



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO  
FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN

ADSORCIÓN EN INTERFASE LÍQUIDO-AIRE DE DISPERSIONES  
DE ALMIDÓN LIPOFÍLICO EN MEZCLA CON XANTANA Y  
GELANA

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERO EN ALIMENTOS

PRESENTA:

MAURO ARTURO SICARD ROBLES

ASESORAS: DRA. MARIA GUADALUPE SOSA HERRERA  
DRA. VIRGINIA AGUSTINA DELGADO REYES



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.

## Índice

	Página
Índice de figuras.....	iii
Índice tablas.....	vi
Resumen.....	vii
Introducción.....	viii
Capítulo 1. Antecedentes.....	1
1.1Polisacáridos.....	1
1.1.1 Almidón.....	1
1.1.2 Almidones modificados.....	6
1.1.3 Almidón soluble en agua fría (pregelatinizado).....	7
1.1.4 Almidón lipofílico.....	8
1.1.5 Xantana.....	10
1.1.6 Gelana.....	13
1.2 Adsorción.....	16
1.2.1 Tensión superficial e interfacial.....	17
1.2.3 Mecanismo de adsorción.....	22
1.2.4 Formación de películas superficiales.....	25
1.2.5 Adsorción con surfactantes de bajo y alto peso molecular.....	28
1.3 Reología.....	29
1.3.1 Tipos de fluidos y características generales.....	30
1.3.2 Fluidos newtonianos.....	32
1.3.3 Fluidos no newtonianos.....	33
Capítulo 2. Metodología de investigación experimental.....	38
2.1 Objetivos.....	38
2.1.1General.....	38

2.1.2 Particulares.....	38
2.2 Materiales.....	39
2.3 Métodos.....	39
2.3.1 Preparación de la muestra.....	39
2.3.2 Determinación de humedad.....	41
2.3.3 Determinación de pH.....	41
2.3.4 Determinación de densidad.....	41
2.3.5 Comportamiento al flujo.....	42
2.3.6 Tamaño de partícula.....	42
2.3.7 Adsorción.....	43
2.3.8 Tratamiento estadístico.....	46
Capítulo 3. Resultados y discusión.....	47
3.1 Humedad.....	47
3.2 pH.....	47
3.3 Densidad.....	48
3.4 Comportamiento al flujo.....	49
3.5 Tamaño de partícula.....	56
3.6 Adsorción.....	61
Conclusiones.....	80
Recomendaciones.....	82
Bibliografía.....	83

## Índice de figuras

	Página
Figura 1. Granulo de almidón nativo.....	2
Figura 2. Estructura de la amilosa.....	3
Figura 3. Estructura de la amilopectina.....	4
Figura 4. Reacción química del almidón con 1-octenil succínico de sodio..	8
Figura 5. Estructura química de la xantana.....	10
Figura 6. Estructura química de la gelana.....	13
Figura 7. Modelos para explicar el proceso de gelificación de la gelana.....	15
Figura 8. Representación del modelo de una esfera interacción líquido – vapor.....	20
Figura 9. Representación del balance hidrofílico-lipofílico de las moléculas en la superficie. ....	21
Figura 10. Comportamiento de la tensión superficial que define los tres regímenes de adsorción.....	23
Figura 11. Representación del segundo régimen; Saturación de la monocapa y formación de agregados.....	24
Figura 12. Típica dinámica interfacial en el mecanismo de adsorción.....	25
Figura 13. Surfactantes de bajo peso molecular, mecanismo de adsorción en la interfase.....	27
Figura 14. Comportamiento reológico de los fluidos newtonianos y no newtonianos.....	31
Figura 15. Representación de la viscosidad absoluta y aparente en una curva de flujo.....	32
Figura 16. Curvas de flujo y de viscosidad de un fluido newtoniano.....	33
Figura 17. Curvas de flujo con distintos comportamientos.....	34

Figura 18. Curvas de flujo del comportamiento de un fluido tixotrópico.....	37
Figura 19. Imagen de la gota colgante en el tensiómetro.....	43
Figura 20. Tensión superficial (mN/m) en función del tiempo (s).....	45
Figura 21. Tensión superficial (mN/m) en función de la raíz cuadrada del tiempo.....	45
Figura 22. Tensión superficial en función del (ln) concentración.....	46
Figura 23. Curva de viscosidad en función de la velocidad de cizalla para las muestras de AL, ALNA y ALCA.....	50
Figura 24. Curva de viscosidad en función de la velocidad de cizalla para las muestras de AL, ALG y ALX.....	52
Figura 25. Curva de viscosidad en función de la velocidad de cizalla para las muestras de ALNA, ALXNA y ALGNA .....	54
Figura 26. Curva de viscosidad en función de la velocidad de cizalla para las muestras de ALCA, ALXCA y ALGCA .....	55
Figura 27. Distribución de tamaño para las muestras de AL, ALCA y ALNA.....	56
Figura 28. Distribución de tamaño para las muestras de AL, ALG y ALX.....	57
Figura 29. Distribución de tamaño para las muestras de AL, ALNA, ALXNA y ALGNA.....	59
Figura 30. Distribución de tamaño para las muestras de AL, ALCA, ALXCA y ALGCA .....	60
Figura 31. Tensión superficial en función del tiempo de las diluciones de AL.....	62
Figura 32. Tensión superficial en función del tiempo de las diluciones de ALNA.....	63

Figura 33. Tensión superficial en función del tiempo de las diluciones de ALCA.....	64
Figura 34. Tensión superficial en función del tiempo de las diluciones de ALX.....	67
Figura 35. Tensión superficial en función del tiempo de las diluciones de ALXNA.....	68
Figura 36. Tensión superficial en función del tiempo de las diluciones de ALXCA.....	69
Figura 37. Tensión superficial en función del tiempo de las diluciones de ALG.....	72
Figura 38. Tensión superficial en función del tiempo de las diluciones de ALGNA.....	73
Figura 39. Tensión superficial en función del tiempo de las diluciones de ALGCA.....	74
Figura 40a. Concentración crítica de adsorción en función del logaritmo natural de la concentración para las muestras de AL, ALNA y ALCA.....	77
Figura 40b. Concentración crítica de adsorción en función del logaritmo natural de la concentración para las muestras de AL, ALX y ALG.....	77
Figura 41a. Concentración crítica de adsorción en función del logaritmo natural de la concentración para las muestras de ALX, ALXNA y ALXCA	78
Figura 41b. Concentración crítica de adsorción en función del logaritmo natural de la concentración para las muestras de ALG, ALGNA y ALGCA	78

## Índice de tablas

	Página
Cuadro 1. Modelos reológicos de fluidos.....	36
Cuadro 2. Muestras experimentales.....	40
Cuadro 3. Diluciones preparadas para determinar la CCA.....	44
Cuadro 4. Humedad de almidón lipofílico, xantana y gelana.....	47
Cuadro 5. pH de las muestras experimentales.....	48
Cuadro 6. Densidad relativa y densidad absoluta de las muestras experimentales.....	49
Cuadro 7. Comparación de parámetros reológicos de las muestras experimentales.....	51
Cuadro 8. Valores de tensión en equilibrio en la interfase en cada concentración en las muestras de AL, ALNA y ALCA.....	65
Cuadro 9. Valores de tensión en equilibrio en la interfase en cada concentración en las muestras de ALX, ALXNA y ALXC.....	70
Cuadro 10. Valores de tensión en equilibrio en la interfase en cada concentración en las muestras de ALG, ALGNA y ALGCA.....	75
Cuadro 11. Concentración crítica de adsorción de las muestras experimentales.....	79

## Resumen

En este trabajo se presentan los resultados del comportamiento al flujo, tamaño de partícula y adsorción del almidón lipofílico solo y en mezcla con gelana o xantana, así como el efecto de la adición de sales de NaCl o CaCl<sub>2</sub>. Las propiedades de flujo se determinaron mediante pruebas en cizalla estacionaria (Reómetro Haakecon geometría de doble espacio anular), el tamaño de partícula se determinó con un analizador de partícula por difracción de rayo láser (Cilas) y la tensión superficial (líquido-aire), se llevó a cabo en un tensiómetro de gota colgante (Sinterface Technologies).

Los resultados evidenciaron que las dispersiones de almidón al 10%, almidón al 10% y 5mM de NaCl, así como la mezcla de almidón lipofílico al 10% con gelana al 0.05% sin sales, presentaron un comportamiento newtoniano, mientras que todas las demás dispersiones presentaron un comportamiento no newtoniano tipo fluidificante descrito por la ley de la potencia. Mientras tanto, la distribución de tamaño en la dispersión de almidón lipofílico al 10 % mostró una moda de 20  $\mu\text{m}$  y con la adición de sales de NaCl o CaCl<sub>2</sub> aumentó la moda a 31  $\mu\text{m}$ . En la dispersión con xantana al 0.05% en presencia de 5mM de NaCl o 5mM de CaCl<sub>2</sub> redujo la moda hasta 21  $\mu\text{m}$ . En la mezcla con gelana al 0.05 % sin sales la moda fue de 25  $\mu\text{m}$  y con la adición de éstas se tuvo un aumento de la moda a 27  $\mu\text{m}$ , observando que la presencia de hidrocoloides y sales promovió la agregación de las moléculas de éstos. Con relación a los resultados de adsorción, las muestras de almidón al 10% en mezcla con gelana al 0.05% y 5mM de CaCl<sub>2</sub>, almidón al 10% en mezcla xantana al 0.05% en presencia de 5mM de NaCl y 5mM de CaCl<sub>2</sub>, presentaron la concentración crítica de adsorción más baja, ya que se facilitó la acumulación de las moléculas en la interfase (regímenes I y II de adsorción), siendo diferente, que en el resto de los sistemas.

## **I. Introducción**

Los hidrocoloides en alimentos son biopolímeros de alto peso molecular usados como ingredientes funcionales en la industria alimenticia para el control de la microestructura, textura, sabor y vida de anaquel (Imeson, 2010). Dentro de éstos se encuentra el almidón, que se ha destacado comercialmente por tener gran aplicación en la industria de alimentos, el cual se ha empleado de diversas maneras y cuya versatilidad se atribuye a la diversidad de modificaciones bajo las cuales se somete, para proporcionarle mayores propiedades funcionales, ya sean por tratamientos químicos, físicos o enzimáticos, dentro de estas modificaciones se pueden producir almidones lipofílicos, los cuales tienen como función principal, la capacidad de reducir la tensión superficial agua-aceite y aire-agua, para la creación de emulsiones o espumas. Sin embargo, la capacidad emulsificante o espumante dependerá de las propiedades de adsorción de los materiales en cuestión. La adsorción se realiza en la mayoría de los casos con sistemas sólido-líquido, sólido-gas y líquido-líquido donde la transferencia de materia se produce a través de una interfase fija en el espacio, mientras que el movimiento relativo sólido-fluido origina un gradiente de velocidad en el fluido inmediato a la interfase (Levine, 1996).

En adsorción, el estado de la interfase formada depende de las interacciones entre la estabilización de capas, que a su vez dependen de otros factores como la cobertura superficial de los biopolímeros, el espesor de la capa, superficie de densidad de carga, de las condiciones del medio acuoso, pH, fuerza iónica y iones contenidos. Estos procesos son afectados por interacciones con hidrocoloides, algunos en la fase acuosa y otros en la superficie de la interfase formada (Prochaska y col., 2007).

Considerando que los sistemas dispersos en los alimentos son sistemas de multifásicos que contienen partículas u otras estructuras con características dimensionales, sus propiedades reológicas y de estabilidad se controlan principalmente por medio de hidrocoloides que tienen la capacidad de formar y estabilizar sistemas dispersos (Dickinson, 2010). En la formulación de estos sistemas dispersos en alimentos como ejemplo, emulsiones y espumas, se distinguen dos tipos de ingredientes: el agente emulsificante o espumante y el estabilizante, donde los almidones lipofílicos suelen intervenir como emulsificantes y espumantes, mientras que como estabilizantes destacan los polisacáridos, que en términos generales pueden ser extraídos de plantas o producidos por fuentes microbianas, entre otros (Carrera y col., 2004). Dentro de los polisacáridos de origen microbiano sobresalen la xantana y la gelana por su funcionalidad espesante y gelificante, respectivamente.

Recordando que un emulsificante o espumante puede ser una sustancia química o mezcla con otros componentes que tiene la capacidad de promover la formación de emulsiones o espumas disminuyendo la tensión superficial y proporcionando estabilidad por su acción de la interfase, mientras que un estabilizante puede funcionar como espesante o gelificante y puede ofrecer estabilidad del sistema coloidal actuando directamente en la viscosidad de la fase continua del fluido (Rodríguez y col., 2008; Nickerson y col., 2003).

El análisis interfacial de las propiedades fisicoquímicas de emulsificantes o espumantes de un fluido en interfase, se facilita por el empleo de instrumentos tradicionales como son la tensiometría, balance en la película y reología superficial, entre otros (Rodríguez y col., 2008; Wilde y col., 2004).

Para los científicos, la capacidad de controlar las propiedades y estabilidad de emulsiones y espumas en alimentos es un factor clave en el desarrollo de mejores productos, por lo tanto, el objetivo de este proyecto es comprender los

fenómenos que son decisivos en la formación y la estabilización de los sistemas dispersos donde el almidón lipofílico, xantana y gelana pueden desarrollar propiedades funcionales en estos sistemas modificando además la fase acuosa con la presencia de sales.

## Capítulo 1. Antecedentes

### 1.1 POLISACÁRIDOS

Los polisacáridos son polímeros cuyos monómeros constituyentes son monosacáridos, los cuales se unen repetitivamente mediante enlaces glucosídicos. Estos compuestos llegan a tener un peso molecular muy elevado, que depende del número de residuos o unidades de monosacáridos que participen en su estructura (Thomas y Atwell, 1999; Badui 1999).

Los polisacáridos pueden descomponerse por hidrólisis de los enlaces glucosídicos en disacáridos o monosacáridos. Su digestión dentro de las células o en cavidades digestivas, consiste en una hidrólisis catalizada por enzimas digestivas (hidrolasas) llamadas genéricamente como glucosidasas, que son específicas para determinados tipos de enlaces glucosídicos, los polisacáridos se clasifican en:

**Homopolisacáridos:** formados por el mismo tipo de monosacáridos. Destacan por su interés biológico el almidón, el glucógeno, la celulosa y la quitina (Thomas y Atwell 1999; Badui, 1999).

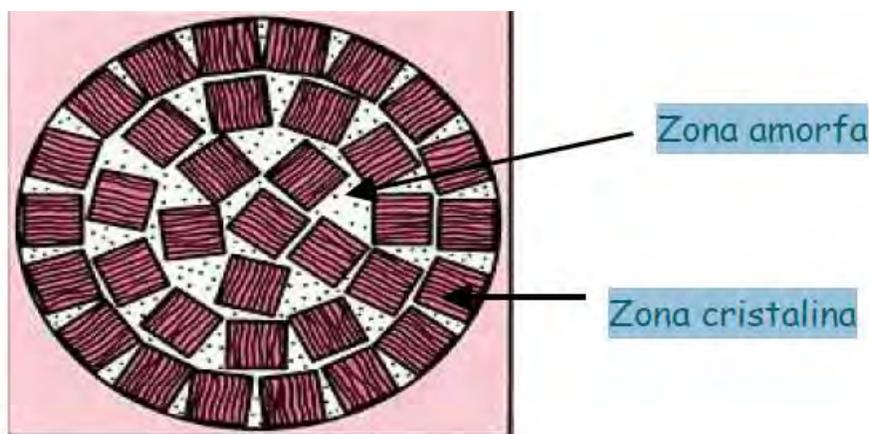
**Heteropolisacáridos:** formados por diferentes monómeros. Entre ellos se encuentran la pectina, la hemicelulosa, el agar-agar, xantana, gelana, entre otros (Thomas y Atwell, 1999; Badui, 1999).

#### 1.1.1 ALMIDÓN

Los almidones nativos se obtienen a partir de las fuentes como cereales de grano o subproductos conservando la estructura nativa del almidón, su utilidad consiste en que regulen y estabilizan la textura, además de sus propiedades gelificantes y espesantes (Phillips y Williams, 2000). Se encuentran en los cereales, los tubérculos y en algunas frutas como polisacáridos de reserva

energética y su concentración varía con el estado de madurez. Aproximadamente el 80% del grano de cereales está compuesto por hidratos de carbono y dentro de ellos el almidón. El gránulo de almidón está formado por capas concéntricas o anillos de crecimiento, en cada capa las moléculas de amilosa y amilopectina se encuentran entremezcladas y dispuestas de manera radial (Phillips y Williams, 2000). Cuando es posible las moléculas lineales de amilosa y las cadenas laterales externas de la amilopectina se unen a través de puentes de hidrógeno formando micelas (áreas cristalinas) (Phillips y Williams, 2000).

Estas micelas son responsables de mantener el gránulo unido, permitiendo así el hinchamiento en lugar de la ruptura completa del gránulo y solubilización de las moléculas, durante el calentamiento de la solución acuosa. En el gránulo del almidón nativo pueden existir varias zonas cristalinas (Figura 1), producto de varias asociaciones intermoleculares locales, entre estas zonas micelares existen zonas amorfas (Phillips y Williams, 2000).

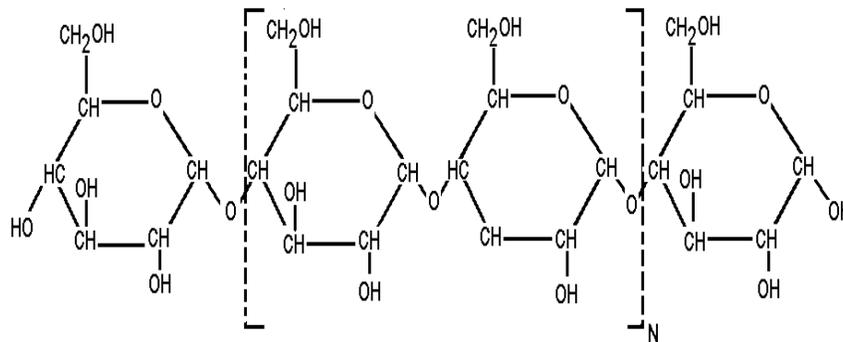


**Figura 1. Gránulo de almidón nativo (Phillips y Williams, 2000).**

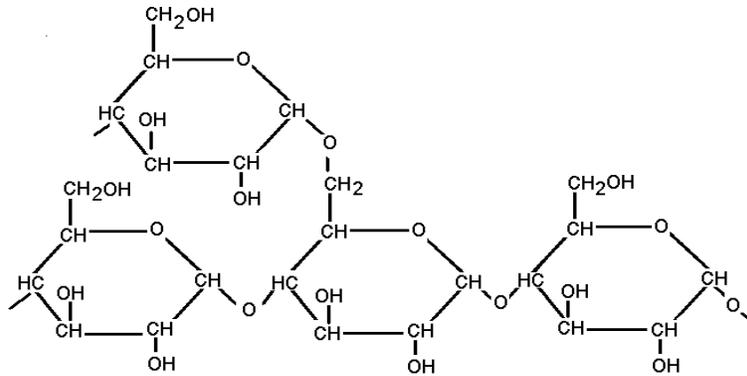
La amilosa y la amilopectina están constituidos por unidades de glucosa, en el caso de la amilosa su estructura se conforma por enlaces  $\alpha$  1-4, lo que dan lugar a una cadena lineal (Figura 2). En el caso de la amilopectina, aparecen ramificaciones debidas a enlaces  $\alpha$  1-6 (Figura 3) (Thomas y Atwell, 1999; Badui, 1999).

La proporción de la amilosa y amilopectina así como las estructura de las moléculas determinan las características reológicas y funcionales del almidón (Salinas y col., 2003).

La amilosa tiene una estructura lineal lo que le proporciona una funcionalidad gelificante, esto se debe a que sus cadenas lineales pueden orientarse paralelamente y acercarse lo suficiente entre sí para formar uniones intermoleculares, en cambio las moléculas ramificadas de amilopectina impiden estéricamente la unión de las moléculas, por lo que al tener una estructura ramificada y estar en solución acuosa le proporciona alta viscosidad teniendo funcionalidad espesante (Phillips y Williams, 2000).



**Figura 2. Estructura de la amilosa (Phillips y Williams, 2000).**



**Figura 3. Estructura de la amilopectina (Phillips y Williams, 2000).**

### **Gelatinización**

Los gránulos de almidón son insolubles en agua a temperatura ambiente debido a que su estructura está altamente organizada y presenta gran estabilidad debido a las múltiples interacciones que existen con sus dos polisacáridos constituyentes; sin embargo, cuando se calientan empieza un proceso lento de absorción de agua en las zonas intermicelares amorfas, que son las menos organizadas, ya que los puentes de hidrógeno no son tan numerosos ni rígidos como en las áreas cristalinas. A medida que se incrementa la temperatura, se retiene más agua y el gránulo empieza a hincharse y aumentar de volumen (Thomas y Atwell, 1999; Badui, 1999). Al llegar a una cierta temperatura, el gránulo alcanza su volumen máximo, el cual hinchado, incapacitado para retener el líquido, se rompe parcialmente. La amilosa y la amilopectina, fuertemente hidratadas se dispersan en el seno de la disolución. A todo este proceso se le llama gelatinización y es una transición de un estado ordenado a otro desordenado en el que se absorbe calor (Thomas y Atwell, 1999; Badui, 1999).

La gelatinización transforma los gránulos de almidón insolubles en una dispersión de las moléculas constituyentes en forma individual, esto depende de la temperatura a la que es sometido este almidón (Cova y col., 2010).

La temperatura de gelatinización recibe este nombre porque es cuando se alcanza la viscosidad máxima, esta temperatura es en realidad un intervalo ya que los gránulos, aunque provengan de la misma fuente botánica, tienen diferente composición y grado de cristalinidad, lo que provoca que unos sean más resistentes que otros. Por esta razón, se llega a presentar una diferencia hasta de 10 °C entre la temperatura de gelatinización de los primeros gránulos y los últimos. Al final de este fenómeno se genera una pasta en la que existen cadenas de amilosa de bajo peso molecular altamente hidratadas que rodean a los agregados, también hidratados, de los restos de los gránulos (Badui, 1999; Fennema, 2000).

La solubilización y la destrucción total de dichos gránulos se consigue cuando se someten a temperatura mayor a 100 °C y se acelera considerablemente con una agitación violenta. La cantidad de agua que absorben los diferentes almidones varía pero se puede considerar que va de 40 a 55 g de agua por cada 100 g de sólido (Badui, 1999; Fennema, 2000).

### **Retrogradación**

Se define como la insolubilización y la precipitación espontánea, principalmente de las moléculas de amilosa, debido a que sus cadenas lineales se orientan paralelamente y accionan entre sí por puentes de hidrógeno a través de sus múltiples hidroxilos; se puede efectuar por diversas rutas que dependen de la concentración y de la temperatura del sistema (Thomas y Atwell, 1999; Badui, 1999). Si se calienta una dispersión concentrada de amilosa y se enfría rápidamente hasta alcanzar la temperatura ambiente, se

forma un gel rígido y reversible, pero si las dispersiones son diluidas, se vuelven opacas y precipitan cuando se dejan reposar y enfriar lentamente (Badui, 1999; Fennema, 2000).

Cada almidón tiene una tendencia diferente a la retrogradación que está relacionada con su contenido de amilosa, ya que la amilopectina es más difícil que la desarrolle debido a que sus ramificaciones impiden la formación de puentes de hidrógeno entre moléculas adyacentes; sin embargo, si las dispersiones de almidón se congelan y las secciones lineales de amilopectina que retrogradan forman zonas con una organización cristalina muy rígida, se requiere de alta energía para que se rompan y el almidón gelatinice (Thomas y Atwell, 1999; Badui, 1999).

### **1.1.2 ALMIDONES MODIFICADOS**

Los almidones nativos proporcionan en particular pastas de poco cuerpo, cohesivas y gomosas cuando son calentados y geles no deseables cuando estas pastas se enfrían. Las propiedades de los almidones pueden ser mejoradas por modificación. La modificación se lleva a cabo de manera que las pastas resultantes puedan resistir las condiciones de calor, fuerzas y ácidos asociadas con las condiciones de procesado de alimentos y para introducir funciones específicas (Badui, 1999; Fennema, 2000). La modificación química del almidón para uso alimenticio está estrictamente limitada en cuanto al tipo de reacciones químicas, el tipo de agentes modificadores, el grado de sustitución, así como el nivel del contenido de impurezas (Badui, 1999; Fennema, 2000).

Los tipos de modificaciones llevados a cabo con más frecuencia, a veces de manera única, pero a menudo en combinación, son el entrecruzamiento de cadenas de polímero, la derivatización o esterificación sin entrecruzamiento, la despolimerización y la pregelatinización.

Las mejoras específicas de sus propiedades que pueden ser obtenidas por combinaciones de modificaciones, son la reducción de la energía requerida para la cocción (mejora la gelatinización y la formación de pastas), modificación de las características de cocción, incremento de la solubilidad, incremento o disminución de la viscosidad, incremento de la estabilidad de las pastas a la congelación y descongelación, entre otras (Badui, 1999; Fennema, 2000).

Las modificaciones químicas de esterificación se llevan a cabo con los siguientes compuestos: anhídrido acético, anhídrido succínico, anhídrido de la mezcla de ácido acético y adípico, anhídrido 1-octenilsuccínico, cloruro de fosforilo, trimetafosfato sódico, tripolifosfato sódico y ortofosfato monosódico; eterificación con óxido de propileno (Thomas y Atwell, 1999; Badui, 1999). En las modificaciones ácidas se ha utilizado el ácido clorhídrico y sulfúrico; lixiviación con peróxido de hidrógeno, ácido peracético, permanganato potásico e hipoclorito sódico, también se ha utilizado la oxidación con hipoclorito sódico y varias combinaciones de estas reacciones (Thomas y Atwell, 1999; Badui, 1999).

### **1.1.3 Almidón soluble en agua fría (pregelatinizado)**

Los almidones pregelatinizados desarrollan su viscosidad a temperatura ambiente. El producto finalmente molido forma pequeñas partículas, de la misma manera que una goma soluble en agua, cuando su solubilidad es del 100% da lugar a dispersiones de alta viscosidad. Las partículas o compuestos se disuelven mucho más rápidamente y producen dispersiones en menor tiempo y adquieren un aspecto granuloso o pulposo deseable en algunos alimentos (Thomas y Atwell, 1999).



## **Propiedades**

La función más importante de los almidones lipofílicos es la creación de emulsiones, la capacidad de reducir la tensión superficial en la interfase agua-aceite y aire-agua y la reducción en el costo final del producto, ya que los almidones emulsificantes pueden actuar como una combinación de surfactantes y estabilizantes. El almidón lipofílico tiene la propiedad de hidratación de forma sencilla, ya que se dispersa fácilmente a temperatura ambiente y tiene propiedades encapsulantes para ingredientes de base oleosa: sabores oleosos y esencias (Rodríguez y col., 2008, Dickinson, 2003). Además proporciona vida de anaquel extensa de los sabores en polvo ya que forma una película alrededor del ingrediente activo, dicha película actúa como barrera protectora contra el oxígeno (Thomas y Atwell, 1999).

## **Aplicaciones**

Existen estudios comparativos de almidones lipofílicos con surfactantes (proteínas lácteas), donde se observó que se mantiene una eficiente estabilización de glóbulos en las emulsiones formadas de agua en aceite y el comportamiento de los resultados es similar (Tesch y col., 2002).

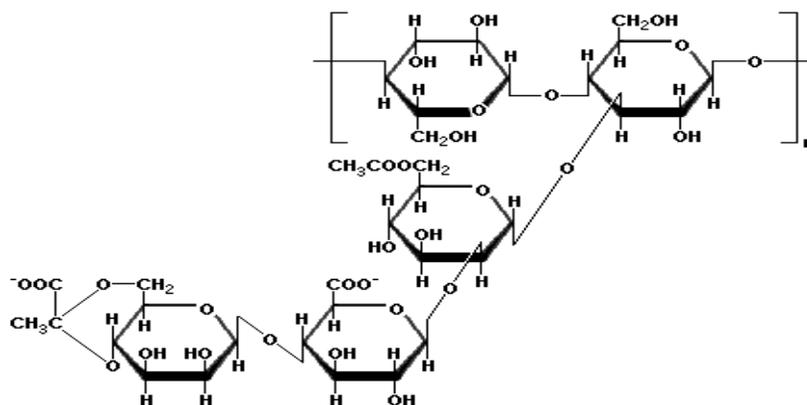
Se usa en bebidas carbonatadas y sustituye a la goma arábiga en este tipo de productos. Las emulsiones aromatizadas y las bebidas no presentan separación del aceite ni formación de una capa en la superficie del líquido denominada anillo, después de seis meses a temperatura ambiente.

Además permite conservar aceites y esencias de elevado costo, como encapsulados de sabores, proporcionando vida de anaquel extensa, ya que forma una película alrededor del ingrediente activo, dicha película actúa como barrera protectora contra el oxígeno (Tesch y col., 2002).

Se utiliza también como sustituto de huevo en alimentos con bajo colesterol, ya que se obtiene una masa suave para rebozar, en los aderezos mantiene una estabilidad de hasta seis meses (Tesch y col., 2002).

### 1.1.5. XANTANA

La xantana es un polisacárido con una estructura de  $\beta$ -D-glucosa, pero cada segunda unidad de glucosa está conectada a un trisacárido de manosa, ácido glucorónico y manosa (Figura 5). La manosa más cercana a la cadena principal tiene un éster de ácido acético en el carbono seis y la manosa final del trisacárido tiene un enlace entre los carbonos seis y cuatro al segundo carbono de un ácido pirúvico (Phillips y Williams, 2000).



**Figura 5. Estructura química de la xantana (Phillips y Williams, 2000).**

### Obtención

La xantana es producida por la bacteria *Xanthomonas campestris* se puede encontrar en vegetales como la col y la coliflor. Por ejemplo el microorganismo se cultiva a escala industrial por fermentación aerobia en un medio formado por sacarosa, glucosa o jarabe de maíz (Khouryieh y col., 2007).

También contiene fuentes complejas o inorgánicas de nitrógeno y otros nutrientes en menor cantidad (Sikora y col., 2007).

La fermentación se lleva a cabo en condiciones aerobias en un medio básicamente de jarabe de glucosa obtenido a partir de la hidrólisis del almidón de maíz, controlándose la temperatura, pH, oxígeno disuelto, formación de espuma y agitación. Al final de la fermentación se separan las células por centrifugación y filtración, éstas a su vez son separadas por precipitación con agentes como el isopropanol, etanol, entre otros (Sikora y col., 2007). Las cargas negativas en los grupos carboxilos de las cadenas laterales causan que las moléculas formen fluidos muy espesos al ser mezclados con agua (Khouryieh y col., 2007).

### **Propiedades**

Espesamiento alto con pequeñas cantidades (0.05-0.1%), no forma geles, aunque en mayores proporciones tiene un comportamiento fluidificante, Martínez y col., 2004 recomiendan hidratar este polisacárido a 40 °C durante 15 minutos.

Es soluble tanto en soluciones ácidas como alcalinas, interacciona con la goma de algarrobo, lo que resulta en el incremento sinérgico de la viscosidad de sus soluciones, produce geles termorreversibles, alta viscosidad a bajas concentraciones, excelente compatibilidad con la sal (Badui, 1999; Fennema, 2000).

La xantana es ideal para estabilizar dispersiones, suspensiones y emulsiones acuosas. La molécula de xantana tiene dos conformaciones, una de hélice y otra de cadena desordenada, dependiendo de la temperatura a la cual se realiza la disolución.

La estructura química que contiene hace que la viscosidad de la disoluciones dependa no sólo de la temperatura a la cual se mide la viscosidad sino también de la temperatura a la cual se hidrata el polisacárido lo que la hace adelgazante a la cizalla(Khouryieh y col., 2007).

### **Aplicaciones**

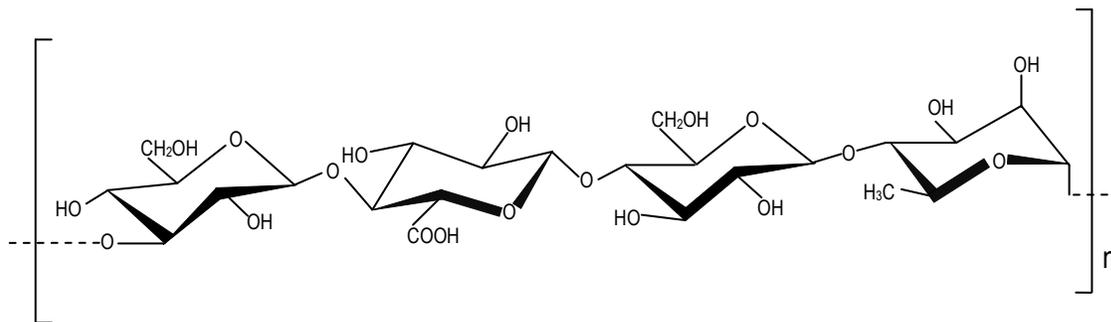
La xantana se usa como sustituto de grasa con pocas calorías, utilizada para dar consistencia a estos productos. Sus características de flujo son no newtonianas con el comportamiento de adelgazamiento por cizalla que se podría describir efectivamente por el modelo Herschel-Bulkley (Gamonpilas y col., 2011).

En helados y la cerveza sirve como estabilizante de la espuma en mezcla con la goma de algarrobo, es utilizado en pudines y otros productos (Dolz y col., 2006). En alimentos bajos en calorías se utiliza para sustituir la sensación untuosa tan placentera que tienen los alimentos más grasos, por ejemplo, a la leche de coco ligera se le añade xantana para compensar la falta de grasa. Retarda la formación de cristales en la congelación y permite conseguir helados mucho más cremosos que en las preparaciones clásicas caseras (Dolz y col., 2006).

En jaleas inhibe la sinéresis, evita que el relleno sea absorbido por la pasta, proporciona un mayor volumen a los pasteles horneados, textura suave y vida de almacenamiento prolongada (Badui, 1999).

### 1.1.6 GELANA

La gelana es un polisacárido de origen microbiano cuya unidad estructural es el tetrasacárido (1-3)- $\beta$ -D-glucosa-(1-4)- $\beta$ -D-ácido-glucurónico-(1-4)- $\beta$ -D-glucosa-(1-4)- $\alpha$ -L-ramnosa-1 (Figura 6) (Sworn y Kasapis, 1998; Morris y col., 2012). Es un polímero lineal (forma desacilada) o ligeramente ramificado (forma acilada). Este hidrocoloide es capaz de formar, en medio acuoso y en presencia de iones, redes tridimensionales muy estables, lo que conlleva a generar una gama amplia de texturas y obtener una retención elevada de agua en los productos en donde se usa (Sworn y col., 1995).



**Figura 6. Estructura química de la gelana (Sworn y col., 1995).**

### Obtención

La gelana es un polisacárido producido por una fermentación aeróbica por el microorganismo *Sphingomonas Elodia* (ATCC 31461) conocido antes como *Pseudomonas Elodia*. El medio contiene una fuente de carbono, como la glucosa, fosfato y fuentes de nitrógeno y los elementos adecuados de seguimiento (Sworn y Kasapis, 1998; Rodríguez y col., 2002). La fermentación para su obtención se lleva a cabo bajo condiciones estériles con un estricto control de la aireación, agitación, temperatura y pH. Después de la fermentación, el fluido viscoso se pasteuriza para eliminar las células viables (Phillips y Williams, 2000).

## **Propiedades**

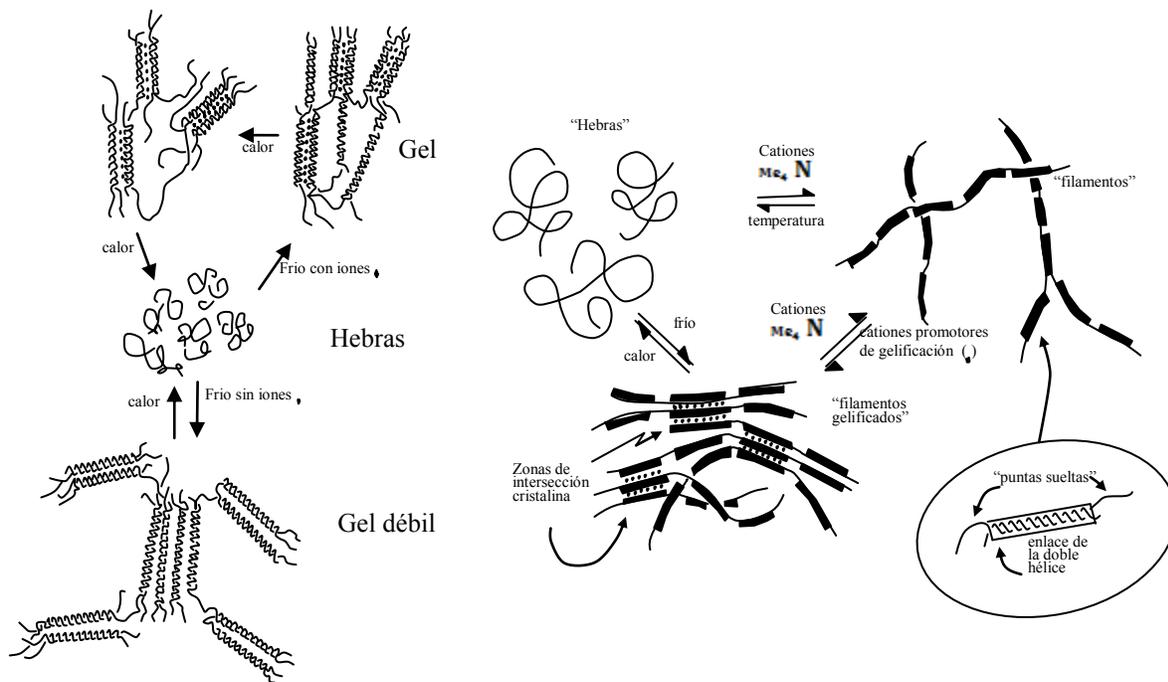
Los estudios reológicos de disoluciones acuosas de gelana se han centrado en el uso de concentraciones entre (0.005% - 0.5% p/p) (Sanderson, 1990; Sworn y Kasapis, 1998). Estos estudios refieren que los geles formados por gelana tienen las características de ser fuertes, firmes, quebradizos y con poca elasticidad, por lo que este polisacárido frecuentemente se usa mezclado con otros hidrocoloides en la industria de alimentos. Rodríguez y col. 2002 han realizado estudios con la finalidad de contribuir al esclarecimiento del mecanismo de agregación de este biopolímero en medio acuoso y se evidenció la formación de geles de gelana a éstas concentraciones.

Como se describió previamente la gelana es un hidrocoloide de origen microbiano que necesita de iones monovalentes (sodio) y divalentes (calcio o magnesio) para gelificar.

Estudios recientes en formación de geles con gelana de bajo acilo (García y col., 2011) han evidenciado la formación de geles claros, mientras que la gelana de alto acilo forma geles opacos con una menor estabilidad térmica (García y col., 2011).

En cuanto al mecanismo de gelificación por enfriamiento se proporcionan dos modelos (Figura 7), la gelana sufre una transición de desorden a ordenamiento, es atribuida a la transición de hebras a hélices, en el caso de la gelana de bajo acilo la transición es promovida por la adición de iones potasio, calcio, sodio; los cuales reducen la repulsión electrostática entre las cadenas para promover la agregación de dobles hélices en la gelana y así formar una red tridimensional, en este caso los geles que se forman son duros y quebradizos (Sworn y Kasapis, 1998; Phillips y Williams, 2000).

Los iones divalentes pueden actuar por enlaces entrecruzados, en el caso de los geles de gelatina de bajo acilo son termorreversibles a concentraciones bajas de sales pero no a contenidos altos de estas (Sworn y Kasapis, 1998). Las propiedades del gel dependen del grado de sustitución con la forma que tienen (Phillips y Williams, 2000).



**Figura 7. Modelos para explicar el proceso de gelificación de la gelatina (Morris y col. 2012).**

### Aplicaciones

Dentro de sus aplicaciones se encuentran la formación de geles débiles con iones monovalentes, así como la formación de geles firmes con iones divalentes, estabilizante, texturizante, incrementa la viscosidad en presencia de xantana (Martínez y col., 2004; Rodríguez y col., 2002).

El aprovechamiento de la sinergia entre la gelatina y sales, permiten la formulación de embutidos emulsionados con una considerable reducción del contenido de grasa sin detrimento en el sabor del producto (Imeson, 2010).

Se utiliza en jaleas a base agua o jaleas de jugo de fruta, así como también se puede utilizar para modificar las propiedades de postres de gelatina(Phillips y Williams, 2000).

## **1.2 ADSORCIÓN**

El fenómeno de adsorción es el proceso por el cual átomos o moléculas de una sustancia que se encuentra en determinada fase, son retenidas en la superficie de otra sustancia, que se encuentra en otra fase. Como resultado de este proceso se forma una capa de líquido o gas en la superficie de una sustancia sólida o líquida (Atkins, 1998; Ibarz, 2005).

La adsorción se realiza en la mayoría de los casos con sistemas sólido-líquido, sólido-gas y líquido-líquido; la transferencia de materia se produce a través de una interfase fija en el espacio, mientras que el movimiento relativo sólido fluido origina un gradiente de velocidad en el fluido inmediato a la interfase (Ibarz, 2005). En adsorción, el estado de la interfase formada depende de las interacciones entre la estabilización de capas, que a su vez dependen de otros factores como la cobertura superficial de los biopolímeros, el espesor de la capa, superficie de densidad de carga de las condiciones del medio acuoso de la solución, pH, fuerza iónica y iones contenidos (Atkins, 1998; Ibarz, 2005).

Todos estos procesos son afectados por interacciones con hidrocoloides, algunos en la fase acuosa y otras en la superficie de la interfase formada (Prochaska y col., 2007).

El análisis interfacial de las propiedades fisicoquímicas de emulsificantes o espesantes de un fluido en interfase, se facilita por el empleo de instrumentos tradicionales como son la tensiometría, balance en la película y reología superficial, entre otros (Rodríguez y col., 2008; Wilde y col., 2004).

### **1.2.1 Tensión superficial e interfacial**

El límite entre un líquido y el aire se denomina superficie, mientras que para el límite entre dos fases se usa el término interfase. Las moléculas presentes en el seno de la fase líquida están sometidas a atracciones entre sí simétricas; las de la superficie, por el contrario se encuentran parcialmente rodeadas y sólo experimentan atracción desde el seno del líquido. Esta atracción tiende a arrastrar a las moléculas de la superficie hacia el interior y provoca una reducción del área entre las fases. Esta fuerza se denomina tensión superficial ( $\gamma$ ) y es el efecto responsable de la resistencia que un líquido presenta a la penetración superficial de un compuesto (Levine, 1996).

A causa de este hecho los líquidos tienden siempre a presentar la menor superficie libre posible, por ejemplo, una gota adopta la forma esférica porque está a igualdad de volumen, le corresponde la mínima superficie (Levine, 1996; Salager, 1993).

El término interfase se refiere a la superficie geométrica aparentemente bidimensional que separa las dos fases. Supóngase una superficie interfacial de área ( $A$ ) entre dos fases  $\alpha$  y  $\beta$ . El número ( $N$ ) de moléculas en la región interfacial será proporcional al área. Si se aumenta dicha área en una cantidad ( $dA$ ), aumentará el número de moléculas “superficiales” en ( $dN$ ).

Dado que las moléculas son más estables en el interior de la fase, será necesario realizar un trabajo ( $dW$ ) proporcional a ( $dN$ ), por lo tanto a ( $dA$ ) se llevará hacia la superficie y así incrementará el área interfacial (Levine, 1996).

La tensión superficial será el trabajo realizado por unidad de superficie incrementada, ( $\gamma > 0$ ), ya que para aumentar el área ( $dA > 0$ ) se requiere realizar trabajo sobre el sistema ( $dw > 0$ ) (Levine, 1996; Salager, 1993).

La tensión superficial depende de la naturaleza de las dos fases ( $\alpha$  y  $\beta$ ) puestas en contacto con temperatura y presión. Cuando se habla de tensión superficial de un líquido, se refiere a la tensión superficial de un sistema compuesto por el líquido en equilibrio con el aire. Ya que las interacciones con las moléculas de la fase gaseosa son despreciables, normalmente suele medirse la tensión superficial del líquido frente al aire u otros gases inertes a bajas presiones de forma que la solubilidad del gas en el líquido sea despreciable y que la tensión superficial no dependa de la naturaleza de la otra fase (Levine, 1996; Salager, 1993). El valor de la tensión superficial depende de la intensidad de las interacciones intermoleculares en el líquido, a mayores interacciones menor valor tendrá la tensión superficial, así como también depende de la temperatura, disminuyendo a medida que ésta aumenta. Si se tiene un líquido en equilibrio con el aire, las diferencias entre las fases disminuyen a medida que nos acercamos a la temperatura de ebullición, momento en que desaparece la interfase y existe una única fase, por lo tanto, para una temperatura igual o superior a la temperatura de ebullición, la tensión superficial es igual cero (Levine, 1996; Salager, 1993).

Desde un punto de vista molecular, el aumento de la temperatura se traduce en una mayor energía cinética de las moléculas, lo que permite vencer más fácilmente las atracciones existentes entre ellas y pasar con mayor facilidad a la interfase (Dickinson, 2003).

El efecto de la tensión superficial es minimizar el área interfacial resultando en la formación de interfases curvas (los líquidos adoptan forma esférica en ausencia de otras fuerzas).

Esta curvatura provoca diferencias de presión entre el interior y el exterior de la fase, lo que tiene al menos dos consecuencias importantes: cambios de la presión de vapor y la capilaridad. La dependencia de la presión de una fase con la curvatura de la superficie que la limita está descrita por la ecuación de Young-Laplace y se deduce con las siguientes ecuaciones:

En la Ecuación 1 se muestra la fuerza de expansión que es igual al área por la presión interna.

$$F_{\text{exp}} = AP_{\text{in}} = 4\pi r^2 P_{\text{in}} \quad (1)$$

En la Ecuación 2 se presenta la fuerza de compresión.

$$F_{\text{comp}} = AP_{\text{ex}} + F_{\gamma} = AP_{\text{ex}} + \frac{dw}{dr} = 4\pi r^2 P_{\text{ex}} + \frac{\gamma dA}{dr} = 4\pi r^2 P_{\text{ex}} + \gamma \frac{8\pi r dr}{dr} \quad (2)$$

Donde se toman los siguientes datos mostrando la Ecuación 3:

$$A = 4\pi r^2 \quad dA = 8\pi r dr \quad (3)$$

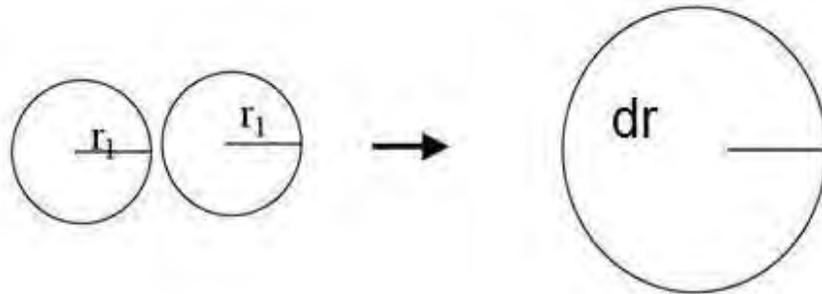
Y así se obtiene la Ecuación 4:

$$4\pi r^2 p_{\text{in}} = 4\pi r^2 p_{\text{ex}} + 8\pi r \gamma \quad (4)$$

Dividiendo por:  $4\pi r^2$  se obtiene la ecuación de Young-Laplace para una interfase esférica y como se muestra en la Ecuación 5:

$$P_{\text{int}} = P_{\text{ext}} + \frac{2\gamma}{r} \quad (5)$$

Se supone una fase  $\alpha$  formando una esfera de radio ( $r$ ) en el interior de una fase  $\beta$ . Si la fase  $\alpha$  es un líquido y la fase  $\beta$  es vapor se tratará de una gota y en el caso contrario sería una burbuja (Figura 8) (Levine, 1996; Salager, 1993).



**Figura 8. Representación del modelo de una esfera interacción líquido – vapor.**

Si la esfera se encuentra en situación estacionaria, las fuerzas que intentan comprimir la esfera debido a la tensión superficial y a la presión exterior ( $P_{ext}$ ) deben estar equilibradas por la fuerza que intenta expandirla debido a la presión interna ( $P_{int}$ ). Las fuerzas que tienen su origen en la presión pueden escribirse como el producto de presión por el área, mientras que la que es debido a la tensión superficial se puede escribir como el trabajo por unidad de longitud (Levine, 1996; Salager, 1993).

Dado que  $\gamma > 0$  y  $r > 0$ , la presión en el interior de una superficie curva es mayor que la presión en el exterior y aumenta a medida que el radio disminuye.

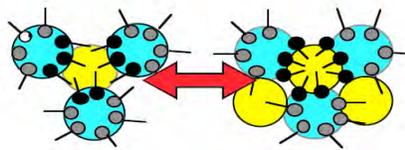
La ecuación de Young-Laplace es válida con independencia de la naturaleza de las fases implicadas. Además, la Ecuación 6 puede generalizarse al caso de una superficie curva cualquiera, no necesariamente esférica, cuya curvatura se puede expresar por dos radios, ( $r_1$ ) y ( $r_2$ ):

$$P_{\text{int}} - P_{\text{ext}} = \gamma \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \quad (6)$$

La fuerza atractiva neta que se dirige hacia el interior de la fase, se denomina tensión superficial y como se había mencionado se puede definir como el trabajado requerido para aumentar el área interfacial en una unidad. La reducción de la tensión superficial favorece la formación de una emulsión desde el punto de vista energético, mantienen las fuerzas intermoleculares unidas del líquido disminuyendo su energía, así como estabilización de los glóbulos de la emulsión(Dickinson, 2003).

La actividad superficial de una molécula es una medida de su capacidad para acumularse en la interfase. Una molécula tiende acumularse en la interfase cuando la energía libre del estado adsorbido es significativamente menor que la del estado desorbido.

Por ejemplo, los emulsionantes son moléculas que se adsorben en la superficie de las gotas recién formadas durante la homogenización, formando una membrana protectora que evita que las gotas se acerquen lo suficiente para agregarse (Figura 9).



**Figura 9. Representación del balance hidrofílico-lipofílico de las moléculas en la superficie (Dickinson, 2003).**

Los emulsificantes son moléculas anfifílicas (que contienen regiones polares y no polares dentro de la misma molécula). El contacto directo de las moléculas de aceite y agua, es reemplazado por contacto entre segmentos no polares del emulsificante, las moléculas de aceite, entre los segmentos polares del emulsificante y las moléculas de agua. Estas interacciones son menos desfavorables energéticamente que el contacto directo entre las fases inmiscibles.

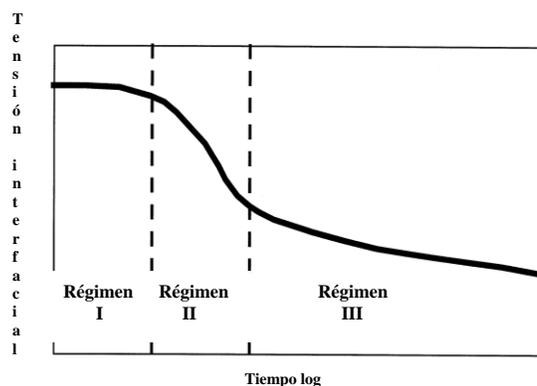
La disminución en la energía libre de un sistema ocurre cuando la actividad superficial de la molécula adsorbida en la interfase manifiesta por si misma un descenso en la tensión interfacial. La extensión de este descenso depende de la efectividad de la molécula para proteger las interacciones directas entre las moléculas de aceite y agua (Baldursdottir y col., 2010).

### **1.2.3 Mecanismo de adsorción**

La cantidad de adsorbato que puede retener un adsorbente está en función de las características y de la concentración del adsorbato, así como de la temperatura. En general, la cantidad de materia adsorbida se determina como función de la concentración a cierta temperatura y la función resultante se conoce con el nombre de isoterma de adsorción (Levine, 1996).

El mecanismo de adsorción de las moléculas en un sistema coloidal se lleva a cabo en tres regímenes (Figura 10) el primer régimen, es acerca del tiempo de inducción, este fenómeno se observa con frecuencia para la adsorción de disoluciones de baja concentración en proteínas en la interfase aire-agua. Algunos de los autores lo asocian como el tiempo de retraso de la adsorción (Beverung y col, 1999).

Este efecto de inducción es más evidente en la superficie aire-agua y es seguido por una disminución pronunciada de la tensión en un intervalo de adsorción considerable, por ejemplo, este efecto es más pronunciado con proteínas compactadas (Lucassen y col, 2010).

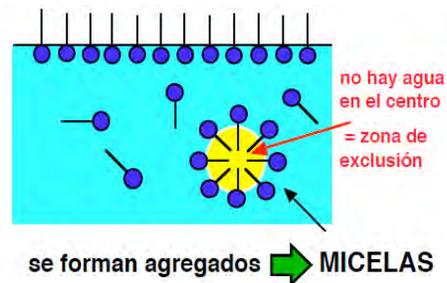


**Figura 10. Comportamiento de la tensión superficial que define los tres regímenes de adsorción (Beverung y col, 1999).**

En los primeros tiempos con concentraciones bajas, las moléculas están presentes en la interfase pero no reduciendo la tensión interfacial considerablemente, por ejemplo, en proteínas la adsorción de la interfase agua-aceite, exhibe un periodo de inducción en la tensión dinámica.

Esta diferencia en el régimen de inducción sugiere posible mecanismo de adsorción inicial de la proteína en la interfase agua-aceite (Beverung y col. 1999). Para las disoluciones, la difusión de moléculas de proteínas a la interfase es importante en los primeros tiempos, ya que los efectos de difusión sobre la concentración de la superficie de un adsorbente se lleva a cabo considerablemente en el régimen dos (Beverung y col. 1999).

Al régimen dos se le conoce con el nombre de saturación de la monocapa, donde existe una marcada disminución en la tensión interfacial (Figura 11), se observa y se prolonga en cierto tiempo dependiendo de la solución acuosa y sus componentes. Aquí, la interfase se vuelve más saturada con moléculas, existen cambios tanto en la concentración de la superficie y la tensión superficial.

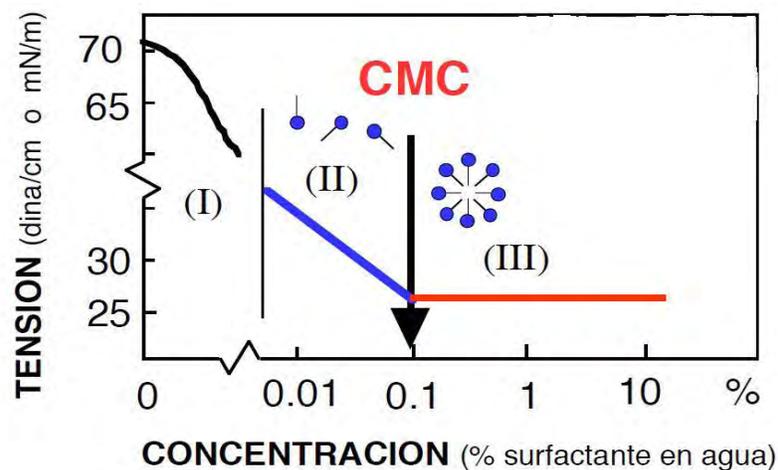


***Figura 11. Representación del segundo régimen (Saturación de la monocapa y formación de agregados) (Salager, 1993).***

Un ejemplo donde se ha estudiado este fenómeno es en las proteínas lácteas y huevo, se puede lograr de dos formas; adsorción de proteínas; descanso de sus conformaciones rígidas permite nuevas cadenas laterales desde el interior de la proteína para adsorber el aumento del número de los contactos entre la proteína y la fase aceite.

Este fenómeno puede ser el inicio de la adsorción irreversible de una molécula de proteína (Beverung y col, 1999 y Dickinson, 2010). El otro método de saturación de la superficie en este régimen es la difusión de nuevas proteínas en la fase acuosa. Ambas rutas aumentan el número de las entidades adsorbidas, lo que disminuye la tensión interfacial con el tiempo (Beverung y col, 1999).

Al régimen final se le asocia con el nombre de gelificación interfacial, es una disminución lenta de la tensión, se atribuye a los cambios conformacionales de la adsorción de la capa y continúa con la construcción de una red de un gel (Figura 12). Las moléculas adsorbidas en la capa inicial si cambian de conformación y es respuesta a los favorables ambientes, tanto hidrofóbicos e hidrofílicos (Beverung y col, 1999 y Dickinson, 2010).



**Figura 12. Típica dinámica interfacial en el mecanismo de adsorción (Salager, 1993).**

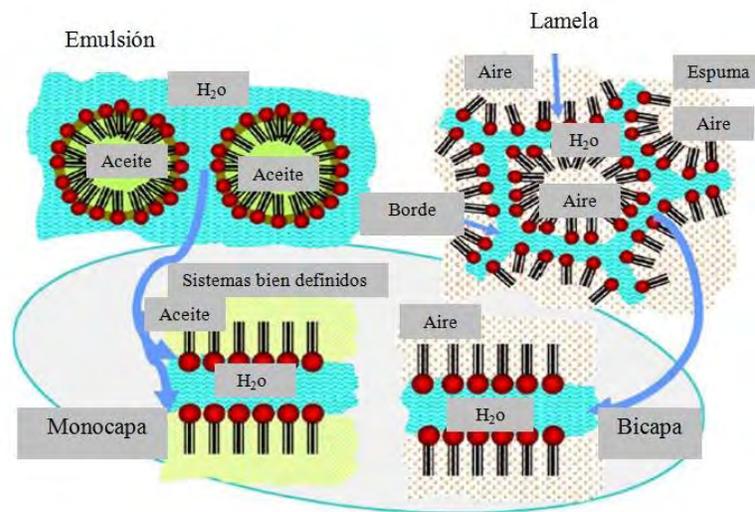
#### 1.2.4 Formación de películas superficiales

Cuando una sustancia interfacialmente activa se acumula en la interfase puede formar una película monomolecular denominada monocapa. Pueden formarse espontáneamente por adsorción a partir de cualquiera de las fases adyacentes o por deposición sobre la interfase (Dickinson, 2010). Las monocapas se pueden clasificar en dos tipos, dependiendo de cómo se formen.

**Monocapas esparcidas.** Se obtienen por deposición directa de las moléculas sobre la interfase. Para ello es necesario el empleo de un disolvente volátil como líquido portador de la sustancia formadora de monocapa (Dickinson, 2010).

**Monocapas adsorbidas.** Se forman por acumulación en la interfase de sustancias disueltas en la subfase (Dickinson, 2010). El proceso por el que las sustancias disueltas en la subfase ascienden hasta situarse en la interfase es lo que se denomina adsorción e implica cambios progresivos en los valores de la tensión superficial con el tiempo hasta alcanzar el equilibrio entre la subfase e interfase (Rodríguez y col, 2002). Si la cantidad de surfactante añadido es elevada, estas películas son fuertemente compactas, se alcanza un momento en el que la superficie está totalmente llena, si se aumenta más la concentración superficial, las moléculas adicionales pueden acumularse en la masa del líquido formando estructuras organizadas que se denominan micelas (Figura 13) (Dickinson, 2010). En medio acuoso las micelas pueden agruparse en varias decenas y aún algunos centenares de moléculas; la dimensión y la geometría de estos conglomerados dependen esencialmente de la estructura del surfactante y del ambiente fisicoquímico. Existe una competencia entre varios tipos de interacciones y se puede clasificar en la que favorecen a la micelización o no. Al disminuir las interacciones entre de la parte lipofílica del surfactante y el agua corresponde al efecto hidrófobo que favorece la asociación de las moléculas en una micela, cuando es más importante la parte hidrófoba o lipofílica que del surfactante, más fuerte es la tendencia a la formación de micelas y por lo tanto menor la concentración crítica de adsorción (CCA). En cuanto a las interacciones que desfavorecen la formación de micelas, son de dos tipos.

Primero aquellas que favorecen la solubilización monomolecular del surfactante en el agua, esencialmente por efecto de solvatación del grupo polar. Cuando más polar es este grupo, menor será la tendencia en formar micelas y por lo tanto mayor la CCA. El segundo efecto desfavorable a la formación de micelas corresponde a las interacciones de tipo electrostático que resultan en una repulsión entre las partes hidrofílicas de las moléculas de surfactantes asociadas en las micelas. Si las fuerzas de repulsión son demasiado grandes, las moléculas no pueden acercarse suficientemente para que se produzca la interacción hidrófoba entre grupos lipofílicos. Esto explica porque los surfactantes iónicos que poseen cargas netas en sus grupos hidrofílicos, forman micelas difícilmente que en comparación con los surfactantes no iónicos. Para un mismo grupo lipofílico la CCA de los surfactantes iónicos es típicamente 100 a 1000 veces mayor (Salager, 2003; Dickinson, 2010).



**Figura 13. Surfactantes de bajo peso molecular, mecanismo de adsorción en la interfase (Dickinson, 2010).**

### **1.2.5 Adsorción con surfactantes de bajo y alto peso molecular**

Los surfactantes de bajo peso molecular se pueden utilizar en emulsiones o espumas de alimentos y aditivos de alimentos tales como vitaminas, antioxidantes, acidulantes, enzimas, aromas, entre otros, que son termodinámicamente inestables y tienen que ser estabilizadas mediante la adición de moléculas anfifílicas. En estos sistemas dispersos complejos también por lo general se agregan macromoléculas como: proteínas, carbohidratos, grasas (Dickinson, 2003 y Lucassen y col., 2010).

En la formulación de sistemas dispersos como emulsiones, se distinguen dos tipos de ingredientes: el agente emulsificante o espumante y el estabilizante (Dickinson, 2003 y Lucassen y col., 2010). Un emulsificante es una sola sustancia química o mezcla de componentes, que tiene la capacidad de promover la formación de emulsiones y la estabilidad por la acción de la interfase (Dickinson, 2003; Dickinson, 2010).

Hay dos grandes clases de agentes emulsificantes usados en el proceso de alimentos: pequeñas moléculas surfactantes; monoglicéridos, polisorbatos, ésteres de sacarosa, entre otras y macro moleculares; proteínas, especialmente extraídas de la leche y el huevo (Dickinson, 2003; Dickinson, 2010).

El surfactante molecularmente pequeño se distingue como una molécula anfifílica teniendo parte polar y no polar. Los surfactantes de bajo peso molecular con comportamiento anfifílico también incluyen aquéllas moléculas que afectan la textura y la vida de anaquel en otros caminos que no son parte de la emulsificación, modificando la cristalización o la interacción con polisacáridos, por lo tanto, se requiere la presencia de un estabilizante (Dickinson, 2003). Un estabilizante ofrece estabilidad a la emulsión, posiblemente por un mecanismo relacionado con la adsorción, pero no necesariamente, mantiene la apariencia homogénea de la estructura y la

textura en todo el sistema, impide cualquier sedimentación o cremado y cualquier separación de suero en grasa o medio acuoso. (Prochaska y col., 2007). Los estabilizantes normalmente son biopolímeros: proteínas, polisacáridos y las pequeñas moléculas surfactantes que son efectivas para conferirle estabilidad al sistema. Los emulsificantes tienen una fuerte adsorción en la interfase aceite-agua formando estabilización en la capas alrededor de la burbujas de aceite (Dickinson, 2003).

### **1.3 REOLOGÍA**

La Reología es la ciencia que estudia la deformación y el flujo de la materia como consecuencia de la aplicación de un esfuerzo (Steffe, 1996). Una de las metas más importantes en reología es encontrar ecuaciones constitutivas para modelar el comportamiento de los materiales. Existen características reológicas principales que en su mayoría describen el comportamiento de los materiales las cuales son: la elasticidad y viscosidad. Las propiedades mecánicas estudiadas por la reología se pueden medir mediante reómetros, los cuales son aparatos que permiten someter al material a diferentes tipos de deformaciones controladas, para esto se debe tomar en cuenta la naturaleza de los diferentes tipos de alimentos (Steffe, 1996). Los alimentos se presentan en una gran variedad de formas, pero se reducen a tres tipos en general: sólidos, líquidos y semisólidos, que presentan diferente comportamiento reológico.

Las áreas donde se utiliza la reología son: control de calidad de los alimentos; en donde se realiza en la propia línea de producción, es determinante para la aceptación de productos, así como el comportamiento mecánico, el diseño de operaciones básicas como: bombeo, mezclado, envasado, almacenamiento, estabilidad física e incluso en el momento del consumo (Barnes y col., 1989; Barnes, 2000).

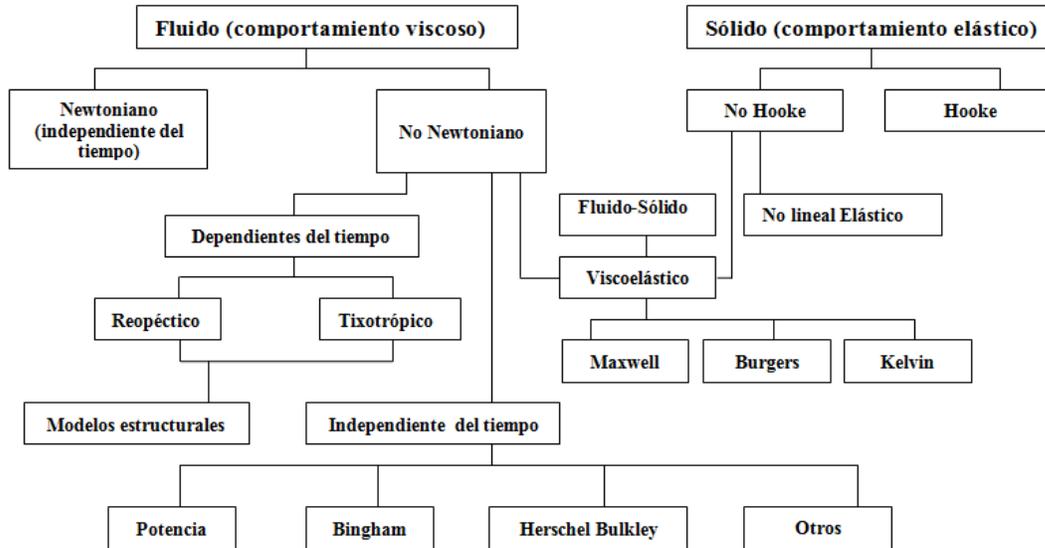
También dentro del área de la textura y consistencia de productos alimenticios; dichas propiedades son muy importantes a la hora de que un producto sea del agrado del consumidor (Steffe, 1996).

### **1.3.1 Tipos de fluidos y características generales**

Un fluido se define como una sustancia que se deforma continuamente bajo la aplicación de esfuerzos de cizalla. Las propiedades reológicas se definen a partir de la relación existente entre el esfuerzo (fuerza o sistemas de fuerza y su respuesta), ya sea como deformación o flujo. Todo fluido se va deformar en mayor o menor medida al someterse a un sistema de fuerzas externas, los esfuerzos pueden aplicarse por compresión, extensión o cizalla.

En este último, la fuerza se representa matemáticamente mediante el esfuerzo de cizalla “ $\sigma$ ”, mientras que la respuesta dinámica del fluido se cuantifica mediante la velocidad de cizalla “ $\dot{\gamma}$ ”.

En términos generales los fluidos se pueden clasificar en fluidos newtonianos donde existe proporcionalidad entre el esfuerzo de cizalla y la velocidad de cizalla y los no newtonianos donde no hay proporcionalidad entre el esfuerzo de cizalla y la velocidad de cizalla. En la Figura 14 se presentan los fluidos independientes del tiempo y dependientes del tiempo, así como algunos posibles comportamientos y modelos de éstos, además de los sólidos con comportamiento elástico con sus respectivos modelos.



**Figura 14. Comportamiento reológico de los fluidos newtonianos y no newtonianos (Steffe, 1996).**

La relación entre el esfuerzo de cizalla aplicado y la velocidad de cizalla en términos generales para los fluidos newtonianos está dada por la Ecuación 7 ó ley de viscosidad de Newton.

$$\sigma = \eta \cdot \dot{\gamma} \quad (7)$$

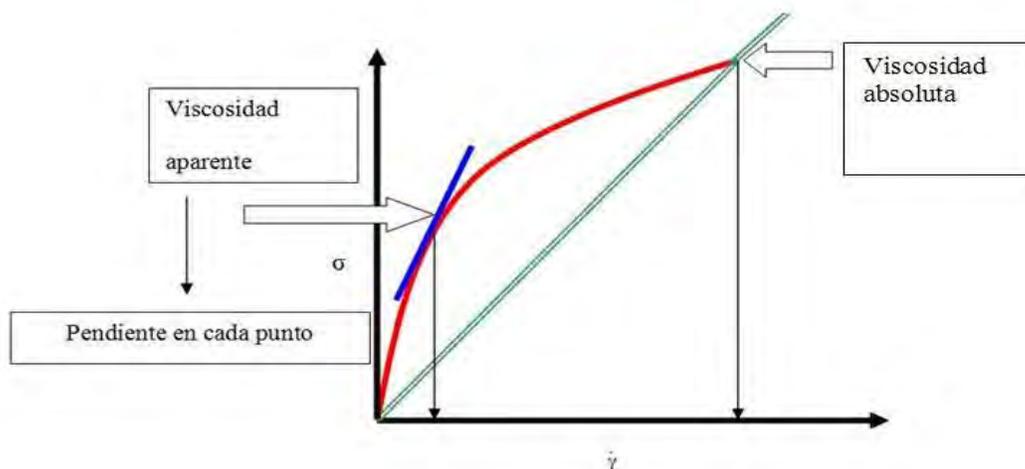
Siendo:  $\sigma$  = esfuerzo de cizalla (Pa).

$\eta$  = viscosidad absoluta del fluido (Pa·s).

$\dot{\gamma}$  = velocidad de cizalla del fluido (s<sup>-1</sup>).

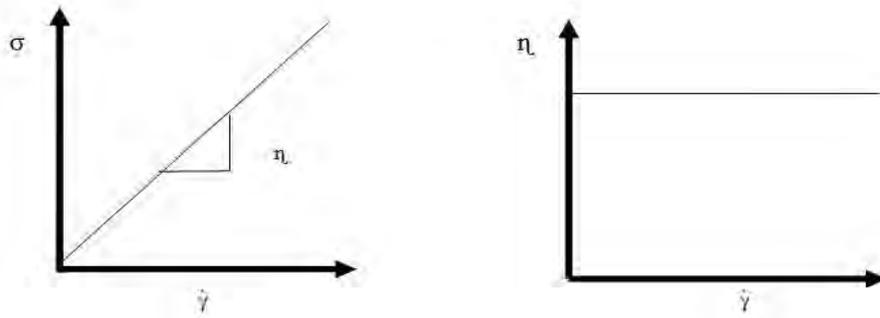
### 1.3.2 Fluidos newtonianos

Como se dijo antes un fluido newtoniano se caracteriza por cumplir la Ley de Newton, es decir, que existe una relación lineal entre el esfuerzo de cizalla y la velocidad de cizalla. Por ejemplo, se triplica el esfuerzo de cizalla, la velocidad de cizalla se va a triplicar también (Steffe, 1996). Esto se debe a que la viscosidad es constante para este tipo de fluidos y no depende del esfuerzo de cizalla aplicado (Steffe, 1996). Se tiene que tener cuenta que la viscosidad de un fluido newtoniano no depende del tiempo de aplicación del esfuerzo, aunque sí puede depender tanto de la temperatura como de la presión a la que se encuentre. Para que se tenga mejor comprensión de este tipo de fluido se representan dos tipos de gráficas, la curva de flujo y la curva de viscosidad absoluta " $\eta$ " (Barnes y col., 1989; Barnes, 2000). Esta última se define como viscosidad absoluta " $\eta$ " es una propiedad de los fluidos newtonianos que indica la mayor o menor resistencia que éstos ofrecen al movimiento de sus partículas cuando son sometidos a un esfuerzo de cizalla y velocidad de cizalla (Figura 15) (Barnes y col., 1989; Barnes, 2000).



**Figura 15. Representación de la viscosidad absoluta y aparente en una curva de flujo (Barnes, 2000).**

En la curva de flujo se gráfica el esfuerzo de cizalla frente a la velocidad de cizalla ( $\sigma$  vs  $\dot{\gamma}$ ) mientras que en la curva de viscosidad se representa la viscosidad en función de la velocidad de cizalla ( $\eta$  vs  $\dot{\gamma}$ ). Para un fluido newtoniano se obtienen las curvas mostradas en la (Figura 16). El valor de la viscosidad es la pendiente que forman el esfuerzo de cizalla y la velocidad de cizalla, la cual es constante para cualquier valor aplicado (Barnes y col., 1989; Barnes, 2000).



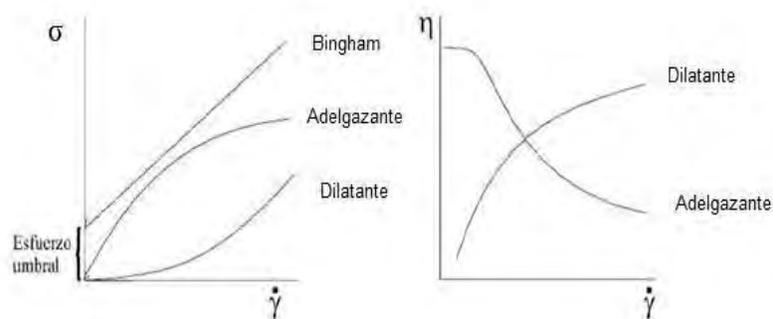
**Figura 16. Curvas de flujo y de viscosidad de un fluido newtoniano (Steffe, 1996).**

### 1.3.3 Fluidos no newtonianos

Como se mencionó antes los fluidos no newtonianos son aquellos en los que la relación entre el esfuerzo de cizalla y la velocidad de cizalla no es lineal. Estos fluidos a su vez se diferencian en dependientes e independientes del tiempo y su viscosidad. El término viscosidad aparente “ $\eta_{ap}$ ” es el que se utiliza al hablar de “viscosidad” para fluidos no newtonianos, se define también como la pendiente en cada punto de dicha curva (Steffe, 1996).

### a) Fluidos independientes del tiempo

Estos fluidos se pueden clasificar dependiendo si tienen o no esfuerzo mínimo para fluir denominado esfuerzo de cedencia o esfuerzo umbral (Figura 17), es decir, si necesitan un mínimo valor de esfuerzo de cizalla para que el fluido se ponga en movimiento. Al graficar el esfuerzo de cizalla contra la velocidad de cizalla de fluidos no newtonianos se obtienen curvas denominadas curvas de flujo que son muy utilizadas para describir el comportamiento reológico de los mismos (Barnes y col., 1989; Barnes, 2000).



**Figura 17. Curvas de flujo con distintos comportamientos (Steffe, 1996).**

Los comportamientos que se presentan en la Figura 17 son los siguientes:

#### **Comportamiento dilatante**

Se presenta cuando al aumentar la velocidad de cizalla se aumenta la viscosidad del fluido.

#### **Comportamiento plástico de Bingham**

Se presenta cuando al someter el material a esfuerzos inferiores a cierto valor umbral, éste almacena energía.

Si por el contrario se supera el umbral, el material se deforma continuamente como un fluido, siendo el esfuerzo una función lineal o no, de la velocidad de cizalla (Barnes y col., 1989; Barnes, 2000).

### **Comportamiento fluidificante (adelgazante a la cizalla)**

Se presenta en materiales en los que al aumentar la velocidad de cizalla se reduce su viscosidad. Este es el comportamiento más común a nivel industrial y se puede encontrar marcado en mayor o menor medida dependiendo de la distribución de pesos moleculares y de la estructura del material (Steffe, 1996; Imeson, 2010). Este tipo de fluidos se caracterizan por una disminución de su viscosidad, el esfuerzo de cizalla disminuye en función de la velocidad de cizalla y se puede alcanzar un momento a partir del cual se destruyen las interacciones entre macromoléculas, dando lugar a una pérdida de la estructura presente y una alineación de las cadenas poliméricas, que produce una mayor separación entre ellas siendo el resultado neto de ambos efectos (Imeson, 2010).

### **Modelos de flujo**

En el Cuadro 1, se presentan los modelos que sirven para correlacionar el comportamiento de varios fluidos en un intervalo de cizalla amplio; aunque en ocasiones no es suficiente un solo modelo para describir el comportamiento de un determinado fluido (Barnes y col., 1989; Barnes, 2000).

**Cuadro 1. Modelos reológicos de fluidos (Steffe, 1996).**

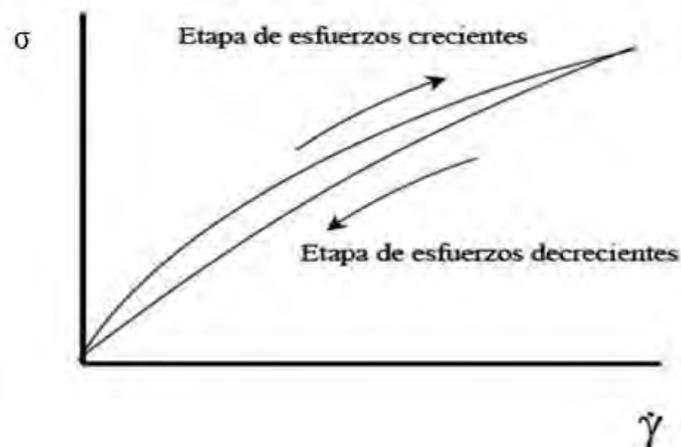
Nombre	Ecuación Constitutiva	Parámetros
Ostwald De Waele	$\tau = k\gamma^n$ n < 1 pseudoplástico n > 1 dilatante	k, n
Bingham	$\tau = \tau_0 + \eta_p \dot{\gamma}$	$\tau_0, \eta_p$
Casson	$\sqrt{\tau} = \sqrt{\tau_0} + \sqrt{\eta_c \dot{\gamma}}$	$\tau_0, \eta_c$
Prandtl-Eyring	$\tau = \tau_0 \sinh^{-1}(\eta_{pE} \dot{\gamma} / \tau_0)$	$\tau_0, \eta_{pE}$
Herschell-Bulkley	$\tau = \tau_0 + k\dot{\gamma}^n$	$\tau_0, k, n$
Sisko	$\tau = \eta_0 \dot{\gamma} + k\dot{\gamma}^n$	$\eta_0, k, n$
Powell-Eyring	$\tau = \eta_1 \dot{\gamma} + \tau_0 \sinh^{-1}(\eta_0 \dot{\gamma} / \tau_0)$	$\eta_0, \eta_1, \tau_0$
Spriggs	$\tau = \eta_0 \dot{\gamma}, \dot{\gamma} < \dot{\gamma}_0; \tau = \eta_0 \dot{\gamma} (\dot{\gamma} / \dot{\gamma}_0)^{n-1}$	$\eta_0, \dot{\gamma}_0, n$
Reiner-Phillipoff	$\tau = [\eta_\infty + (\eta_0 - \eta_\infty) / (1 + \tau^2 / \tau_s^2)] \dot{\gamma}$	$\eta_0, \eta_\infty, \tau_s$

### b) Fluidos dependientes del tiempo

Este tipo de fluidos se dividen básicamente en dos tipos: los fluidos tixotrópicos; son aquéllos que su viscosidad disminuye al aumentar el tiempo de aplicación del esfuerzo de cizalla, recuperando su estado inicial después de un reposo prolongado y los fluidos antitixotrópicos (reopéticos); son aquellos que su viscosidad aumenta con el tiempo de aplicación de la fuerza y vuelven a su estado anterior tras un tiempo de reposo lo cual no sucede con los fluidos newtonianos (Barnes y col., 1989; Barnes, 2000).

Los fluidos tixotrópicos se caracterizan también por un cambio de su estructura interna al aplicar un cizallamiento, esto produce el rompimiento de las largas cadenas que forman sus moléculas (Barnes y col., 1989; Barnes, 2000). En este caso la viscosidad va disminuyendo al aplicar una fuerza y vuelve a aumentar cuando se termina de aplicar dicha fuerza debido a la reconstrucción de sus estructuras y al retraso que se produce para adaptarse al cambio.

El proceso de reconstrucción no procede por la misma ruta, que el de degradación y tampoco se espera que el estado recuperado sea idéntico al inicial (Barnes y col., 1989; Barnes, 2000). En la curva típica de flujo se observan bucles de histéresis en el proceso repetido, de la desagregación-regeneración del material. En la Figura 18, se representa el efecto de la tixotropía y la histéresis asociada a estos comportamientos; se obtiene generalmente un valor de esfuerzo con el aumento proporcional de la cizalla y un valor diferente con la disminución de la aplicación de la cizalla (Barnes y col., 1989; Barnes, 2000).



***Figura 18. Curvas de flujo del comportamiento de un fluido tixotrópico (Steffe, 1996).***

## **Capítulo 2. Metodología de investigación experimental**

### **2.1 OBJETIVOS**

#### **2.1.1 General**

Evaluar el efecto de xantana y gelana en mezcla con almidón lipofílico en presencia de sales de sodio y calcio sobre la concentración crítica de adsorción, tamaño de partícula y propiedades de flujo mediante pruebas de tensión dinámica, difracción láser y flujo en cizalla estacionaria determinando la interacción entre los biopolímeros.

#### **2.1.2 Particulares**

Determinar las propiedades de flujo de dispersiones de almidón lipofílico en mezcla con xantana o gelana con/sin cloruro de sodio o cloruro de calcio, mediante pruebas de cizalla estacionaria para la obtención de parámetros reológicos.

Analizar la distribución de tamaño de partícula de sistemas acuosos de dispersiones de almidón lipofílico en mezcla con xantana o gelana con/sin cloruro de sodio o cloruro de calcio, mediante difracción láser para la identificación de agregados formados entre ellos.

Determinar la tensión dinámica en interfase líquido-aire de dispersiones de almidón lipofílico en mezcla con xantana o gelana con/sin cloruro de sodio o cloruro de calcio, mediante la técnica de gota colgante, para la cuantificación de la concentración de adsorción crítica.

## 2.2 MATERIALES

En la experimentación se utilizaron los siguientes materiales.

- Almidón de maíz céreo modificado octenil-succínico de sodio (EMCAP 12633 Cargil de México).
- Xantana (Keltrol lote 2253K), Kelco.
- Gelana de bajo acilo (Kelcogel F), Kelco.
- Cloruro de sodio (NaCl), grado analítico, J.T. Baker,(PM=110.99, pureza= 96%).
- Cloruro de calcio (CaCl<sub>2</sub>),grado analítico, J.T. Baker, (PM=147.02, pureza= 76.5%).
- Agua purificada comercial (Epura).

## 2.3 MÉTODOS

### 2.3.1 Preparación de la muestra

a) Almidón: se llevó a cabo la dispersión con un agitador magnético y se dispersó a una temperatura de 23 °C durante 15 minutos, a velocidad constante.

Gelana: se llevó a cabo la disolución la cual se dispersó con un agitador magnético a una temperatura de 90 °C durante 15 minutos a velocidad constante (Sworn y col., 1995; Rodríguez y col., 2002).

Xantana: se llevó a cabo una disolución la cual se dispersó con un agitador magnético a una temperatura de 40 °C durante 15 minutos a velocidad constante (Sworn y col., 1995; Martínez y col., 2004).

Mezclas de los polisacáridos: para lograr las combinaciones deseadas se realizaron hidratando cada uno de los polisacáridos por separado, al término de realización, se mezclaron al doble de la concentración durante 10 minutos, se mantuvieron 24 horas mínimo en refrigeración a 4 °C antes de la caracterización. Previo a la realización de las pruebas estipuladas se aatemperaron a 23 °C. Todas las concentraciones se manejaron en p/p y base seca.

En el Cuadro 2 se presentan las muestras experimentales elaboradas, así como la nomenclatura que se utilizará para identificar a cada una de estas durante la explicación y análisis de los resultados en el Capítulo 3.

***Cuadro 2. Muestras experimentales.***

<b>Experimentación</b>	<b>Nomenclatura</b>
1. Almidón lipofílico al 10%	AL
2. Almidón lipofílico al 10% y 5mM de NaCl	ALNA
3. Almidón lipofílico al 10% y 5mM de CaCl <sub>2</sub>	ALCA
4. Almidón lipofílico al 10% con xantana 0.05%	ALX
5. Almidón lipofílico al 10% con xantana 0.05% y 5mM de NaCl	ALXNA
6. Almidón lipofílico al 10% con xantana al 0.05% y 5mM de CaCl <sub>2</sub>	ALXCA
7. Almidón lipofílico al 10% con gelana al 0.05%	ALG
8. Almidón lipofílico al 10% con gelana al 0.05% y 5mM de NaCl	ALGNA
9. Almidón lipofílico al 10% con gelana al 0.05% y 5mM de CaCl <sub>2</sub>	ALGCA

### **2.3.2 Determinación de humedad**

Se realizaron mediciones de humedad por medio de la termobalanza Ohaus, (MB45), EUA, para cada uno de los polisacáridos con la finalidad establecer los cálculos en base seca.

Se basa en evaporar de manera continua la humedad de la muestra y el registro continuo de la pérdida de peso (Pearson, 1976). Se hicieron por triplicado, a 100 °C el almidón lipofílico y a 110 °C la xantana ambos durante 30 minutos. Para la gelana se tomó un valor teórico de % de humedad y no se realizó la prueba experimental.

### **2.3.3 Determinación de pH**

Se realizaron las pruebas empleando el potenciómetro Conductronic pH 120, USA, donde primero se calibró el instrumento con solución amortiguadora (pH 7). El principio básico de la medida electrométrica del pH se fundamenta en el registro potenciométrico de la actividad de los iones hidrógeno por el uso de un electrodo de vidrio y un electrodo de referencia o un electrodo combinado (Osborne, 1986).

### **2.3.4 Determinación de densidad**

Se hicieron las pruebas por medio del densímetro digital Anton PAAR, DMA38, Viena, a cada una de las muestras a temperatura ambiente (20 °C), obteniendo el dato de densidad relativa y así se calculó el dato de la densidad absoluta de la muestra por medio de la Ecuación 8. La medición de densidad se basa en el principio del oscilador mecánico. La muestra líquida se introduce en un tubo oscilante en forma de U, cuya frecuencia natural de oscilación está influenciada por la masa de la muestra que se introduce y es electromagnéticamente excitado a una oscilación no húmeda.

Para convertir el período de oscilación del tubo de muestra en una medida de la densidad, el instrumento está equipado con un termostato incorporado y un programa de cálculo residente que realiza los cálculos (Paar, 1995).

$$P_{muestra} = P_{relativa} \cdot P_{agua} \quad (8)$$

### **2.3.5 Comportamiento al flujo.**

Se realizaron pruebas de flujo en cizalla estacionaria utilizando un reómetro, Haake RT20, Alemania, con geometría de cilindros concéntricos de doble espacio anular (DG41), realizando dos ciclos de ascenso-descenso de velocidad de cizalla, con un intervalo de valores (10 - 500 1/s) durante 120 s, a una temperatura de 25 °C. Para la obtención de los parámetros reológicos, se ajustaron las curvas de esfuerzo de cizalla en función de la velocidad de cizalla al modelo reológico correspondiente.

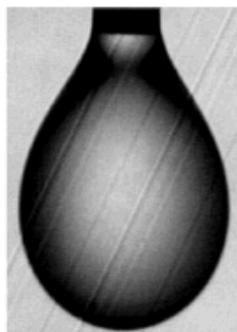
### **2.3.6 Tamaño de partícula**

La determinación del tamaño de partícula se realizó empleando el analizador de partícula Cilas, 930, Francia, por medio de la técnica de difracción de rayo láser la cual utiliza el principio físico de la dispersión de las ondas electromagnéticas. Las partículas expuestas a un rayo láser paralelo desvían la luz con un ángulo sólido fijo que depende del diámetro de las partículas. Una lente enfoca la luz dispersada en los anillos de un sensor montado en el plano focal de la lente. La luz no difractada converge en el punto focal del eje óptico. El software del equipo determina, la distribución de la intensidad de la luz dispersada con ultrasonido, puede calcularse para estimar la distribución del tamaño de partícula del colectivo de las partículas.

Se obtiene como resultado un diámetro de partícula que corresponde a la difracción láser de una partícula esférica con un diámetro equivalente (diámetro sauter medio). Se mide el promedio del área de los diámetros y la distribución del tamaño de partícula resultante es una distribución en función a la superficie de las partículas. La determinación se realizó por triplicado.

### **2.3.7 Adsorción**

La adsorción en interfase se determinó mediante las pruebas de tensión dinámica en un tensiómetro de gota colgante, Sinterface Technologies, PAT-1, Alemania, en donde una gota de la muestra en estudio se forma en la punta de un capilar (Figura 19). La silueta de la gota se monitorea con una cámara y se digitaliza. Esta imagen se procesa en la computadora y a partir de ellas se calculan las coordenadas del perfil de la gota, se amplía y se mide el diámetro máximo, el diámetro menor y la distancia que hay en el diámetro máximo de la base de la gota. La imagen digital de la gota se graba conforme el tiempo transcurre y los parámetros característicos (volumen, área y tensión superficial) se obtienen tras ajustar los perfiles de gota experimentales a la ecuación de capilaridad de Young-Laplace utilizando el programa comercial proporcionado por el fabricante (Sinterface, 2005).



***Figura 19. Imagen de la gota colgante en el tensiómetro (Sinterface, 2005).***

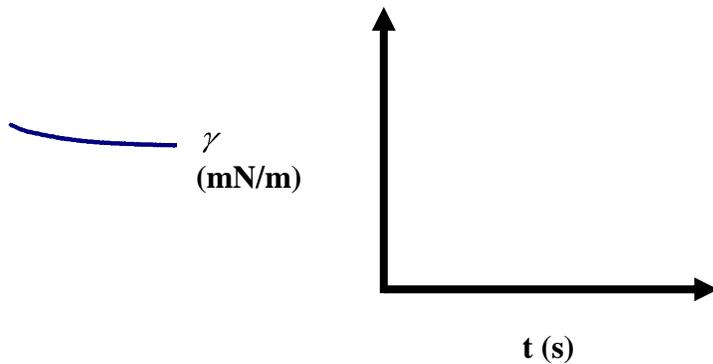
Se llevaron a cabo las pruebas en el tensiómetro de gota colgante para cada una de las muestras tomando como base la concentración del almidón lipofílico al 10% realizando disoluciones hasta llegar al 1%, como se ejemplifica en el Cuadro 3, a cada una de ellas se le realizó el seguimiento de la tensión superficial en función del tiempo, durante 30 minutos.

***Cuadro 3. Diluciones preparadas para determinar la CCA.***

Disoluciones (ml)	Muestra	H <sub>2</sub> O (ml)
0	10	0
1	9	1
2	8	2
3	7	3
4	6	4
5	5	5
6	4	6
7	3	7
8	2	8
9	1	9

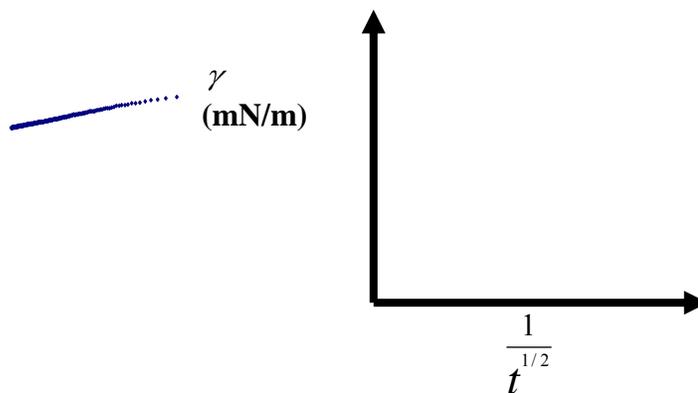
Con los datos obtenidos se elaboró un gráfico de tensión superficial en función del tiempo como se muestra en la (Figura 20). Fue posible el cambio de tensión superficial en función del tiempo hasta llegar a un equilibrio, definiéndose así el fenómeno de adsorción.

Esto es cuando se puede predecir la cinética de adsorción comparando cada una de las concentraciones, en función de la estructura, funcionalidad, peso molecular del polisacárido o la mezcla de éstos, entre otras.



**Figura 20. Tensión superficial (mN/m) en función del tiempo (s).**

Posteriormente se graficó la tensión superficial en función de la raíz cuadrada del tiempo para obtener el valor al equilibrio de cada una de las concentraciones como se muestra en la (Figura 21).

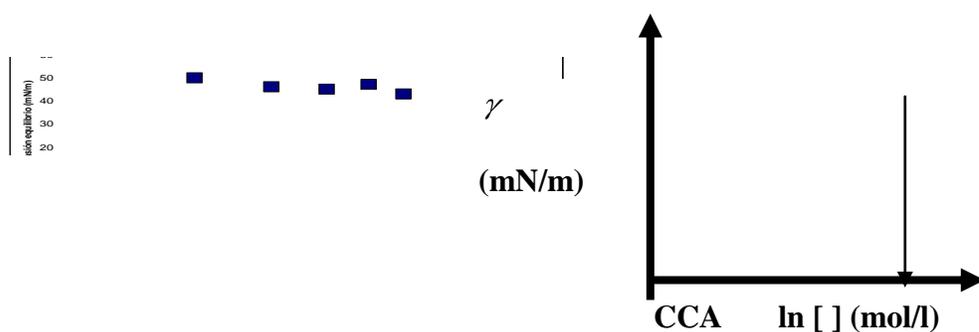


**Figura 21. Tensión superficial (mN/m) en función de la raíz cuadrada del tiempo.**

Para cada concentración, se obtuvo un valor al equilibrio, con estos datos se construyó el gráfico de tensión superficial en función del logaritmo natural de la concentración (Figura 22).

Se estimó el valor de la concentración crítica de adsorción (CCA), graficando en donde se observa la tensión superficial constante.

En cuanto al mecanismo de adsorción que corresponde a la transición del régimen II y III no es un valor exacto, sino un cierto intervalo de concentración, que puede ser relativamente amplio si el surfactante es una mezcla de compuestos químicos, se refiere a la zona de aparición de las primeras micelas (Salager, 1993). Se puede estimar si existió una saturación de la interfase y quién pudo haber llegado o no, en función de los cambios de la pendiente.



**Figura 22. Tensión superficial en función del (ln) concentración.**

### 2.3.8 Tratamiento estadístico

Se realizaron por triplicado la determinación de los parámetros reológicos, pH, densidad, humedad y tamaño de partícula, por lo que se les realizó un tratamiento estadístico para la obtención del promedio, desviación estándar y coeficiente de variación en porcentaje para cada una de éstas.

## Capítulo 3. Resultados y discusión

### 3.1 HUMEDAD

El Cuadro 4, muestra el promedio de los resultados de humedad para cada uno de los polisacáridos. Se observó que la xantana es la que tiene mayor porcentaje de humedad y el almidón lipofílico es el que tuvo menor porcentaje de humedad, siendo este último el que presentó mayor coeficiente de variación, en todos los casos el coeficiente de variación fue menor a 1% por lo que el valor promedio reportado se consideró confiable.

*Cuadro 4. Humedad de almidón lipofílico, xantana y gelana.*

Polisacárido	Humedad (%)	Desviación estándar ( $\sigma$ )	Coefficiente de variación (%)
Almidón lipofílico	7.3	0.07	0.9
Xantana	10.1	0.06	0.6
Gelana	10.2	0.05	0.5

### 3.2 pH

En el Cuadro 5, se presenta la dispersión y las disoluciones realizadas, con sus valores de pH, esto se llevó a cabo para conocer el intervalo de pH de los sistemas. El carácter ácido se debe a la presencia en mayor proporción del almidón lipofílico.

En estadística cuando se toma en cuenta una variación considerable en una serie de datos comparados entre sí, tiene que haber variación mayor a la unidad (Montgomery, 1991), con base en los resultados del Cuadro 5 se observó que no hubo efecto de la adición de sales o de los polisacáridos inmersos en las dispersiones.

*Cuadro 5. pH de las muestras experimentales.*

Muestra	pH
AL	3.8
ALNA	3.9
ALCA	3.8
ALX	3.9
ALXNA	3.7
ALXCA	3.7
ALG	3.9
ALGNA	3.9
ALGCA	3.9

### **3.3 DENSIDAD**

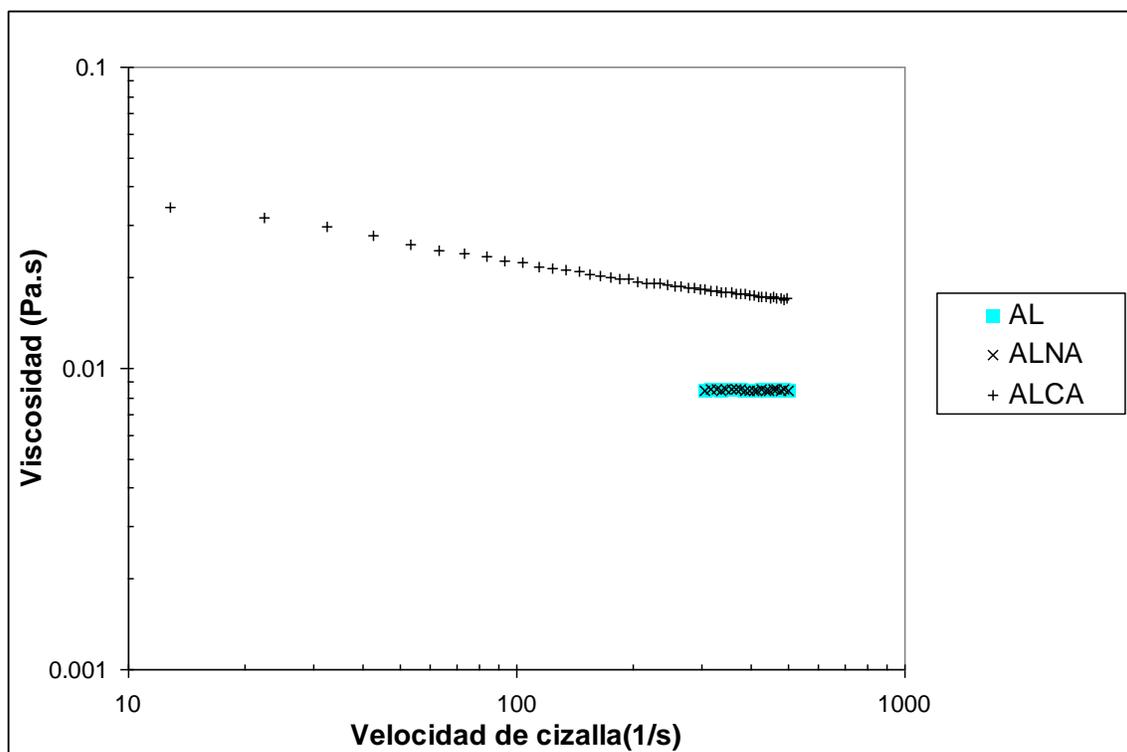
En el Cuadro 6, presenta la densidad relativa y absoluta obtenida, empleando la Ecuación 8, donde se observó que la densidad relativa tiene valores cercanos a la unidad, a pesar de las altas concentraciones de almidón; los cambios observados entre las diferentes muestras están en función de los solutos que aumentaron tras la adición de goma gelana o xantana, en la mezcla. Los valores de densidad se requirieron como dato para determinar la tensión superficial en el tensiómetro.

**Cuadro 6. Densidad relativa y densidad absoluta de las muestras experimentales.**

Muestras experimentales	Densidad Relativa (SG)	Densidad absoluta a 23 °C (kg/m <sup>3</sup> )
AL	1.038	1036.43
ALNA	1.038	1036.53
ALCA	1.038	1036.93
ALX	1.036	1035.18
ALXNA	1.041	1039.92
ALXCA	1.040	1039.92
ALG	1.039	1041.57
ALGNA	1.041	1043.47
ALGCA	1.040	1042.37

### 3.4 Comportamiento al flujo

En la Figura 23, se puede observar el comportamiento de viscosidad de las dispersiones de almidón lipofílico (AL), almidón lipofílico en presencia de sales de NaCl (ALNA), las cuales tuvieron un comportamiento newtoniano, ya que la relación de esfuerzo en función de la velocidad de cizalla se ajustó a un modelo matemático lineal y no se afectó por el cizallamiento la viscosidad. La dispersión de almidón lipofílico en presencia de sales de CaCl<sub>2</sub> (ALCA), tuvo un comportamiento no newtoniano, se ajustó a un modelo matemático de la ley de la potencia en donde la viscosidad disminuyó con la velocidad de cizalla, por lo tanto, es fluidificante.



***Figura 23. Curva de viscosidad en función de la velocidad de cizalla para las muestras de AL, ALNA y ALCA.***

El comportamiento de fluidificante se puede atribuir a la formación de agregados promovida por la adición  $\text{CaCl}_2$ , éstos agregados al parecer fueron susceptibles a la cizalla, teniendo índice de consistencia ( $k$ ) de  $0.05 \text{ Pa}\cdot\text{s}^n$  y índice de comportamiento al flujo ( $n$ ) de 0.81. Los valores de los parámetros reológicos obtenidos por el ajuste del modelo de la potencia se resumen en el Cuadro 7, así como los valores de la viscosidad absoluta de los fluidos newtonianos

**Cuadro 7. Comparación de parámetros reológicos de las muestras experimentales.**

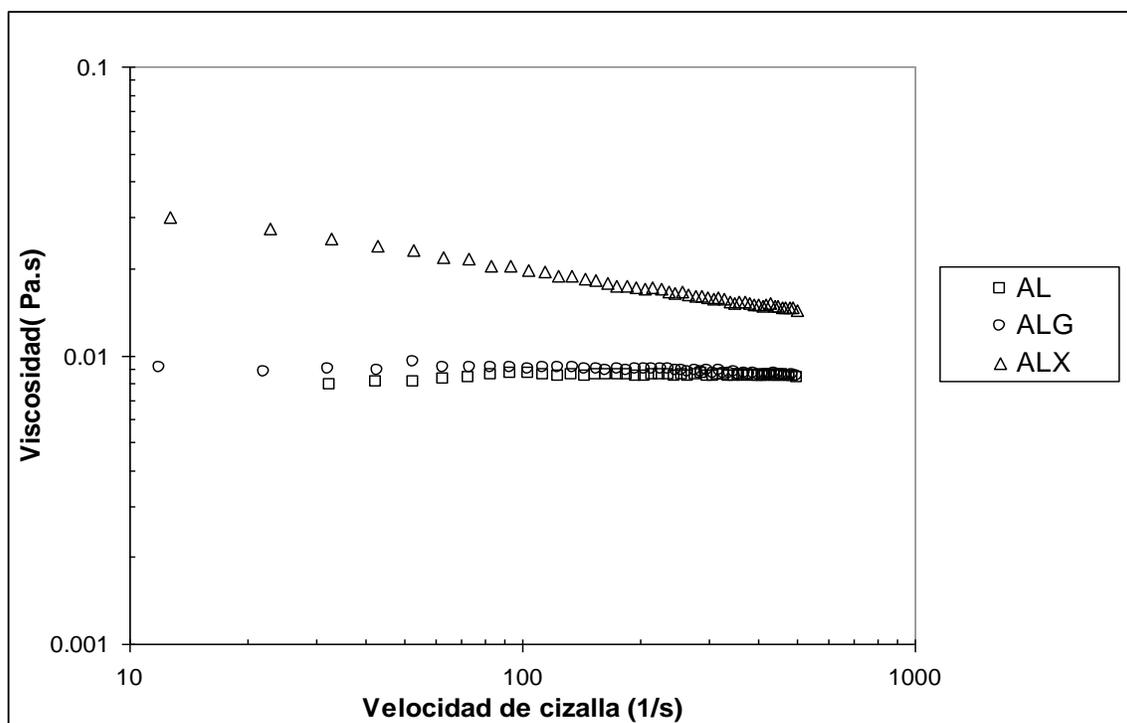
Corrida	Viscosidad (Pa.s)	Tipo de fluido	n (-)	K (Pa.s <sup>n</sup> )	R <sup>2</sup>
AL	0.0085	Newtoniano			0.9998
ALNA	0.0085	Newtoniano			0.9998
ALCA		Potencia	0.81	0.05	0.9995
ALX		Potencia	0.81	0.04	0.9991
ALXNA		Potencia	0.79	0.05	0.9997
ALXCA		Potencia	0.77	0.05	0.9997
ALG	0.0085	Newtoniano			0.9998
ALGNA		Potencia	0.62	0.27	0.9956
ALGCA		Potencia	0.74	0.06	0.9992

En la Figura 24, se muestran las dispersiones de AL, ALG y ALX, se puede apreciar que las dos primeras se superponen y se ajustaron a un modelo matemático lineal, la viscosidad no se vio afectada por el cizallamiento, por lo tanto, se tienen fluidos newtonianos y tuvieron viscosidad de 0.0085 Pa.s.

En disoluciones de gelatina se ha reportado que con concentraciones de 0.05% se tuvo un comportamiento newtoniano (Martínez y col., 2004).

Mientras que la dispersión de ALX se ajustó a un modelo de la ley de la potencia y disminuyó su viscosidad tras el cizallamiento teniendo un comportamiento fluidificante a la cizalla con valores de índice de comportamiento al flujo cercano a la unidad de (0.81) y índice de consistencia de (0.04 Pa.s<sup>n</sup>).

En dispersiones de xantana con concentraciones de 0.05% Martínez y col. (2004) y Sworn y col. (1995), han reportado que el comportamiento es fluidificante, ya que con concentraciones bajas la xantana promueve alta viscosidad por la asociación de dobles hélices (Imeson, 2010; Sworn, 1998) al interaccionar con el almidón lipofílico se tuvo un comportamiento de la ley de la potencia. En investigaciones recientes se ha estudiado a la xantana en mezcla con almidón modificado acetilado, ésta promueve el incremento de la viscosidad, contribuyendo a la estabilidad del sistema (Dolz y col.,2007).



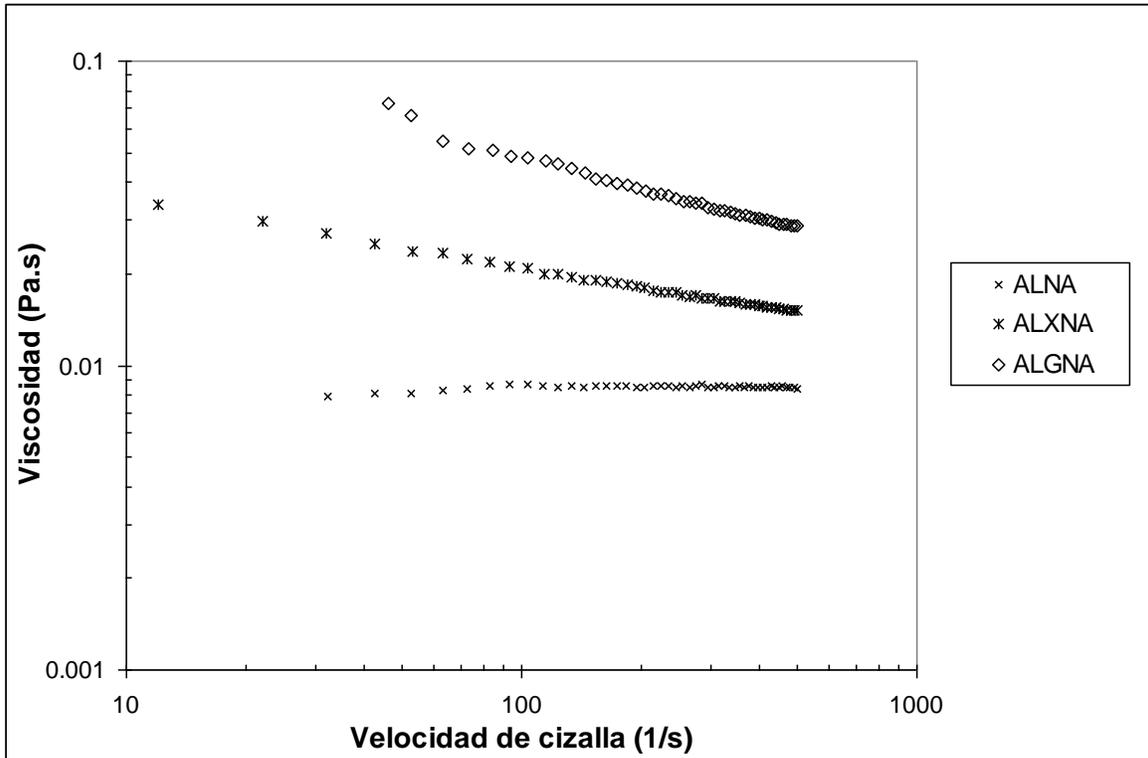
**Figura 24. Curva de viscosidad en función de la velocidad de cizalla para las muestras de AL, ALG y ALX.**

En la Figura 25, se presentan las dispersiones de ALNA, ALXNA, y ALGNA, en la dispersión de ALGNA tuvo comportamiento no newtoniano, ya que se ajustó a un modelo matemático de la ley de la potencia, lo que hace

másevidente que las sales interaccionan más efectivamente con gelana que con el almidón lipofílico. Miyoshi y col. (1994) y Sworn y col.(1995), reportaron que en presencia de sales de NaCl se induce la agregación de moléculas de gelana, para promover las conformaciones helicoidales, debido a la repulsión electrostática entre los grupos carboxilo, que se vuelven más fuertes y que privan de agua a las moléculas de almidón lipofílico circundantes, aunque se encuentre en mayor concentración, por lo que se dedujo, que está existiendo una competencia entre los polisacáridos para poder interaccionar con las sales de NaCl y el agua.

En la dispersión de ALXNA se tuvo un comportamiento también fluidificante descrito por la ley de la potencia con la adición de sales de NaCl y presentó esfuerzos de cizalla mayores en comparación con la dispersión de ALNA. Sworn y col.(1995), reportaron que la xantana con adición de sales de NaCl tiene la misma tendencia.

Se resalta que el índice de comportamiento al flujo fue mayor en la dispersión de ALXNA (0.79) y fue menos adelgazante a la cizalla, pero con menor índice de consistencia (0.05 Pa.s<sup>n</sup>), en comparación con la dispersión ALGNA cuyo valor de índice de comportamiento al flujo fue menor (0.62), lo que indica que tiene mayor viscosidad aparente, al tener un sistema con mayor cantidad de conformaciones helicoidales, por lo tanto, tuvo mayor índice de consistencia (0.27 Pa.s<sup>n</sup>), al formar una estructura más compleja, pero más adelgazante a la cizalla. Las dispersiones de ALXNA y ALGNA tuvieron comportamientos similares entre ellas, como reportó Sworn y col.(1995), en disoluciones de este tipo.



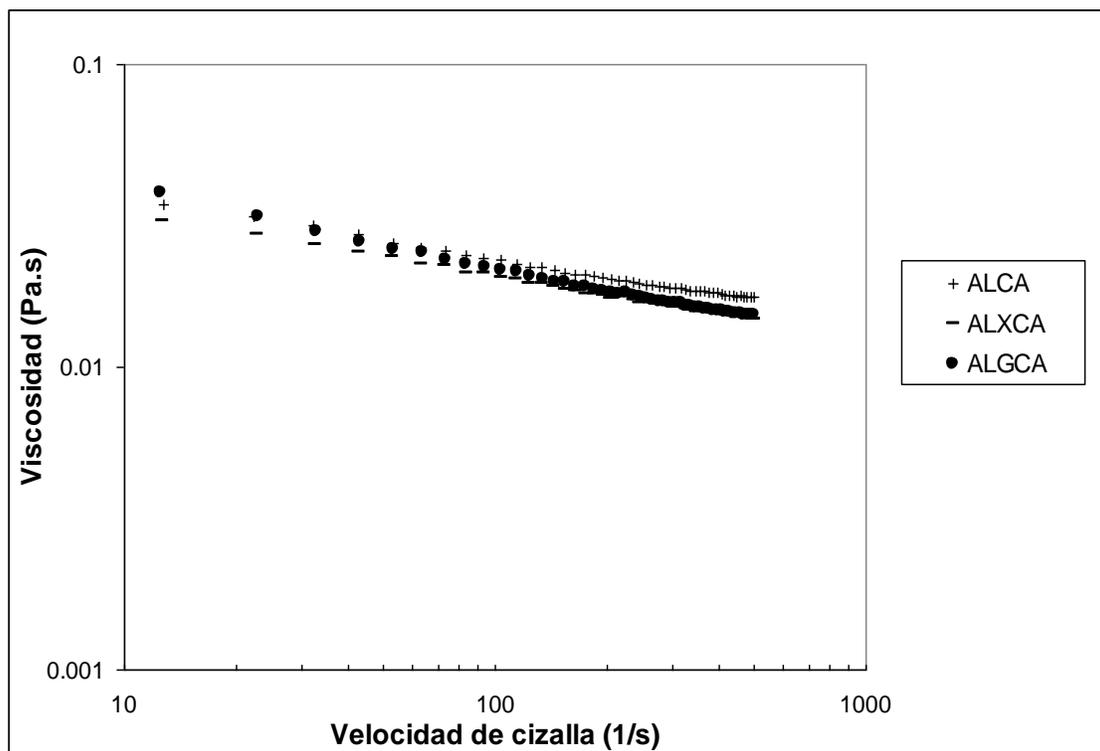
**Figura 25. Curva de viscosidad en función de la velocidad de cizalla para las muestras de ALNA, ALXNA y ALGNA**

En la Figura 26, se pueden observar las dispersiones de ALCA, ALXCA y ALGCA, las cuales tuvieron un comportamiento no newtoniano, ya que se ajustaron a un modelo matemático de la ley de la potencia, se infiere que se tiene competencia entre los hidrocoloides, contrario al efecto de la adición de sales de NaCl. En presencia de sales de CaCl<sub>2</sub>, los sistemas aún en mezcla, son similares, pero la dispersión de ALCA, fue menos fluidificante con índice de comportamiento al flujo de (0.81), aunque no fue tan lejano en comparación con las otras dos dispersiones (Cuadro 7).

La dispersión ALCA tuvo mayor efectividad con la interacción de sales de CaCl<sub>2</sub>, la viscosidad no presentó efecto con el cizallamiento y la dispersión de ALXCA fue menos adelgazante a la cizalla en comparación con la dispersión

ALGCA, que tuvo mayor índice de consistencia ( $0.06 \text{ Pa}\cdot\text{s}^n$ ), pero menor índice de comportamiento al flujo (0.74), como se mencionó antes, que existió un sistema más complejo al tener redes tridimensionales que se forman al adicionar sales de  $\text{CaCl}_2$  con gelana (Morris y col., 2012).

Las dispersiones de ALXCA y ALXNA fueron menos adelgazantes a la cizalla en comparación con las dispersiones de ALGNA, y ALGCA, por lo que se infiere que hubo mayor efectividad para la formación de la red tridimensional estable y fue mayor la viscosidad con la adición de sales de  $\text{NaCl}$ , como ha reportado Miyoshi y col., (1994).

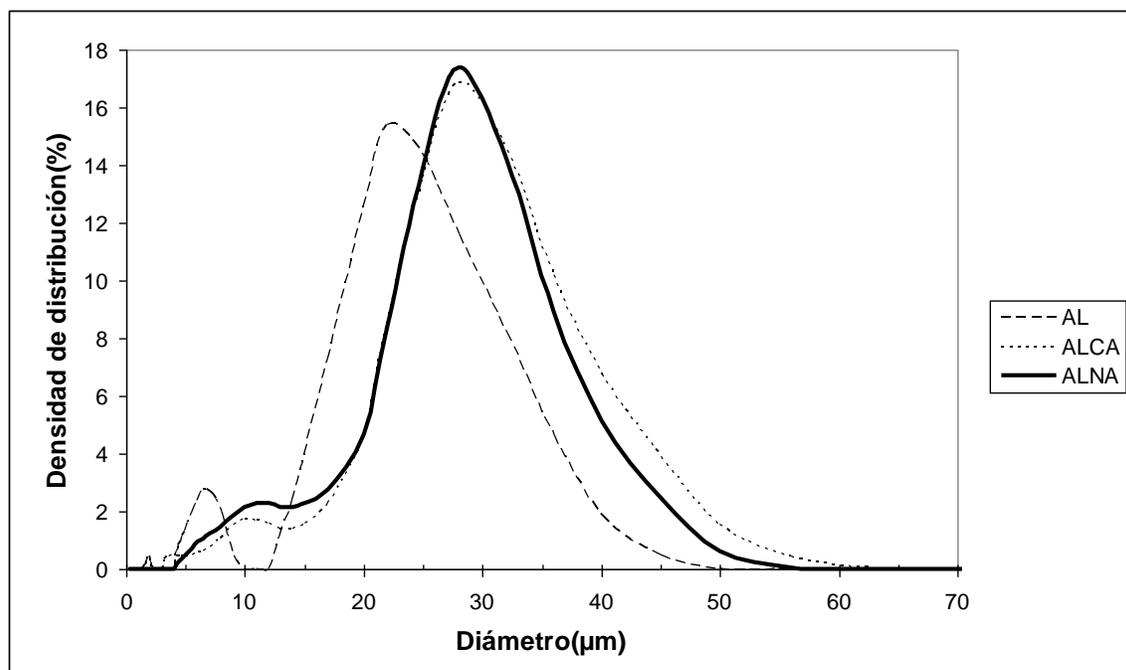


**Figura 26. Curva de viscosidad en función de la velocidad de cizalla para las muestras de ALCA, ALXCA y ALGCA.**

### 3.5 TAMAÑO DE PARTÍCULA

En la Figura 27, se muestran las dispersiones de AL, ALNA y ALCA, donde se puede verificar que AL presentó una distribución bimodal cuyo valor máximo de la moda es de 21  $\mu\text{m}$ .

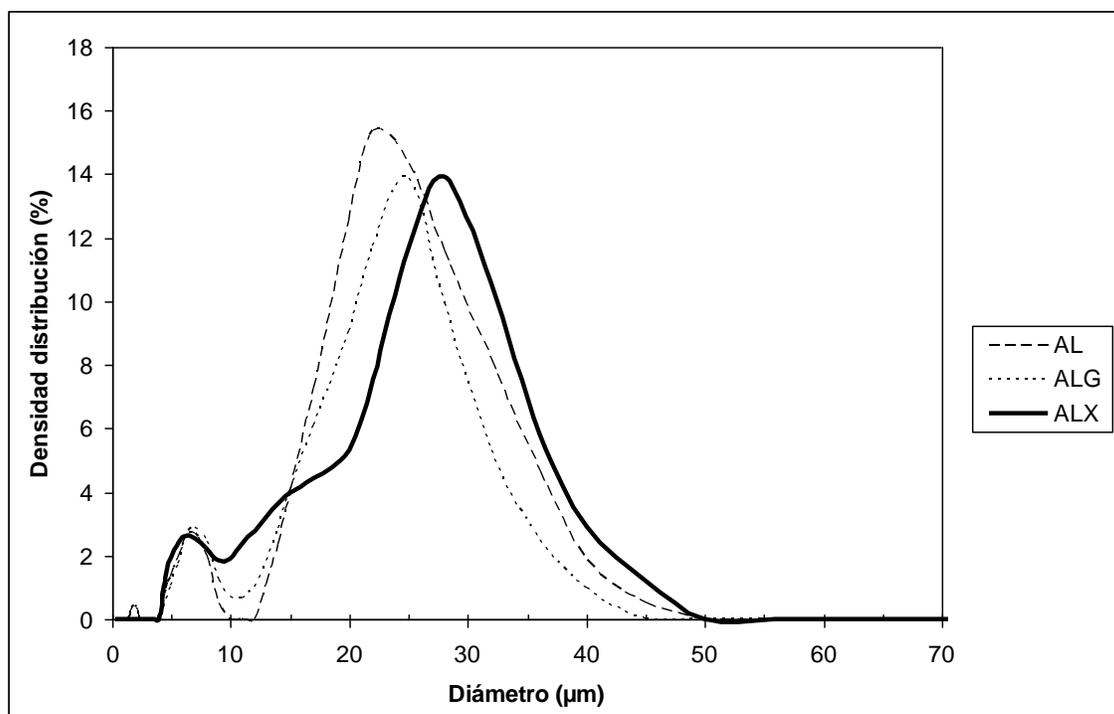
En las dispersiones ALNA y ALCA se tuvo aumento de la moda hasta 28  $\mu\text{m}$  con una pequeña diferencia de 1% en la densidad de distribución entre éstas, esto quiere decir que se promovieron más interacciones, por lo tanto, se formaron mayor cantidad de agregados.



*Figura 27. Distribución de tamaño para las muestras de AL, ALCA y ALNA.*

En la Figura 28, se presentan las dispersiones de AL, ALX y ALG, se observa que en la dispersión de ALG la moda es de 25  $\mu\text{m}$  y en mezcla de ALX es de 28  $\mu\text{m}$ , por lo que hubo un aumento de la moda en comparación con la dispersión de AL, la cual fue de 21  $\mu\text{m}$  como se mencionó anteriormente.

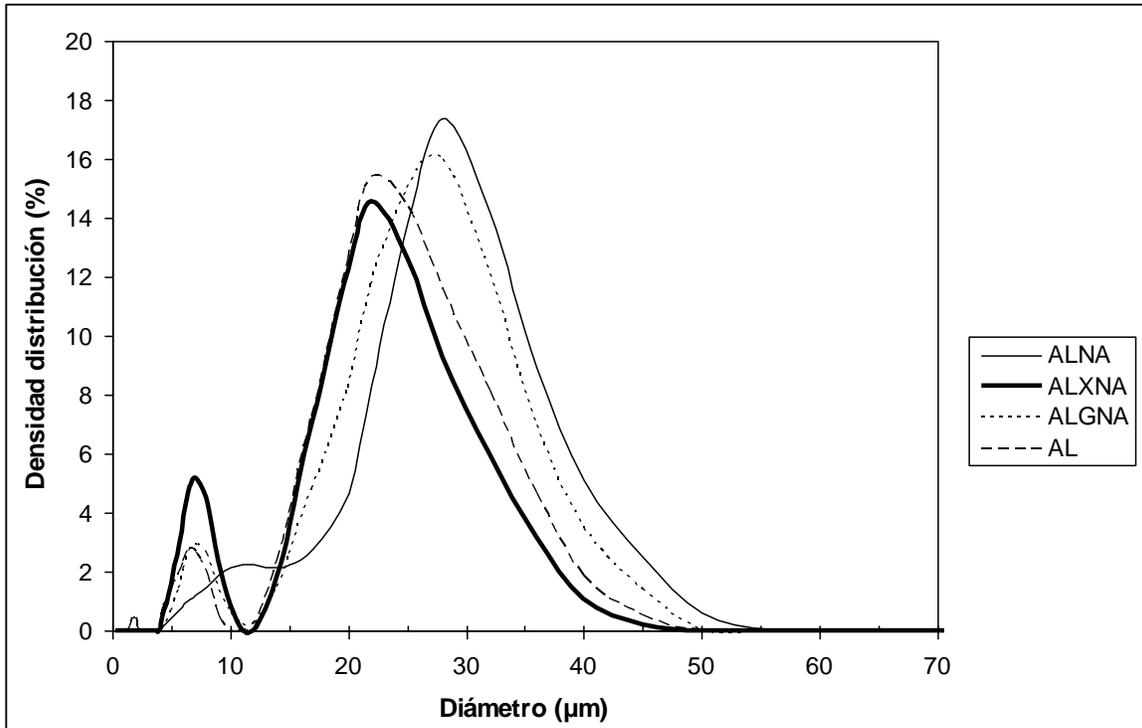
Se dedujo que existió dominio por parte de las moléculas de AL, sobre las del hidrocoloide cuando estuvieron en mezcla, actuando de manera independiente en el sistema, ya que se puede interpretar del gráfico que se mantiene una zona muy marcada que es la primera moda o población comparando las tres dispersiones y podemos suponer que son moléculas de AL que se mantienen, aunque en la mezcla de ALX se presentó un cambio en la forma de la curva tratando de formar otro grupo de moléculas de ese tamaño, pero no están totalmente bien definidas y pudiera haber posible agregación entre los compuestos aumentando por consecuencia la población de mayor tamaño en esta dispersión.



**Figura 28. Distribución de tamaño para las muestras de AL, ALG y ALX.**

En la Figura 29, se muestra la comparación entre las muestras de ALNA, ALXNA y ALGNA en esta se observa que el ALNA presentó mayor tamaño de población con 28  $\mu\text{m}$ , al igual que la dispersión de ALGNA. En el caso de la dispersión de ALGNA se puede suponer que se promovió una interacción entre las moléculas de la misma naturaleza y se aumentó la moda que en comparación con la dispersión de AL, Nikerson(2003) y Morris y col.(2012), reportaron que tanto la gelana como la xantana son sensibles a la presencia de sales de NaCl, los cuales promueven la asociación de dobles hélices, y la gelana no suele afectar a los agregados de almidón lipofílico aún en presencia de sales de NaCl, sin embargo, su efecto en la distribución de tamaño de partícula se hizo más evidente en la dispersión de ALXNA, donde se observó que las moléculas de almidón lipofílico que originalmente se agregan en presencia de sales de NaCl tienden a no asociarse y si puede resaltar la marcada diferencia entre dos poblaciones, reduciendo la moda de mayor tamaño hasta 22  $\mu\text{m}$ .

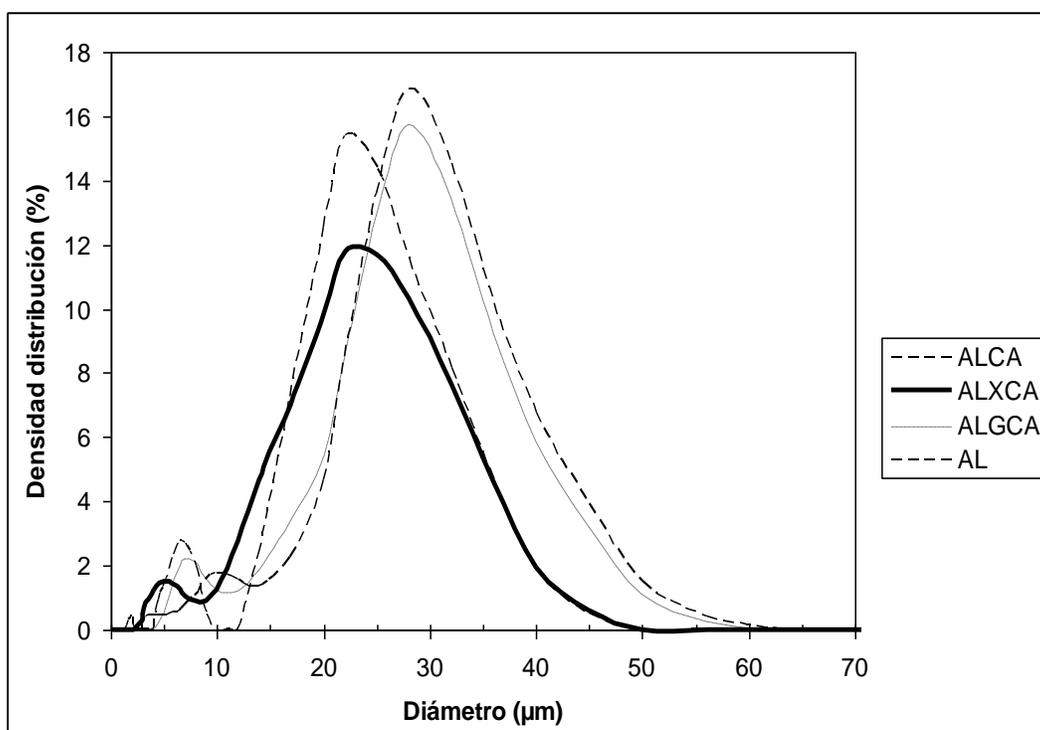
Esto se atribuyó a una probable competencia por asociarse con las sales de NaCl, de tal forma que entre el almidón lipofílico y xantana la distribución de tamaños de partícula observada puede ser reflejo de la formación de asociaciones de xantana, que interfirieron en la formación de agregados entre moléculas de almidón lipofílico. Khouryieh y col. (2007), han reportado que la xantana en presencia de NaCl induce un ordenamiento de su estructura de forma extendida debido a las repulsiones electrostáticas de los grupos cargados en las cadenas laterales. En la dispersión de ALGNA es posible considerar una competencia entre los polisacáridos por asociarse con las sales de NaCl presentes, sin embargo, su efecto fue menos evidente en la distribución de tamaños de partícula, sabiendo que la gelana forma geles débiles con esta sal monovalente (Morris y col., 2012).



**Figura 29. Distribución de tamaño para las muestras de AL, ALNA, ALXNA y ALGNA.**

En la Figura 30 se presentan las dispersiones de ALCA, ALXCA Y ALGCA, se observó una tendencia similar a la observada cuando se adicionó NaCl pero con valores de diámetro mayores, en la dispersión de ALXCA se tiene una moda de 25 µm y se constató un tamaño de partícula menor en la distribución en comparación la dispersión de ALGCA que tuvo una moda de 28 µm. La xantana promovió un ordenamiento de su estructura formando agregados de forma extendida de mayor tamaño (Sworn y col., 1995; Khouryieh y col., 2007), siendo más adelgazante a la cizalla esta mezcla con  $Ca^{2+}$ , con viscosidad aparente igual a la mezcla con xantana y NaCl. Por esta razón se asume una interacción entre cada uno de los polisacáridos con las de  $CaCl_2$ .

Morris y col.(2012), reportaron que la fuerza de unión de las moléculas de agua en presencia de gelana con la adición de iones con mayor carga promueve la agregación y eficacia en el incremento de formación de geles, al tener presencia de iones divalentes con concentraciones no mayores a 0.15% p/p se forman geles débiles, esta agregación se llevó a cabo por contacto directo de la unión de las moléculas de agua y gelana con su conformación de dobles hélices (Morris y col., 2012; Nickerson, 2003).



**Figura 30. Distribución de tamaño para las muestras de AL, ALCA, ALXCA y ALGCA.**

### 3.6 ADSORCIÓN

En las Figuras 31, 32 y 33, se pueden observar los gráficos de tensión superficial en función del tiempo en dispersiones de AL, ALNA y ALCA. La primera curva que se muestra en la Figura 31 presentando la tensión superficial constante en 70 mN/m, es el agua, que se tomó como referencia de la tensión superficial de un líquido, ya que ésta ayudó a realizar la comparación entre cada una de las dispersiones elaboradas.

Se observó en las curvas que a concentraciones de (1 - 5 %), en la dilución de AL, existió un retardo en la adsorción para poder llegar al equilibrio de la interfase o la saturación de la misma, éstas mostraron los tres regímenes de adsorción en comparación con las curvas de (7 - 10%), por lo que esto se pudo atribuir a que existieron cambios conformacionales de las moléculas en la primera etapa, así como reordenamientos en la segunda etapa, por ejemplo, en la concentración de 10% se obtuvo una tendencia sin ningún cambio y esto pudo ser debido a una posible acumulación en la monocapa y se atribuyó a la relajación continua de la capa adsorbida (Beverung y col., 1999), se tuvieron mayor cantidad de moléculas en la interfase en esta dispersión, teniendo valores constantes de tensión superficial.

En las dispersiones de ALNA y ALCA se observó que existió una acumulación de moléculas en la interfase, que hizo más eficiente la adsorción en función del tiempo, debido a una menor cantidad de cambios conformacionales en el primer régimen con lo que no se alcanzó a notar el fenómeno de adsorción en los regímenes I y II, facilitándola.

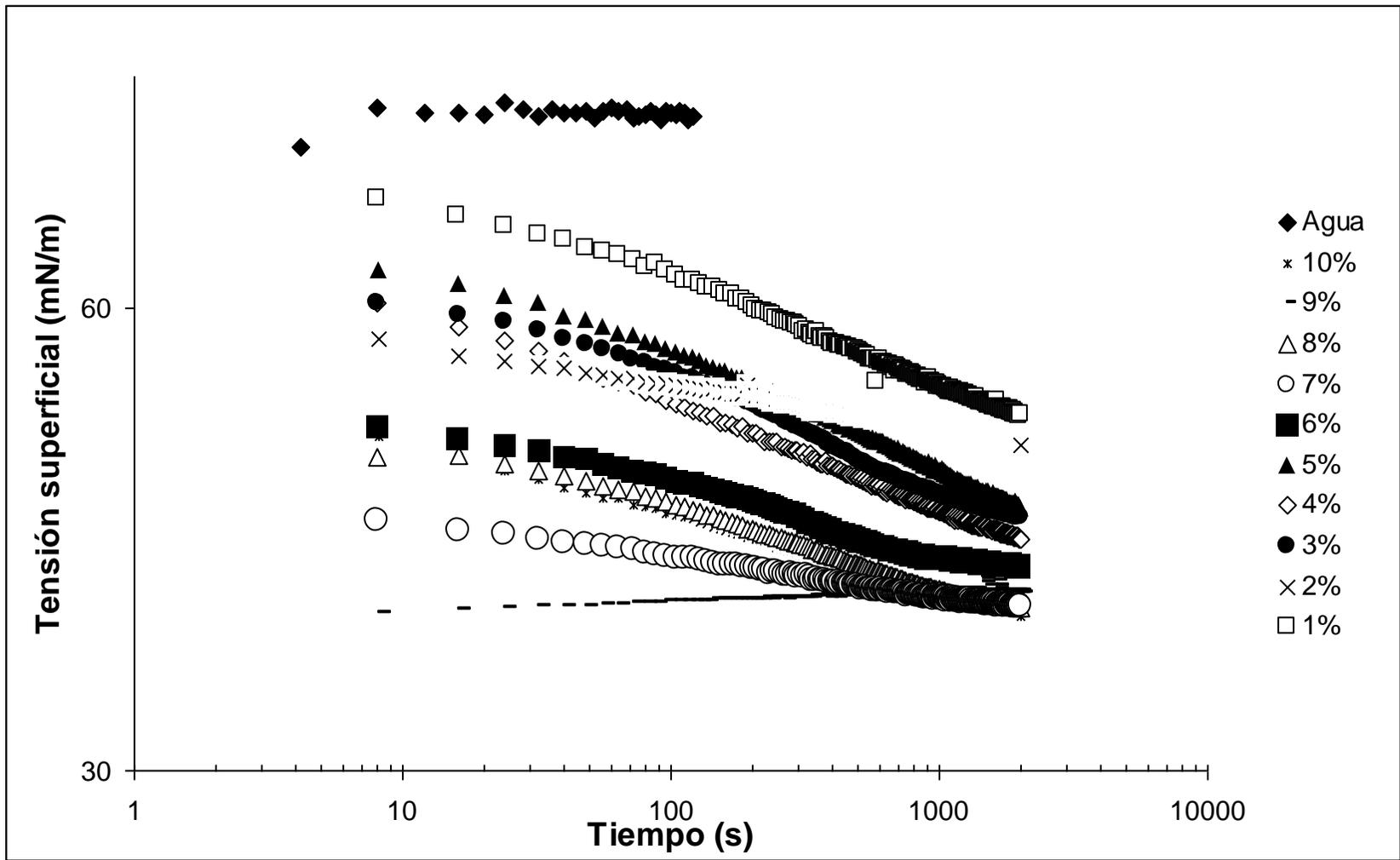
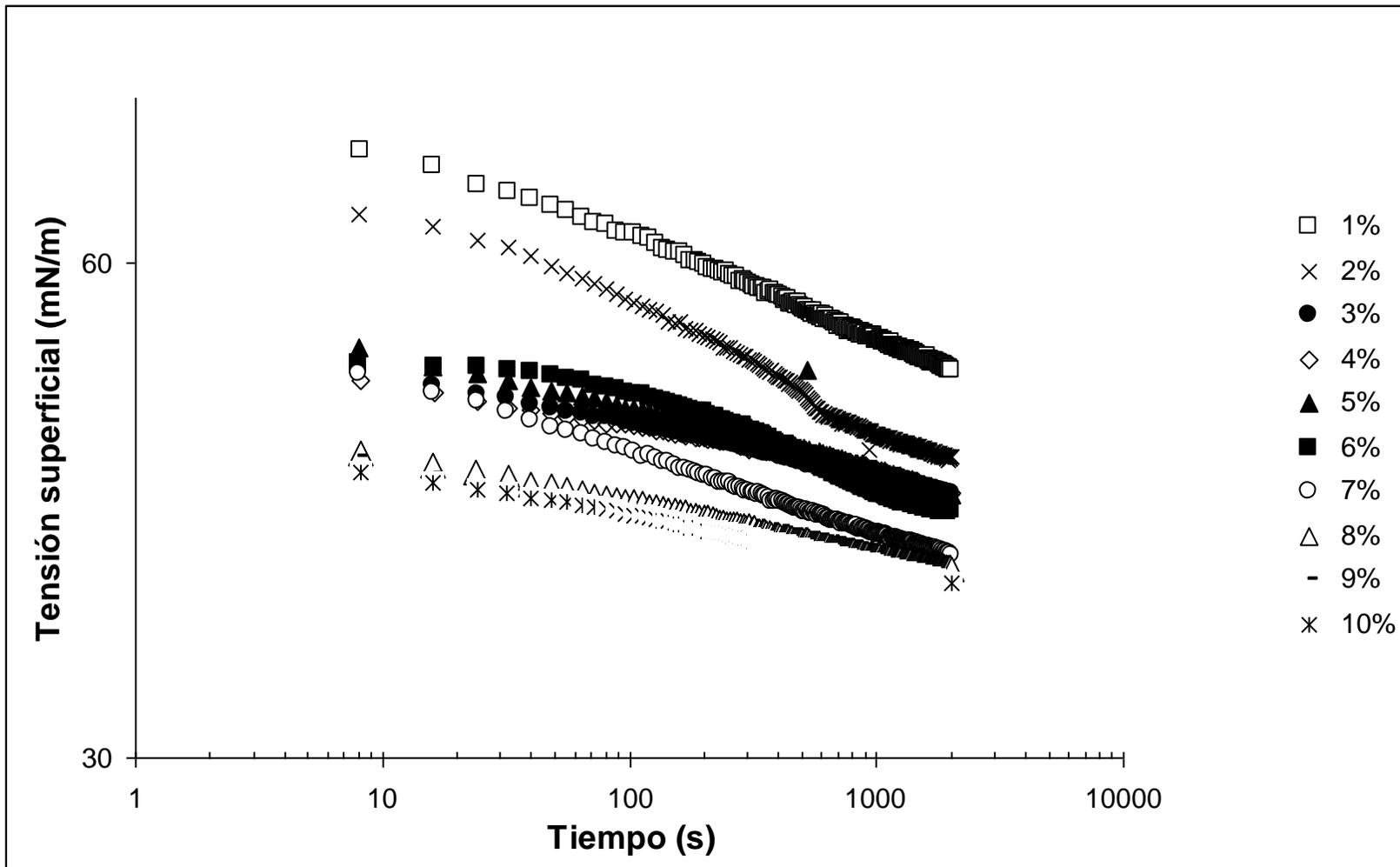
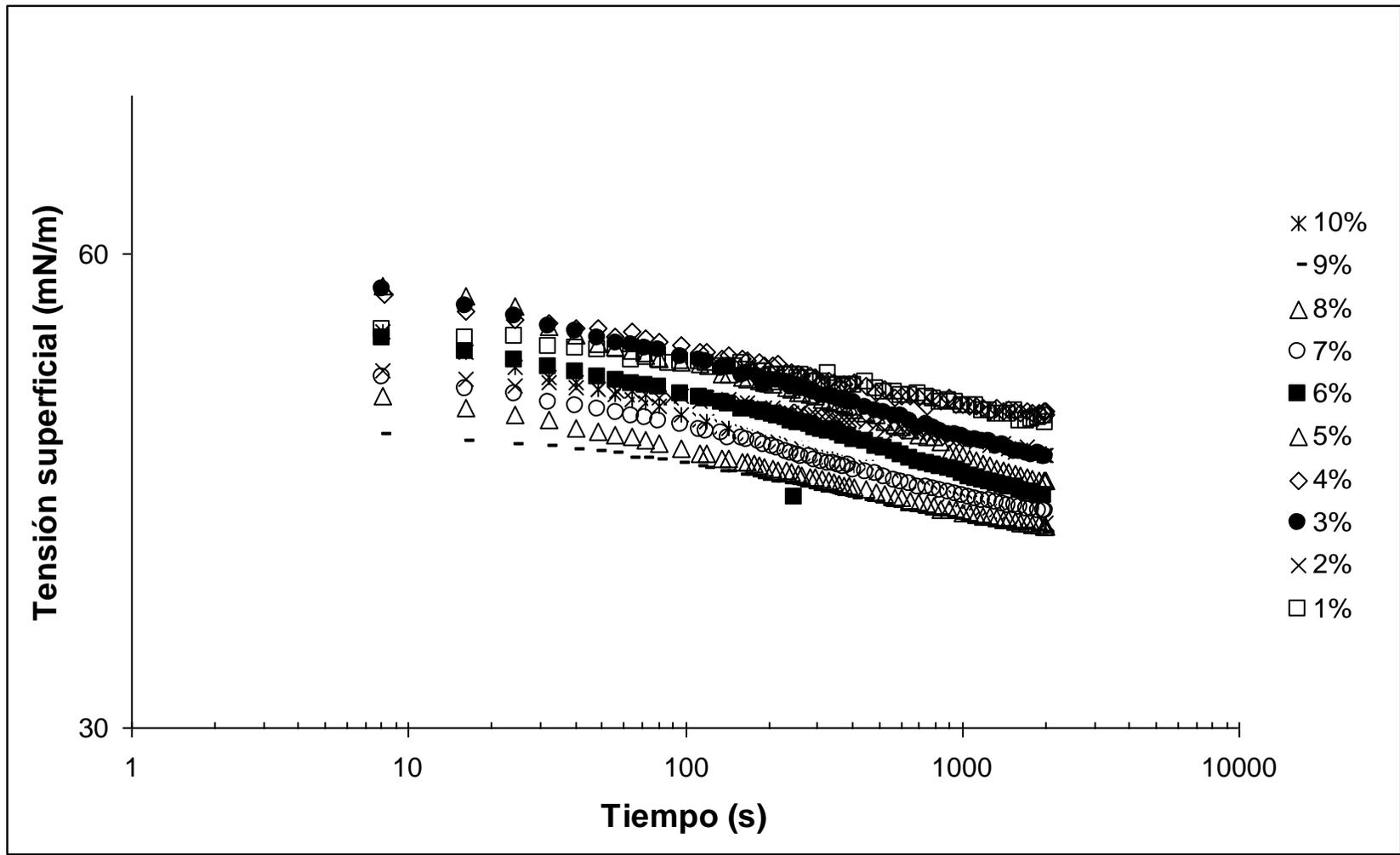


Figura 31. Tensión superficial en función del tiempo de las diluciones de AL.



*Figura 32. Tensión superficial en función del tiempo de las diluciones de ALNA.*



*Figura 33. Tensión superficial en función del tiempo de las diluciones de ALCA.*

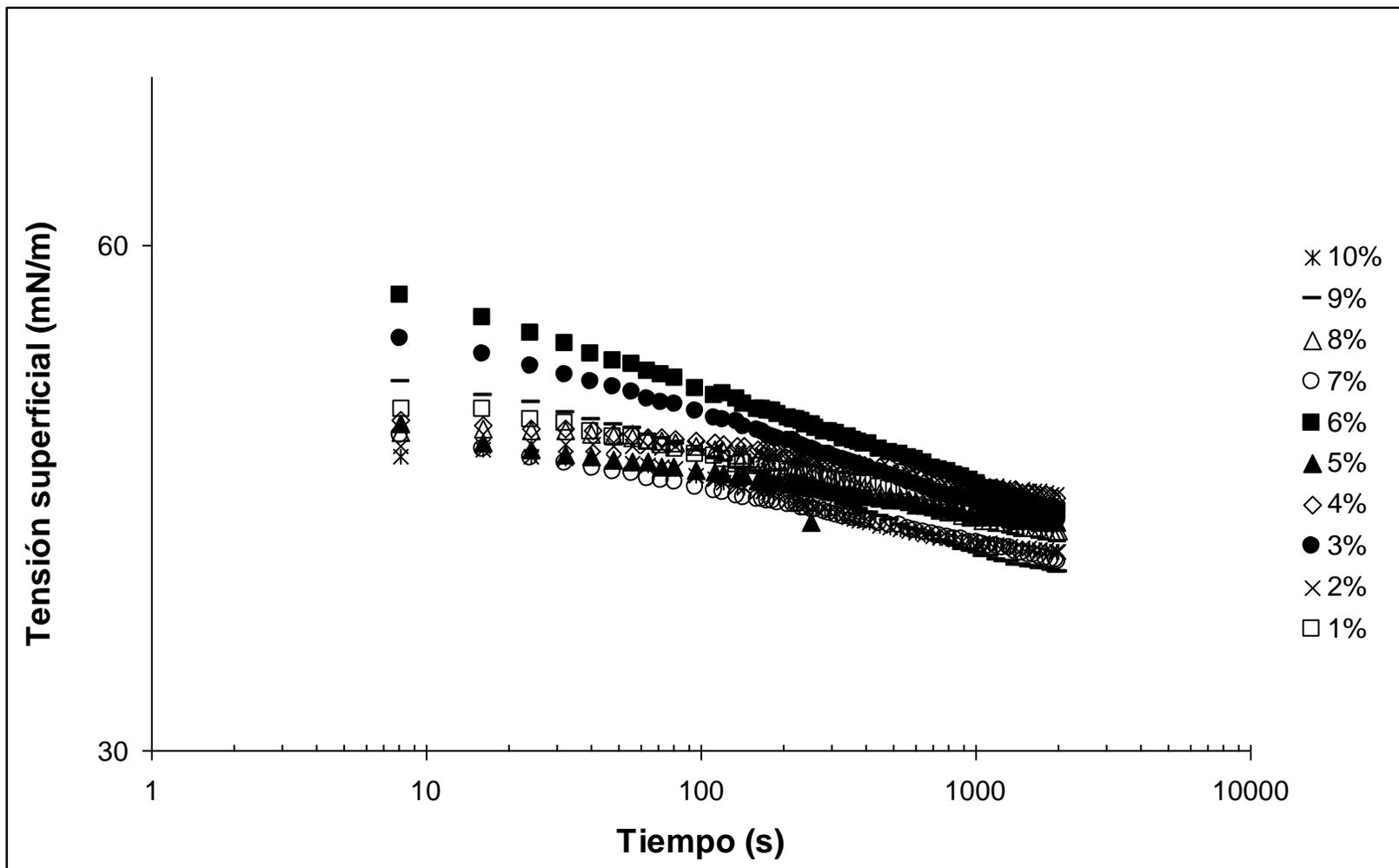
En el Cuadro 8, se muestran los valores al equilibrio de las dispersiones de AL, ALNA y ALCA, en general, se obtuvieron valores similares de tensión superficial en equilibrio, sin embargo, para la dispersión de ALCA, el sistema llegó al equilibrio con valores más bajos de tensión superficial con concentraciones de (1- 5%), pero en esta dispersión se obtuvieron valores más altos con concentraciones (8 - 10%), que en comparación con las otras dos dispersiones. En concentraciones (7 - 10%), se mostró mayor efecto y se obtuvo influencia directa en la tensión al equilibrio con las dispersiones de ALCA, ya que se mantuvo el equilibrio en éstas. Además de que se observó ya una saturación debido a que el cambio en los valores no fue mayor a la unidad.

***Cuadro 8. Valores de tensión en equilibrio en la interfase en cada concentración en las muestras de AL, ALNA y ALCA.***

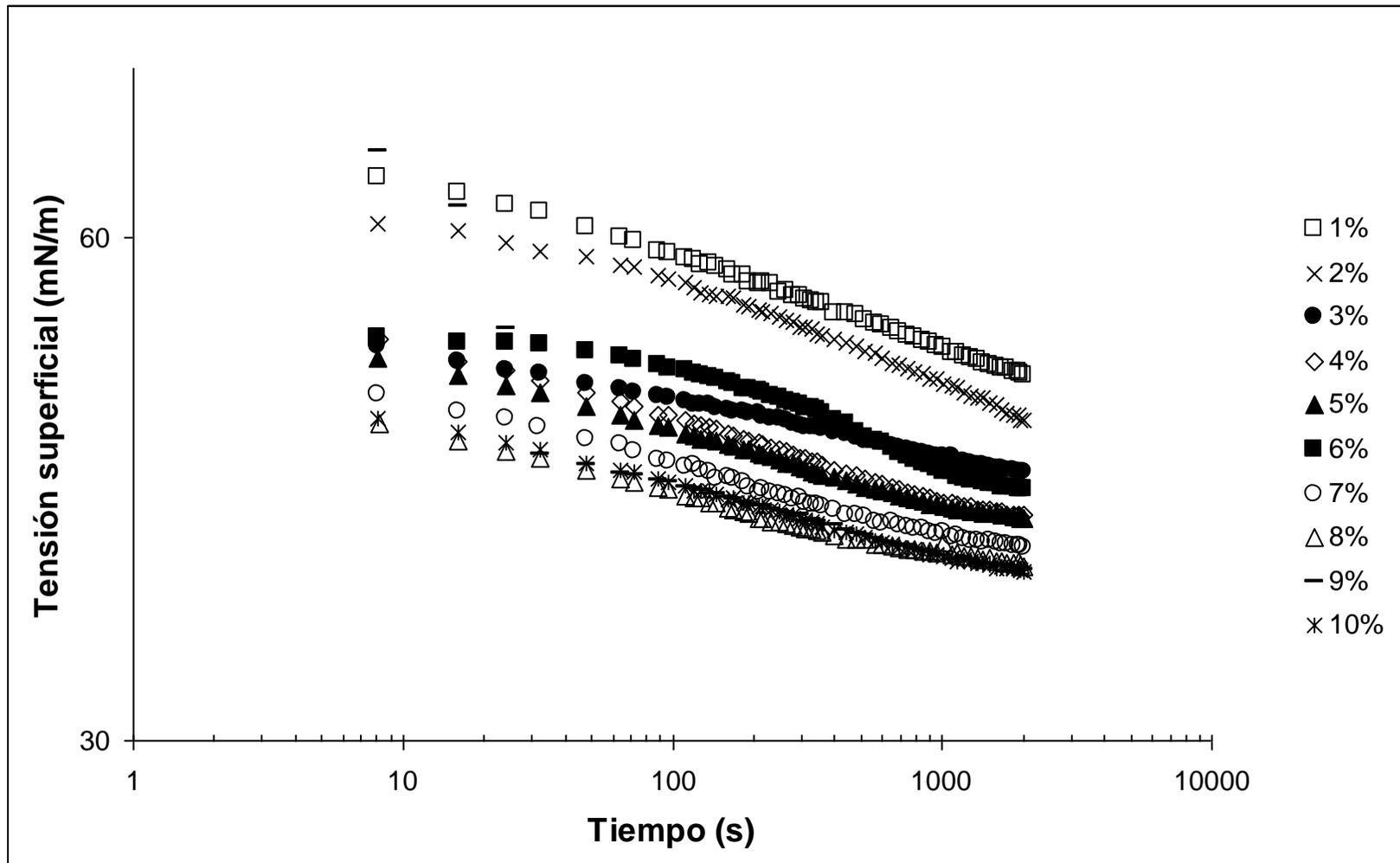
[ ]	AL (mN/m)	ALNA (mN/m)	ALCA (mN/m)
1%	53	53	49
2%	50	48	47
3%	46	46	47
4%	45	46	50
5%	47	46	45
6%	43	45	44
7%	40	42	43
8%	40	41	42
9%	41	41	42
10%	40	40	42

En las Figuras 34, 35 y 36, se presentan las dispersiones de ALX, ALXNA y ALXCA. En la dispersión ALX latendencia en las curvas fue decreciente, ya que obtuvo menor tensión superficial en la mezcla de 10%, en comparación con la dispersión de ALXNA, ésta presentó mayor tensión superficial en las concentraciones de 1% y 2%, así como se observó la diferencia en comparación con las concentraciones consecuentes de esta dispersión, por lo que se puede inducir que a partir de 3% existió acumulación de las moléculas en la dispersión de ALXNA, que pudo deberse al aumento de las entidades adsorbidas, lo que disminuyó la tensión superficial, promoviendo cambios conformacionales para la saturación de la interfase (Beverung y col, 1999 y Dickinson, 2010).

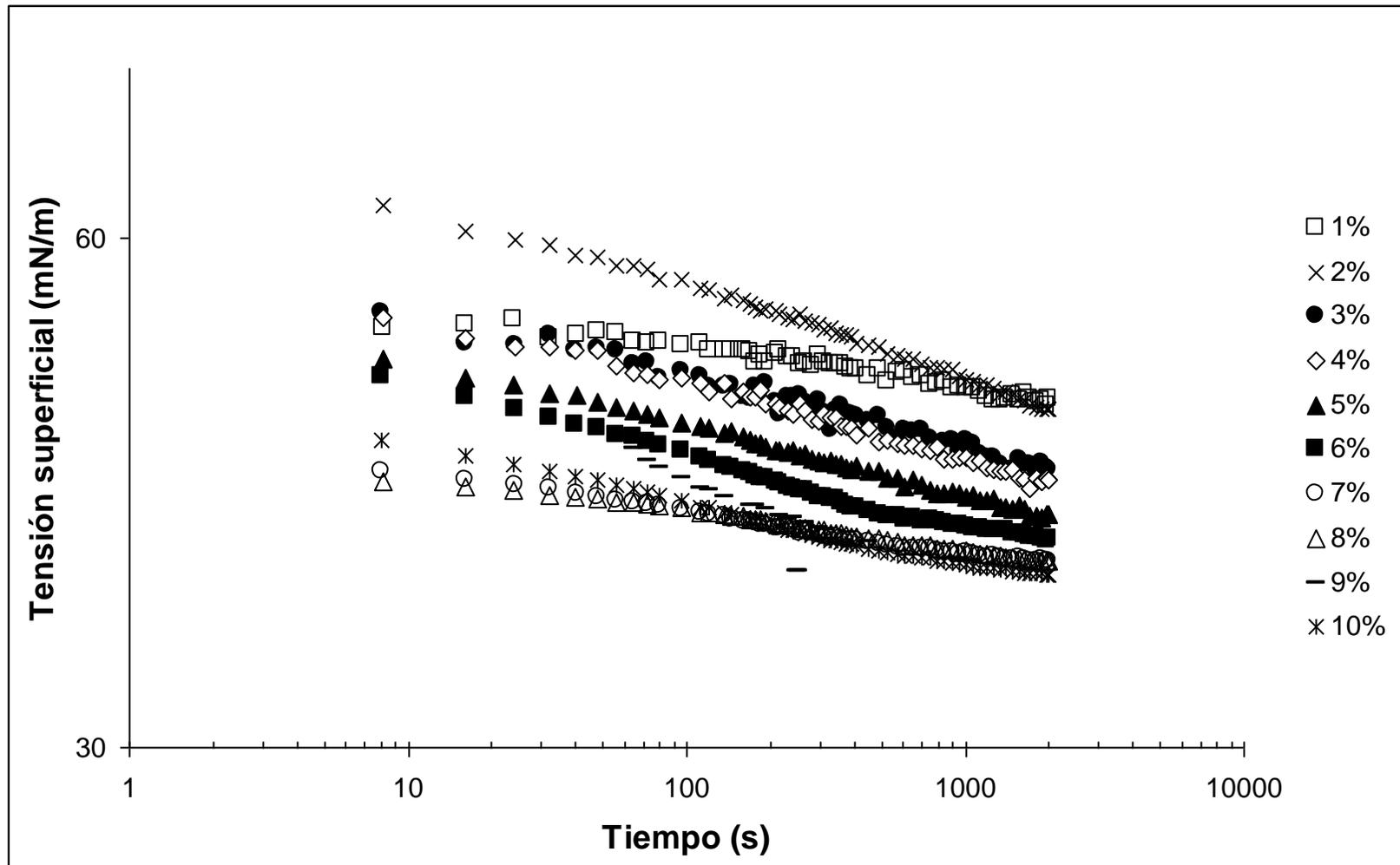
En la dispersión de ALXCA se observó un comportamiento similar en comparación con la dispersión de ALXNA, se puede decir que no existió un cambio notable del régimen I al II para la dispersión de ALXCA, pero se nota ligeramente para las concentraciones de 1% y 2% como se mencionó anteriormente. En la transición del régimen II al III para la dispersión de ALXCA, la tendencia mostrada se mantuvo y fue más notable con concentraciones de (3 - 10%), desapareciendo la transición del régimen I al II. La tensión superficial más baja la obtuvo la dispersión de ALXCA.



*Figura 34. Tensión superficial en función del tiempo de las diluciones de ALX.*



*Figura 35. Tensión superficial en función del tiempo de las diluciones de ALXNA.*



*Figura 36. Tensión superficial en función del tiempo de las diluciones de ALXCA.*

En el Cuadro 9, se puede observar los valores al equilibrio de cada concentración de las dispersiones de ALX, ALXNA y ALXCA.

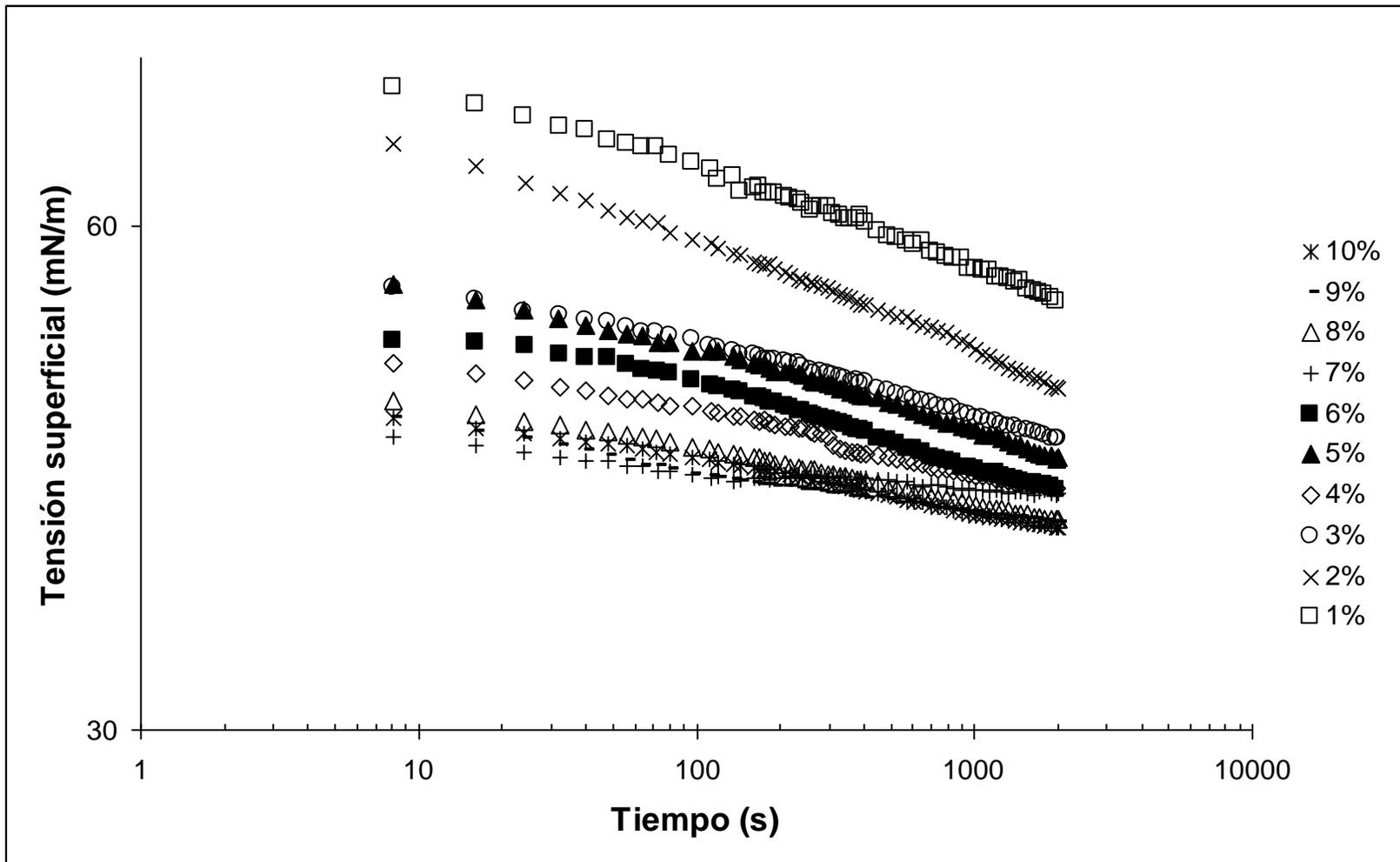
En la dispersión de ALXCA con concentraciones de (1- 3%), se obtuvo mayor tensión superficial que en comparación con las otras dos dispersiones al inicio de las diluciones, a partir de la concentración de 4% se obtuvieron valores similares en todas las concentraciones, así como se presentó un equilibrio de la concentración desde 7% para la dispersión de ALXCA, esto quiere decir que ya no existió un cambio a partir de ésta concentración hasta llegar al 10 %, dando el valor más bajo para la tensión superficial, en comparación con las tres dispersiones presentadas.

***Cuadro 9. Valores del equilibrio en la interfase en cada concentración en las muestras de ALX, ALXNA y ALXCA.***

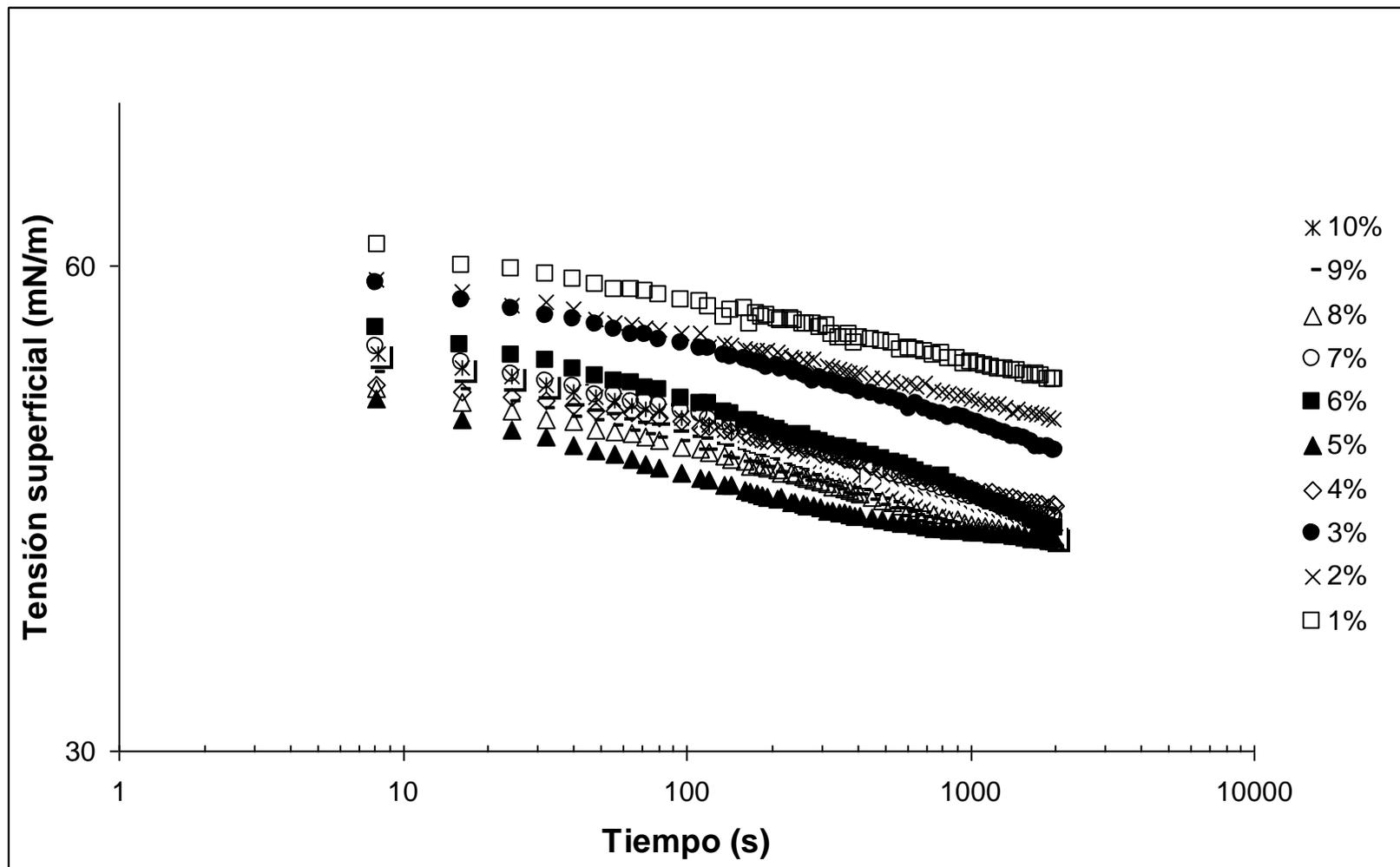
[ ]	ALX (mN/m)	ALXNA (mN/m)	ALXCA (mN/m)
1%	44	44	50
2%	45	45	49
3%	43	43	46
4%	45	45	45
5%	43	43	43
6%	44	44	42
7%	41	41	40
8%	43	43	40
9%	40	40	40
10%	41	41	40

En comparación con las dispersiones de AL, ALNA y ALCA no se mantuvieron valores al equilibrio de la tensión superficial, se obtuvieron cambios con concentraciones de (7 - 10%) y la dispersión de AL, fue la que obtuvo valores más similares exceptuando con concentraciones de 9 %.

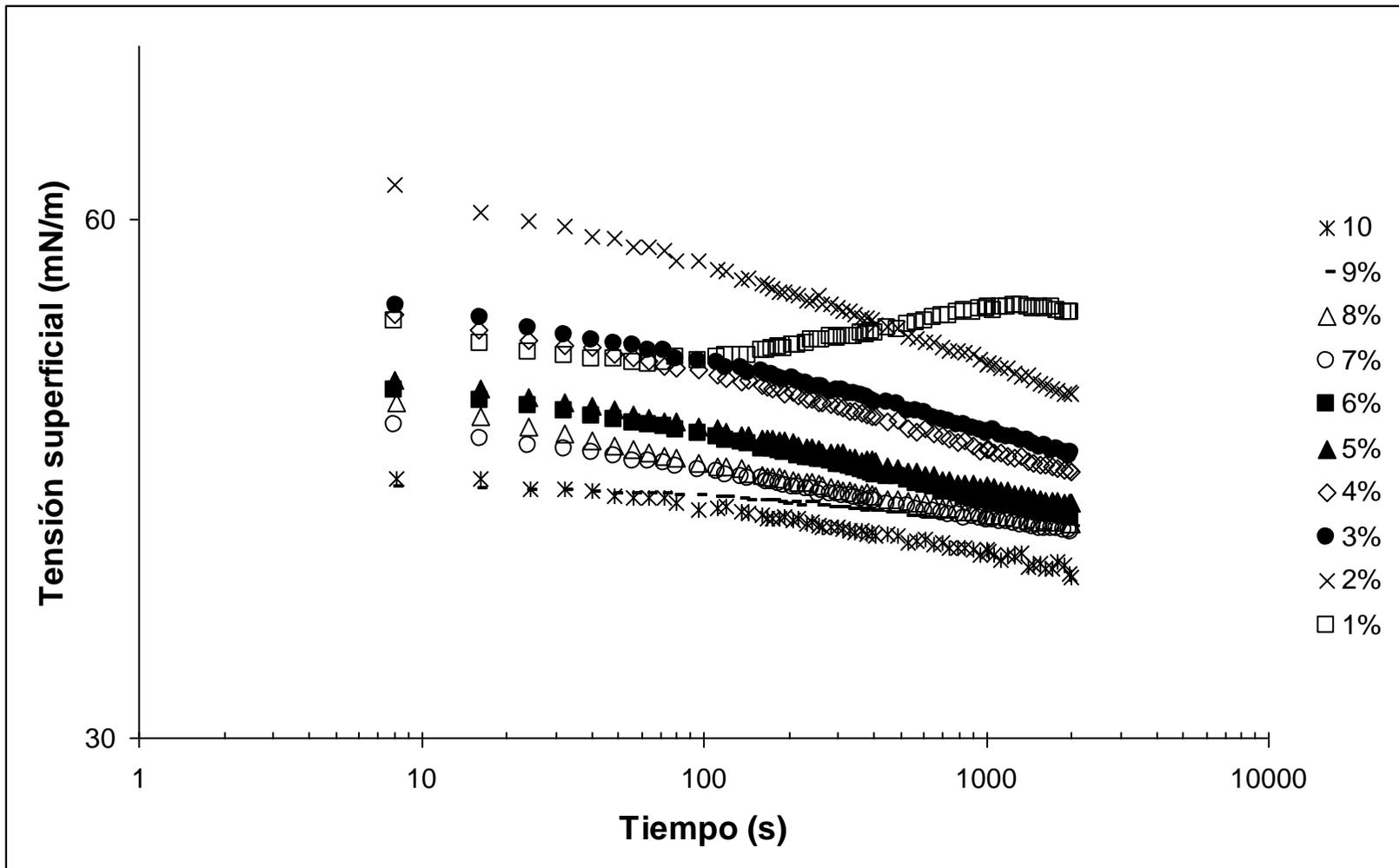
En las Figuras 37, 38 y 39, se muestran las dispersiones de ALG, ALGNA y ALGCA, se verificó que con concentraciones más bajas se retardó la adsorción en la interfase, que con concentraciones más altas, ya que al tener menor cantidad de moléculas en la superficie se llevó a cabo una reducción considerable de la tensión superficial, por ejemplo, en la dispersión de ALG, con concentraciones de 1% y 2% se presentó una marcada diferencia en la reducción de la tensión superficial, en comparación con las concentraciones a partir de (3 - 10%), donde se redujo más la tensión superficial, se puede inferir que se facilitó la saturación de la interfase teniendo interacción las moléculas de los polisacáridos y las sales de  $\text{CaCl}_2$ , por lo que el régimen II de adsorción se presentó antes que en comparación con las concentraciones de 1% y 2%, ya que existió saturación en la monocapa al disminuir la tensión superficial, donde hubo cambios en la concentración de la superficie formando teniendo acumulación de moléculas en ésta (Beverung y col, 1999 y Dickinson, 2010), en presencia de  $\text{CaCl}_2$ , se presentó un comportamiento muy similar exceptuando una variación en la concentración de 1% donde primero la tendencia se mantuvo en cierto equilibrio y después subió, esto puede ser debido a un error experimental. Con adición de  $\text{NaCl}$ , se obtuvo un comportamiento donde se observaron los regímenes II y III, ya que la tendencia fue casi lineal, lo que quiere decir que existió probablemente saturación de la interfase y aumentaron las entidades polares y no polares de las moléculas existentes, hasta llegar a la formación de una red (Beverung y col, 1999 y Dickinson, 2010).



*Figura 37. Tensión superficial en función del tiempo de las diluciones de ALG.*



*Figura 38. Tensión superficial en función del tiempo de las diluciones de ALGNA.*



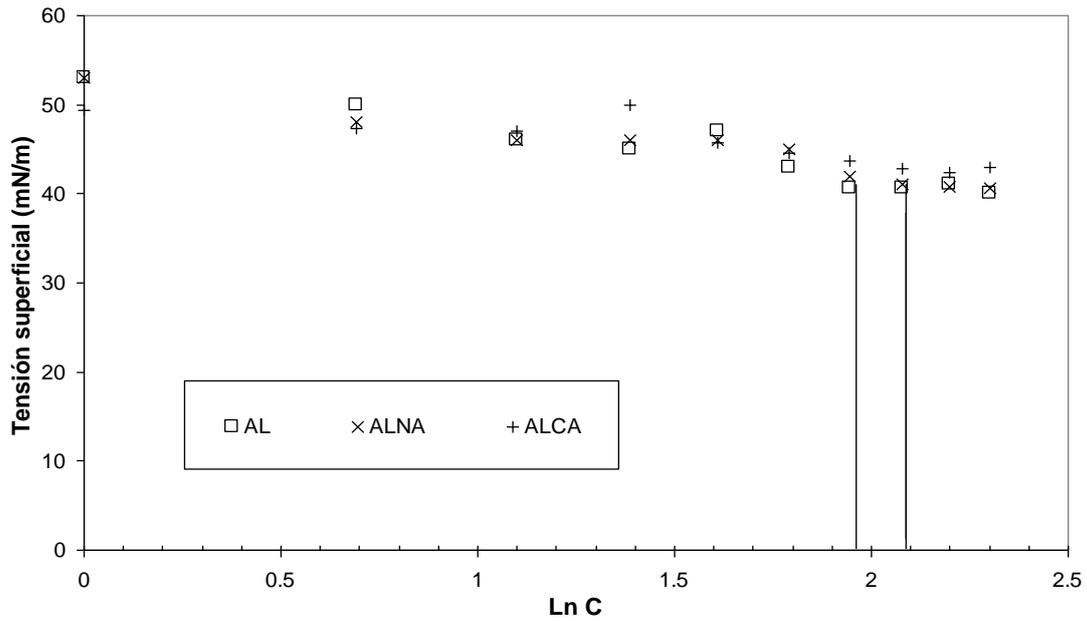
*Figura 39. Tensión superficial en función del tiempo de las diluciones de ALGCA.*

En el Cuadro 10, se muestran los valores de tensión al equilibrio de las dispersiones de ALG, ALGNA y ALGCA. En presencia de sales de  $\text{CaCl}_2$  se presentó un valor al equilibrio en 10% más bajo que en comparación a las dos muestras y esto quiere decir que se facilitó la adsorción en la interfase, así como en las dispersiones de AL y ALNA. Los valores de tensión al equilibrio son similares y el comportamiento sigue siendo inversamente proporcional, se tomó en cuenta que en la concentración de 1% la tensión superficial fue mayor para la dispersión de 1%, comparado con las dispersiones de xantana. Estas dispersiones obtuvieron menor tensión al equilibrio para la dispersión de ALXCA. También se presentaron valores similares para las dispersiones de los dos polisacáridos en ausencia de sales y presencia de sales de NaCl.

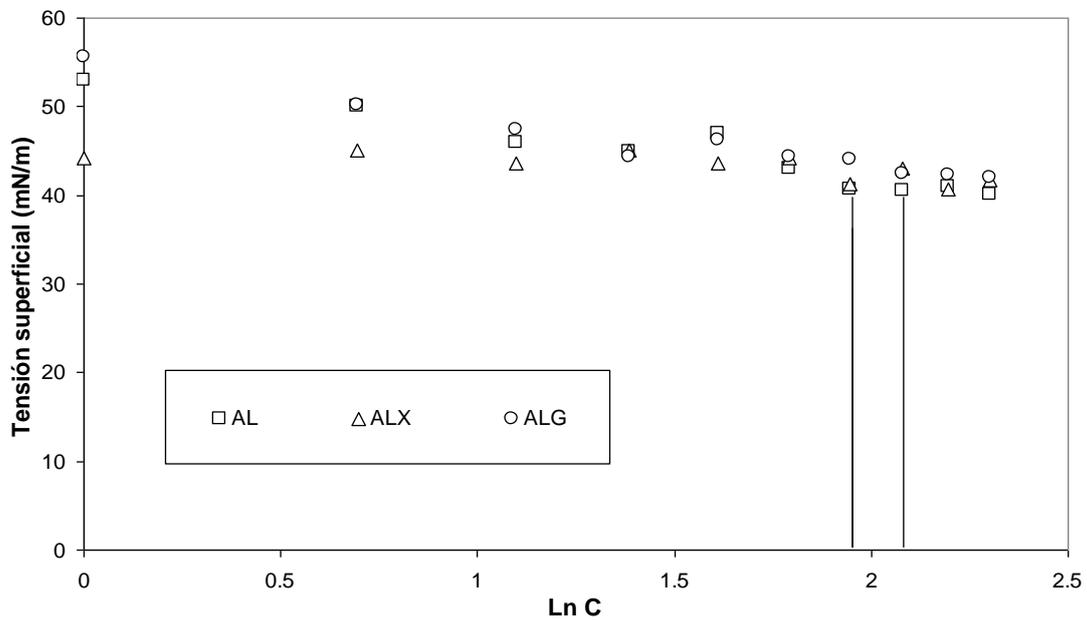
***Cuadro 10. Valores del equilibrio en la interfase en cada concentración en las muestras de ALG, ALGNA y ALGCA.***

[ ]	ALG (mN/m)	ALGNA (mN/m)	ALGCA (mN/m)
1%	55	52	54
2%	50	50	49
3%	47	48	46
4%	44	45	45
5%	46	43	43
6%	44	43	42
7%	44	44	41
8%	42	43	42
9%	42	42	42
10%	42	43	39

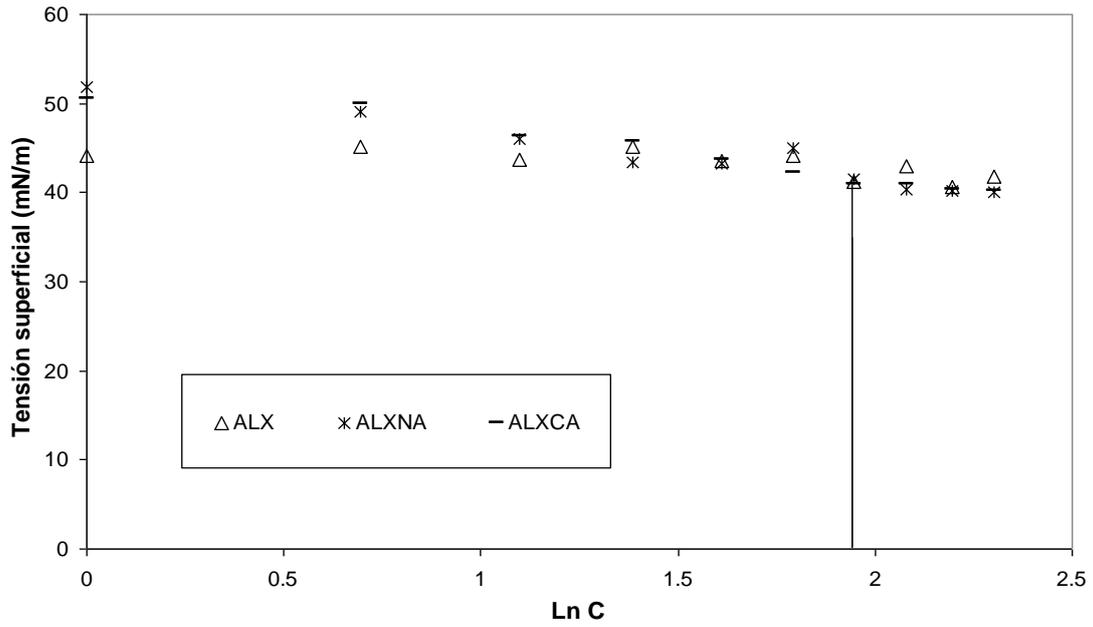
En las Figuras 40a, 40b, 41a y 41b, se muestra el gráfico del logaritmo natural de las concentraciones en función de la tensión superficial al equilibrio. En cada una de las dispersiones se observó el mismo comportamiento para obtener la concentración crítica de adsorción (CCA). En las dispersiones de ALXNA, ALXCA y ALGCA, se obtuvieron los valores de CCA más bajos y el equilibrio de estas dispersiones no fue el mismo que la tensión superficial al final del tiempo, por lo que se puede inferir que se continuó teniendo adsorción de las moléculas en la interfase para la reducción de la tensión superficial teniendo acumulación en ésta, volviéndose fuertemente compactas, por lo que se forman estructuras organizadas llamadas (micelas) (Dickinson., 2010; Rodríguez y col, 2002). Se dedujo que fue debido al constante acomodo, sensibilidad, así como la naturaleza de las moléculas, como sus grupos hidrofílicos o lipofílicos, dependió de cual se encontrara en mayor proporción y esto hizo mayor o menor la tendencia a la formación de micelas, por lo tanto, mayor o menor la CCA (Dickinson., 2003).



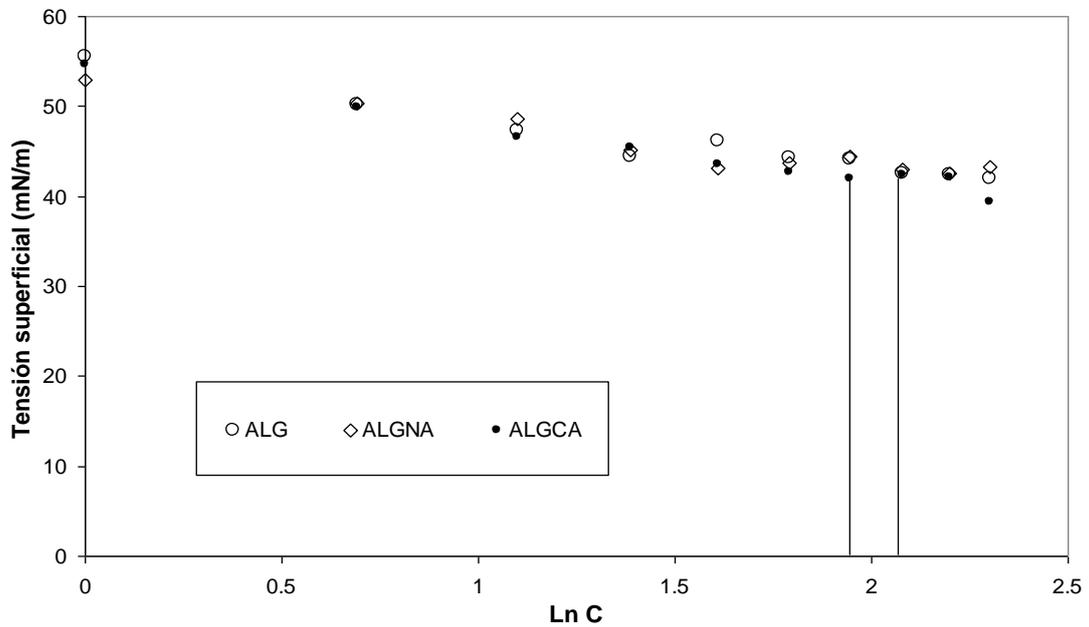
**Figura 40a. Concentración crítica de adsorción en función del logaritmo natural de la concentración para las muestras de AL, ALNA y ALCA.**



**Figura 40b. Concentración crítica de adsorción en función del logaritmo natural de la concentración para las muestras de AL, ALX y ALG.**



**Figura 41a. Concentración crítica de adsorción en función del logaritmo natural de la concentración para las muestras de ALX, ALXNA y ALXCA.**



**Figura 41b. Concentración crítica de adsorción en función del logaritmo natural de la concentración para las muestras de ALG, ALGNA y ALGCA.**

En el Cuadro 11, se muestra la CCA de cada una de las dispersiones experimentales y los valores obtenidos de CCA. Se resaltó que en las combinaciones de ALCA, ALNA, ALGy ALGNA, se facilitó la adsorción en la interfase posiblemente llegando a una saturación de ésta, dependió del tamaño, estructura, posición o naturaleza de los polisacáridos para poder interaccionar y reducir la CCA que está en función del valor al equilibrio de cada una de las dispersiones, pero se observó que las dispersiones que presentaron menor CCA fueron; ALXNA, ALXCA y ALGCA y las sales de NaCl, tuvieron cierta interacción con el almidón lipofílico, el cual promovió un acomodo de las moléculas para poder llegar al equilibrio de la interfase, así como a la saturación de la misma.

***Cuadro 11. Concentración crítica de adsorción de las muestras experimentales.***

<b>Muestra</b>	<b>Concentración crítica de adsorción (CCA)</b>
AL	7.02
ALNA	8.16
ALCA	8.16
ALX	7.02
ALXNA	6.68
ALXCA	6.68
ALG	8.16
ALGNA	8.16
ALGCA	6.68

## Conclusiones

En el estudio del comportamiento al flujo se obtuvieron los parámetros reológicos de cada uno de los sistemas acuosos realizados, se observó que el almidón lipofílico al interactuar con sales de NaCl no presentó ningún cambio en el comportamiento al flujo, sin embargo, al interactuar con las sales de  $\text{CaCl}_2$ , se promovió la unión de puentes electrostáticos aumentando la agregación de moléculas de almidón lipofílico, corroborado por la distribución de tamaño de partícula. En comparación con la dispersión de almidón lipofílico y gelana en presencia de sales de  $\text{CaCl}_2$ , se propuso que al interactuar la gelana con el almidón lipofílico existió la formación de agregados de mayor tamaño, mientras que en las dispersiones de almidón lipofílico y xantana en presencia de sales de NaCl o  $\text{CaCl}_2$ , no existió interacción del almidón lipofílico con la xantana, aunque se obtuvieron parámetros reológicos similares a las dispersiones con gelana.

En el estudio de tamaño de partícula se analizó la distribución de tamaño de los sistemas acuosos, se puede puntualizar que las dispersiones donde hubo mayor interacción formando agregados de un sólo tamaño y diámetros donde la moda es mayor, fueron las dispersiones de almidón lipofílico en presencia de sales de NaCl o  $\text{CaCl}_2$ , como se mostró claramente en las figuras de distribución, al aumentar el valor de la moda en éstas.

Las dispersiones que obtuvieron menor diámetro medio fueron: almidón lipofílico en mezcla con xantana en presencia de sales de NaCl o  $\text{CaCl}_2$ , las cuales indican que los dos polisacáridos compitieron individualmente, lo que propició reducción en los valores de la moda apreciándose menor cantidad de agregados.

En adsorción se presentaron cambios notables en las dispersiones de almidón lipofílico con xantana y gelana en presencia de sales de NaCl o CaCl<sub>2</sub>, para los cuales se facilitó la adsorción en la interfase, por lo tanto, se llegó a un equilibrio de ésta, aunque no se definió cuantitativamente la saturación total de la misma, por lo tanto, se obtuvieron valores más bajos en estas dispersiones, aproximadamente de un 20% menor, que el valor más alto de CCA.

En las dos dispersiones con xantana en presencia de sales de NaCl o CaCl<sub>2</sub>, así como en la dispersión de almidón en mezcla con gelana y sales de CaCl<sub>2</sub>, éstas podrían ser utilizadas en la industria alimenticia como polisacáridos que ayudan a la estabilización de sistemas coloidales complejos, por ejemplo, en alguna bebida carbonatada o algún otro tipo de emulsión, inclusive sistemas aireados, ya que se demostró que existe mejor adsorción.

## **Recomendaciones**

Con base en la actividad experimental realizada y los resultados obtenidos surgen algunas recomendaciones que se mencionan a continuación.

- Utilizar menor porcentaje de almidón lipofílico para conocer la interacción a proporciones diferentes.
- Mantener el control adecuado de los componentes a usar durante la experimentación, como el que se realizó en este proyecto.
- Establecimiento y control de tiempos de almacenaje y uso de dispersiones.
- Comparación de datos con mayor cantidad de repeticiones en las pruebas de adsorción, aunque no se puede dejar a un lado que son pruebas que requieren tiempos prolongados.
- Aplicar los sistemas acuosos estudiados en la formación de emulsiones o sistemas aereados alimenticios.

## **Bibliografía**

- Atkins, P.W. (1998). *Fisicoquímica* (6<sup>o</sup>ed). Londres: OxfordUniversity.
- Badui, S. (1999). *Química de alimentos* (3<sup>o</sup>ed). México: Alhambra.
- Baldursdottir, S.G., Stoier, M., Hougaard, S. & Jorgensen, L. (2010). Adsorption of proteins at oil/water interface-observation of protein adsorption by interfacial shear stress measurements. *Colloids and Surfaces*, 79, 41-46.
- Barnes, H.A., Hutton J. F., Walters, K. (1989). *An introduction to rheology*. Elsevier Science Publishers, Amsterdam.
- Barnes, H. A. (2000). *A handbook of elementary rheology* Wales: Cambrian Printers.
- Beverung, C.J., Radke, C.J.& Blanch, H.W. (1999). Protein adsorption at the oil/water interface: characterization of adsorption kinetics by dynamic interfacial tension measurements. *Biophysical Chemistry*, 81, 59-80.
- Carrera, C., Rodriguez, M. R., Caro, A. L. & Rodríguez, J. M. (2004). Biopolymers and emulsifiers at the air-water interface: Implications in food colloid formulations. *Journal Food Engineering*, 67, 225-234.
- Cova, A., Sandoval, A. J., Balsamo, V. & Muller, A. J. (2010). The effect of hydrophobic modifications on the adsorption isotherms of cassava starch. *Carbohydrate Polymers*, 81, 660-667.
- Dickinson, E., (2003). Hydrocolloids at interfaces and the influence on the properties of dispersed systems. *Food Hydrocolloids*, 17, 25-39.
- Dickinson, E., (2010). Food emulsions and foams: Stabilization by particles. *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, 15, 40-49.
- Dolz, M., Hernandez, M. J., Delegido, J., Alfaro, M. C. & Muñoz, J. (2006). Influence of xanthan gum of locust bean gum upon flow and

- thixotropic behavior of emulsions containing modified starch. *Journal of Food Engineering*, 81, 179-186.
- Fennema, O. R. (2000). *Química de alimentos* (2<sup>o</sup>ed). España: Acribia.
- García, M.C., Alfaro, M.C., Calero, N.& Muñoz, J. (2011). Influence of gellan gum concentration on the dynamic viscoelasticity and transient flow of fluid gels. *Biochemical Engineering Journal*, 55, 73-81.
- Gamonpilas, C., Methacanon, P., Seetapan, N. & Thamjedsada, N. (2011). Physicochemical and rheological characteristics of commercial chili sauces as thickened by modified starch/ xanthan mixture. *Journal of Food Engineering*, 105, 233-240.
- Ibarz, A. (2005). *Operaciones unitarias en la ingeniería en alimentos* Madrid: Mundi-Prensa Libros.
- Imeson, A. (2010). *Food stabilizers, Thickeners and gelling agents* Reino Unido: Wiley-Blackwell Publishing.
- Khouryieh, H. A., Herald, T. J., Aramouni, F.& Alavi, S. (2007). Intrinsic viscosity and viscoelastic properties of xanthan/ guar mixtures in dilute solutions: Effect of salt concentration on the polymer interactions. *Food Research International*, 40, 883-893.
- Levine, I. N. (1996). *Fisicoquímica* (4<sup>o</sup>ed). España: Mc Graw-Hill.
- Lucassen, E.H., Benjamins, J. & Fainermen, V. B. (2010). Dilatational rheology of protein films adsorbed at fluid interfaces: Current Opinion in Colloid and Interface Science, 15, 264-270.
- Martínez, L.P., Lopez, F. & Tecante, A. (2004). Steady and oscillatory shear behavior of fluid gels formed by binary mixtures of xanthan and gellan. *Food Hydrocolloids*, 18, 471-481.
- Miyoshi, E., Takaya, T. & Nishinari, K. (1994). Gel-sol transition in gellan gum solutions: Rheological studies on the effects of salts. *Food Hydrocolloids*, 6, 505-527.

- Morris, E. R., Nishinari, K. & Rinuado, M. (2012). Gelation of gellan: A review. *Food Hydrocolloids*, 28, 373-411.
- Montgomery, D. C. (1991). *Diseño y análisis de experimentos EUA*: Grupo Editorial Iberoamérica.
- Nickerson, M.T., Paulson, A.T. & Speers, R.A. (2003). Rheological properties of gellan solutions: Effect of calcium ions and temperature on pre-gel formation. *Food Hydrocolloids*, 17, 577-583.
- Osborne, D. R. (1986). *Análisis de los nutrientes de los alimentos* Inglaterra: Acribia.
- Paar, A. (1995). *Density/ specific gravity manual version Austria*, 15p.
- Pearson, D. (1976). *The chemical analysis of foods (7°ed)*. Inglaterra: Weybridge Survey.
- Phillips, G.O. & Williams, P.A. (2000). *Handbook of hydrocolloids* Inglaterra: Woodhead Publishing Limited.
- Prochaska, K., Kedziora, P., Le, J. & Lewandowicz, G. (2007). Surface activity of commercial food grade modified starches. *Colloids and Surfaces*, 60, 187-194.
- Rodríguez, A. I., Durand, S., Garnier, C., Tecante, A. & Doublier, J. L. (2002). Rheology-structure properties of gellan systems: Evidence of network formation at low gellan concentrations. *Food Hydrocolloids*, 17, 621-628.
- Rodríguez, J.M., Carrera, C. & Rodríguez, M.R. (2008). Implications of interfacial characteristics of food foaming agents in foam formulations. *Advances in Colloid and Interface Science*, 140, 95-113.
- Salager, J. L. (1993). *Surfactantes en solución acuosa (2°ed)*. Venezuela: FIRPS201-A. <http://www.firp.ula.ve>.

- Salinas, Y., Perez, P., Castillo, J.& Alvarez, L.A. (2003). Relación de amilosa: amilopectina de harina nixtamalizada de maíz y su efecto en la calidad de la tortilla. *Revista Fitotecnia Mexicana*, 26, 115-121.
- Sanderson, G. R. (1990). Gellan gum In *Food Gels* P. Harris. Elsevier, EUA pp. 201-232.
- Sikora, M., Kowalski, S., Tomasik, P. & Sady, M. (2007). Rheological and sensory properties of dessert sauces thickened by starch-xanthan gum combinations. *Journal of Food Engineering*, 79, 144-151.
- Sinterface Technologies. (2005). Profile analysis tensiometer operation manual versión (6°ed), Alemania, 75p.
- Steffe, J.F. (1996). *Rheological methods in food process engineering* (2\_ed). EUA: Freeman Press.
- Sworn, G., Sanderson, G.R.& Gibson, W. (1995). Gellan gum fluid gels. *Food Hydrocolloids*, 4, 265-271.
- Sworn, G.& Kasapis, S. (1998). Effect of the conformation and molecular weight of co-solute on the mechanical properties of gellan gum gels. *Food Hydrocolloids*, 12, 283-290.
- Thomas, D.J., Atwell, W. A. (1999). *StarchesUSA: Eagan Press Handbook Series*.
- Tesch, S., Gerhards, C. H. & Schubert, H. (2002). Stabilization of emulsions by OSA starches. *Journal of Food Engineering*, 54, 167-174.
- Wilde, P., Mackie. A., Husband, F., Gunning, P. & Morris, V. (2004). Proteins and emulsifiers at liquid interfaces. *Colloid and Interface Science*, 109, 63-71.