpia con acetona. El tensiómetro se calibra utilizando agua destilada, después acetona y por último etanol, la calibración se realiza ajustando la escala hasta alcanzar los valores bibliográficos (interpolados a 25 °C) de tensión superficial para cada sustancia.

	γ (intercara líquido-aire) a 20°C(dinas/cm)
Agua	72.73
Benceno	28.88
Acetona	23.22
Etanol	22.27

Valores de γ de algunas sustancias. (Torai, 1973)

Una vez calibrado el tensiómetro se realiza la limpieza del anillo y recipiente entre cada determinación empleando agua destilada benceno y acetona para tal efecto.

10.1.2 Se preparan dispersiones al (0.2, 0.3, 0.5, 0.8, 1.0, 1.2, 1.5, 2.5, 5.0) %; en agua destilada, para cada una de las proteínas. el procedimiento para la preparación de las dispersiones es el siguiente:

1.-Se pesa cuidadosamente la cantidad de proteína en la balanza analítica, de acuerdo a las concentraciones mencionadas. El cálculo de la cantidad de proteína para la dispersión se obtiene de realizar una regla de tres partiendo de que se necesitan dispersiones de porcentaje en peso.

2.-Se mide la cantidad de agua destilada necesaria y adecuada para cada dispersión empleando pipetas graduadas y volumétricas.

3.-Se dispersa en el homogenizador, agregando lentamente la proteína.

4.-Las dispersiones se almacenan en el refrigerador a $4\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1$ por 24 horas, para alcanzar el equilibrio termodinámico y la humectabilidad de la proteína (estudios de cinética de adsorción demuestran que el comportamiento las moléculas en la superficie alcanza el equilibrio después de transcurridas 8 horas aprox.; por lo tanto se puede considerar mas que suficiente 24 horas de humectabilidad [Tripp, 1995]).

5.-Para determinar la tensión superficial se llevan las dispersiones a la temperatura requerida de acuerdo a la etapa de la experimentación, esto mediante Baño María, una vez alcanzada la temperatura requerida se mantiene constante.

10.1.3 Se determina la Tensión superficial γ , por triplicado para cada una de las dispersiones manteniendo la temperatura constante ($24\text{ }^{\circ}\text{C}$) con ayuda del Baño María.

10.1.4 Se obtiene la media aritmética y se grafica γ vs concentración. Para cada proteína.

10.1.5 De los datos obtenidos de tensión superficial se calculan: W_c , π y Γ para cada proteína.

10.1.6 Se analiza el comportamiento de cada gráfico.

10.2 Actividades para evaluar el efecto de la T° en las propiedades de superficie.

10.2.1 Se preparan dispersiones al (0.2 y 1.5) %; para cada una de las proteínas. Solo se preparan estas concentraciones para analizar el comportamiento de las proteínas por arriba y por debajo de la concentración recomendada para uso alimentario (1%).

10.2.2 Se ajustan las dispersiones a diferentes temperaturas, (10,20,30,40,50°C) manteniendo constantes 2 concentraciones (0.2 y 1.5%).

10.2.3 Limpieza y calibración del tensiómetro de Du Noüy. Una vez calibrado el equipo se realiza la limpieza del anillo y recipiente entre cada determinación.

10.2.4 Se determina la tensión superficial γ para cada una de las dispersiones.

10.2.5 Graficamos γ vs T° . Para cada proteína y su respectiva concentración.

10.2.6 De los datos obtenidos de tensión superficial se calculan: W_c , π y Γ para cada proteína.

10.2.7 Se analiza el comportamiento de cada gráfico.

10.3 Actividades para evaluar el efecto del pH en las propiedades de superficie.

10.3.1 Se prepara solución de NaOH 1N.

10.3.2 Se prepara solución de Ácido cítrico 1M.

10.3.3 Preparamos de dispersiones en agua destilada al (0.2, 0.3, 0.5, 0.8, 1.0, 1.2, 1.5, 2.5, 5.0) %; para cada una de las proteínas.

10.3.4 Se limpia y calibra el tensiómetro de Du Noüy. Una vez calibrado el equipo se realiza la limpieza del anillo y recipiente entre cada determinación.

10.3.5 El ajuste del pH para la determinación de la γ , es de acuerdo al punto isoelectrico (pI) de cada proteína, tomando valores de pH por arriba del valor del pI y viceversa, esto es con el fin de conocer el comportamiento por arriba y por debajo del pI.

Proteína	pI
Albúmina de huevo (Badui,1995,pag 190)	4.6
Caseína (Primo,1996,pag. 348)	4.2-4.6
Aislado de soya	6.95*
Aislado de Maíz	6.98*

Específicamente para el caso tanto de la albúmina como el aislado de maíz, es necesario determinar experimentalmente su punto isoelectrico (ver tabla anterior), para esto contamos con un conductímetro portátil, y retomando lo que la teoría nos señala en cuanto a la carga de la proteína = 0 en su pI, sencillamente tomamos dispersiones al 5% en agua destilada, por triplicado para cada proteína y medimos su conductividad y pH inicial, con la ayuda de las soluciones que preparamos anteriormente (NaOH 1N y ácido cítrico 1M) llevamos la solución hasta obtener una conductividad igual a 0 y tomamos la lectura de pH.

10.3.6 Se determina la Tensión superficial γ para cada una de las dispersiones manteniendo la temperatura constante (T° amb).

10.3.7 Graficamos γ vs concentración. Para cada proteína a diferente pH.

10.3.8 De los datos obtenidos de tensión superficial se calculan: W_c , π y Γ para cada proteína.

10.3.9 Se analiza el comportamiento de cada gráfico.

SECUENCIA DE CÁLCULO.

Para el cálculo del Γ , partimos de la ecuación de Gibbs:

$$\Gamma = \frac{-C}{RT} \left(\frac{d\gamma}{dc} \right)_T$$

donde:

$$C = g \text{ l.}$$

$$R = 8.31 \times 10^7 \text{ erg/mol } ^\circ\text{K.}$$

T = Temperatura en $^\circ\text{K}$.

$$\gamma = \text{dinas/cm.}$$

Si consideramos que $1 \text{ erg} = \text{dina} \cdot \text{cm}$, entonces tenemos que :

$$\Gamma = \text{mol/cm}^2$$

Los valores de Γ se obtienen por el método algebraico de la pendiente.
(Villagómez, 2004)

Para calcular la presión superficial partimos de la siguiente ecuación:

$$\pi = \gamma^0 - \gamma$$

donde:

γ^0 = Tensión superficial del solvente puro (agua a 24°C).

γ = Tensión superficial experimental.

El cálculo del W_c consta de sustituir los valores experimentales en la siguiente ecuación:

$$W_c = 2 \gamma.$$

11.0 RESULTADOS Y ANÁLISIS.

Efecto de la concentración en la γ a T° y P constantes.

La gráfica No.1 nos muestra claramente que las 4 proteínas presentan actividad superficial positiva; y de acuerdo al comportamiento que la teoría predice para éste tipo de fenómenos tenemos que a medida que aumenta la concentración disminuye la tensión superficial.

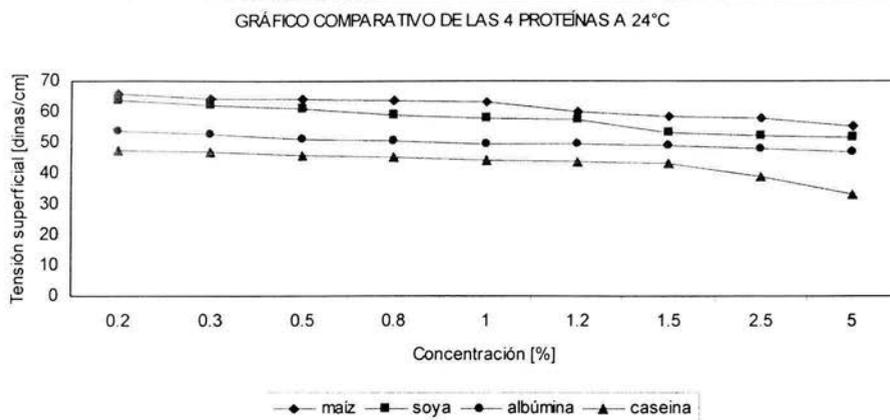


Gráfico 1.

En el primer punto a la concentración de 0.2 % la proteína de maíz disminuye la γ del agua hasta 65.73 dinas/cm, seguida de la soya con 63.9 dinas/cm, luego la albúmina con 53.43 dinas/cm y finalmente la caseína con 47.5 dinas/cm; por lo tanto de las 4 proteínas por las cuales se realizó el estudio de la tensión como función de la concentración a T° constante de 24 °C, $\gamma = f(c)$, la que presenta mayor actividad superficial la caseína; como se observa en su comportamiento, es la proteína, que mas abatió la tensión superficial del agua.

Para la proteína de maíz en la concentración de 0.2 a 1.0%, observamos que casi permanece constante ya que la disminución es de solo 2 unidades de tensión superficial en comparación con la disminución de 8 unidades de γ , para el rango comprendido entre las concentraciones de 1.0 - 5.0% de 3 unidades de γ . La

caseína tiene una disminución de 3 unidades de γ de 0.2 a 1.0% y un descenso muy drástico de 11 unidades de tensión de 1.0% y 5.0%.

Por lo tanto podemos considerar que la proteína que mas nos conviene es la que presenta mayor actividad superficial, es decir aquella cuyo comportamiento nos deje ver que abate mas la tensión del agua; en este caso la proteína que nos ofrece este comportamiento es la caseína, y por el contrario la que menos actividad superficial presenta es el hidrolizado de maíz entre las concentraciones de 0.2% y 1.2 %.

La caseína presenta mayor actividad a partir de la concentración de 1% hasta 1.5%, después de ésta concentración la disminución de la γ es brusca. Este comportamiento lo podemos atribuir a que en concentraciones diluidas (por debajo del 1%) hay más hidratación de los grupos hidrófilos y se retiene gran cantidad de agua, este proceso continúa y el agua se sigue absorbiendo hasta que el polímero satura todos sus sitios activos. Recordemos que esto que mencionamos podría ser posible, por que nuestra proteína de maíz ha sido hidrolizada, por lo tanto podemos suponer que al ser modificada su estructura, quedan expuestos los grupos hidrófilos para reaccionar con las moléculas de agua. De aquí que a bajas concentraciones la tensión superficial del agua no sufre disminución significativa. Debe considerarse que el análisis de la γ no es suficiente para determinar cual proteína es la mejor de ahí que es necesario continuar con el cálculo y análisis de sus demás propiedades de superficie (π, Γ y W_c).

Análisis del efecto de la concentración en la π , para las cuatro proteínas a T° y P constante.

En cuanto a ésta propiedad termodinámica, podemos observar que para las 4 proteínas aumenta mientras la concentración aumenta, como se muestra en el gráfico No.2, éste comportamiento es el esperado si consideramos que la cantidad de moléculas en la superficie es mínima a la concentración mas pequeña, entonces al aumentar la concentración aumenta también éste número de moléculas y por consiguiente la presión entre las moléculas en la superficie.

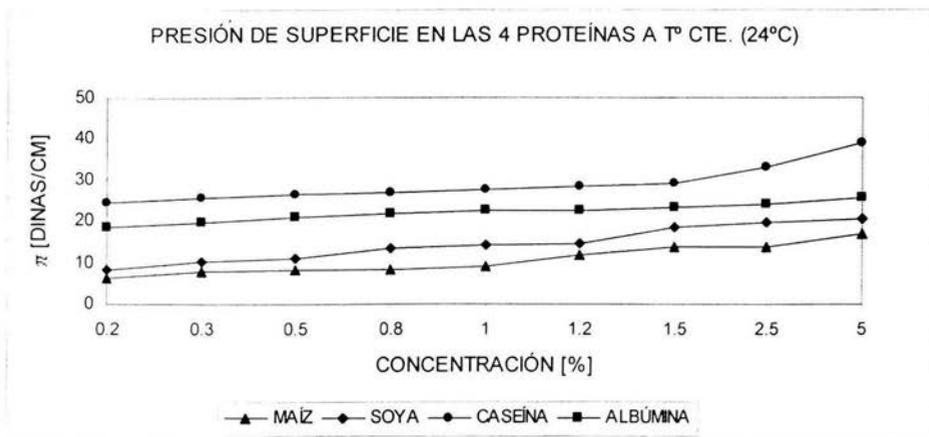


Gráfico 2.

La caseína registra un valor de 24.5 dinas/cm, siendo éste el mas alto de presión superficial en el primer punto (concentración de 0.2), en segundo término tenemos la albúmina con 18.6 dinas/cm, seguida de el aislado de soya con 8.1 dinas/cm y por último el hidrolizado de maíz con solo 6.3 dinas/cm. Es muy claro que los valores de presión superficial varían considerablemente para cada proteína, esto se puede atribuir desde luego a que su conformación molecular es diferente.

También podemos observar en nuestro gráfico que tanto la proteína de caseína como la albúmina ofrecen un comportamiento similar desde la concentración de 0.2% hasta 1.5%, es decir no varían de forma considerable los valores que registran de presión superficial en este intervalo. A diferencia de la albúmina, la caseína dispara los valores de π a partir de la concentración de 1.5%, mientras que la albúmina sigue aumentando pero en forma proporcional.

Para el caso de la soya y el hidrolizado de maíz, observamos que ambas registran los valores mas bajos para la propiedad del estudio en cuestión, aunque su comportamiento es parecido, ambas registran sus valores mas elevados partir de la concentración de 1.5 %. Gracias a lo antes mencionado deducimos que la concentración a la que mejor comportamiento ofrecen las cuatro proteínas es de 1.5 %, ya que lo conveniente es encontrar una concentración a la cual el sistema

no pierda su equilibrio termodinámico. Debemos tomar en cuenta que altas presiones de superficie no son adecuadas ya que se disminuye la actividad superficial, y por otra parte, presiones muy bajas indican la ausencia de partículas en la superficie, recordemos que cuando la presión superficial aumenta también aumenta la posibilidad de que las partículas precipiten, por otra parte, los datos de π muy bajos indican que el espacio entre las moléculas en la superficie es tanto que no permite la cohesión ni la interacción entre las moléculas de proteína. En este caso buscamos una proteína que disminuya la γ , pero que no aumente demasiado la π . Podemos observar que la proteína de soya es la que favorece este comportamiento.

Análisis del efecto de la concentración en W_c a T° y P constantes.

Si consideramos que el trabajo de cohesión se define como aquel que tenemos que realizar contra las fuerzas de cohesión de un líquido y corresponde a la creación de 2 interfases en 1 cm^2 de área, entonces en nuestro caso aplica como la fuerza que tenemos que vencer para romper una película de 1 cm^2 (dimensiones del anillo). En la gráfica No. 3 podemos ver que el W_c disminuye conforme aumenta la concentración, entonces si consideramos este comportamiento nosotros podemos determinar la concentración que mas nos convenga de acuerdo al sistema disperso que nos interese formar, en función además de la estabilidad que nosotros busquemos.

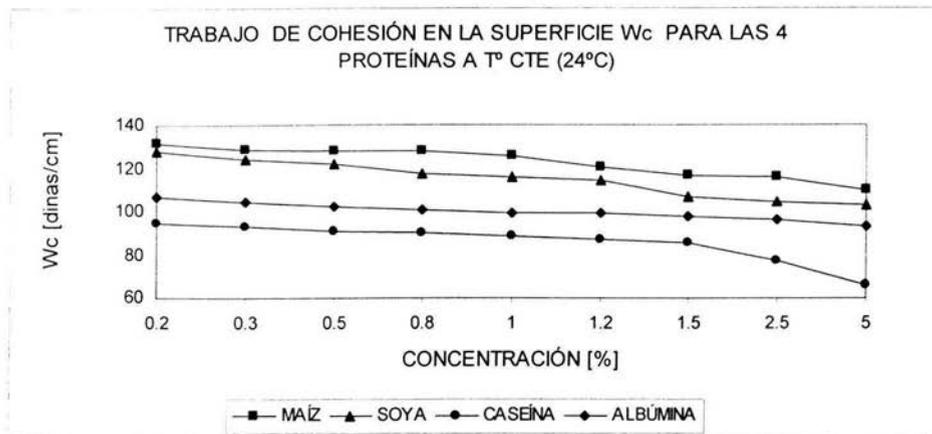


Gráfico 3.

El gráfico nos muestra que la proteína más estable al incremento de la concentración es la albúmina ya que solo disminuye 13.6 unidades de cohesión en comparación con las demás que disminuyen el W_c hasta en 29 unidades. El intervalo donde observamos más estabilidad para las 4 proteínas es el comprendido entre las concentraciones de 1 a 1.5 %. En el caso particular de la caseína que registra los valores más pequeños de W_c , podemos darnos cuenta que después de la concentración de 1.5 % la disminución del W_c es drástica e inconveniente para nuestros fines.

La disminución del W_c indica inestabilidad del sistema es decir que las interacciones intramoleculares se debilitan.

Análisis del efecto del exceso de soluto Γ en la concentración a T° y P constantes.

Retomando el concepto teórico de Γ , tenemos que la concentración de exceso en la superficie se puede interpretar como la masa de soluto absorbida por unidad de superficie.

De aquí que éste fenómeno nos corrobore los cálculos anteriores (π y W_c).

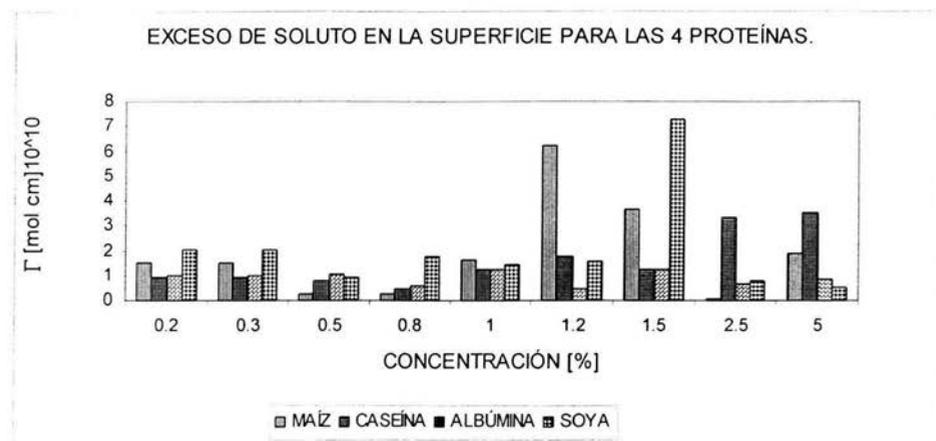


Gráfico 4.

La experimentación muestra el comportamiento de las 4 proteínas respecto a ésta característica, en la gráfica No. 4 podemos observar que existen diferencias muy significativas en los valores para cada concentración. El comportamiento esperado para esta parte de la experimentación era que al aumentar la concentración el Γ también, pero la naturaleza estructural de nuestras proteínas no lo permite, ya que están en constante movilidad, así pues observamos que para el caso de la proteína de maíz y soya en las concentraciones de 1.2 y 1.5 los valores se disparan en más de 5 unidades de Γ , es importante mencionar que entre las concentraciones 1.0 y 1.5 % tenemos la mejor actividad de superficie para las cuatro proteínas; en la concentración de 1.2% tanto la soya como la caseína tienen valores intermedios de Γ , en 1.0 % el aislado de maíz alcanza su valor intermedio y para la albúmina este lo encontramos en la concentración de 1.5%.

Análisis del efecto de la T° en la γ .

En ésta parte de la experimentación se eligieron 2 concentraciones diferentes (0.2 y 1.5%) para observar el efecto de la T° , tanto en una dispersión diluida como en una concentrada, para tal efecto variamos la T° en intervalos de 10 °C, comenzando

las lecturas desde 10 °C hasta 50 °C, es decir respetando el intervalo de desnaturalización que la teoría nos menciona para nuestras proteínas.

Era de esperarse, que el comportamiento de la tensión superficial respecto a la variación de la temperatura $\gamma = f(T)$, fuese el descrito en el marco teórico, donde se menciona claramente que la agitación cinética y la tendencia de las moléculas a escapar de la superficie aumenta al subir la temperatura, por consiguiente la tensión superficial disminuye.

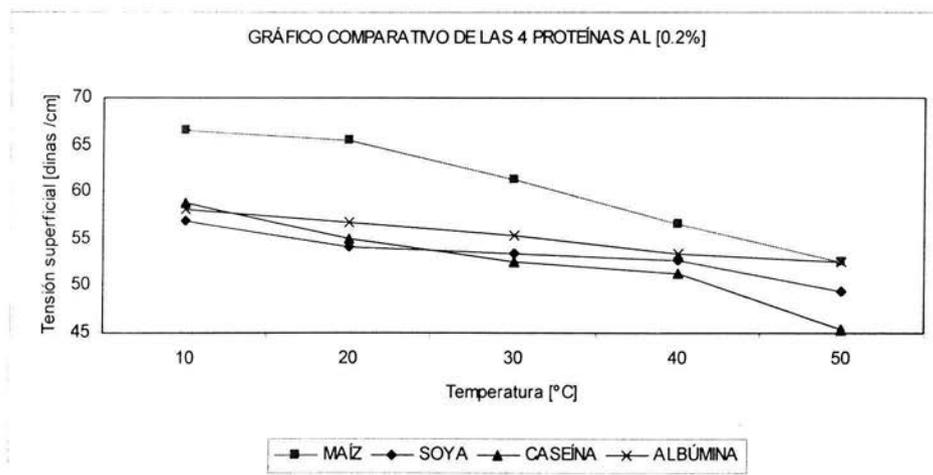


Gráfico 5.

En la gráfica correspondiente a la concentración de 0.2 % (gráfico 5), observamos que ninguna proteína ofrece un comportamiento lineal y por lo tanto no se ajusta ninguna ecuación lineal. La proteína que presenta mas estabilidad ante el incremento de la T° es la albúmina, porque es la única que tiende a la linealidad, seguida del aislado de soya; sin dejar de mencionar que los valores de tensión superficial, varían notablemente para el aislado de maíz, alcanzando sus valores mas altos en la concentración de 0.2%, sin embargo su actividad superficial aumenta después de los 20°C y conforme aumenta la T° la disminución de la tensión se da de forma constante, en intervalos de 4 unidades de tensión para cada incremento de 10°C, hasta alcanzar el mismo valor de la albúmina cuando

tenemos la T° mas alta (52.6 dinas/cm a 50°C), por lo tanto podemos pensar que, el hidrolizado de maíz es el que menos se afecta cuando variamos la temperatura; esto lo podemos sustentar en el hecho de que la proteína de maíz esta constituida en porcentajes muy elevados de prolaminas y glutelinas, que son polipéptidos con estructura secundaria y terciaria muy rígida por su alto contenido de enlaces disulfuro, cuando aplicamos calor los enlaces disulfuro cambian estructuralmente formando polimeros de alto peso moléculuar que se afianzan a la superficie.

Observamos por lo tanto, que la proteína que mas actividad superficial presenta incrementando la T° , en una dispersión diluida (0.2 %), es la caseína, puesto que abate más la tensión superficial del agua, aunque después de los 40°C disminuye la tensión drásticamente hasta en 5.8 unidades de tensión; esto lo podríamos atribuir a que al aumentar la T° ésta se acerca a la T° crítica, disminuyendo la fuerza ejercida sobre las moléculas de la superficie y la tensión se desvanece. Es importante mencionar que la proteína de soya también ofrece buena actividad superficial, ya que disminuye la tensión dos unidades mas que la caseína a los 10°C y después de los 40°C se comporta mas estable que la caseína al disminuir la tensión solo 3 unidades.

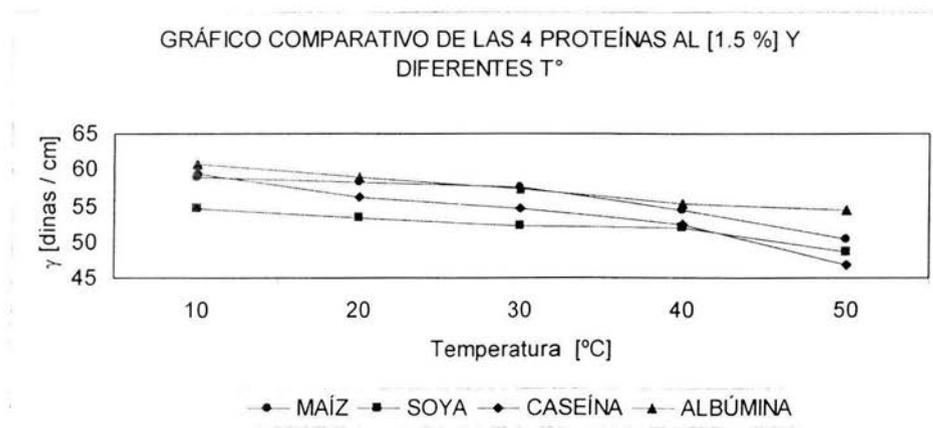
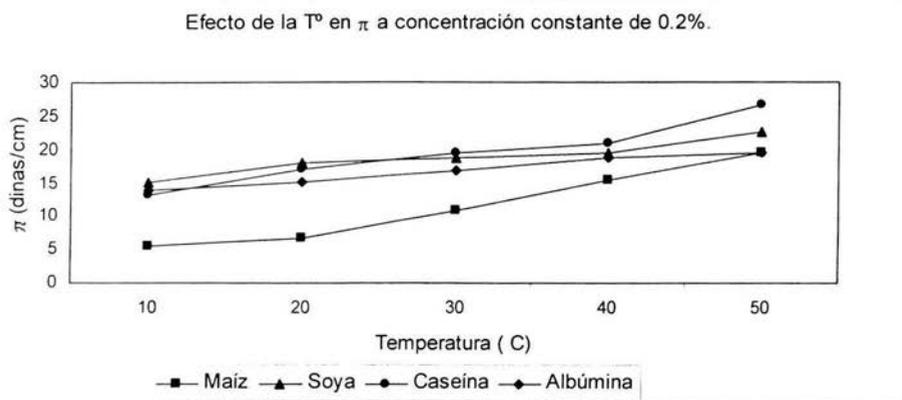


Gráfico 6.

El comportamiento que tenemos para el estudio del efecto de la concentración al 1.5 % (grafica 6), es similar al antes mencionado, ya que también en este caso se cumple lo que la teoría nos predice, y observamos el claro decremento de la tensión superficial conforme aumenta la temperatura. Por otra parte tenemos que en este caso la proteína que menos se afecta por el incremento de la T° , es la albúmina, con un valor de tensión inicial de 60.666 dinas/cm, y la que presenta mas afección en su actividad superficial es la soya, con 54.7 dinas/cm a 10°C y 48.7 dinas/cm a 50°C , por lo tanto es la que mas abate la tensión a una concentración de 1.5 %.

Análisis del efecto de la T° en la π a concentración constante de 0.2 %..

En esta parte del análisis (gráficas 7 y 8) cabe mencionar la importancia que tiene la T° sobre la presión superficial, ya que es de esperarse que la π aumente al aumentar también la T° , porque la cantidad de moléculas gaseosas en la superficie aumenta, entonces el comportamiento de las dos gráficas en general es el esperado; en éste caso mencionamos el comportamiento de ambos gráficos porque los valores de π que las 4 proteínas alcanzaron están dentro del mismo rango (11 y 26 dinas/cm) aun así es necesario analizar las demás propiedades de superficie.



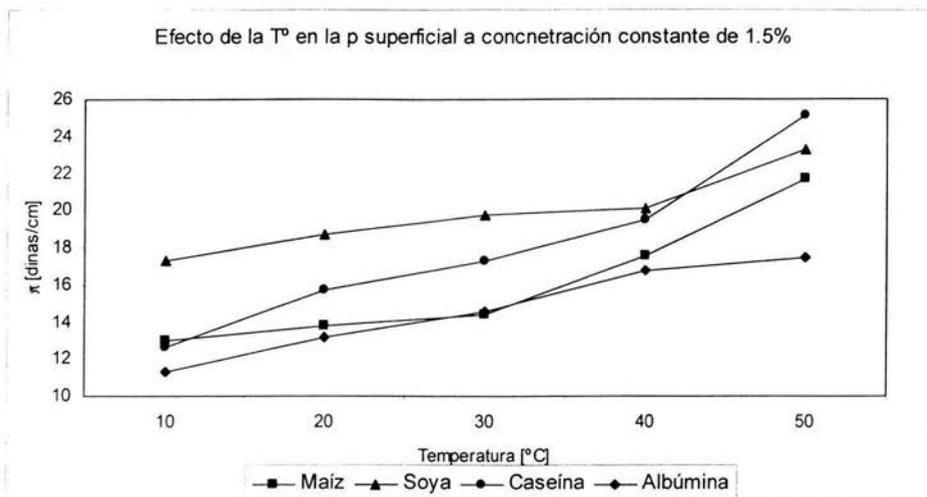


Gráfico 8.

Podemos darnos cuenta que para el caso del hidrolizado de maíz para una concentración de 0.2 % (gráfica 7), en los dos primeros puntos tenemos un aumento de solo 1.1 unidades de presión y después de los 20° los incrementos son de 4 unidades de presión, y al llegar a los 50° registra el mismo valor que la albúmina, entonces podemos suponer que después de los 20°, los abundantes enlaces disulfuro tanto de las prolaminas como las glutelinas comienzan a ceder su rigidez estructural, permitiendo la movilidad de las moléculas en la superficie.

En cambio para la concentración de 1.5 % (gráfica 8) el comportamiento del hidrolizado de maíz varía significativamente, para 0.2% comienza con un valor de presión de 5.5 dinas/cm a 10° y 19.4 a 50°, y para 1.5% a 10° tiene 12.967 dinas/cm y a 50° presenta 21.667 dinas/cm. Además éste gráfico también nos revela que al aumentar la concentración hasta 1.5 % la albúmina nos presenta los valores más bajos de presión comenzando con 11.333 dinas/cm a 10° y terminando con 17.5 dinas/cm a 50°. Una diferencia mas en éste gráfico es la soya, que obtiene los valores mas altos de presión con 17.3 dinas/cm a 10° aunque a 50° registra dos unidades menos que caseína (23.3 dinas/cm).

Análisis del efecto de la T° en el Wc., a concentraciones constantes de 0.2 y 1.5%.

Podemos observar (gráficas 9 y 10) que éste fenómeno es inversamente proporcional a la presión, ya que prácticamente nuestros gráficos se invierten en sus valores, este comportamiento resulta muy lógico, ya que al aumentar la movilidad de las partículas en la superficie por incremento de la T°, la cohesión disminuye proporcionalmente, tanto a bajas como altas concentraciones. Así pues tenemos que la proteína que mas disminuye la presión a 10° (5.5 dinas/cm hidrolizado de maíz), es la que registra el valor mas alto de Wc (133 dinas/cm) a la misma T° y viceversa.

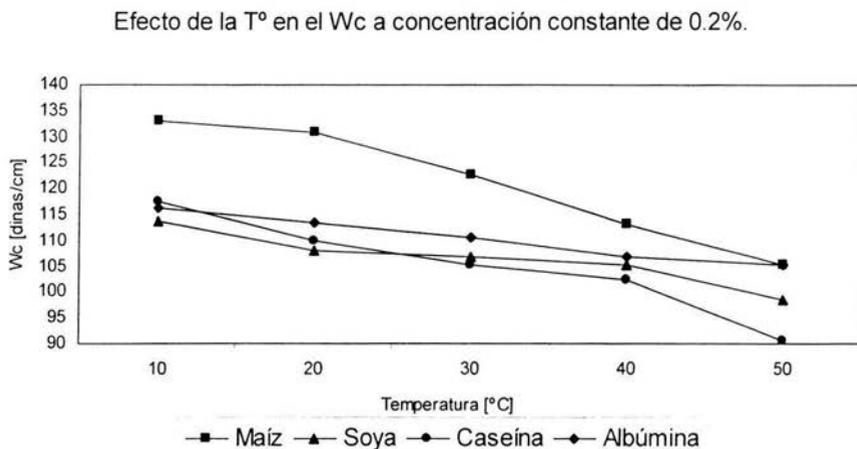


Gráfico 9.

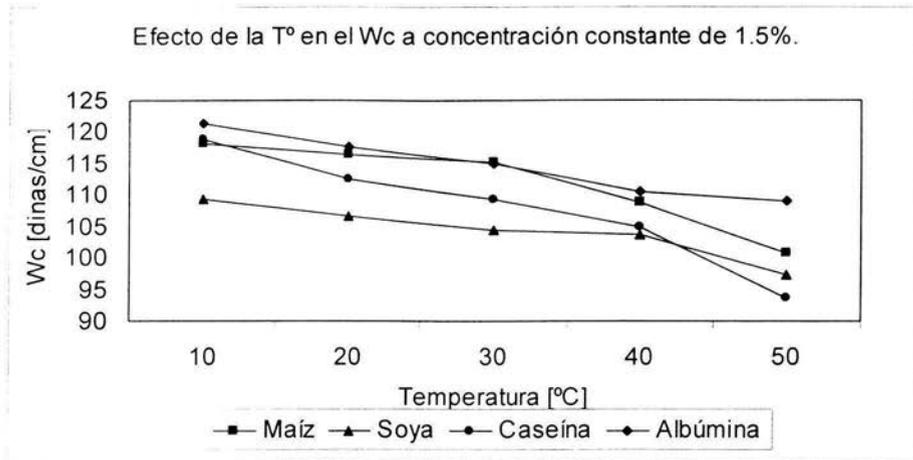


Gráfico 10.

Análisis del efecto del pH en la γ en caseína.

El comportamiento que se observa al someter las dispersiones a diferentes pH resulta muy interesante, cabe mencionar que este comportamiento es de esperarse al trabajar con proteínas, ya que la naturaleza estructural de éstas nos permite especular respecto a su comportamiento, de tal forma que el comportamiento de estos polímeros en medio ácido es diferente que en medio básico, en el primero tenemos que los a.a tienden a captar hidrogeniones quedando cargadas positivamente, por el contrario a pH básico cuando se encausan los hidrogeniones, los a.a tienden a liberar H^+ y queda cargada negativamente.

Comenzaremos por analizar el comportamiento de las dispersiones de caseína, en nuestro grafico No.11 correspondiente al efecto del pH en la tensión superficial conforme aumentamos la concentración de dichas dispersiones, observamos que en general tenemos que la tensión disminuye conforme aumenta la concentración.

A pH 3 la tensión se afecta de manera muy significativa sobre todo a las concentraciones mas bajas (de 0.2 a 0.5%) donde tenemos una disminución de 9.05 unidades de γ , a partir de la concentración de 0.5 % y hasta 1.5% la disminución de la tensión es menos marcada con solo 2 unidades de tensión, después de 1.5% la disminución es tan drástica como al principio de la corrida con 8.46 unidades de tensión en dicho decremento. De aquí podemos deducir que las concentraciones en que tiende a estabilizarse el decremento de la tensión, son las comprendidas en el intervalo de 0.5 a 1.5 %.

A pH de 4 y 6, se afecta casi de la misma forma la tensión superficial, aunque para concentraciones mayores de 1.5 % se ve mas afectada la isoterma de tensión superficial correspondiente al pH de 6, y que alcanza una tensión de 37.167 al 5% de concentración, mientras que a pH de 4 alcanza solo 40.667 dinas/cm de tensión.

En lo que respecta al efecto de la tensión a pH 8, tenemos que en este caso no se nota mucho el cambio de la γ , ya que desde la concentración de 0.2 hasta 5% solo tenemos una disminución de 2.9 unidades de γ . Entonces es muy probable que a este pH las dispersiones de caseína funcionen como electrólitos y que las moléculas ya no se encuentren en la superficie, sino en el seno del líquido; de aquí la invariabilidad en las lecturas de γ .

Recordemos que los electrólitos son exclusivamente ácidos, bases o sales disueltos en agua u otros líquidos. En este caso la dispersión de proteína se encuentra en medio básico.

Este gráfico también nos muestra que todas nuestras dispersiones tienden al mismo valor de γ a la concentración de 0.5 % con un intervalo de 47.5 a 48.2 dinas/cm, y a la concentración de 1.5 % con valores desde 44.7 hasta 46.7 dinas/cm.

Con éste comportamiento de γ de la caseína a diferente concentración y diferente pH sería recomendable trabajar en un rango de concentración de 1 a 5% y pH = 4.

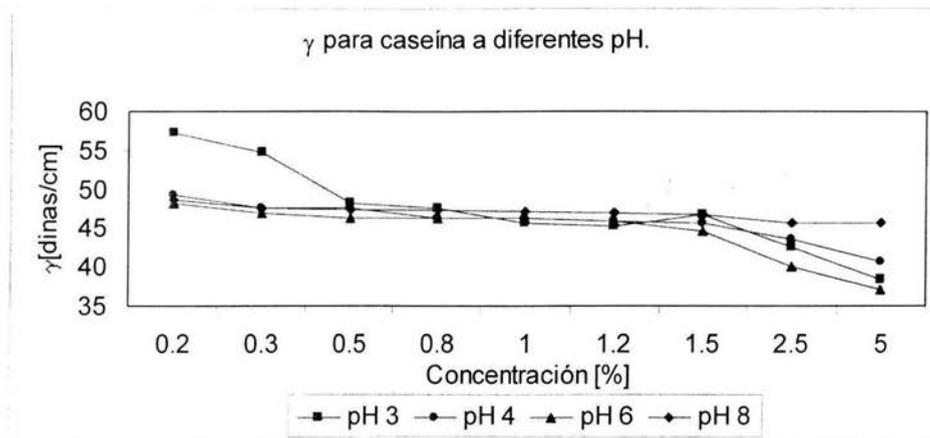


Gráfico 11.

Análisis del efecto del pH en la π en caseína.

Analizando el efecto del pH en la π (gráfica 12) para las dispersiones de caseína tenemos que el comportamiento es totalmente inverso al que observamos en el caso anterior, esto es muy lógico ya que la π es función de γ . Así tenemos pues, que la dispersión que registra el valor más bajo de π es la correspondiente al pH e 3 con 14.75 dinas/cm, y el valor más alto corresponde a la dispersión del pH 6 con 34.83 dinas/cm. Retomando la inestabilidad superficial que reflejan los valores muy bajos y muy altos de π debemos considerar que el pH mas conveniente es el pH 4 para las dispersiones de caseína en cuanto a presión superficial.

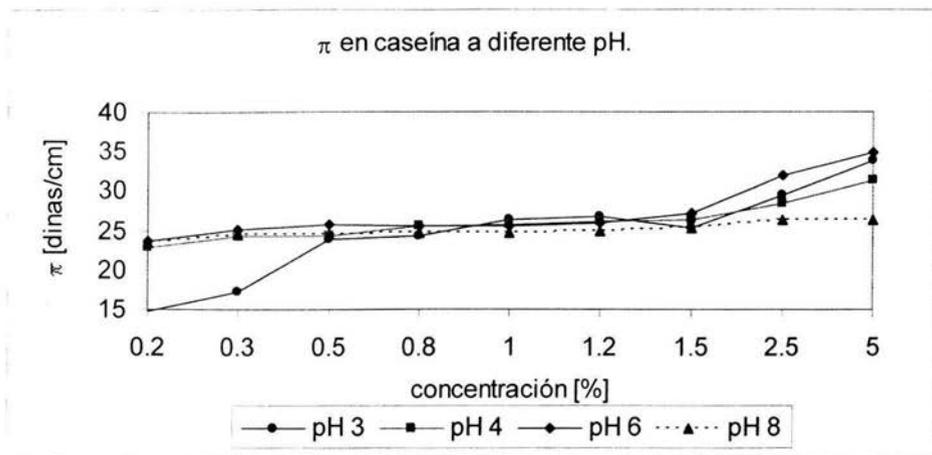


Gráfico 12.

Análisis del efecto del pH en el W_c en caseína.

En nuestro gráfico correspondiente al W_c (gráfica 13), en la superficie tenemos que como lo esperábamos, disminuye conforme aumenta la concentración, pero de manera muy particular a pH de 8 tenemos que se registran valores muy bajos de W_c , esto resulta muy comprensible, ya que como anteriormente mencionamos a este pH es muy probable que nuestra proteína y no registre actividad superficial positiva. Lo que nos hace suponer que a este pH las moléculas de proteína se vean afectadas en sus interacciones. Es muy probable que a pH 8 la dispersión se comporte como un electrolito.

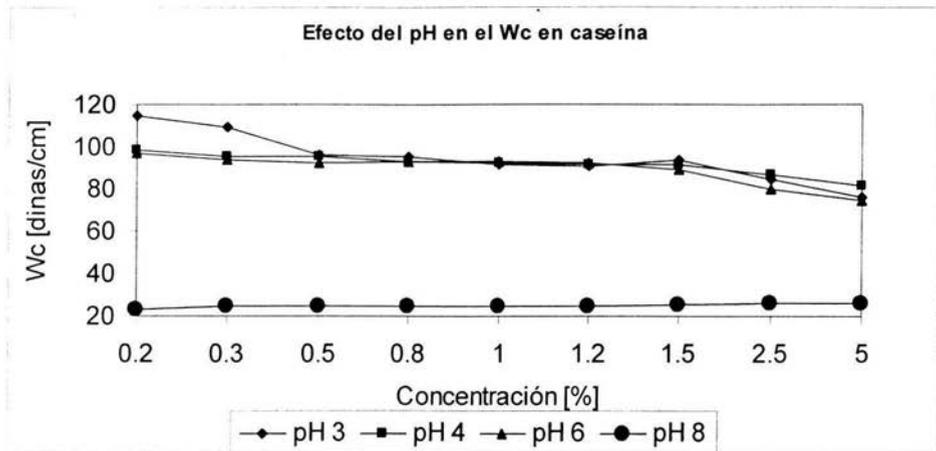


Gráfico 13.

Efecto del pH en el Γ en en dispersiones de caseína.

Ahora bien, si consideramos el comportamiento de las dispersiones en cuanto al exceso de soluto en la superficie, el gráfico No.14 nos corrobora que la concentración recomendable para trabajar con la caseína a diferente pH se encuentra en el intervalo de 1 a 1.5%. Es decir que en éste intervalo el número de moléculas en la superficie es intermedio, favoreciendo la movilidad de las mismas.

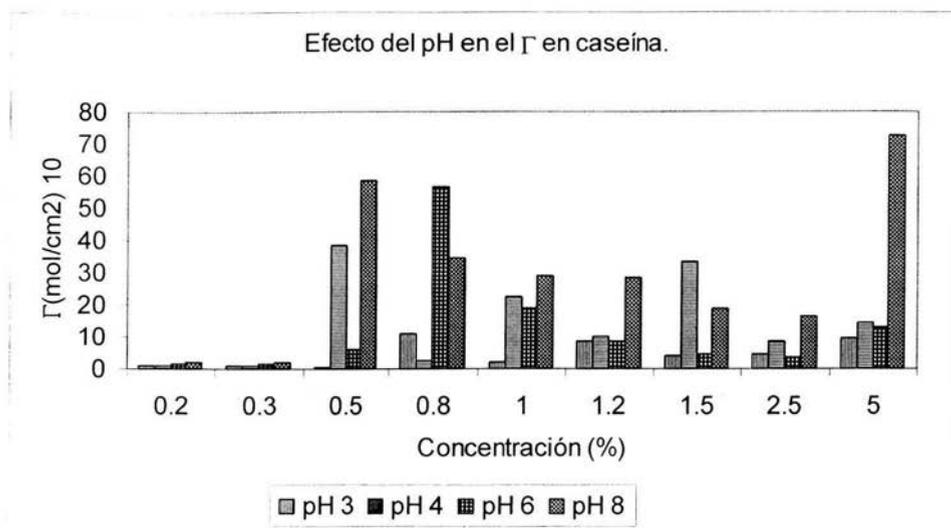


Gráfico 14.

Recordemos que la caseína es una fosfoglicoproteína, es decir, una proteína conjugada con presencia de hidratos de carbono y fosfato; con estructura primaria, y secciones con alta hidrofobicidad que proviene de aminoácidos aromáticos o alifáticos además de una carga negativa neta de los ácidos aspártico y glutámico; estos factores son los que determinan su estabilidad y al mismo tiempo su solubilidad.

Las proteínas están muy influenciadas por el pH al que se encuentren; ésta influencia es mínima en su pI , pero aumenta considerablemente al alejarse de él, de aquí que tanto a pH 4 y 6 el comportamiento de las dispersiones de caseína ($pI = 4.2 - 4.6$) sean muy similares ya que se ubican cerca del pI , y a los pH más alejados (3,6 y 8) observemos más actividad superficial y menos estabilidad, sobre todo a pH 8.

Análisis del efecto del pH en la γ para albúmina de huevo.

La albúmina de huevo también es una fosfogluproteína, tiene 4 grupos sulfhidrilo que la hacen muy reactiva y fácilmente desnaturizable, además de poseer estructura terciaria.

En el gráfico No.15 podemos observar que tenemos el valor mas bajo de γ 44.07 dinas/cm a la concentración de 0.2 % y corresponde a la dispersión de pH 3, en el segundo punto de nuestra gráfica correspondiente a la concentración de 0.3% tenemos que convergen 4 dispersiones alrededor del mismo valor (53.2 a 54.1 dinas/cm), las cuales corresponden a las dispersiones con pH de 3, 4, 6 y 8. La dispersión de pH 5 no alcanza a entrar en dicho intervalo, pero deja ver su clara tendencia, porque dispara su valor de tensión.

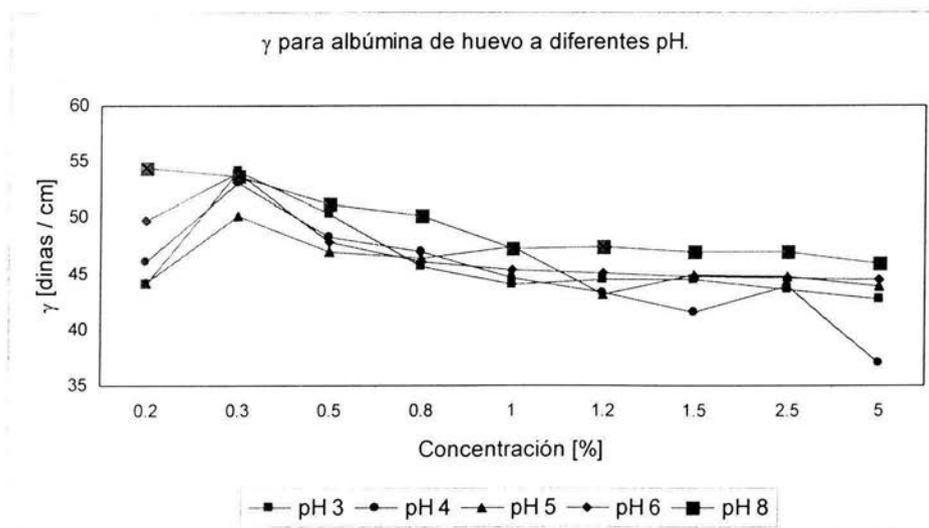


Gráfico 15.

El incremento considerable que observamos para la concentración de 0.3% en 4 de las 5 dispersiones, lo podemos atribuir a que la proteína incrementa su reactividad a partir de la concentración de 0.3 %, a excepción del pH 8, donde vemos claramente que la actividad superficial es menor en comparación con las demás dispersiones, esto, como ya lo mencionamos se puede atribuir a que el medio de la dispersión ya esta muy alejado del pl (4.6), por lo tanto el medio

demasiado básico afecta la movilidad de las partículas en la superficie, debido al probable efecto de la desnaturalización; lo que nos indica que la superficie se vuelve más inestable.

En general tenemos que todas las dispersiones a diferentes pH abaten la γ a partir de la concentración de 0.3 %, pero la dispersión que disminuye la γ en forma mas estable es la correspondiente al pH 3.

También es importante mencionar que conforme aumenta el pH, aumentan también los valores de γ para cada dispersión.

Análisis del efecto del pH en la π en albúmina.

El comportamiento que nos ofrece la gráfica correspondiente al estudio de la π en función del pH (gráfica16), nos permite observar que conforme aumenta la concentración aumenta también la π , para este caso también tenemos actividad desde la concentración de 0.3 %.

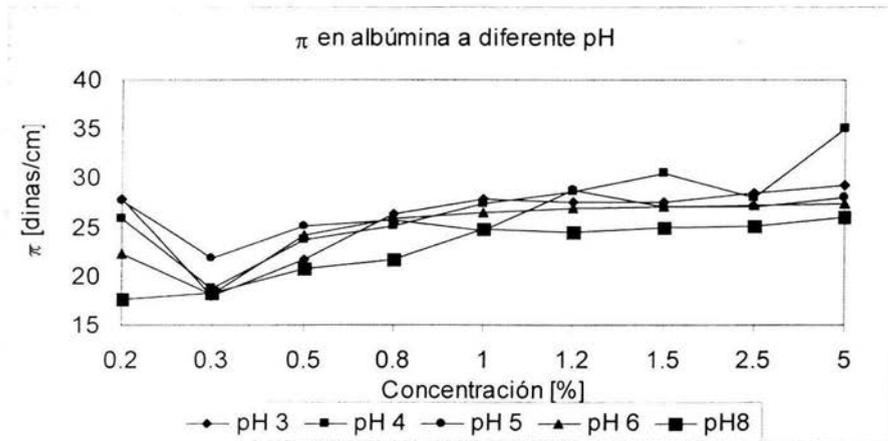


Gráfico 16.

Análisis del efecto del pH en el Wc en albúmina.

En cuanto al Trabajo de cohesión en la superficie (gráfica 17) mencionaremos que tenemos el mismo comportamiento que en el gráfico de γ , ya que el, Wc es directamente proporcional a la γ . Pero es importante mencionar que ésta información de trabajo de cohesión nos dice que a pH 8 la cohesión de las partículas es mayor que a pH básico (3 y 4).

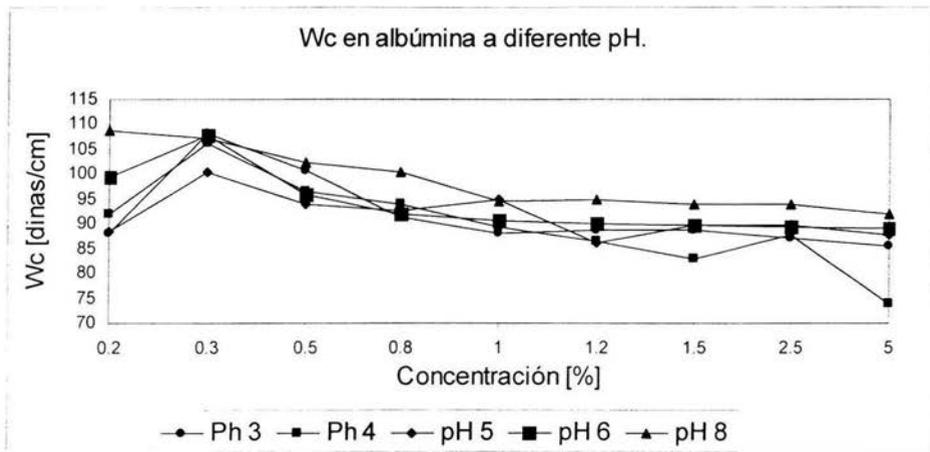


Gráfico 17.

Análisis del efecto del pH en el Γ en albúmina.

En este caso, el gráfico del estudio del exceso de soluto (gráfica 18), nos permite ver que las dispersiones que mejor actividad superficial nos ofrecen son las comprendidas en el intervalo de 1.5 a 2.5 % a pH 6. Mientras que a concentraciones menores solo hay una mínima parte de partículas en la superficie, ésta propiedad termodinámica, junto con las anteriores nos indican que las mejores propiedades de superficie se encuentran donde la albúmina está a concentraciones e 1.5 a 2.5 a pH de 6.

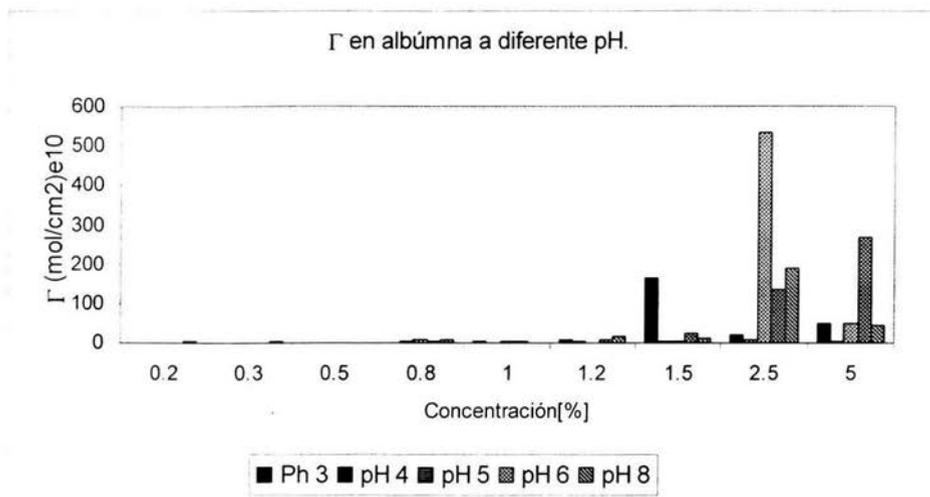


Gráfico 18..

Análisis del efecto del pH en la γ , en proteína de soya.

Las proteínas presentes en la soya son tanto globulinas como albúminas, polímeros de estructura Cuaternaria muy compleja.

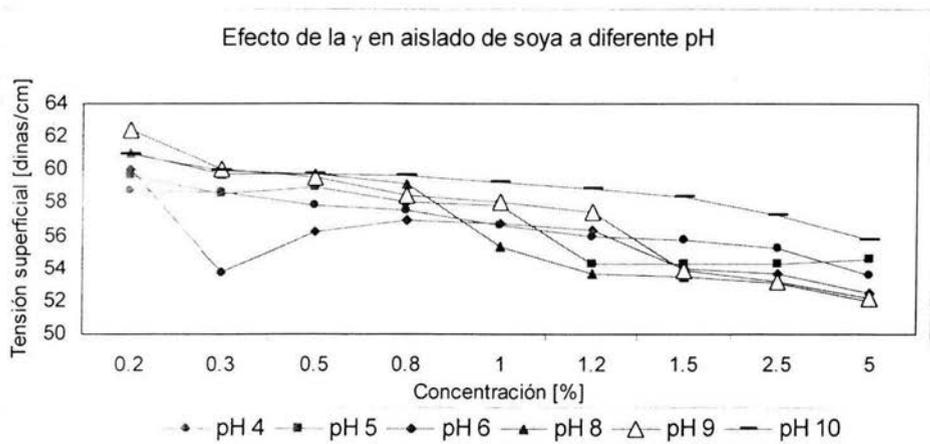


Gráfico 19.

La gráfica 19 muestra que a cualquier pH las dispersiones de proteína de soya presentan actividad superficial positiva, que se ve en la disminución de la tensión superficial conforme aumenta la concentración. Cabe mencionar que a diferencia

de las proteínas anteriores la soya se comporta de forma mas estable ante los cambios de pH, ya que no tenemos incrementos ni decrementos muy abruptos.

Las dispersiones mas afectadas en su actividad superficial son las correspondientes los pH 8 y 9, mismos que se encuentran por encima del pl (6.95), estas dispersiones son las que mas disminuyen la tensión con 9.06 y 10.2 unidades respectivamente. A pH de 6 también tenemos muy buena actividad aunque solo se disminuye la tensión en 2 unidades menos que a pH 8 (7.4 unidades de tensión).

Nuevamente tenemos que la dispersión que menor actividad superficial presenta es aquella que se encuentra mas alejada del pl, en este caso corresponde al pH 10, que nos registra una disminución de solo 5.1 unidades de tensión, de manera que nuevamente presenciamos el efecto del medio básico en el comportamiento de las partículas, de manera que podemos suponer que la estructura cuaternaria de la proteína de soy juega un papel muy importante cuando alteramos el pH del medio de dispersión, consideremos que el pH 10 se encuentra muy alejado del pl de la soya (pH 7) lo cual favorece la solubilidad de la proteína

Análisis del efecto del pH en la π en aislado de soya.

Al analizar el efecto del pH en la π (gráfica 20), tenemos que al igual que en los casos anteriores ésta aumenta conforme aumenta la concentración y se ve afectada ante el cambio de pH, como podemos observar en nuestro gráfico al aumentar los valores de pH, disminuyen los valores para presión, consecuencia obviamente de la influencia que tiene el pH del medio en la proteína.

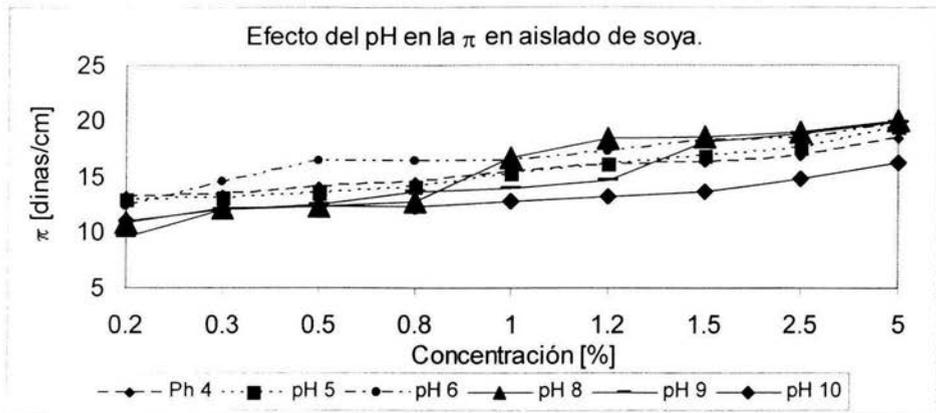


Gráfico 20.

A pH 10, tenemos los valores más bajos de presión superficial que tiende a aumentar conforme aumenta la concentración, a cualquier concentración la superficie es inestable y es este pH el que menos nos convendría trabajar. Por otro lado tenemos que entre los pH 5 y 5 son los que presentan valores intermedios de π , en el aspecto de estabilidad superficial será para un pH de 4 en concentración de 0.8%

Análisis del efecto del pH en el W_c en aislado de soya.

En cuanto al W_c (gráfica 21) tenemos que a pH 6 es donde a cualquier concentración hay fuerzas de cohesión entre las partículas, si lo que quisiéramos es mayor cohesión en la superficie, ésta estará dada a un pH 10, en tanto que a pH de 8 y 9 a concentración baja hay mayor W_c . Y concentraciones mayores a 1.2 ésta disminuye.

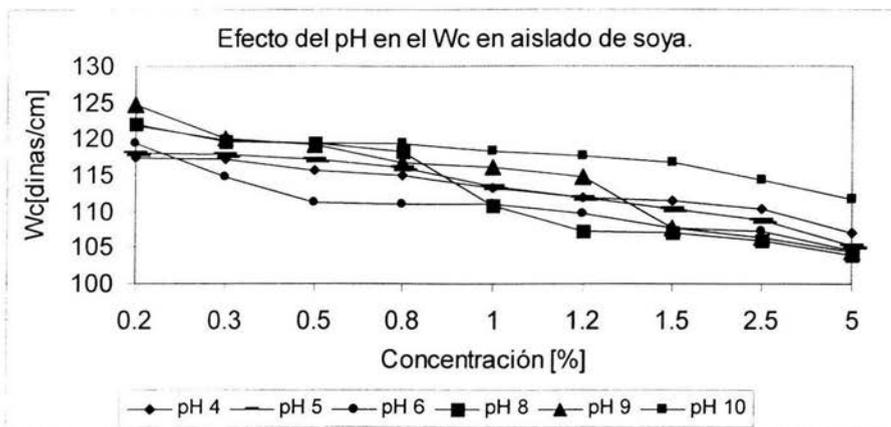
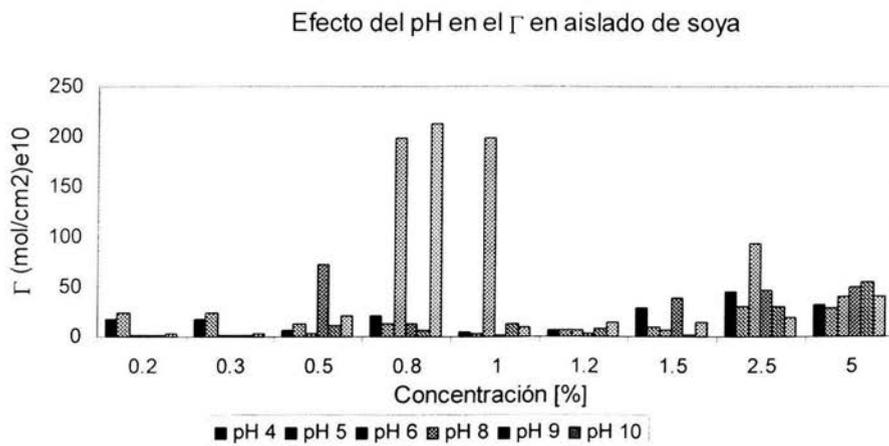


Grafico 21.

Análisis del efecto del pH en el Γ en aislado de soya.

En la gráfica No. 22 vemos que la mayor concentración de partículas en la superficie es a pH 8 a concentraciones de 1.5, 2.5 y 5 %. Éste se pensaría sería el mejor rango al cual se tienen las mayores concentraciones, pero tomando en cuenta las demás propiedades termodinámicas vemos que el mejor pH es 6 en el rango de concentración de 1 a 1.2 %.



Análisis del efecto del pH en la γ en hidrolizado de maíz.

A simple vista tenemos que en este caso (gráfica 23) el comportamiento de nuestra proteína es muy peculiar y algo complejo, pero no olvidemos que las proteínas del maíz son de estructura secundaria y terciaria muy rígidas por su alto contenido de enlaces disulfuro, sin dejar de lado que en su extracción dicho cereal se somete a una hidrólisis ácida controlada y posteriormente a una neutralización, dicho lo cual se podría justificar su comportamiento superficial ante los cambios de pH.

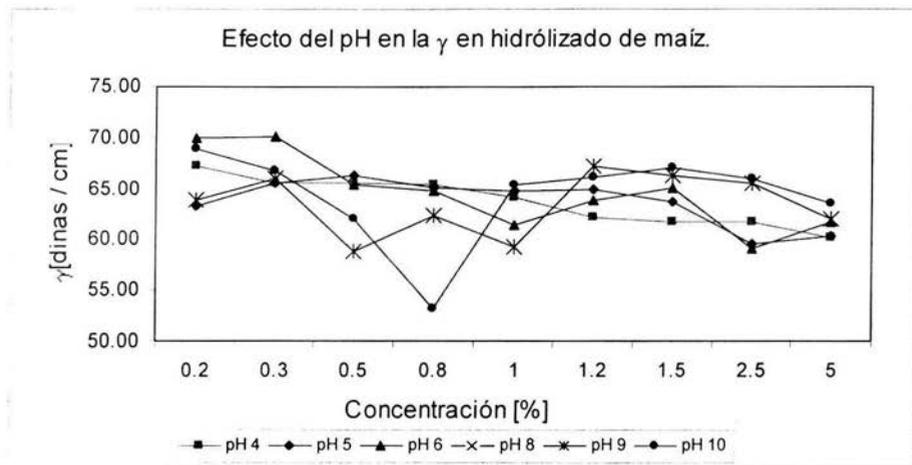


Gráfico 23.

En este caso parecería obvio, que el alejamiento del pl solo afecta en medio básico, esto lo podemos observar claramente en la inestabilidad que nos revela nuestro gráfico para los pH de 6, 8, 9 y 10, esta inestabilidad la podemos localizar de manera mas significativa en las concentraciones que van desde 0.5 hasta 1 %, después de este intervalo la tendencia a la disminución de la tensión es mas estable. En cambio en medio ácido nuestra proteína es más estable y cumple con la función de abatir la tensión con 7.03 y 2.87 unidades respectivamente, aunque es muy pobre la disminución, es más estable.

Análisis del efecto del pH en la π y el W_c , en hidrolizado de maíz.

En cuanto a la π y W_c observamos en las graficas correspondientes (gráficas 24 y 25) mucha inestabilidad y es de esperarse, debido a los antecedentes ya mencionados. Esta inestabilidad puede atribuirse a la evidente movilidad de las partículas en la dispersión debida a la manipulación del pH. La teoría nos menciona que las proteínas de maíz son muy hidrófobas pero en este caso se ha trabajado con una proteína modificada ya que la adsorción se observa inmediata a la dispersión. El intervalo que podríamos recomendar para trabajar con ésta proteína en función de su actividad superficial es el comprendido entre la concentración de 0.8 hasta 1.5 % en medio ácido, es decir por debajo del pH 6.

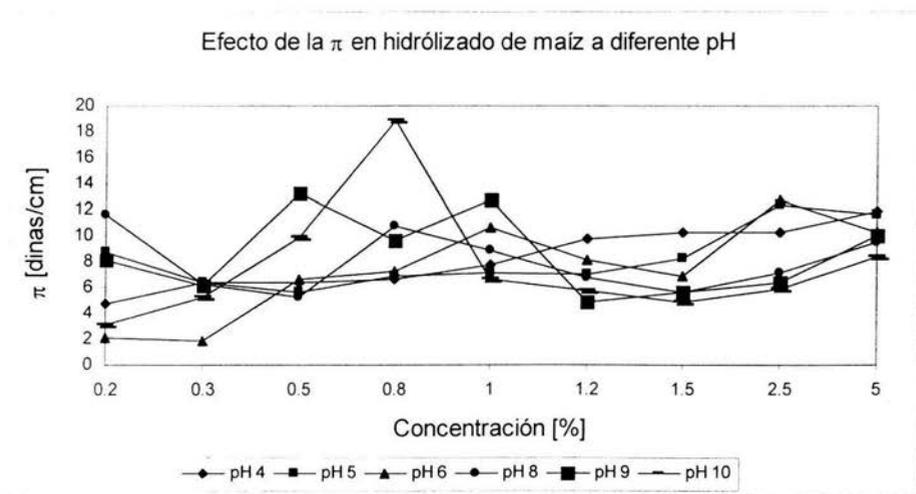


Gráfico 24.

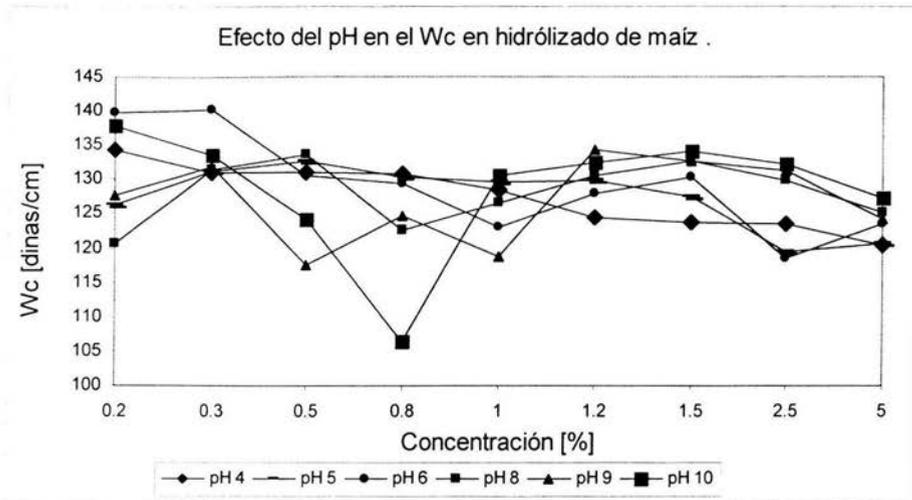


Gráfico 25.

Análisis del efecto del pH en el Γ en aislado de maíz.

El gráfico 26 nos deja ver que a concentraciones muy diluidas (por debajo de 0.8) la presencia de partículas en la superficie es muy reducida, mientras que después de esta concentración se observa que hay presencia de partículas en la superficie, en especial la dispersión correspondiente a pH 8, en la dispersión correspondiente al pH 4 se observa un incremento muy abrupto en la concentración de partículas en la superficie. Esta inestabilidad tan marcada para esta proteína resulta muy interesante, podríamos suponer que éste fenómeno se presenta debido a que las moléculas de proteína están muy afectadas por el método de obtención de la proteína; y es probable que el polímero se esté modificando conformacionalmente al someterlo a diferentes pH. De ahí que las interacciones intramoleculares se vean afectadas.

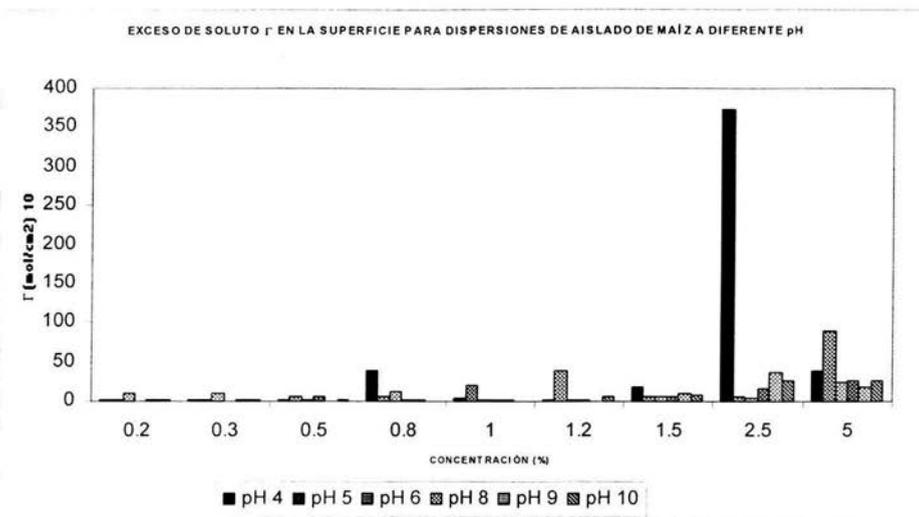


Gráfico 26.

12.0 CONCLUSIONES.

Al finalizar éste trabajo de investigación y determinación experimental de las propiedades termodinámicas de superficie en las proteínas en cuestión, se concluye lo siguiente:

El efecto de la concentración en la tensión es determinante, ya que hemos podido observar y comprobar lo que la teoría nos menciona al respecto, es decir, que a mayor concentración de agentes con actividad superficial positiva, en este caso las proteínas de Albúmina de huevo, Caseína, Aislado de Soya e Hidrolizado de Maíz, la tensión superficial del agua disminuye, se encontró que para este tipo de partículas no se alcanza el punto de concentración micelar crítica, ya que antes de que esto suceda, empieza a precipitar la proteína o alcanza su máximo punto de solubilidad.

Así tenemos, que la proteína que mejor actividad superficial presentó en la primera etapa de la experimentación, fue la caseína; además que las concentraciones a las cuales las cuatro proteínas, en general presentan la mejor actividad superficial

están comprendidas de 1.0 a 1.5%. Es muy importante mencionar que no es suficiente la medición de la tensión superficial γ para caracterizar una superficie en donde hay una adsorción de partículas.

En cuanto al efecto de la T° en el comportamiento de las propiedades termodinámicas de superficie, es más marcado en la proteína de soya y albúmina cuando se trabaja a una concentración diluida de 0.2%. Cabe mencionar que se ha cumplido lo que la teoría nos predice, es decir que conforme aumenta la T° la tensión disminuye

La influencia del pH en la actividad superficial queda más que demostrada, ya que nuestros resultados nos dejan ver que a medida que el pH del medio de dispersión se hace más básico o más ácido la actividad superficial disminuye, esto lo podríamos atribuir a que la estabilidad de las proteínas se afecta al alejarse de su p.l.

Tomando en cuenta todas las propiedades de superficie que se han abordado en este estudio (γ , π , Γ y W_c) en una superficie en equilibrio a P y T° constantes, la proteína que mejor actividad superficial presenta es la caseína.

El análisis respecto a la influencia de la concentración tanto en la π , como el Γ y finalmente el W_c , deja muy claro que todas estas propiedades de superficie son determinantes, ya que permiten corroborar el comportamiento de nuestras moléculas de proteína en la superficie, punto importante en la decisión final respecto a la concentración que más nos convenga, de acuerdo a los factores de estabilidad que nos interese estudiar.

ANEXO 1.

Descripción del Tensiómetro de Du noüy (Cenco 70535).

El tensiómetro Cenco Du Noüy, es un instrumento de precisión usado para medir la tensión superficial de los líquidos, incluyendo sueros, aceites y suspensiones coloidales. Los valores de medición son reproducibles hasta ± 0.05 dinas / cm. Y pueden ser obtenidos por lectura directa en la escala.

El aparato emplea el método del anillo el cual permite hacer mediciones en 15 a 30 segundos y es por lo tanto el único método que da resultados satisfactorios para las suspensiones coloidales las cuales exhiben rápidos cambios en la tensión superficial. Otras ventajas del método del anillo en medición a la velocidad de medición, incluye la eliminación de cálculos matemáticos y la reducción de la cantidad del líquido a probar. El tensiómetro emplea un fino alambre de torsión para aplicar la fuerza necesaria para separar el anillo de platino-iridio de la superficie del líquido a probar. El alambre de torsión está asegurado en una pinza de tensión por un lado y en una cabeza de torsión por el otro. Unido a la cabeza de torsión se encuentra la carátula graduada, resistente a la corrosión con un vernier el cual permite leer la fuerza aplicada desde 0.1 dina con divisiones de 0.05 dinas. La carátula tiene 90 divisiones, cada división corresponde a una dina.

Un brazo elevador está construido en forma de un paralelograma articulado, teniendo un limbo vertical y dos limbos horizontales. Ésta estructura proporciona estabilidad para mantener el anillo alineado, durante el movimiento ascendente. Una esquina del sistema del brazo elevador está sujeta al alambre de torsión y las otras tres esquinas están montadas en barras de baja fricción a fin de que puedan balancearse libremente. La longitud de los dos limbos horizontales puede ajustarse independientemente por medio de tornillos de rosca fina, para que el instrumento pueda ser adaptado para lecturas directas. Un dispositivo de empalme especial, unido a la estructura permite al sistema del brazo elevador unirse

firmemente, cuando el anillo es removido. El anillo puede ser unido al extremo interior del limbo vertical del sistema del brazo elevador. La carátula graduada se lee en ambas direcciones de 0 a 90. Un doble vernier se provee para cada escala. Las dos escalas y sus correspondientes vernieres tienen graduaciones y marcas de diferentes colores, esto previene confusiones, acerca de la dirección de la fuerza medida. El doble vernier permite situar el cero en cualquier escala.

Un índice unido al sistema del brazo elevador indica la posición del cero del brazo en relación a una línea grabada sobre un pequeño espejo plano.

Una plataforma provee el sostén para el recipiente que contenga el líquido a probar. La plataforma puede ser elevada o descendida rápidamente mediante una grapa sobre una varilla vertical ajustada a una altura dada por medio de un tornillo micrométrico.

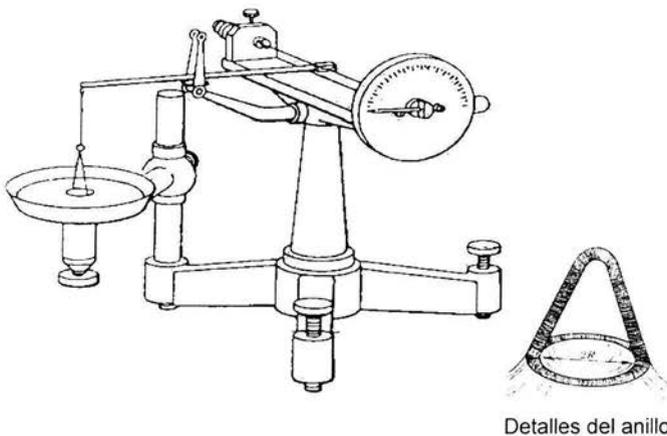


Fig. 17 Aparato de anillo de Du Noüy para medir la tensión

Anexo 2. TABLAS DE RESULTADOS

TABLA DE RESULTADOS DE γ A DIFERENTE CONCENTRACIÓN DE SUPERFICIES EN EQUILIBRIO A T° Y P CONSTANTE.

PROTEÍNA DE MAÍZ				
[%]	γ 1[dinas/cm]	γ 2[dinas/cm]	γ 3[dinas/cm]	γ media
0.2	65	65.2	67	65.73
0.3	63.4	63.7	65.5	64.20
0.5	63.7	63	65.2	63.97
0.8	64.2	63.5	64	63.90
1	62.9	62.4	63.8	63.03
1.2	61.5	60.3	58.8	60.20
1.5	58.8	57.8	58	58.20
2.5	58.5	58.4	57.5	58.13
5	58.2	53.9	53	55.03
PROTEINA DE SOYA.				
[%]	γ 1[dinas/cm]	γ 2[dinas/cm]	γ 3[dinas/cm]	γ media
0.2	63.5	64.2	64	63.90
0.3	62.8	61.2	61.9	61.97
0.5	60.3	60.8	61.3	60.80
0.8	59	58.9	58.5	58.80
1	57.9	58.6	57.6	58.03
1.2	57.4	57.7	57	57.37
1.5	53	53.4	53.5	53.30
2.5	52.3	52.2	52.5	52.33
5	51.6	51.5	51.3	51.47
ALBUMINA DE HUEVO				
[%]	γ 1[dinas/cm]	γ 2[dinas/cm]	γ 3[dinas/cm]	γ media
0.2	54.3	53	53	53.43
0.3	52	52.5	52.8	52.43
0.5	51	51.4	51	51.13
0.8	50	50.5	50.8	50.43
1	49.8	49.6	49.7	49.70
1.2	49	49.3	50.2	49.50
1.5	48.9	48.9	48.7	48.83
2.5	48	48	48	48.00
5	47.6	46.4	46	46.67
Caseína a 24 °C				
[%]	γ 1[dinas/cm]	γ 2[dinas/cm]	γ 3[dinas/cm]	γ media
0.2	47.2	47.5	47.8	47.50
0.3	46.9	46.2	46.7	46.60
0.5	45.7	45.9	45.2	45.60
0.8	45.3	45	45.2	45.17
1	44	44.8	44.5	44.43
1.2	43.3	43.9		43.60

1.5	43	42.8	42.9	42.90
2.5	39.4	38.5	38.7	38.87
5	33	34	32	33.00

TABLA DE RESULTADOS DE γ VARIANDO LA TEMPERATURA MANTENIENDO CONSTANTES 2 CONCENTRACIONES (0.2 Y 1.5%)

PROTEÍNA DE MAÍZ [0.2 %]						
T [°C]	γ 1[dinas/cm]	γ 2[dinas/cm]	γ 3[dinas/cm]	γ media	π [dinas/cm]	Wc [dinas/cm]
10	66.5	66.3	66.7	66.50	5.50	133.00
20	65.5	65.2	65.5	65.40	6.60	130.80
30	60.4	63	60.5	61.30	10.70	122.60
40	56.8	55	58	56.60	15.40	113.20
50	53.4	52	52.4	52.60	19.40	105.20
PROTEÍNA DE MAÍZ [1.5 %]						
T [°C]	γ 1[dinas/cm]	γ 2[dinas/cm]	γ 3[dinas/cm]	γ media	π [dinas/cm]	Wc [dinas/cm]
10	59.3	58.4	59.4	59.03	12.97	118.07
20	58	58.4	58.2	58.20	13.80	116.40
30	58	57	57.8	57.60	14.40	115.20
40	54.4	54	55	54.47	17.53	108.93
50	50	50	51	50.33	21.67	100.67
PROTEÍNA DE SOYA [0.2 %]						
T [°C]	γ 1[dinas/cm]	γ 2[dinas/cm]	γ 3[dinas/cm]	γ media	π [dinas/cm]	Wc [dinas/cm]
10	57.5	56.1	56.9	56.83	15.17	113.67
20	54.8	53	54.4	54.07	17.93	108.13
30	53	53.7	53.5	53.40	18.60	106.80
40	52	52.8	53.2	52.67	19.33	105.33
50	50.3	49.4	48.3	49.33	22.67	98.67
PROTEÍNA DE SOYA [1.5 %]						
T [°C]	γ 1[dinas/cm]	γ 2[dinas/cm]	γ 3[dinas/cm]	γ media	π [dinas/cm]	Wc [dinas/cm]
10	54	54.5	55.6	54.70	17.30	109.40
20	53.3	53.3	53.4	53.33	18.67	106.67
30	52	52.8	52	52.27	19.73	104.53
40	52	52	51.6	51.87	20.13	103.73
50	49	48.6	48.5	48.70	23.30	97.40
CASEÍNA [0.2 %]						
T [°C]	γ 1[dinas/cm]	γ 2[dinas/cm]	γ 3[dinas/cm]	γ media	π [dinas/cm]	Wc [dinas/cm]
10	58	59.2	59	58.73	13.27	117.47

20	53.8	56.8	54.2	54.93	17.07	109.87
30	52.4	52.8	52.4	52.53	19.47	105.07
40	51.2	51.2	51.3	51.23	20.77	102.47
50	44.6	45.8	45.7	45.37	26.63	90.73
CASEÍNA [1.5 %]						
T [°C]	γ 1[dinas/cm]	γ 2[dinas/cm]	γ 3[dinas/cm]	γ media	π [dinas/cm]	Wc [dinas/cm]
10	59.7	59.8	58.7	59.40	12.60	118.80
20	56.2	56.3	56.4	56.30	15.70	112.60
30	55	54	55	54.67	17.33	109.33
40	52	52.8	52.7	52.50	19.50	105.00
50	45.7	47.2	47.7	46.87	25.13	93.73
ALBÚMINA DE HUEVO [0.2 %]						
T [°C]	γ 1[dinas/cm]	γ 2[dinas/cm]	γ 3[dinas/cm]	γ media	π [dinas/cm]	Wc [dinas/cm]
10	58.2	57.7	58.6	58.17	13.83	116.33
20	56	57.3	57	56.77	15.23	113.53
30	55	55.8	55	55.27	16.73	110.53
40	53.5	53.6	53	53.37	18.63	106.73
50	52.8	52.8	52.2	52.60	19.40	105.20
ALBÚMINA DE HUEVO [1.5 %]						
T [°C]	γ 1[dinas/cm]	γ 2[dinas/cm]	γ 3[dinas/cm]	γ media	π [dinas/cm]	Wc [dinas/cm]
10	60	61	61	60.67	11.33	121.33
20	58.2	58	60.3	58.83	13.17	117.67
30	57.6	57.2	57.5	57.43	14.57	114.87
40	55.7	55.3	54.8	55.27	16.73	110.53
50	54.7	54.8	54	54.50	17.50	109.00

TABLA DE RESULTADOS PARA EVALUAR EL EFECTO DEL pH.

CASEINA pH 3				
[%]	γ	π	W c	Γ
0.2	57.25	14.75	57.25	0.89
0.3	54.70	17.30	54.70	0.89
0.5	48.20	23.80	96.40	0.64
0.8	47.67	24.33	95.33	10.91
1	45.70	26.30	91.40	1.92
1.2	45.27	26.73	90.53	8.49
1.5	46.73	25.27	93.47	3.81
2.5	42.50	29.50	85.00	4.27
5	38.27	33.73	76.53	9.66
CASEINA pH 4				
[%]	γ	π	W c	Γ
0.2	49.23	22.77	49.23	1.20
0.3	47.60	24.40	95.20	1.20

0.5	47.70	24.30	95.40	38.60
0.8	46.43	25.57	92.87	2.50
1	46.27	25.73	92.53	22.48
1.2	45.90	26.10	91.80	10.20
1.5	45.73	26.27	91.47	33.34
2.5	43.63	28.37	87.27	8.62
5	40.67	31.33	81.33	14.38
CASEINA pH 6				
[%]	γ	π	W c	Γ
0.2	48.33	23.67	96.67	1.38
0.3	46.93	25.07	93.87	1.38
0.5	46.30	25.70	92.50	5.97
0.8	46.40	25.60	92.80	56.32
1	46.43	25.57	92.87	18.80
1.2	46.00	26.00	92.00	8.65
1.5	44.73	27.27	89.47	4.35
2.5	40.13	31.87	80.27	3.74
5	37.17	34.83	74.33	13.19
CASEINA pH 8				
[%]	γ	π	W c	Γ
0.2	48.60	23.40	97.20	1.88
0.3	47.57	24.43	95.13	1.88
0.5	47.50	24.50	95.00	58.34
0.8	47.33	24.67	94.67	34.50
1	47.20	24.80	94.40	28.79
1.2	47.07	24.93	94.13	28.49
1.5	46.77	25.23	93.53	19.00
2.5	45.63	26.37	91.27	16.52
5	45.63	26.37	91.27	72.49
AISLADO DE SOYA pH 4				
[%]	γ	π	W c	Γ
0.2	58.77	13.23	117.53	17.88
0.3	58.63	13.37	117.27	17.88
0.5	57.87	14.13	115.73	6.15
0.8	57.53	14.47	115.07	21.05
1	56.67	15.33	113.33	5.33
1.2	55.97	16.03	111.93	6.52
1.5	55.73	16.27	111.47	29.12
2.5	55.23	16.77	110.47	44.94
5	53.57	18.43	107.13	33.04
AISLADO DE SOYA pH 5				
[%]	γ	π	W c	Γ
0.2	59.03	12.97	118.07	23.89
0.3	58.93	13.07	117.87	23.89

0.5	58.57	13.43	117.13	12.97
0.8	58.00	14.00	116.00	12.51
1	56.73	15.27	113.47	3.67
1.2	55.93	16.07	111.87	5.70
1.5	55.20	16.80	110.40	9.21
2.5	54.47	17.53	108.93	30.26
5	52.63	19.37	105.27	29.58
AISLADO DE SOYA pH 6				
[%]	γ	π	W c	Γ
0.2	59.67	12.33	119.33	1.06
0.3	57.43	14.57	114.87	1.06
0.5	55.60	16.40	111.20	2.50
0.8	55.57	16.43	111.13	198.64
1	55.57	16.43	111.13	198.64
1.2	54.83	17.17	109.67	6.10
1.5	53.83	18.17	107.67	6.60
2.5	53.60	18.40	107.20	93.38
5	52.27	19.73	104.53	40.18
AISLADO DE SOYA pH 8				
[%]	γ	π	W c	Γ
0.2	61.03	10.97	122.07	1.93
0.3	59.77	12.23	119.53	1.93
0.5	59.70	12.30	119.40	73.31
0.8	59.17	12.83	118.33	13.52
1	55.40	16.60	110.80	1.23
1.2	53.67	18.33	107.33	2.55
1.5	53.50	18.50	107.00	39.22
2.5	53.03	18.97	106.07	46.20
5	51.97	20.03	103.93	49.82
AISLADO DE SOYA pH 9				
[%]	γ	π	W c	Γ
0.2	62.40	9.60	124.80	1.03
0.3	60.00	12.00	120.00	1.03
0.5	59.57	12.43	119.13	11.16
0.8	58.40	13.60	116.80	6.15
1	58.03	13.97	116.07	12.85
1.2	57.40	14.60	114.80	7.39
1.5	53.87	18.13	107.73	1.91
2.5	53.17	18.83	106.33	30.96
5	52.20	19.80	104.40	55.22
AISLADO DE SOYA pH 10				
[%]	γ	π	W c	Γ
0.2	60.90	11.10	121.80	2.53
0.3	59.93	12.07	119.87	2.53
0.5	59.70	12.30	119.40	20.80
0.8	59.67	12.33	119.33	213.29

1	59.20	12.80	118.40	10.33
1.2	58.87	13.13	117.73	14.32
1.5	58.37	13.63	116.73	14.24
2.5	57.20	14.80	114.40	20.07
5	55.80	16.20	111.60	40.86
ALBÚMINA DE HUEVO pH 3				
[%]	γ	π	W c	Γ
0.2	44.07	27.93	88.13	0.20
0.3	54.10	17.90	108.20	0.20
0.5	50.33	21.67	100.67	1.12
0.8	45.67	26.33	91.33	1.25
1	44.10	27.90	88.20	2.32
1.2	44.47	27.53	88.93	9.80
1.5	44.43	27.57	88.87	163.66
2.5	43.57	28.43	87.13	20.55
5	42.70	29.30	85.40	50.43
ALBÚMINA DE HUEVO pH 4				
[%]	γ	π	W c	Γ
0.2	46.07	25.93	92.12	0.28
0.3	53.20	18.80	106.40	0.28
0.5	48.23	23.77	96.47	0.83
0.8	46.93	25.07	93.87	4.45
1	44.63	27.37	89.27	1.61
1.2	43.27	28.73	86.53	2.60
1.5	41.53	30.47	83.07	2.97
2.5	43.90	28.10	87.80	7.31
5	37.00	35.00	74.00	5.94
ALBÚMINA DE HUEVO pH 5				
[%]	γ	π	W c	Γ
0.2	44.27	27.73	88.53	0.32
0.3	50.20	21.80	100.40	0.32
0.5	46.97	25.03	93.93	1.22
0.8	46.33	25.67	92.67	8.95
1	47.43	24.57	94.87	3.45
1.2	43.17	28.83	86.33	0.86
1.5	44.90	27.10	89.80	3.09
2.5	44.87	27.13	89.73	534.67
5	43.93	28.07	87.87	48.19
ALBÚMINA DE HUEVO pH 6				
[%]	γ	π	W c	Γ
0.2	49.70	22.32	99.40	0.49
0.3	53.97	18.03	107.93	0.49
0.5	47.90	24.10	95.80	0.68
0.8	46.07	25.93	92.13	3.11

1	45.43	26.57	90.87	5.85
1.2	45.07	26.93	90.13	9.99
1.5	44.83	27.17	89.67	23.44
2.5	44.70	27.30	89.40	136.33
5	44.53	27.47	89.07	270.52
ALBÚMINA DE HUEVO pH 8				
[%]	γ	π	W c	Γ
0.2	54.43	17.57	108.87	2.85
0.3	53.67	18.33	107.33	2.85
0.5	51.23	20.77	102.47	1.75
0.8	50.27	21.73	100.53	6.38
1	47.27	24.73	94.53	1.32
1.2	47.50	24.50	95.00	16.40
1.5	47.03	24.97	94.07	12.30
2.5	46.93	25.07	93.87	190.29
5	45.93	26.07	91.87	47.02
AISLADO DE MAIZ pH 4				
[%]	γ	π	W c	Γ
0.2	67.20	4.80	134.30	1.65
0.3	65.57	6.43	131.13	1.65
0.5	65.57	6.43	131.13	1.65
0.8	65.37	6.63	130.73	39.77
1	64.23	7.77	128.47	4.63
1.2	62.20	9.80	124.40	2.52
1.5	61.80	10.20	123.60	18.83
2.5	61.73	10.27	123.47	373.39
5	60.17	11.83	120.33	39.38
AISLADO DE MAIZ pH 5				
[%]	γ	π	W c	Γ
0.2	63.20	8.80	126.40	1.09
0.3	65.60	6.40	131.20	1.09
0.5	66.37	5.63	132.73	6.98
0.8	65.10	6.90	130.20	6.31
1	64.83	7.17	129.67	19.71
1.2	64.97	7.03	129.93	39.53
1.5	63.73	8.27	127.47	6.34
2.5	59.67	12.33	119.33	6.14
5	60.33	11.67	120.67	91.08
AISLADO DE MAIZ pH 6				
[%]	γ	π	W c	Γ
0.2	69.90	2.10	139.80	10.66
0.3	70.17	1.83	140.33	10.66
0.5	65.33	6.67	130.67	1.14
0.8	64.73	7.27	129.47	13.17

1	61.43	10.57	122.87	1.55
1.2	63.92	8.08	127.84	2.04
1.5	65.10	6.90	130.20	6.65
2.5	59.20	12.80	118.40	4.27
5	61.77	10.23	123.53	23.87
AISLADO DE MAIZ pH 8				
[%]	γ	π	W c	Γ
0.2	60.33	11.67	120.67	0.47
0.3	65.73	6.27	131.47	0.47
0.5	66.77	5.23	133.53	5.20
0.8	61.23	10.77	122.47	1.41
1	63.30	8.90	126.60	2.44
1.2	65.27	6.73	130.53	2.65
1.5	66.40	5.60	132.80	7.05
2.5	64.87	7.13	129.73	17.33
5	62.53	9.47	125.07	27.65
AISLADO DE MAIZ pH 9				
[%]	γ	π	W c	Γ
0.2	63.83	8.17	127.67	1.25
0.3	65.93	6.07	131.87	1.25
0.5	58.80	13.20	117.60	0.71
0.8	62.33	9.67	124.67	2.08
1	59.30	12.70	118.60	1.62
1.2	67.17	4.83	134.33	0.65
1.5	66.33	5.67	132.67	9.74
2.5	65.60	6.40	131.20	36.45
5	62.03	9.97	124.07	18.12
AISLADO DE MAIZ pH 10				
[%]	γ	π	W c	Γ
0.2	68.93	3.07	137.87	1.29
0.3	66.80	5.20	133.60	1.29
0.5	62.07	9.93	124.13	1.10
0.8	53.17	18.83	106.33	0.79
1	65.33	6.67	130.67	0.39
1.2	66.20	5.80	132.40	6.14
1.5	67.10	4.90	134.20	9.00
2.5	66.07	5.93	132.13	26.08
5	63.60	8.40	127.20	26.62

SIMBOLOGIA

A	Área
A	Energía libre de Helmholtz
C	Concentración de soluto
D ó ρ	Densidad del líquido
d	Densidad del vapor
dG	Diferencial de Gibbs
f	Fuerza
g	Gravedad
h	Altura
k	Constante de proporcionalidad
l	Longitud
M	Peso o volúmen molecular
n	Número de moles
P	Presión
Pmax.	Presión máxima
pH	Presión hidrostática
R	Constante de los gases
r	Radio de un capilar
S	Entropía
T	Temperatura

T_c	Temperatura crítica
U	Energía interna
V	Volúmen
W	Trabajo

SIMBOLOGIA GRIEGA

ΔG	Energía libre de Gibbs
γ	Tensión superficial
α y β	Denominación de las fases
γ (m/ ρ)	Energía libre molecular de superficie
μ^s	Potencial químico por mol
Γ	Exceso de soluto en la superficie
π	Presión de superficie
γ_0	Tensión superficial de un elemento puro.

11.0 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

- 1.- Ayala Bravo Hilda Adriana."Efecto del oleato de sacarosa y laureato de sacarosa sobre la permeabilidad del estrato corneo humano in vivo. Publicación para obtener el titulo de Química Fármaco Bióloga. Dir. de tesis Dra. Adriana Ganem Rondero 2003.
- 2.- Badui Dergal Salvador. Química de los alimentos, Edit. Alhambra, 1995.
- 3.- Belitz H.D., Grosh. W. Química de los alimentos. 2ª edición. Edit. Acribia Zaragoza España 1997.
- 4.- Brian C. Tripp, Jules John Magda and Joseph D. Andrade. Adsorption of globular proteins at the air/water interface as measured via dynamic surface tension: concentration dependence, mass-transfer considerations, and adsorption kinetics. Journal of colloid and interface science 173,16-27,1995.
- 5.- Castellan Gilbert,W. Fisicoquímica. 2ª. edición. Edit. Addison Wesley Longman 1998.
- 6.- Cheftel Jean Claude,Cheftel Henri Besancon.Introducción a la bioquímica y tecnología de los alimentos. Vol II. Edit. Acribia Zaragoza España. 1992.
- 7.- Hydrocolloids at interfaces and the influence on the properties of dispersed systems. Food Hydrocolloids. Elsevier. 17, 25-39, 2003
- 8.- Dickinson Erick and Rodríguez Patiño J. M. Food Emulsuon and Foams, Interfaces, Interactions and Stability. Universidad de Sevilla Spain. Royal society of chemistry, 1999.

- 9.- Dickinson Erick, Bergenstahl B. Food Coloids Proteins, Lipids and polysaccharides. Institue for surface chemistry, Stockholm. 1997.
- 10.- Dominic W.S. Wong, Ph. D.
Química de los alimentos, mecanismos y teoría, Edit. Acribia. Zaragoza España 1996
- 11.- Fennema Owen. R. Introducción a la ciencia de los Alimentos. Edit. Reverté. S.A. Zaragoza España1985. Tomos I y II.
- 12.-Hirte R. and Lunkenheimer K.. Surface Equation of State and Transitional Behavior of Adsorption Layer of Soluble Amphiphiles at Fluid Interfaces. Journal Phys. Chem. Vol 100, No. 32, March 27,1996.
- 13.- Kim.S. h. and Kinsella J. E. Surface Activity of Food Proteins: Relationships Between Surface Pressure Development, Viscoelasticity of interfacial films and foams stability of Bovine Serum Albumin. Journal of Food Science vol.50, 1985.
- 14.- Lance G Phillips, Dana M Whitehead, John Kinsella. Structure Function Properties of Food Proteins. Edit. Academic Press. 1994.
- 15.- Levine Iran. Fisicoquímica, Mc. Graw-Hill. 1983.
- 16.-Mackie R. Alan, Patrick Gunning A., wilde J. Peter and Morris J. Victor. Orogenic Displacement of Protein from the air/water Interface by Competitive Adsorption. Journal of colloid and interface Science 210, 157-166,1999.
- 17.-M.J. Lewis. Propiedades Físicas de los alimentos y de los sistemas de procesado. Edit. Acribia Zaragoza España. 1993
- 18.-Martínez Navarrete Nuria, Ana María Andrés Grau, Amparo Chiralt Boix, Pedro Fito Maupoey. Termodinámica y cinética de sistemas alimento entorno.

Universidad Politécnica de Valencia. Servicio de Publicaciones. Colección Libro Docente.

19.- Primo Yuféra Eduardo. Química de los alimentos. Edit. Síntesis. 1996

20.- Rodríguez Niño M. Rosario, Wilde J. Pieter, Clarck C. David, Husband A. Fionna, and Rodríguez Patiño Juan M. Rheokinetic Análisis of Protein Films at the Air-Aqueous Subphase Interface. 2. Bovine Serum Albumin Adsorption from Sucrose Aqueous Solutions. Journal Agriculture Fodd Chemistry, vol. 45, No. 8, 1997.

21.- Rodríguez Patiño J. M. Ruiz Domínguez Manuela and Julia de la Fuente Fera. Monostering Monolayers Spread on Aqueous Solutions Containing Etanol. Journal of colloid and interface science, vol 154, No. 1, November 1992.

22.- Toral María Teresa. Fisicoquímica de superficies y sistemas dispersos. España 1973.

23.- Shwenke K.D. and R Mothes. Food Proteins Structure and functionality. Edit. Verlangsgesellschaft Weinheim. Federal Republic of Germany 1993.

24.- Srinivasan Damodaran, Paraf Alain. Food Proteins and Their Applications. Edit. Marcel Dekker, Inc 1997. New York.

25.- Villagómez Zavala Dora, Franco Rodríguez Guadalupe, Pedroza Islas R, Oballa Valdivia Adolfo. Propiedades termodinámicas de superficie de tres polisacáridos k-carragenina, goma de mezquite, alginato de sodio y un concentrado proteico de suero de leche. Depto. Ingeniería y c. químicas, Universidad Iberoamericana. División de Ciencias Químicas, Facultad de Estudios Superiores Cuautitlan, Universidad Nacional Autónoma de México. 2004.

26.- Walstra Pieter. Physical Chemistry of foods. Edit. Marcel Dekker, Inc. Printed in USA. 2003

27.- Yoshiteru Hayami and Kinsu Motomura. Adsorption of 1-Monoglycerides at the Hexane/Water Interface. Journal Colloids and Interface Science, 1999.

28.- Zhang H. R. Bjorkvik B. J. A. and Moffatt B. J. Determination of Low Interfacial Tension with a Laser Light Scattering Technique and Comparative Analysis with Drop Shape Methods. Journal of colloids and interface science, 237, 11-20, 2001.

29.- Zdzislaw E. Sikorski, Ph.D. Chemical and Functional Properties of Food Proteins. Edit. Lancaster Basel Technomic Publishing Company, Inc 2001.