



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN

REOLOGÍA Y ESTABILIDAD DE EMULSIONES ELABORADAS CON
ALMIDÓN LIPOFÍLICO, EN MEZCLA CON XANTANA O GELANA

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

INGENIERO EN ALIMENTOS

PRESENTA:

SAID DE JESUS ALCANTARA

ASESOR: DRA. MARÍA GUADALUPE SOSA HERRERA

COASESOR: DRA. LAURA PATRICIA MARTÍNEZ PADILLA

CUAUTITLÁN IZCALLI, ESTADO DE MÉXICO, 2014



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

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

U.N.A.M.
ASUNTO: VOTO APROBATORIO

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

ATN: M. EN A. ISMAEL HERNÁNDEZ MAURICIO
Jefe del Departamento de Exámenes
Profesionales de la FES Cuautitlán.

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

Reología y estabilidad de emulsiones elaboradas con almidón lipofílico, en mezcla con xatana o gelena

Que presenta el pasante: Said De Jesus Alcantara
Con número de cuenta: 406026039 para obtener el Título de: Ingeniero en Alimentos

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

ATENTAMENTE
"POR MI RAZA HABLARA EL ESPÍRITU"
Cuautitlán Izcalli, Méx. a 25 de Junio de 2014.

PROFESORES QUE INTEGRAN EL JURADO

	NOMBRE	FIRMA
PRESIDENTE	Dra. María Guadalupe Sosa Herrera	
VOCAL	Dra. Abigail Martínez Estrada	
SECRETARIO	Dr. Virginia Agustina Delgado Reyes	
1er. SUPLENTE	I.A. Verónica Romero Arreola	
2do. SUPLENTE	I.A. Zaira Berenice Guadarrama Álvarez	

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

HMI/iac

AGRADECIMIENTOS

A Dios, por darme la oportunidad de vivir y darme la capacidad de realizar una carrera profesional.

Es mi deseo como agradecimiento, dedicarle este trabajo a mis padres, Miguel de Jesús Mondragón y Julia Alcántara Osornio así como a mis hermanos Miguel, Nyssens, Sergio y a mi sobrino Miguel De Jesús Hernández quienes me apoyan en todo momento, contribuyendo incondicionalmente a ayudarme a lograr mis metas en esta vida. Gracias por todos sus esfuerzos y sus consejos.

A mis asesoras: Dra. María Guadalupe Sosa Herrera y Dra. Laura Patricia Martínez Padilla, por que me han acompañado durante este camino, brindándome siempre su orientación como profesionistas, con profesionalismo ético en la adquisición de conocimientos y afianzando mi formación como estudiante, les doy las gracias por tenerme confianza y paciencia, y siempre las tendré presentes.

A mis amigos Montserrat Montero, Gabriela Guadarrama, Héctor Cruz, Fabián Lozano, Gabriel Corangues, José Vargas, Máximo Báez, Oscar Mendoza, Iván Escobedo, Alexis Navarrete y Heriberto De Jesús.

A la DGAPA-UNAM, Programa de apoyo a proyectos para la innovación y mejoramiento de la enseñanza, PAPIME PE101313 “Fortalecimiento de la enseñanza en la determinación de estabilidad de sistemas dispersos en el Taller Multidisciplinario de Reología y Textura en Alimentos”, por el apoyo financiero para el desarrollo de este proyecto.

ÍNDICE GENERAL

	Página
Índice de cuadros	iii
Índice de figuras	iv
Resumen	Viii
Introducción	ix
<u>CAPÍTULO 1. ANTECEDENTES</u>	1
1.1 EMULSIONES	1
1.1.1 Formación de emulsiones	1
1.1.2 Emulsificantes	2
1.1.3 Estabilidad de emulsiones	4
1.1.4 Técnicas para medir la estabilidad de una emulsión	8
1.1.5 Tamaño de partícula	9
1.2 REOLOGÍA DE EMULSIONES	9
1.2.1 Reología	10
1.2.2 Propiedades reológicas de emulsiones	19
1.2.3 Factores que afectan la reología de emulsiones	23
1.3 POLISACÁRIDOS	24
1.3.1 Goma xantana	25
1.3.2 Goma gelana	27
1.3.3 Almidón	30
<u>CAPÍTULO 2. METODOLOGÍA</u>	36
2.1- OBJETIVOS	36
2.2 –MATERIALES	37
2.3- MÉTODOS	37
2.3.1 Preparación de disoluciones	37
2.3.2 Preparación de las emulsiones	37
2.4 Propiedades de flujo	38
2.5 Pruebas de estabilidad	38
<u>CAPÍTULO 3. RESULTADOS</u>	42
3.1 Comportamiento al flujo de sistemas acuosos	42
3.2 Propiedades de flujo de emulsiones con almidón lipofílico	44

3.3 Propiedades de flujo de las emulsiones de mezclas con almidón lipofílico y goma gelana	46
3.4 Propiedades de flujo de las emulsiones de mezclas con almidón lipofílico y goma xantana	48
3.5 Comparación de la viscosidad de emulsiones con su respectivo sistema acuoso	50
3.6 Estabilidad de emulsiones a través del seguimiento de los parámetros reológicos	55
3.7 Estabilidad de emulsiones por transmisión de luz a través de la muestra	60
3.7.1 Emulsiones con almidón lipofílico	60
3.7.2 Emulsiones con almidón lipofílico y goma gelana	63
3.7.3 Emulsiones con almidón lipofílico y goma xantana	66
3.8 Cinética de desestabilización	69
Conclusiones	71
Referencias	72

ÍNDICE DE CUADROS

Cuadro		Página
1.1	Modelos reológicos para alimentos viscosos independientes del tiempo de cizallamiento.	18
1.2	Características físicas de distintos tipos de almidón.	31
1.3	Modificaciones del almidón.	33
3.1	Propiedades y parámetros de flujo de sistemas acuosos de goma xantana (X), gelana (G), y almidón lipofílico (A), con y sin la adición de 5 mM y NaCl.	43
3.2	Propiedades de flujo de las emulsiones de almidón lipofílico (A) con y sin la adición de 5 mM de NaCl.	45
3.3	Propiedades de flujo de las emulsiones de goma gelana (G), y almidón lipofílico (A), con y sin la adición de 5 mM de NaCl.	47
3.4	Parámetros reológicos del modelo Herschel-Bulkley de las emulsiones de almidón lipofílico (A) al 5 y 10% con xantana (x) al 0.5%, con y sin la adición de 5 mM de NaCl.	49
3.5	Índices de comportamiento al flujo de emulsiones de almidón lipofílico (A) al 5 y 10% y goma xantana (X) al 0.5 con y sin la adición 5 mm de NaCl.	59
3.6	Valores de velocidad de clarificado para cada emulsión de estudio.	70

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura		Página
1.1	Disposiciones proteínicas en interfase aceite-agua.	3
1.2	Mecanismo de inestabilidad por floculación.	5
1.3	Inestabilidad por cremado a) y sedimentación b).	6
1.4	Mecanismo de inestabilidad por coalescencia.	7
1.5	Fuerzas que actúan sobre un cuerpo y esfuerzos típicos sobre un material a través del punto P.	11
1.6	Componentes del esfuerzo en un cubo elemental.	12
1.7	Distintos tipos de deformación.	13
1.8	Clasificación de los fluidos.	14
1.9	Esfuerzo cortante en un fluido entre dos placas paralelas.	15
1.10	Modelos de los fluidos independientes del tiempo de cizallamiento.	17
1.11	Curva típica de fluidos tixotrópicos a) fluidos antitixotrópicos b).	19
1.12	Estructura de la goma xantana.	26
1.13	Estructura de la goma gelana de bajo acilo.	28
1.14	Estructuras químicas de amilosa (a), amilopectina (b) y gránulo de almidón (c).	30
1.15	Modificación de la reacción del n-Octenil Succínico Anhidrido.	34
2.1	Principio del Turbiscan MA 2000.	39
2.2	Celda de medición del Turbiscan MA 2000.	39
2.3	Gráfico característico obtenido de la retrodispersión de luz a través de la emulsión en el Turbiscan MA 2000.	39
2.4	Gráfico obtenido en el Turbiscan MA 2000 en modo de referencia.	40
2.5	Ejemplo gráfico para la clarificación, sedimentación y cremado en modo referencia.	40
2.6	Ejemplo de cinética de desestabilización.	41
3.1	Viscosidad de las fases acuosas de goma xantana (X), gelana (G), y almidón lipofílico (A) con y sin la adición de 5 mM de NaCl.	42
3.2	Viscosidad de las emulsiones (E) con almidón lipofílico al (A) 5% y 10% (A), con y sin la adición de 5 mM de NaCl.	45

3.3	Viscosidad de emulsiones (E) de almidón lipofílico (A) al 5% y 10%, y goma gelana (G) 0.05% con y sin la adición de 5 mM de NaCl.	46
3.4	Viscosidad de las emulsiones (E) de almidón lipofílico (A) y goma xantana (X), con y sin la adición de 5 mM de NaCl.	48
3.5	Viscosidad en función de la velocidad de cizalla de las emulsiones de almidón lipofílico al 10% con y sin la adición de 5 mM de NaCl, en comparación con su fase acuosa.	50
3.6	Viscosidad en función de la velocidad de cizalla de las emulsiones de almidón lipofílico al 5% con y sin la adición de 5 mM de NaCl, en comparación con su fase acuosa.	51
3.7	Viscosidad en función de la velocidad de cizalla de las emulsiones de almidón lipofílico al 10% con y sin la adición de 5 mM de NaCl y goma xantana 0.5%, en comparación con la fase acuosa de goma xantana 0.5%.	52
3.8	Viscosidad en función de la velocidad de cizalla de las emulsiones de almidón lipofílico al 5% con y sin la adición de 5 mM de NaCl y goma xantana 0.5%, en comparación con la fase acuosa de goma xantana 0.5%.	53
3.9	Viscosidad en función de la velocidad de cizalla de las emulsiones de almidón lipofílico al 5% con y sin 5 mM de NaCl y goma gelana 0.05%, en comparación con la fase acuosa de goma gelana 0.05%.	54
3.10	Viscosidad en función de la velocidad de cizalla de las emulsiones de almidón lipofílico al 10% con y sin la adición de 5 mM de NaCl y goma gelana 0.05%, en comparación con la fase acuosa de goma gelana 0.5%	54
3.11	Viscosidad en función de la velocidad de cizalla de las emulsiones y del tiempo de almacenamiento de las mezclas de almidón lipofílico al 10% y goma xantana 0.5% .	56
3.12	Viscosidad en función de la velocidad de cizalla de las emulsiones y del tiempo de almacenamiento de las mezclas de almidón lipofílico al 10% y goma xantana 0.5% con la adición de 5 mM de NaCl.	56

3.13	Viscosidad en función de la velocidad de cizalla de las emulsiones y del tiempo de almacenamiento de las mezclas de almidón lipofílico al 5% y goma xantana 0.5%.	57
3.14	Viscosidad en función de la velocidad de cizalla de las emulsiones y del tiempo de almacenamiento de las mezclas de almidón lipofílico al 5% y goma xantana 0.5% con la adición de 5 mM de NaCl.	57
3.15	Curvas del índice de consistencia de las emulsiones de almidón lipofílico (A), goma xantana (X), con y sin la adición de 5 mM de NaCl.	58
3.16	Porcentaje de retrodispersión de luz (modo referencia) en función del tiempo de almacenamiento en emulsiones aceite al 30% de conteniendo 5% de almidón lipofílico.	61
3.17	Porcentaje de retrodispersión de luz (modo de referencia) en función del tiempo de almacenamiento en emulsiones al 30% de aceite conteniendo 5% de almidón lipofílico con la adición de 5 mM de NaCl.	61
3.18	Porcentaje de retrodispersión de luz (modo referencia) en función del tiempo de almacenamiento en emulsiones al 30% de aceite conteniendo 10% de almidón lipofílico.	62
3.19	Porcentaje de retrodispersión de luz (modo referencia) en función del tiempo de almacenamiento en emulsiones al 30% de aceite conteniendo 10% de almidón lipofílico con la adición de 5 mM de NaCl.	62
3.20	Porcentaje de retrodispersión de luz (modo referencia) en función del tiempo de almacenamiento en emulsiones al 30% de aceite conteniendo 5% de almidón lipofílico y 0.05% de gelana.	64
3.21	Porcentaje de retrodispersión de luz (modo referencia) en función del tiempo de almacenamiento en emulsiones al 30% de aceite conteniendo 5% de almidón lipofílico y 0.05% de gelana con la adición de 5 mM de NaCl.	64
3.22	Porcentaje de retrodispersión de luz (modo referencia) en función del tiempo de almacenamiento en emulsiones al 30% de aceite conteniendo 10% de almidón lipofílico y 0.05% de gelana.	65

3.23	Porcentaje de retrodispersión de luz (modo referencia) en función del tiempo de almacenamiento en emulsiones al 30% de aceite conteniendo 10% de almidón lipofílico y 0.05% de gelana con la adición de 5 Mm de NaCl.	65
3.24	Porcentaje de retrodispersión de luz (modo referencia) en función del tiempo de almacenamiento en emulsiones al 30% de aceite conteniendo 5% de almidón lipofílico y 0.5% de goma xantana.	67
3.25	Porcentaje de retrodispersión de luz (modo referencia) en función del tiempo de almacenamiento en emulsiones al 30% de aceite conteniendo 5% de almidón lipofílico y 0.5% de goma xantana con la adición de 5 mM de NaCl	67
3.26	Porcentaje de retrodispersión de luz (modo referencia) en función del tiempo de almacenamiento en emulsiones al 30% de aceite, conteniendo 10% de almidón lipofílico y 0.5% de goma xantana.	68
3.27	Porcentaje de retrodispersión de luz (modo referencia) en función del tiempo de almacenamiento en emulsiones al 30% de aceite, conteniendo 10% de almidón lipofílico y 0.5% de goma xantana con la adición de 5 mM de NaCl.	68
3.28	Variación del espesor en función del tiempo en la zona de cremado en las emulsiones estudiadas.	69

RESUMEN

Las emulsiones tienen gran aplicación en la industria de alimentos, ya sea como productos finales en sí mismas o como ingredientes de sistemas más complejos. Gracias a sus características, se pueden utilizar para promover cambios cuantitativos en la composición y estabilidad de los alimentos, así como también han sido uno de los principales objetivos de diversos trabajos de investigación. Tal como el presente proyecto cuyo objetivo principal fue establecer el efecto de la goma gelana y goma xantana, sobre las propiedades reológicas y de estabilidad de emulsiones elaboradas con almidón lipofílico, con y sin la adición de NaCl.

Los sistemas de almidón lipofílico con y sin NaCl, así como los de goma gelana, presentaron un comportamiento ligeramente fluidificante. De forma particular, el sistema de goma xantana mostró valores de viscosidad mayores en comparación con los demás sistemas, siendo descrito su comportamiento al flujo por el modelo de Herschel-Bulkley.

Se elaboraron las correspondientes emulsiones aceite en agua en una relación al 30% p/p de aceite; se analizó su comportamiento al flujo y estabilidad. Las emulsiones de almidón lipofílico solo y almidón-gelana presentaron valores de viscosidad menores en comparación con las emulsiones de almidón-xantana cuyo comportamiento al flujo se ajustó, al igual que la fase acuosa, al modelo de Herschel-Bulkley, modelo aplicado a fluidos con características fluidificantes después de exceder un esfuerzo de cedencia necesario para comenzar a fluir.

Con relación a la estabilidad, se determinó que las emulsiones de almidón lipofílico al 10% y goma xantana al 0.5% con 5 mM de NaCl, fueron las más estables de su conjunto y en comparación con las de almidón lipofílico solo y en mezcla con goma gelana, esto de acuerdo a los perfiles de retrodispersión de luz y las cinéticas de desestabilización.

INTRODUCCIÓN

Las emulsiones son sistemas formados por dos o más fases líquidas inmiscibles. En el caso de una emulsión simple, las gotas de una fase líquida se dispersan en otra fase líquida inmiscible. Las emulsiones simples pueden ser de dos tipos: (a) de agua en aceite y (b) de aceite en agua. Las de agua en aceite, constan de gotas de agua dispersas en una serie continua de fase aceite, mientras que las emulsiones de aceite en agua tienen una disposición inversa, es decir, las gotas de aceite se dispersan en una fase continua acuosa (Dickinson, 2009).

La importancia del estudio de las emulsiones incurre en que éstas participan en la formación de distintas estructuras alimenticias, en donde los ingredientes que las constituyen interactúan de muchas formas, ya que en ellas se da la unión de moléculas generando la estructura de un alimento en particular.

Las emulsiones son inestables y tienen que ser formadas por la adición de moléculas anfífilas denominadas emulsificantes (Lizárraga y col., 2008). Las proteínas y los polisacáridos, han sido utilizadas ampliamente en la estabilización de emulsiones aceite en agua, siendo las proteínas lácteas aquellas con mayor aplicación en esta área.

Las proteínas, al igual que polisacáridos, se encuentran comúnmente como aditivos para productos de la industria alimentaria. Estos biopolímeros se utilizan para formular emulsiones, en productos como helados, aderezos y ensaladas, por mencionar tan solo algunos ejemplos.

En la interacción de polisacáridos y proteínas con agua, se puede hacer frente a diferentes situaciones: (a) miscibilidad, solubilidad que ocurre en las disoluciones del sistema, (b) la incompatibilidad, cuando hay una interacción repulsiva entre los biopolímeros y (c) coacervación o formación de agregados, cuando hay una interacción atractiva. Se han estudiado proteínas lácteas como el caseinato de sodio, en mezcla con gelatina en emulsiones aceite agua (Sosa-Herrera y col., 2008), donde destaca la funcionalidad desarrollada por el polisacárido en la fase acuosa, debido a la interacción polisacárido-proteína.

Por otro lado, las emulsiones a menudo contienen agentes tensoactivos con dos funciones principales: la primera es disminuir la tensión interfacial entre las fases, permitiendo que así sea más fácil la formación de la emulsión, y la segunda para estabilizar la dispersión una vez que se haya formado la fase. En este sentido, destaca la utilidad del almidón lipofílico, que es un biopolímero de alto peso molecular, que tiene una modificación química conocida como sustitución, con un grupo anhídrido octenil succínico (OSA), que consiste en enlazar a la molécula del almidón un compuesto con propiedades lipofílico (afín con la fase oleosa), es utilizado en muchos productos debido a sus propiedades funcionales, sobre todo es casi siempre usado como emulsificante en gran variedad de alimentos (Bai y col., 2011). Estas propiedades son de gran importancia para formular emulsiones estables. Dentro de las emulsiones alimenticias se sabe también de la aplicación de hidrocoloides con propiedades espesantes para mejorar productos alimenticios, por ejemplo la goma xantana (Dolz y col., 2007).

La goma gelana, por su parte, es un polisacárido que se puede usar en combinación con almidones modificados para mejorar la estabilidad de la estructura y liberación de sabor en los sistemas alimentarios (Nickerson y col., 2003); es capaz de formar geles con la presencia de iones a través de diferentes mecanismos habiendo diferencia entre los monovalentes y divalentes (Prochaska y col., 2007; Rodríguez-Hernández y col., 2003). Al contar con hidrocoloides con propiedades funcionales específicas y de gran aplicación en el procesamiento de alimentos, como los mencionados anteriormente, resulta por demás conveniente el realizar estudios donde se puedan combinar para hacer más versátil su aplicación, de tal forma que en este proyecto se estudiaron emulsiones a base de almidón lipofílico donde la fase continua está integrada ya sea por un polisacárido espesante (xantana) o por uno gelificante (gelana), ambas con y sin la presencia de iones sodio, con la finalidad de establecer su efecto sobre el comportamiento al flujo y la estabilidad de las emulsiones formadas.

CAPÍTULO I. ANTECEDENTES

1.1 EMULSIONES

Una emulsión se define como un sistema que contiene dos fases líquidas inmiscibles, dispersas, una en otra en forma de pequeñas gotitas, los diámetros de las gotas líquidas que se encuentran dispersas varían en un intervalo de 0.1 a 20 μm . La fase con el tamaño de gota menor, se denomina fase interna o dispersa y el medio en donde está disuelto se denomina fase externa o continua (Pal, 2011). En el campo de los alimentos las emulsiones se pueden encontrar en dos tipos: aceite en agua, cuando la fase externa es el agua y la interna es el aceite y en situación inversa, el agua dispersa en el aceite, se tienen emulsiones agua en aceite (Belitz y Grosech, 1997).

La producción de emulsiones estables requiere necesariamente de agentes emulsificantes que reduzcan la tensión superficial entre ambas fases, mismos que se estudian más adelante. La mayoría de las emulsiones que se encuentran en los alimentos están compuestas por aceite en agua, pero pueden contener otros compuestos que no necesariamente se encuentren emulsionados (Badui, 1993).

1.1.1- Formación de emulsiones

La formación de una emulsión se da cuando un sistema está formado por dos fluidos inmiscibles donde se imprime energía mecánica en una zona de interfase líquido-líquido, estableciendo una tensión de interfase mínima. Se emplean diferentes métodos de acuerdo con el tipo de emulsionante usado y de la escala de fabricación de la emulsión, algunos ejemplos se describen a continuación (Tadros y col., 2004):

- a) La homogenización es un proceso industrial estándar, utilizado generalmente como un medio de estabilización de la emulsión de lípidos frente a la separación espontánea que se produce por la acción de la gravedad.
- b) La rotación mecánica de las paletas es otro medio de homogenización que suele ser lenta, y si la emulsión no es muy viscosa, se reduce la eficiencia de agitación. Se usa para agitar emulsiones viscosas que contienen gran proporción de sólidos, geles jabonosos, sustancias resinosas, entre otros.
- c) El agitador planetario, fue inventado para emulsiones de gran viscosidad, como los que se hacen en la industria de alimentos procesados.

d) La agitación por medio de hélice es uno de los tipos más usuales de maquinaria para la emulsificación es el de una o más hélices montadas sobre un eje en un tanque mezclador. Esta clase de agitación es muy eficiente para agitar emulsiones de viscosidad reducida o mediana.

e) El molino coloidal que se puede considerar como una modificación de la turbina. En virtud de las fuerzas de cizalla que se aplican a la emulsión el aumento de temperatura durante la emulsificación puede ser de 15 a 80 °C. Se puede efectuar la molienda de líquidos y pastas (Tadros y col., 2004; Cubero y col., 2002).

El proceso de emulsificación puede describirse de manera adecuada considerando la participación de dos etapas; la etapa del transporte del tensoactivo a la interfase y la etapa de generación de interfases, dependiente de la energía suministrada al sistema.

1.1.2- Emulsificantes

Los emulsificantes son moléculas superficialmente activas que se adsorben en la superficie de las gotas de aceite, formando una membrana protectora que retarda la aproximación entre dos gotas y su posterior agregación. Existen muchas propiedades que presentan un emulsificante tales como la prevención de ruptura de una emulsión, control de viscosidad, ser soluble en al menos una de las fases del sistema, formar una capa monomolecular en la fase interna, formar micelas a una determinada concentración entre otras (Tadros, 2004). Un emulsificante, además de facilitar la formación de las emulsiones, aporta desde la interfase una cierta estabilidad física, aunque puede ser durante un periodo de corto tiempo. Por ejemplo, las mayonesas con polisacáridos añadidos y con un porcentaje en peso de aceite mayor o igual al 78% se mantienen estables durante un tiempo de vida comercial de al menos un año como ejemplos de emulsificantes se pueden citar dos tipos de acuerdo a su peso molecular.

a) *Agentes emulsificantes de bajo peso molecular*: Son compuestos que contienen una parte hidrófila (afinidad por la fase acuosa) y otra hidrófoba (afinidad a la fase oleosa) localizándose en la interfase aceite-agua y reduciendo la energía libre superficial. Algunos ejemplos son los compuestos aniónicos, catiónicos, anfóteros y los no iónicos. Pueden utilizarse también materias primas alternativas, como fosfolípidos (lecitinas de soya y huevo), mono glicéridos obtenidos a partir de grasas y aceite, esteres de sacarosa, esteres de sorbitán, polisorbatos, entre otros. En fase acuosa pueden formar diversas estructuras de asociación que pueden ser de naturaleza micelar e incluso líquido-

cristalina. En interfase, forman capas monomoleculares, aumentando la viscoelasticidad de la interfase, favoreciendo el procesado y la estabilidad de las emulsiones.

b) Emulsificantes de alto peso molecular: En el campo de las emulsiones alimenticias de alto peso molecular se pueden encontrar las lipoproteínas, algunos polisacáridos exudados y predominantemente las proteínas como emulsionantes macromoleculares, debido a que están presentes en cantidades significativas en materias primas naturales comestibles. Las proteínas para ejercer su función emulsionante siguen un mecanismo en tres etapas. La primera consiste en su transporte convectivo desde la fase continua a la interfase, la segunda en su adsorción en la interfase, y la tercera en una reorganización de su estructura en la misma, que recibe el nombre de desnaturalización superficial. La etapa de desnaturalización superficial de las proteínas recién adsorbidas en la interfase aceite/agua promueve cambios conformacionales para optimizar las interacciones hidrófobas e hidrófilas en la interfase. La disposición de las proteínas en la interfase depende de su concentración en ésta y de su naturaleza química, que a su vez provoca la formación de estructuras flexibles o globulares. A baja concentración, las proteínas flexibles se pueden colocar a lo largo de la interfase aceite/agua favoreciendo el contacto interfase-polímero y desfavoreciendo los contactos polímero-fase continua e interfase-fase continua. Otras disposiciones son conocidas como “cola” (Figura 1.1), que implica la extensión de cadenas largas hidrófilas hacia la fase acuosa y “lazos”, con cadenas que se extienden parcialmente hacia la fase acuosa pero que retornan para permitir algunos segmentos entren en contacto (Muñoz y col., 2007).

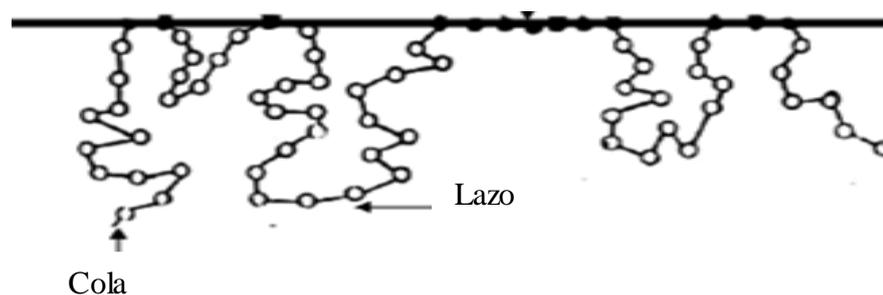


Figura 1.1 Disposiciones proteínicas en interfase aceite-agua (Badui, 1993).

Un concepto importante para la selección de un emulsionante, es el balance hidrófilo lipófilo. Los emulsionantes son de naturaleza anfifílica, pero pueden tener una mayor o

menor tendencia a solubilizarse en medio oleoso o acuoso, dependiendo de la importancia de sus grupos hidrófilos e hidrófobos. Si el emulsionante tiende a ser soluble en agua será útil para formar emulsiones aceite/agua. Por el contrario, si su parte apolar es dominante se disolverá preferentemente en un medio oleoso y como consecuencia, será más útil para la formación de emulsiones agua/aceite. El HBL indica la tendencia dominante, hidrófila o lipófila de un emulsionante en una formulación y condiciones externas concretas. El número de HBL se asocia a la estructura química de cada emulsionante, independiente de las condiciones específicas de su aplicación. Los emulsionantes que comprenden valores entre 8 y 18 se recomiendan para formar emulsiones aceite/agua. En el caso de las emulsiones agua/aceite, los intervalos varían ligeramente entre 4-6 o entre 3-6 (Muñoz y col., 2007).

1.1.3 Estabilidad de emulsiones

La estabilidad de una emulsión se refiere a la capacidad que tiene para resistir los cambios de sus propiedades con el tiempo. Estos cambios son físicos debido a una alteración de la distribución espacial o la organización estructural de las moléculas del sistema. El cremado, floculación, coalescencia, coalescencia parcial, inversión de fase, y la maduración de Ostwald, son ejemplos de inestabilidad física (Huck-Iriart y col., 2011).

El desarrollo de una estrategia para prevenir cambios no deseados en las propiedades de emulsiones alimenticias, depende del mecanismo fisicoquímico dominante responsable de los cambios. Por tanto, es importante identificar la importancia relativa de cada mecanismo, la relación entre ellos, y los factores que influyen en ellos, de este modo se encontrarán los medios eficaces para controlar la estabilidad y las propiedades fisicoquímicas de las emulsiones, por lo que se describirán a continuación los mecanismos de inestabilidad más comunes (Huck-Iriart y col., 2011).

Floculación

La floculación de las gotas de aceite en una emulsión de agua ha sido considerada tradicionalmente como un mecanismo de inestabilidad, ya que puede ser un paso intermedio hacia la coalescencia, o favorecer el proceso de cremado, debido a que la velocidad de cremado de los agregados es superior a la de las gotas individuales.

Se dice que la floculación es la adhesión de las gotas en una emulsión sin fusionarse (Figura 1.2) (Dickinson, 2010). Se da cuando el emulsionante se adsorbe muy lentamente en el sistema o está presente en una concentración baja, esto provoca que la mayoría de las gotas formadas durante la emulsión no conserven su estructura, debido a que la ruptura de la película que hay en cada gota tiende a chocar; este fenómeno es frecuente en emulsiones concentradas como cremas (Madiedo y col, 1997). Sin embargo, en estas emulsiones concentradas, un proceso generalizado de floculación puede favorecer la estabilidad de la emulsión al formarse una estructura más organizada (Cao y col., 1990).

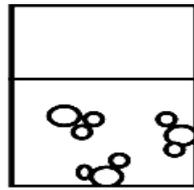


Figura 1.2 Mecanismo de inestabilidad por floculación (Aranberri y col., 2006).

Una emulsión se considera floculada cuando las gotas son no dispersadas al azar en todo el medio de dispersión. Una estabilidad coloidal dentro de una emulsión requiere que la repulsión entre las partículas tenga que ser suficiente para superar los efectos combinados de la gravedad, la convección, el movimiento browniano y el más importante, las fuerzas de Van der Waals, ya que todos se combinan para la inestabilidad de cualquier sistema inevitablemente. En términos prácticos, las principales variables que hay que tener en cuenta normalmente en este mecanismo son la fracción volumen de aceite, tamaño medio la gota, temperatura, pH, fuerza iónica, y si hay presencia de sales el contenido de éstas.

En un sistema ideal el potencial de interacción en una emulsión está representado por la Ec. 1 (Dickinson, 2009):

$$F = -dU(d)/dd \quad (1)$$

Donde:

$U(d)$ = Nos indica el potencial de energía

F = Fuerza de interacción entre las gotas

d = Indica la fuerza de separación entre gotas

El $U(d)$ para par de gotas esféricas puede adoptar diferentes formas cuando se representa en función de la separación de entre la superficie de las gotas, d (Dickinson, 2009; Cao y col., 1990).

Cremado y sedimentación

La formación de cremado (Figura 1.3a) es el movimiento hacia arriba de gotas dispersas con respecto a la fase continua, mientras que la sedimentación (Figura 1.3b), el proceso inverso, es el desplazamiento de las partículas hacia abajo. En cualquier emulsión tiene lugar cualquiera de estos procesos, según las densidades de la fase dispersa y continua. Esto es indeseable en un producto alimenticio en el que la homogeneidad es esencial. Más aún, tanto la formación de crema como la sedimentación acercan las partículas y se puede suscitar un problema mucho más serio y provocar la coalescencia (Robins, 2000).

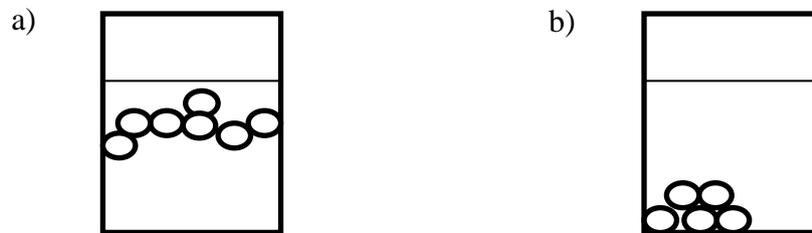


Figura 1.3 Inestabilidad por cremado a) y sedimentación b) (Aranberri y col., 2006).

La velocidad a la que una gota o partícula esférica sedimenta o crema en un líquido es regida por la ley de Stokes Ec.2. Si bien se han desarrollado otras ecuaciones, la ecuación de Stokes es todavía útil porque se señala los factores que influyen en la velocidad de sedimentación o formación de cremado. Estos factores son el diámetro de las gotas, la viscosidad del medio de suspensión, la diferencia de densidad entre la fase dispersa y el medio de dispersión (Robins, 2000).

$$V_{\text{Stokes}} = - \frac{2 \text{ gr}^2 (\rho_2 - \rho_1)}{9 \eta_1} \quad (2)$$

g = Aceleración de la gravedad

$\rho_2 - \rho_1$ = Diferencia de densidad entre fase continua y fase dispersa

η_1 = Viscosidad del fluido

r = Radio de la partícula

V_{stokes} = Velocidad de sedimentación o cremado de las partículas

Del análisis de la Ec. 2 se deduce que si la fase dispersa es menos densa que la fase continua, que es lo general en las emulsiones aceite en agua, la velocidad de sedimentación será negativa (-) y por tanto, se originará la formación de un cremado, pero si la fase interna es más pesada que la externa, las gotas se sedimentarán, este fenómeno se observa constantemente en las emulsiones agua en aceite, cuya fase interna acuosa es más densa que la fase continua oleosa, y que se suele denominar formación de crema.

La velocidad de este proceso aumenta con la diferencia existente entre las densidades de las dos fases, con el diámetro de las gotas, y es inversamente proporcional a la viscosidad de la fase externa (Robins, 2000; Aranberri y col., 2006).

Coalescencia

La coalescencia implica la ruptura de la película que rodea a las partículas de una emulsión (Figura 1.4), provocando el agrupamiento de éstas, así como la reducción del área en la interfase. En cierto modo, los dos mecanismos anteriores pueden ser previos a la coalescencia, ya que pueden provocar un contacto entre las partículas (Tcholakova y col., 2006).

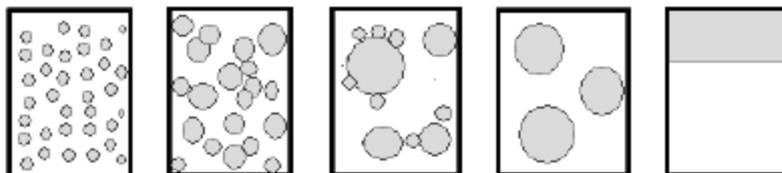


Figura 1.4.- Mecanismo de inestabilidad por coalescencia (Fennema, 2000).

Se sabe que la concentración de partículas dentro del sistema se describe con la fracción volumen de la fase dispersa que en términos generales corresponde al número total de partículas dentro de la emulsión. Dependiendo de este valor se pueden clasificar en: sistemas diluidos, donde la fracción volumen es menor a 0.05, sistemas concentrados donde la fracción volumen tiene valores entre 0.05 y 0.49, sistemas cristalinos donde la fracción volumen tiene valores de 0.49 y 0.54, y por último sistemas vítreos donde alcanza valores de 0.58 a 0.64 (Dickinson, 2010).

1.1.4 Técnicas para medir la estabilidad de una emulsión

La desestabilización de una emulsión es el resultado de la agregación de partículas por coalescencia, o floculación que conducen a la migración de gotas, al cremado o a la sedimentación. Por lo que es importante detectar la coalescencia o la formación de agrupaciones en una etapa temprana para acortar los envejecimientos y mejorar las formulaciones. De acuerdo con algunos estudios existen técnicas utilizadas para la detección física de la estabilización de una emulsión, estas pueden ser a simple vista o mediante instrumentos analíticos más precisos y exactos donde se incluyen técnicas como la difracción de luz, conductividad eléctrica, microscopía, ultrasonido, espectroscopía, entre otras (Mengual y col., 1999). Dentro de las técnicas de difracción de luz también conocido como métodos ópticos se encuentran las siguientes:

a) Difracción dinámica de luz láser: es una técnica experimental que sirve para la caracterización de líquidos complejos como suspensiones coloidales, soluciones de polímeros y emulsiones alimenticias. Esta técnica mide la velocidad de difusión de las partículas, a través de la distribución de tamaño de las gotas que a su vez indican la desestabilización de los gotas de aceite dentro del sistema (Holoubeck, 2007).

b) Difracción múltiple de luz láser: En esta técnica se mide y analiza el fenómeno de inestabilidad en dispersiones de líquidos coloidales, también se caracteriza el estado de dispersión en muestras coloidales, así como la estabilidad fisicoquímica y la medición de la velocidad de desestabilización de las gotas en emulsiones. El Turbiscan MA 2000 es un equipo que se fundamenta en este funcionamiento. Este equipo permite el análisis de la desestabilización física donde se hace un barrido de la emulsión a lo largo del tubo de medida en diferentes instantes, obteniéndose una serie de perfiles de porcentaje de luz transmitida y retrodispersa en función del tiempo (Pan y col., 2011). Calcula parámetros físicos y cinéticos colocando la emulsión en un tubo de vidrio en forma vertical donde un haz de luz infrarroja pasa de un lado a otro. El porcentaje de luz transmitida refractada es medido a lo largo de la emulsión usando un detector para recibir el haz de luz que recorre de arriba abajo la muestra. El porcentaje de luz transmitida o difractada es representada como la variación en concentración de las gotas de lípidos con respecto a la altura de la emulsión (Mengual y col., 1999).

1.15.- Tamaño de partícula

El tamaño de partícula, puede ser medido a través del concepto del diámetro equivalente, en el sentido de que el diámetro que tienen las gotas de la fase dispersa se miden como si todas tuvieran el mismo volumen o la misma área superficial en todo el sistema. La distribución del tamaño de partícula se puede obtener a través de un histograma o una curva de distribución, donde se representa la fracción volumen total que ocupan las gotas de aceite en el sistema. Estos histogramas pueden ser de tipo simétrico, logarítmico, normal, bimodal, entre otros, para poblaciones de partículas, monodispersas (cuando las gotas de la emulsión tienen el mismo tamaño) o polidispersos cuando los tamaños de las gotas son diferentes (McClements, 2005). El tamaño de partícula depende de 3 factores importantes que en conjunto determinan la estabilidad:

1- Tipo de emulsificante

Cuando hay una alta concentración de emulsificante, dependiendo del tipo de emulsificante utilizado, el tamaño de partícula tiene una importante función del balance de las fuerzas hidrodinámicas y brownianas. Las características químicas que presentan estos emulsificantes pueden o no ayudar a la reducción del tamaño de partícula, como es el caso de algunos emulsificantes no iónicos, que al adsorberse reducen el tamaño de partícula (Powrie y Tung, 1992).

2- Cantidad de trabajo realizado

En una emulsión se deben de fragmentar las partículas hasta un tamaño relativamente pequeño, con el propósito de favorecer las fuerzas repulsivas que aseguren la estabilidad de una emulsión, ya que cuando hay una disminución del tamaño de gota de la fase dispersa, tiende a favorecer las fuerzas repulsivas (Salager, 2000).

3- Preparación de la emulsión

En la preparación de una emulsión se agrega constantemente la fase oleosa en el sistema acuoso, optimizando la velocidad de adición para asegurar que la fase dispersa (aceite) sea solubilizado totalmente en la fase continua, obteniendo una emulsión con diámetros de gota en un promedio de 5 a 10 micrómetros (Salager, 2000).

1.2 REOLOGÍA DE EMULSIONES

Durante el último siglo los estudios de las propiedades reológicas de las emulsiones han sido el tema de trabajos teóricos y experimentales, entre ellos se pueden mencionar el

efecto de: la composición, la fuerza iónica, el pH, y el límite elástico, entre otras, que son de gran interés para determinar el comportamiento de las mismas. Las propiedades reológicas también son importantes en la industria alimenticia para solucionar problemas en sistemas donde fundamentalmente hay efectos inesperados (Gallegos y Franco, 1999; Derkach, 2009). Las propiedades de flujo de una emulsión se encuentran entre las características más importantes. Estas propiedades deben entenderse y controlarse para cumplir con requerimientos técnicos encontrados durante el proceso de fabricación de las emulsiones, tales como la mezcla, el bombeo, el llenado, entre otros (Lorenzo y col., 2008; Fischer y Erni, 2007; Krägel, 2010).

1.2.1- Reología

La reología es una disciplina científica que se dedica al estudio de la deformación y flujo de la materia o más precisamente de los fluidos cuando son sometidos a un esfuerzo externo. La palabra reología proviene del griego *ρειν* la cual significa fluir, contribuye en la industria ya que a través de pruebas reológicas se efectúan con frecuencia medidas sobre las materias primas y los productos, que sirven de gran utilidad para el control de procesos (Steffe, 1996, Fischer y col., 2009). Fue en 1978 cuando Roberto Hooke fue el primero que habló de la reología en su libro “verdadera teoría de la elasticidad”. Consecuentemente se puede decir que la reología se extiende desde la mecánica de fluidos hasta la elasticidad de cuerpos sólidos de la “Ley de Hooke”, que es una ley que se aplica para el estudio de la reología de materiales sólidos. En realidad, la clasificación de fluido o sólido deformable no es muy clara en muchos casos, por lo que la reología estudia la manera en que los materiales responden a un esfuerzo o deformación, siendo el esfuerzo una fuerza aplicada que depende de su línea de acción y punto de aplicación, se expresa como la fuerza por unidad de área, Ec. 3:

$$\sigma = F/A \quad (3)$$

Donde:

σ = Esfuerzo

F = Fuerza

A = Área sobre la que se aplica

En un plano en el cual el esfuerzo será medido debe de ser concreto y por lo tanto requiere de tres especificaciones: magnitud de fuerza, dirección de la fuerza y plano de acción. La forma de producir el movimiento y deformación de un material es a través de la aplicación de fuerzas sobre la superficie del mismo material, imagínese un cuerpo como el ilustrado en la Figura 1.5 sobre el cual se aplica una fuerza F de modo que el cuerpo se deforma. Supóngase ahora que se realizan cortes imaginarios a través del punto P contenido dentro del material. En el punto P se colocan los ejes de coordenadas caracterizados por los vectores unitarios \underline{x} , \underline{y} , y \underline{z} . Para el corte definido por el vector unitario \underline{x} (Figura 1.5 a) se busca la componente de la fuerza que actúa sobre el plano. Para el corte referido, esta fuerza sería F_x . Sea el vector de esfuerzo t_x definido como:

$$t_x = F_x/a_x \quad (4)$$

Donde a_x es el área del material sobre la cual se aplica F_x . Para cada corte en las tres direcciones del espacio definidas por los vectores unitarios \underline{x} , \underline{y} , y \underline{z} , se pueden conseguir tres vectores de esfuerzos diferentes, de modo que:

$$F = a t = a_x \sigma_x + a_y \sigma_y + a_z \sigma_z \quad (5)$$

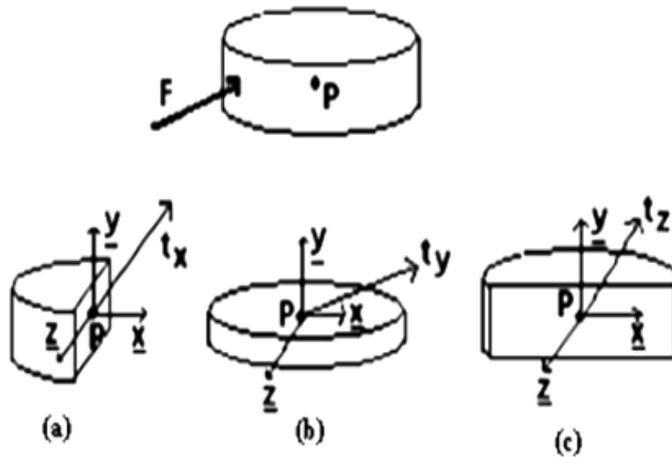


Figura 1.5 Fuerza que actúan sobre un cuerpo y esfuerzos típicos sobre un material, a través del punto P (Macosko, 1994).

Cada vector de esfuerzo puede a su vez descomponerse en dos componentes tangenciales a la superficie, σ_{xy} y σ_{xz} , donde σ_{xy} es colineal con el vector unitario " \underline{y} " y σ_{xz} es colineal con el vector unitario \underline{z} . Se encuentra también una componente perpendicular a la superficie, σ_{xx} , colineal con el vector unitario \underline{x} . Las componentes tangenciales son llamadas también esfuerzos de cizalla y la perpendicular es llamada esfuerzo normal. En tal sentido, el vector esfuerzo t_x es, Ec. 6:

$$t_x = \sigma_{xx}\underline{X} + \sigma_{xy}\underline{Y} + \sigma_{xz}\underline{Z} \quad (6)$$

Los vectores t_y y t_z tienen a su vez tres componentes de esfuerzos, a partir de los cuales puede escribirse finalmente un tensor de esfuerzos como se ilustra en la Figura 1.6:

$$\underline{\underline{\sigma}} = \begin{vmatrix} \sigma_{xx} & \sigma_{xy} & \sigma_{xz} \\ \sigma_{yx} & \sigma_{yy} & \sigma_{yz} \\ \sigma_{zx} & \sigma_{zy} & \sigma_{zz} \end{vmatrix}$$

Figura 1.6 Componentes del esfuerzo en un cubo elemental

Dependiendo de la fuerza que actúa, ya sea perpendicular o paralela a la superficie, el esfuerzo puede ser clasificado como normal o tangencial (de cizalla).

Deformación

La deformación es el cambio en el tamaño o forma de un cuerpo debido a esfuerzos internos producidos por una o más fuerzas aplicadas sobre el mismo. Los cuerpos se deforman cuando sobre ellos actúa una fuerza, y se les somete a una tensión o compresión; los ejemplos más típicos de deformación son el de alargamiento y la compresión. Por otro lado, el término de "deformación relativa" se define como el cambio de dimensión experimental por cada unidad de ésta. Al estirar un alambre, su longitud original L_0 , aumenta en δL (su longitud final valdrá $L + \delta L$), la deformación relativa será $\delta L / L$ y valdrá lo mismo en cualquier trozo de alambre. A cada tensión o esfuerzo aplicado le corresponde una deformación relativa, cuya magnitud depende del material considerado. Experimentalmente se demuestra que muchas sustancias, cuando la deformación relativa es pequeña, la tensión es numéricamente igual al producto de la

deformación relativa por una constante, es decir, que la deformación relativa es proporcional a la tensión, y la constante de proporcionalidad se define como el módulo de elasticidad (Navas-Ramírez, 2006, Steffe, 1996).

Los esfuerzos ejercidos pueden ser de tipo extensional, de cizalla o de compresión, tal y como se muestran en la Figura 1.7

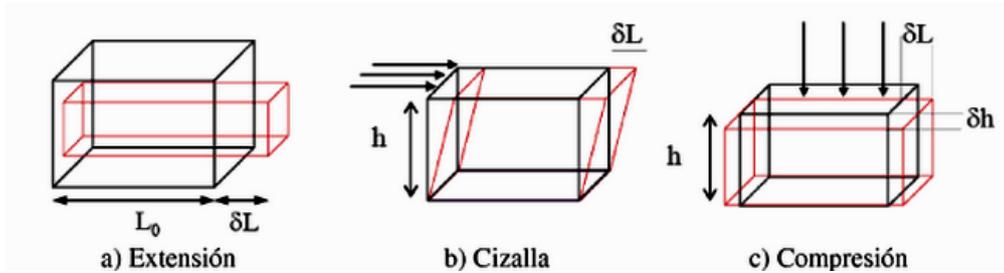


Figura 1.7 Distintos tipos de deformación (Navas-Ramírez 2006).

El grado de deformación de un material se expresa usualmente como un cociente entre la longitud deformada sobre la longitud sin deformar. A este término se le denomina la deformación relativa, γ , y puede cuantificarse según el tipo de experimento que se haga.

El flujo es considerado como la deformación de los líquidos, en términos de viscosidad se determina la magnitud de la deformación dividida por el tiempo que se tarda en producirse; en otras palabras, la velocidad de la deformación. La velocidad de cizalla es una magnitud que mide el cambio de deformación tangencial respecto al tiempo. Para casos de deformación uniaxiales es simplemente la derivada temporal de la deformación longitudinal, mientras que para situaciones tridimensionales, se representa por un tensor de segundo grado (Rodríguez-Sandoval y col., 2005).

CLASIFICACIÓN DE LOS FLUIDOS

Un fluido se define como una sustancia que se deforma continuamente bajo la acción de un esfuerzo, por lo tanto, en ausencia de éste, no habrá deformación. Los fluidos pueden clasificarse de manera general de acuerdo con la relación entre el esfuerzo de cizalla aplicado y la velocidad de cizalla. En la clasificación reológica existen tres tipos de fluidos (Figura 1.8) que son: newtonianos (cuando existe una proporción entre el esfuerzo de cizalla y la velocidad de cizalla); no newtonianos (cuando no existe una proporción entre el esfuerzo de cizalla y la velocidad de cizalla); y viscoelásticos (presentan un comportamiento entre líquidos y sólidos) (Sochi, 2010).

Con respecto a la viscosidad, un fluido puede diferenciarse de un sólido por su comportamiento cuando se somete a un esfuerzo. Un sólido elástico se deforma en magnitud similar proporcional al esfuerzo aplicado. Sin embargo cuando un fluido se deforma es porque se le aplica un esfuerzo fluyendo a una velocidad que va aumentando conforme aumenta dicho esfuerzo.

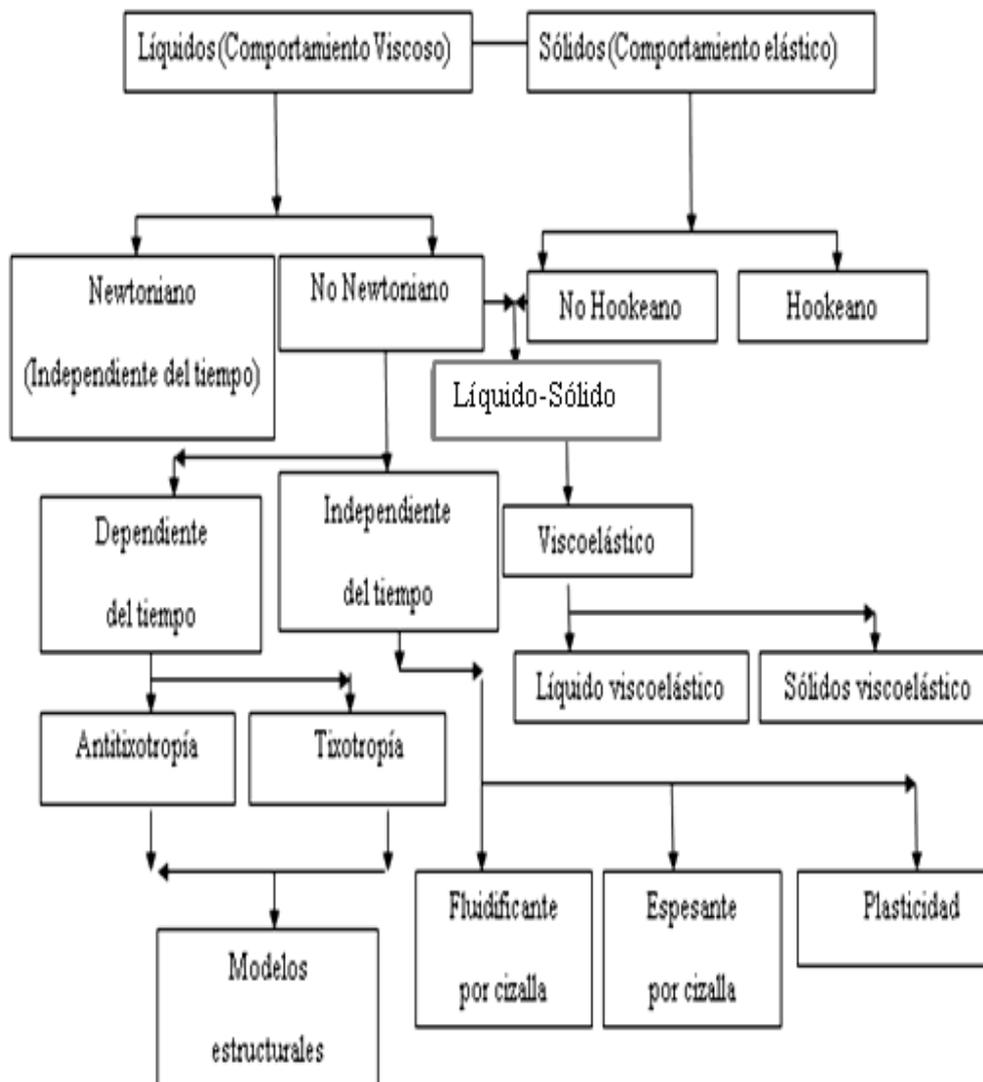


Figura 1.8 Clasificación de los fluidos (Quintáns-Rivero, 2009).

Fluidos newtonianos

Se definen como fluidos newtonianos aquellos que presentan una relación lineal entre el esfuerzo de cizalla y la velocidad de cizalla, el hecho de que ciertos fluidos cumplan con la ley de Newton implica que mantienen constante su viscosidad a temperatura y presión constantes (Sochi, 2010). La viscosidad es la propiedad de un fluido que da

lugar a fuerzas que se oponen al movimiento relativo de capas adyacentes en el fluido. Estas fuerzas viscosas se originan de las que existen entre las moléculas del fluido y son de carácter similar a las fuerzas cortantes de los sólidos. En la Figura 1.19 se muestran un fluido newtoniano encerrado entre dos placas paralelas infinitas. Suponiendo que la placa inferior se desplaza paralelamente a la superior a una velocidad constante Δv_z en m/s, mayor que la de la placa superior, debido a la aplicación de una fuerza uniforme, F en Newtons. Esta fuerza se llama retardo viscoso y tiene origen en las fuerzas viscosas del fluido. Las placas tienen una separación, Δy en m. Todas las capas del líquido se desplazan a la dirección z . La capa inmediatamente adyacente a la placa inferior se desplaza a la velocidad de dicha placa. La capa que le sigue hacia arriba se mueve a una velocidad un poco menor, y cada una de ellas tiene una velocidad un poco menor a la anterior al recorrer el fluido en la dirección y (Figura 1.9) (Navas-Ramírez, 2006).

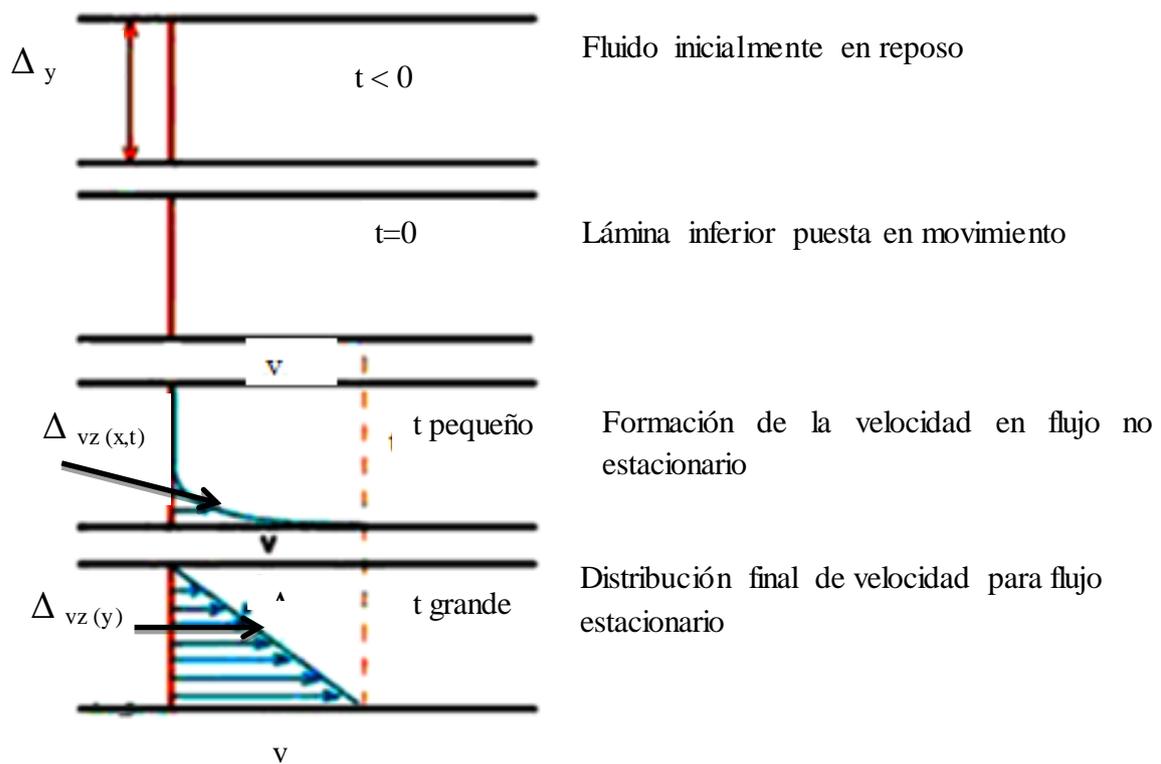


Figura 1.9 Esfuerzo cortante en un fluido entre placas paralelas (Navas-Ramírez, 2006).

Para muchos fluidos se ha determinado en forma experimental que la fuerza, F , es directamente proporcional a la velocidad, Δv_z , y el área, A , en metros cuadrados, de la placa es inversamente proporcional a la distancia Δy . Expresada con la ley de viscosidad de Newton Ec. 7 cuando el flujo es laminar.

$$F/A = -\eta (\Delta v_z / \Delta y) \quad (7)$$

Donde:

F = fuerza

A = área

η = viscosidad en Pa.s.

Δv_z = Velocidad en dirección z m/s

Δy = Distancia en dirección y en m

Cuando se habla de viscosidad es frecuente hablar de viscosidad dinámica o viscosidad absoluta. Es la fricción interna de un líquido que se resiste a fluir y se denota por η , se puede representar en una curva de flujo (esfuerzo de cizalla en función de la velocidad de cizalla) estimándose como la pendiente en cada punto de dicha curva. La viscosidad dinámica, la cual es función interna del fluido, es la cantidad más frecuente usada en el diseño de equipos y el cálculo de flujo de alimentos procesados (Navas-Ramírez, 2006; Mott, 2006).

Fluidos no newtonianos

Los fluidos no newtonianos son todos los líquidos que no tienen la proporcionalidad entre el esfuerzo y la velocidad de cizalla por la no linealidad, se han caracterizado por que el valor de la constante se puede variar con la velocidad de cizalla, con el tiempo de aplicación del esfuerzo de cizalla o con ambos simultáneamente; como ejemplo de estos fluidos son pastas y emulsiones entre otros alimentos. Los fluidos no newtonianos se suelen dividir en dos grandes grupos (Sochi, 2010):

Fluidos independientes del tiempo de cizallamiento

Son los fluidos en donde la velocidad de cizalla en un punto cualquiera sólo depende del esfuerzo de cizalla y no del tiempo de cizallamiento.

Estos se dividen en si tienen esfuerzo inicial o no lo tienen, es decir, si necesitan un mínimo valor de esfuerzo para que el fluido se ponga en movimiento, los cuales se dividen a su vez en dos grupos, fluidificantes y espesantes.

1.-Fluidificantes

Anteriormente fueron clasificados con el nombre de líquidos pseudoplásticos por ser menos espesos cuando se someten a altas velocidades de cizalla. Aquí la viscosidad disminuye y depende de la velocidad de cizalla pero no del tiempo durante el que están sometidos a la fuerza de cizalla (Figura 1.10).

2.- Espesantes

Los fluidos espesantes suelen ser suspensiones en las que se produce un aumento de la viscosidad con la velocidad de cizalla, es decir, un aumento del esfuerzo de cizalla con dicha velocidad. Antes denominados dilatantes, se produce debido a la fase dispersa del fluido. En dicho fluido tiene lugar un empaquetamiento de las partículas, dejando a la fase continua casi sin espacio (Sochi, 2010).

Los fluidos fluidificantes y espesantes muestran una relación no lineal entre σ y $\dot{\gamma}$, existen varios modelos empíricos de los cuales se puede correlacionar el comportamiento de estos fluidos (Figura 1.10).

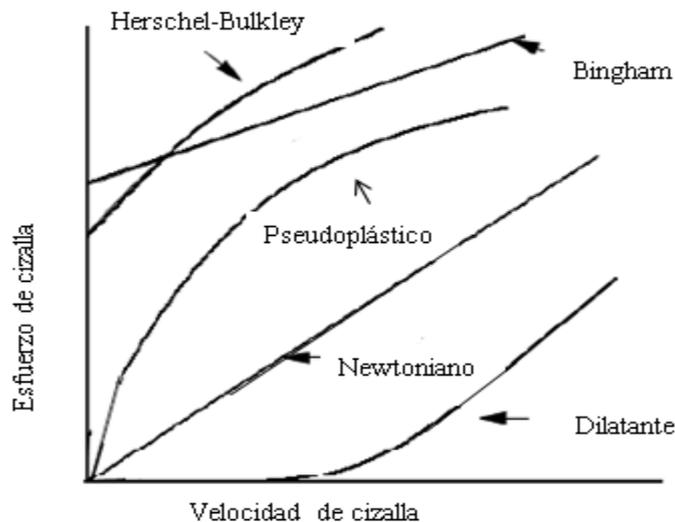


Figura1.10 Modelos de los fluidos independientes del tiempo de cizallamiento (Mott, 2006).

Dentro de ellos destaca por su simplicidad el modelo de la “Ley de la potencia” donde K y n son los parámetros del modelo de flujo. K se denomina índice de consistencia mientras que n es el índice de comportamiento al flujo. Para los fluidos fluidificantes se cumple que $n < 1$ mientras que $n > 1$ ocurre para los espesantes.

La ley de la potencia representa al fluido newtoniano cuando $n=1$ (Sochi, 2010). Por otro lado, los fluidos del tipo “plásticos de Bingham” (Figura 1.10) requieren la aplicación de un esfuerzo mínimo antes de empezar a fluir, donde σ_0 es el esfuerzo de cizalla necesario para iniciar el flujo y posteriormente se comportan como newtonianos. Finalmente, se encuentra otro modelo el Herschel-Bulkley, en este modelo la relación lineal entre el esfuerzo de cizalla y la velocidad de cizalla no existe después de que se supera el esfuerzo inicial; representa un comportamiento más general que engloba al de todos los anteriores (Cuadro 1.1).

Otro modelo que se ha empleado en la descripción al flujo de sistemas alimenticios es el modelo de Casson. Este modelo da una buena descripción del como la curva de esfuerzo de cizalla en función de la velocidad de cizalla puede transformarse en una línea recta elaborando una gráfica de raíz cuadrada del esfuerzo de cizalla en función de la raíz cuadrada de la velocidad de cizalla, siendo una típica representación del comportamiento al chocolate (Sochi, 2010; Steffe, 1996).

Cuadro 1.1.- Modelos reológicos de fluidos independientes del tiempo de cizallamiento (Sochi, 2010; Steffe, 1996).

Denominación	Ecuación
Ley de Newton	$\sigma = \eta \dot{\gamma}$
Modelo de Bingham	$\sigma = \eta_p \dot{\gamma}$
Modelo de Ostwald de Waele, o ley de la potencia	$\sigma = K \dot{\gamma}^n$ $n=1$, para fluido newtoniano $n > 1$ para fluido espesante $n < 1$ Para fluido fluidificante
Herschel-Bulkley Ley de la potencia	$\sigma = \sigma_0 + K \dot{\gamma}^n$
Modelo de Casson	$\sigma^{1/2} = \sigma_0^{1/2} + (\eta_p \dot{\gamma})^{1/2}$

Fluidos dependientes del tiempo de cizallamiento

Muchos fluidos de importancia presentan el fenómeno conocido como dependencia del tiempo de cizallamiento esto se da, por ejemplo, cuando un fluido se somete a un proceso de cizallamiento y sus curvas de ascenso-descenso no se superponen una con otra, debido a la reorientación de las partículas. Estos fluidos se dividen en dos grupos, tixotrópicos y antitixotrópicos. La tixotropía es una manifestación de los cambios estructurales que ocasiona el cizallamiento en función del tiempo en los materiales (Figura 1.11a). Según las características particulares de la fase dispersa y dispersante de un sistema, su estructura está configurada por la presencia de moléculas de cadena larga, partículas fuertemente solvatadas o de flóculos o agregados formados por varias moléculas que forman redes las cuales se rompen con el cizallamiento.

La antitixotropía es un fenómeno inverso a la tixotropía (Figura 1.11b). El material sometido a cizallamiento a velocidad constante aumenta su viscosidad con el tiempo. Si se somete a un proceso de aumento, posterior disminución de la velocidad de cizallamiento, la curva de flujo de ascenso queda debajo de la de descenso.

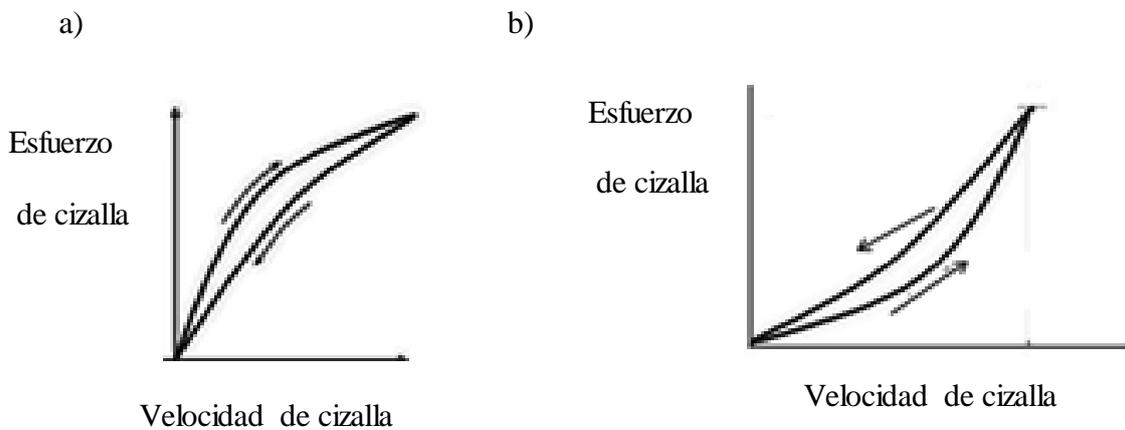


Figura 1.11 Curva típica de fluidos tixotrópicos a) y fluidos antitixotrópicos b)
(Navas-Ramírez, 2006).

1.2.2- Propiedades reológicas de emulsiones

El conocimiento de las propiedades reológicas de las emulsiones es importante no sólo desde el punto de vista de la ingeniería, ya que muchas de las propiedades sensoriales de las emulsiones alimentarias (cremosidad, suavidad, fluidez) están directamente relacionadas con sus propiedades reológicas.

Estas propiedades influyen sobre los parámetros estructurales (es decir, distribución de tamaño de gota, interacciones entre partículas, microestructura de la fase continua, entre otros) conduciendo a diferencias importantes en el comportamiento reológico y estabilidad de las emulsiones. Además, las medidas reológicas se emplean como herramienta analítica para proporcionar información sobre la organización estructural y las interacciones de los componentes dentro de la emulsión, que tienen influencia directa sobre su estabilidad.

Sistemas diluidos

Generalmente, el contenido de la fase interna de una emulsión se define como la relación entre el volumen de la fase dispersa y el volumen total de la dispersión, expresado como fracción porcentaje. El contenido de una partícula lisa en una fase interna, suele ser denotado como fracción volumétrica conocido con el símbolo de ϕ , que es comúnmente un parámetro físico de gran importancia en el comportamiento reológico. Comúnmente se puede aplicar la regla siguiente: cuanto más concentrado el sistema, más complejo es el comportamiento reológico y mayor es su viscosidad. Este comportamiento puede ser analizado a través de la conocida ecuación de Einstein Ec. 8 para suspensiones de partículas esféricas (Pal, 2011):

$$\eta_s = \eta_o (1 + 2.5 \phi) \quad (8)$$

La cual relaciona la viscosidad de la suspensión η_s , en función de la fracción volumétrica ϕ y de la viscosidad de la fase externa η_o . La Ec. 8 tiene un fundamento teórico y es exacta para suspensiones muy diluidas ($\phi < 0.01$). Dicha ecuación establece que la viscosidad del medio externo aumenta por las interacciones hidrodinámicas que introducen las partículas suspendidas. La Ec. 8 no admite que haya interacción entre las partículas. Por esta razón su intervalo de validez es bajo; en una suspensión muy diluida las partículas están tan separadas que no pueden interactuar. Nótese también que la ecuación de Einstein establece una relación lineal entre la viscosidad y el contenido de fase interna (Fischer y Erni, 2007).

Sistemas semidiluidos y concentrados

La mayor parte de los casos prácticos involucran dispersiones semidiluidas, en las cuales pueden ocurrir todo tipo de interacciones. Pueden formarse parejas de gotas que giran en el campo de flujo, disipando así aún más energía. La formación de estos aglomerados temporales tienen un efecto secundario importante: parte de la fase continua queda atrapada en los aglomerados, lo cual tiene como efecto producir un incremento aparente del contenido de fase interna. Éste se ha denominado fracción volumétrica efectiva, ϕ_e . Desde el punto de vista reológico, la fracción volumétrica efectiva es la verdadera fracción volumétrica ya que “1- ϕ_e ” es la cantidad de fase continua disponible para reducir (o si se quiere, lubricar) las interacciones entre las partículas.

El efecto en la viscosidad de las interacciones de segundo orden (debido a una formación temporal de parejas de partículas) puede describirse mediante la Ec. 9 (Fischer y Erni, 2007):

$$\eta_s = \eta_0 (1 + 2.5 \phi + a \phi^2) \quad (9)$$

Donde “a” cuantifica la magnitud de la interacción de dos partículas.

En el caso de los sistemas concentrados donde se excede el intervalo de viscosidad de la ecuación de Einstein, existen modificaciones del campo de flujo causado por las interacciones entre partículas cargadas que producen un mayor aumento de la viscosidad que el predicho por la ecuación. En la bibliografía existen numerosas correlaciones entre viscosidad y fracción volumétrica de sólidos que ponen de manifiesto el progresivo aumento de la viscosidad al aumentar la concentración de sólidos, existiendo un valor límite conocido como la fracción volumétrica de máximo empaquetamiento de los mismos, ϕ_m . Por ejemplo, si el volumen de espacio consta de una serie de esferas empaquetadas en una red cúbica, la fracción ocupada por las esferas es de 0.524; sin embargo, en una situación real, puesto que hay una distribución de partículas, éstas pueden tener una forma irregular e incluso se encuentran empaquetadas al azar, es difícil determinar la fracción de máximo empaquetamiento (Fischer y Erni,

2007). Las interacciones de orden mayor suelen describirse mediante expresiones semiempíricas, tales como la ecuación de Thomas (Ec. 10).

$$\eta_s = \eta_0 (1 + 2.5 \phi + 10.05 \phi^2 + 0.00273 \exp(16.6 \phi)) \quad (10)$$

La cual permite predecir con gran exactitud la viscosidad de dispersiones de partículas sólidas de tamaño coloidal, hasta un ϕ de 0.6. Cabe señalar que esta ecuación no toma en cuenta la influencia de interacciones no hidrodinámicas entre partículas. Puede observarse que, para valores de ϕ pequeños, los dos últimos términos de la Ec. 10 tienen poca relevancia, obteniéndose entonces la ecuación de Einstein. En tanto que, a medida que aumenta ϕ , el último término se torna más importante, prediciendo un aumento exponencial de la viscosidad con el aumento del contenido de fase interna. Estas tendencias han sido verificadas, una y otra vez, en varios tipos de suspensiones y emulsiones (Fischer y Erni, 2007). Otra expresión frecuentemente citada en la literatura, es la ecuación de Krieger-Dougherty, la cual establece que:

$$\eta_s = \eta_0 (1 - (\phi / \phi_m))^{-p(n)} \quad (11)$$

en la cual $p^{(n)}$ y η son parámetros fenomenológicos y ϕ_m es lo que se ha denominado fracción de máximo empaquetamiento. Como su nombre lo indica, ϕ_m , cuantifica el volumen máximo de partículas que puede contener una dispersión, sin que se deformen dichas partículas. En tal sentido, ϕ_m , es igual a 0.75 cuando partículas de igual tamaño (o monodispersas) asumen un arreglo ordenado de tipo cúbico o hexagonal. Para arreglos aleatorios de partículas monodispersas se obtienen ϕ_m de 0.6 a 0.64. La Ec. 11 es válida sólo hasta un valor de ϕ igual o menor a ϕ_m , siempre y cuando no ocurran interacciones de otro tipo que no sean hidrodinámicas. Ninguna de las ecuaciones anteriores toma en cuenta la dependencia de la viscosidad con la velocidad de cizalla (apreciable a partir de un valor de ϕ de 0.2) y del efecto del tamaño, forma y distribución de tamaño de las partículas. Hasta la fecha, no ha sido posible obtener una ecuación o modelo empírico que cubra todos los tipos de interacciones, para todo el intervalo de ϕ (Fischer y Erni, 2007).

1.2.3 Factores que afectan la reología de emulsiones

Una emulsión se obtiene mediante un proceso llamado emulsificación, el cual consiste en la agitación vigorosa de un sistema acuoso y una fase dispersa a través de equipos generadores de turbulencia. Durante el proceso, las moléculas del agente emulsificante se orientan con su parte lipofílica hacia la fase dispersa y la parte hidrofílica hacia la fase continua permitiendo la miscibilidad de uno con otro. La formación y estabilidad de dichos sistemas depende fuertemente de ciertos factores tales como el tipo de emulsificante, concentración, tamaño de partícula, tensión superficial, entre otros, que a su vez modifican su comportamiento reológico, el cual se encuentra principalmente relacionado con la cizalla aplicada y el tamaño de partícula (Madiedo y col, 1997).

Efecto de cizalla

Cuando una gota en cizallamiento de un sistema diluido como una emulsión se somete a una deformación en estado estacionario, se pierde el equilibrio de sus fuerzas viscosas y se dice que tiende a deformarse. La relación de fuerza viscosa y deformación se expresa por el número capilar, Ec. 12 (Fischer y Erni, 2007).

$$Ca = \sigma m R / T \quad (12)$$

Donde: Ca es el número capilar, σ es el esfuerzo de cizalla en la fase del sistema, R el radio de caída, T la tensión de interfase, m es la relación entre la gota y la viscosidad de la matriz de fase. Con la deducción de esta ecuación se dice que con el número capilar se puede establecer una relación entre las fuerzas viscosas que operan para cambiar el glóbulo en la cual las fuerzas de tensión en la interfase están balanceadas por la diferencia en presión de la misma (Fischer y Erni, 2007; Krägel y Derkatch, 2010).

Efecto del tamaño de partícula

La viscosidad de dispersiones diluidas es independiente del tamaño de partícula hasta un valor de ϕ de 0.4. En dispersiones concentradas el tamaño de partícula cobra importancia en función del balance de fuerzas hidrodinámicas y fuerzas brownianas, y de cuan rígidas o deformables son las partículas (Fischer y Erni, 2007). Los parámetros antes mencionados, tamaño de partícula de esferas rígidas, es decir, partículas sólidas, o de tamaño coloidal, o gotas de un líquido muy viscoso, fuerza de cizalla y energía

térmica (movimiento Browniano), se pueden relacionar a través de un parámetro adimensional, el número de Peclet, Ec. 13 el cual establece:

$$Pe = \frac{\dot{\gamma} \eta_c d^3}{K T} \quad 13$$

donde η_c es la viscosidad de la fase continua; d es el tamaño de partícula; K es la constante de Boltzman y T , la temperatura absoluta. Si Pe es menor que uno (para d pequeño) el movimiento browniano domina el comportamiento de flujo y la viscosidad es independiente del tamaño de partícula. Por otro lado, si Pe es grande (para d o $\dot{\gamma}$ grandes o baja T), las fuerzas hidrodinámicas dominan el movimiento y, de nuevo, la viscosidad es independiente del tamaño de partícula. En valores intermedios de Pe , la viscosidad se torna dependiente del tamaño de partícula y desciende a medida que aumenta el tamaño (Fischer y Erni, 2007).

1.3 POLISACÁRIDOS

Los polisacáridos se componen generalmente de la unión de moléculas de monosacáridos, que están unidas a través de enlaces glucosídicos. Los polisacáridos naturales tienden a menudo a producir dispersiones de bajo tamaño coloidal, sin color, ni aroma, ni sabor, son altamente polimerizados, insolubles en alcohol y otros solventes orgánicos, pero altamente solubles en agua (Yang y col., 2009). La estructura química de los polisacáridos permite encontrarlos en compuestos de cadenas de unidades lineales o ramificadas, que a su vez están integradas por un solo tipo de monosacárido constituido por unidades del mismo carbohidrato. Pueden descomponerse en polisacáridos más pequeños, así como en disacáridos o monosacáridos mediante hidrólisis o por la acción de determinadas enzimas. De acuerdo con su función biológica, los polisacáridos se clasifican en (Badui, 1993):

Polisacáridos de reserva

Son moléculas proveedoras de energía para los seres vivos como ejemplo está la glucosa, principalmente. Cuando ésta no participa en el metabolismo energético, se almacena en forma de polisacárido en las plantas y se conoce con el nombre de almidón, mientras que en los animales se denomina glucógeno (Melo y Cuamatzi, 2006).

Destacan los almidones por su versátil aplicación, incluyendo aquellos almidones que se han modificado de manera específica para proporcionar propiedades funcionales, tal como la emulsificación.

Polisacáridos estructurales

Estos carbohidratos participan en la formación de estructuras orgánicas, entre los más importantes tenemos a la celulosa que constituye la estructura de los tejidos para el sostén de los vegetales. Estos polisacáridos tienen la propiedad coloidal de retener el agua, de este modo, pueden tener gran variedad de aplicación en alimentos debido a que las moléculas de agua se sitúan con respecto a sus grupos hidroxilo (Pasquel, 2001; Badui, 1993).

Polisacáridos de origen microbiano

Tienen ciertas ventajas respecto a los que se extraen de fuentes naturales como las algas o las plantas. Su producción no depende de condiciones climáticas, ni se ven afectados por contaminación marina o fallas en las cosechas, su producción puede ser controlada y permiten sintetizar gomas que presentan características reológicas específicas. Dentro de los polisacáridos de origen microbiano destacan la gelana como gelificante y la xantana como espesante (Badui, 1993).

1.3.1- Goma xantana

La goma xantana es un heteropolisacárido ramificado sintetizado por distintas especies de bacterias *Xanthomonas*, pero principalmente por el microorganismo *Xanthomonas campestris*. Este polisacárido no lineal fue descubierto en 1950 en los laboratorios de Investigación NRRL (Northern Regional Research laboratories) del departamento de agricultura de los Estados Unidos de Norte América (García-Ochoa y col., 2000).

Estructura primaria

La goma xantana está formada por una estructura primaria que consiste en una cadena de β -1, 4-D-glucosa, mientras que la cadena lateral está formada por ácido D-glucurónico y D-manosa (Figura 1.12), su proporción molar es de 2.8:2.0:2.0. Con un peso molecular de alrededor de 3 000 000 Da (Zhao y col., 2009; Fennema, 2000).

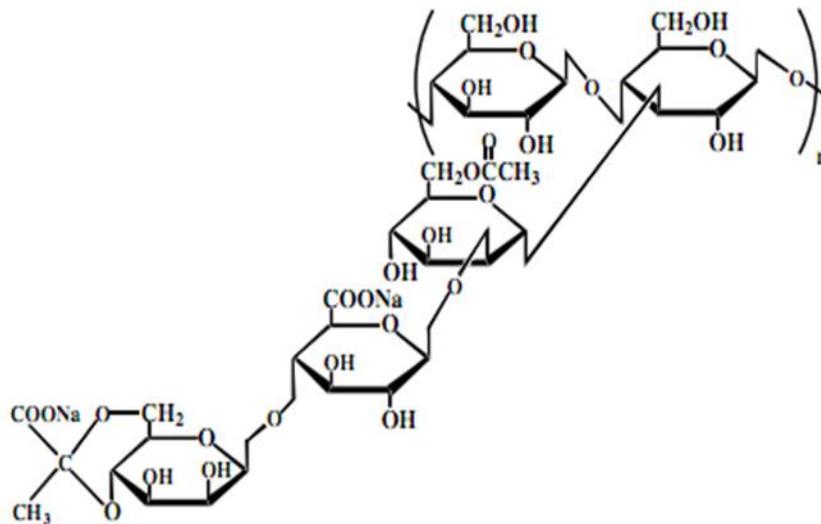


Figura 1.12 Estructura de la goma xantana (Iijima y col., 2007).

Conformación molecular

La molécula de xantana puede presentar dos conformaciones, una de hélice y otra de cadena lineal desordenada. Estas cadenas se unen mediante puentes de hidrógeno a través de ramificaciones laterales que sirven para estabilizar la estructura helicoidal, y por lo tanto dar estabilidad al calor, ácidos y álcalis. La estabilidad de la hélice se ve fuertemente afectada por el ambiente iónico. Al calentar la xantana en disolución su estructura helicoidal puede presentar una transición para convertirse en una cadena lineal y al enfriarse vuelve a tener la forma helicoidal. Las disoluciones de goma xantana son compatibles y estables en presencia de la mayoría de las sales utilizadas en alimentos tales como las sales de potasio, sodio, calcio y magnesio. Por arriba de un pH de 10, las disoluciones de esta goma se gelifican en presencia de iones de calcio. Con sales de aluminio se forman geles con un pH cerca de 4 (Scborsch y col., 1997; García-Ochoa y col., 2000).

Propiedades reológicas

La xantana presenta un comportamiento reológico no newtoniano caracterizado por la disminución de viscosidad al aumentar la velocidad de cizallamiento, proporcionando una recuperación en su estructura al cesar el mismo. Cabe decir que las propiedades reológicas de la xantana dependen en gran medida de la concentración (Dolz y col., 2007). Las disoluciones de goma xantana a concentraciones de 0.03 y 0.1% exhiben un comportamiento fluidificante a la cizalla, describiéndose por el modelo de Carreau,

también presentan una viscosidad cero a bajas velocidades de cizalla, este comportamiento se debe a la rigidez de la conformación que tiene el polímero, y a la formación en ciertas zonas, de agregados múltiples de hebras que se pueden reconstituir (Martínez-Padilla y col., 2004).

La xantana se utiliza en la industria alimentaria como un aditivo, debido a sus propiedades como: solubilidad en agua fría o caliente, producción de disoluciones traslúcidas a bajas concentraciones, espesante, resistencia a la degradación enzimática, sinergismo con otros polisacáridos. Generalmente no es soluble en solventes orgánicos, pero es soluble en glicerol o etilen-glicol a temperaturas mayores a 65 °C (Fennema, 2000).

Aplicaciones

Entre las principales aplicaciones se encuentra la estabilización de emulsiones de aceite en agua como en mayonesas, aderezos para ensaladas y alimentos enlatados. Además de que se usa en postres instantáneos por su capacidad espesante, jugos, alimentos bajos en azúcar, salsas, bebidas y productos congelados. Asimismo, tiene gran aplicación en aéreas de proceso químico (petróleo, impresión, teñido, manufactura del papel, pesticidas) y cuidado personal (Belitz y Grosech, 1997).

1.3.2-Gelana

La goma gelana se obtiene de la bacteria *Sphingomonas elodea*, que es una bacteria que secreta un polisacárido extracelular mediante una fermentación aeróbica de la glucosa. El polímero que se obtuvo fue llamado PS-60. Se aprobó para el uso de alimentos en los Estados Unidos en noviembre de 1992. Seguido por la Unión Europea la aprobación como E418. La gelana puede obtenerse de dos formas acilada o desacilada. La gelana nativa o acilada posee un alto contenido de grupos acilo que comprenden O-5-acetilo y grupos O-2-glicerilo en la unidad de -1,3 -D-glucosa- de la cadena lineal, el primero en la posición 6 y el segundo en la posición 2. Cuando se exponen los álcalis a altas temperaturas, ambos grupos acilo son hidrolizados y desacilados. Se disuelve en agua a 90 °C. Posteriormente se enfría, para así obtener una gelana de bajo acilo (Morris y col., 2012).

Estructura primaria

En la Figura 1.13 se presenta la estructura de la gelana de bajo acilo, la cual es un heteropolisacárido aniónico, que se encuentra estructuralmente compuesto por una unidad repetitiva del tetrasacárido 1,3 β -D-glucosa, β -D-ácido glucónico, β -D-glucosa, α -L-ramnosa (Mao, y col., 2000).

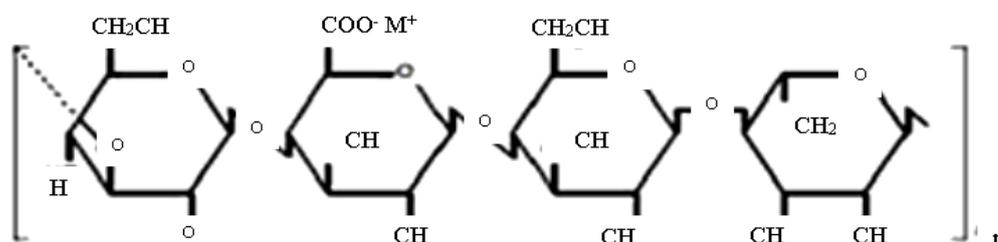


Figura 1.13 Estructura de la goma gelana de bajo acilo (Tsao, y col., 2010)

Conformación molecular

A través de estudios realizados por medio de difracción de rayos X, en gelana desacilada se ha establecido la estructura molecular en estado sólido, donde se muestra una doble hélice izquierda con un doble entrelazamiento. Dentro de esta estructura los puentes de hidrógeno estabilizan la doble hélice y a las moléculas de cada grupo carboxilo. Las temperaturas mayores a 40 °C son un factor que influye en la conformación molecular de la goma cuando se encuentra en disolución ya que tiene efectos importantes sobre las moléculas que se encuentran en las cadenas del polisacárido, orientándolas a un estado desordenado. A temperaturas inferiores, sus estructuras en forma de hebra se integran a través de zonas de ensambladuras para conformar redes tridimensionales, lo que produce geles firmes (Chandrasekaran y col., 1990; Nickerson y Paulson, 2004; Morris y col., 2012).

Gelificación

El mecanismo de gelificación para las disoluciones de gelana desacilada consiste en la formación de las dobles hélices que forman redes tridimensionales, que pueden ser estabilizadas por la presencia de iones mono o divalentes, las propiedades del gel están en función de la concentración de polímero, la temperatura y la fuerza iónica. La gelana desacilada forma geles brillantes, claros y fuertes generalmente por el enfriamiento de la disolución caliente. Un estudio de Rodríguez-Hernández y col. (2003) demostró que la

gelana es capaz de formar geles fluidos a bajas concentraciones 0.03-0.05%, con la adición de cationes; quedó demostrado que la afinidad de la gelana, por cada catión es distinta. La formación de un gel a bajas concentraciones de la goma gelana se puede deber a la presencia de un ión. Por ejemplo la agrupación de iones monovalentes en la gelana, es para unir a los grupos carboxilo que existen en el tetrasacárido con las moléculas de agua para llenar el espacio vacío entre las hélices de la gelana, y así hacer una estructura más fuerte. En cambio, los cationes divalentes como, Ca^{2+} , Mg^{2+} son usados para formar interacciones de los grupos carboxilo-catión-carboxilo en las cadenas laterales de la hélice (Nickerson y col., 2003; Nickerson y Paulson, 2004; Lau y col., 2001).

Propiedades reológicas

Estudios realizados por Jampen y col., (2000) en disoluciones de goma gelana con y sin iones Na^+ , en un intervalo de concentración de 0.01 a 0.02% con condiciones de velocidades de cizallamiento de 1 a 1000 s^{-1} , determinaron que la gelana tuvo un comportamiento newtoniano en las pruebas de cizallamiento sin sales debido al ordenamiento de las cadenas del polímero, pero al adicionar las sales obtuvieron un comportamiento del modelo la potencia ya que la viscosidad mostró una transición en sus cadenas y un reordenamiento entre los 25 y 28 °C. Esta transición se atribuyó a la gelificación parcial de la gelana debido a los cambios estructurales internos, y a la influencia de la disminución de la temperatura.

Aplicaciones

La goma gelana tiene la capacidad de usarse como aditivo para mejorar texturas por su funcionalidad, puede actuar como gelificante en emulsiones, suspensiones y espumas, inhibe la cristalización en productos con alto contenido de sólidos además de utilizarse para encapsular aromas. Se utiliza en alimentos procesados, postres, jarabes, salsas, alimentos lácteos, confitería, mermeladas y jaleas, usado en concentraciones menores a las que se usan otros hidrocoloides. Permite el sinergismo con otras gomas como: guar, algarrobo, xantana, almidones modificados, para mejorar la estabilidad, y la formación de una mejor estructura en el alimento (Morris y col., 2012).

1.3.3 Almidón

El almidón es un biopolímero que sirve como reserva en muchas plantas, incluyendo cereales, raíces, tubérculos, semillas y frutas. Los gránulos de almidón pueden variar en tamaño, y estructura química, según el origen del mismo (Zavareze y Díaz, 2011).

Estructura química

La estructura del almidón es una mezcla de dos polisacáridos muy similares, la amilosa y la amilopectina. La amilosa está compuesta por una cadena lineal que tiene hasta 4000 restos de glucosilo, unidos por enlaces α -1-4 glicosídicos (Figura 1.14a). Por su parte, la amilopectina es un polímero ramificado, que tiene unidades repetidas de glucosa unidas por enlaces α -1-4 y ramificaciones de enlaces α -1-6, su peso molecular es de 10^7 hasta 7×10^8 Da (Figura 1.14b). En un almidón nativo se encuentra el 17-27% de amilosa, y el resto de amilopectina. La amilopectina forma dobles hélices, de forma paralela presentando una forma cristalina. La conformación molecular de la amilopectina presenta ramificaciones que le dan una forma similar a un árbol con enlaces α -D-(1,6) localizadas cada 15-25 unidades lineales de glucosa. Suponen aproximadamente tres cuartos de los polímeros en un grano de almidón (Pérez-Bello y col., 2002). Aproximadamente el 80% del grano de cereal está compuesto por hidratos de carbono como por ejemplo el almidón. El gránulo de éste es formado por capas concéntricas o anillos de crecimiento, dispuestos de manera radial, en donde cada molécula de amilosa y amilopectina se encuentran entremezcladas (Figura 1.14c).

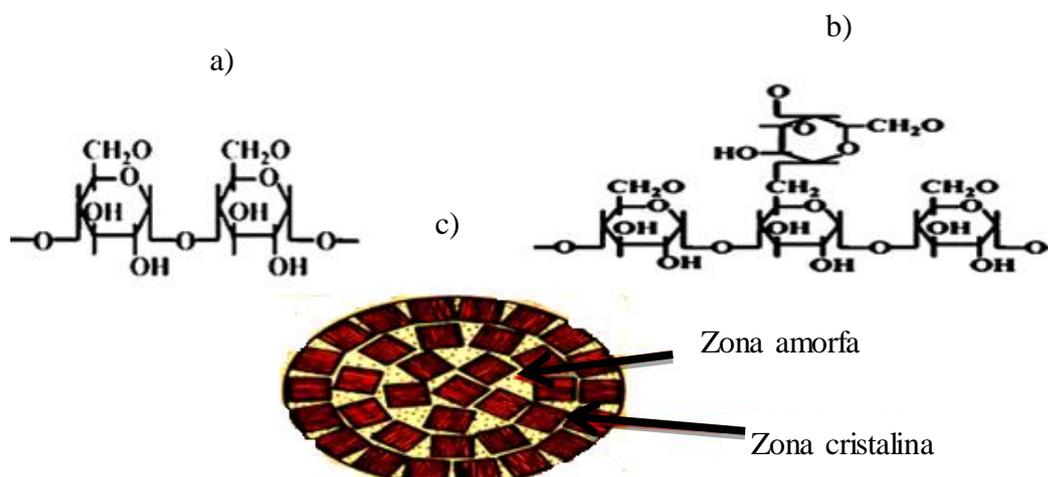


Figura 1.14 Estructura química de amilosa a), amilopectina b) y gránulo de almidón c) (Liu y col., 2009).

Cuando las moléculas lineales de amilosa se unen con las cadenas laterales externas de amilopectina se forman micelas que son las responsables de mantener el gránulo íntegro, permitiendo así el hinchamiento en lugar de la ruptura del gránulo y solubilización de las moléculas, durante el calentamiento de la dispersión acuosa. El cuerpo del almidón al ser birrefringente, es decir, que tiene dos índices de refracción, por lo cual cuando se irradia la luz polarizada, desarrolla la cruz de malta, esto es debido a que dentro del gránulo se localizan zonas cristalinas de moléculas de amilosa ordenadas paralelamente a través de puentes de hidrógeno, así como de zonas amorfas causadas principalmente por la amilopectina, que no tiene la posibilidad de asociarse entre sí o con la amilosa (Badui, 1993). El almidón proviene de numerosas fuentes con distintas estructuras. Los granos de cereales como maíz, trigo arroz, son ejemplos de ellas. Algunos de estos cereales presentan variedades llamadas céreas

Cuadro 1.2. Características físicas de distintos tipos de almidón (Badui, 1993).

Tipo	Amilopectina %	Amilosa %	Tamaño de gránulo (μm)
Maíz	69-74	26-31%	5.25
Maíz rico en amilosa	20-45	55-80	5.25
Papa	73-77	18-27	5-100
Arroz	83	17	62-78
Maíz céreo	99-100	0-1	5-25

Gelatinización y retrogradación

Los gránulos de almidón son insolubles en agua fría debido a que su estructura está altamente organizada ya que presenta una gran estabilidad por las múltiples interacciones que existen en sus polisacáridos. Al ser calentados se promueve un proceso lento de absorción de agua en las zonas micelares de su estructura debido a que los puentes de hidrógeno no son tan rígidos como en otras áreas, por lo tanto, al aumentar la temperatura se retendrá más agua provocando el hinchamiento. A temperatura próxima a 65 °C el gránulo alcanzará su volumen máximo. En este intervalo de temperatura, el gránulo alcanza su volumen máximo y pierde tanto su patrón de difracción de rayos X como la propiedad de birrefringencia; si se administra

más calor, el gránulo hinchado, incapaz para retener más líquido, se rompe parcialmente; la amilosa y la amilopectina, fuertemente hidratadas se dispersan en el seno de la disolución (Fennema, 2000). En este punto se pierde la estructura original y la birrefringencia del gránulo; esto va aunado de un aumento de la viscosidad. Con aproximadamente el 30% de la amilosa en disolución. A todo este proceso se le llama gelatinización, y es una transición de un estado desordenado a otro estado en el que se absorbe calor. La temperatura de gelatinización es aquélla en la que se alcanza el máximo de viscosidad y se pierde la birrefringencia y el patrón de difracción de rayos X (Luí y col., 2009). Por su parte, la retrogradación es un fenómeno que se define como la insolubilización y la precipitación espontánea, principalmente de moléculas de amilosa y amilopectina debido a que sus cadenas lineales se orientan de forma paralela y reaccionan entre sí por medio de puentes de hidrógeno a través de sus grupos carboxilo. Un ejemplo de la retrogradación es cuando una disolución de amilosa se calienta y se disminuye su temperatura para formar un gel rígido y reversible, pero si la disolución es diluida, se vuelve opaca al dejarse reposar. Cada almidón tiene una tendencia diferente a la retrogradación, en el caso de la amilopectina (que es la fracción dominante en variedades céreas) es difícil encontrar estas propiedades, debido a que en sus ramificaciones se impide la formación de puentes de hidrógeno entre las moléculas. Las fracciones de amilosa y amilopectina que retrogradan, forman zonas con una organización cristalina muy rígida que, para romperse y permitir la gelatinización, requiere alta energía (Zhoua, y col., 2011).

Modificación del almidón

Incrementar la estabilidad de productos alimenticios ha sido un objetivo importante para los productores de almidón durante los últimos tiempos, por lo que han surgido en el mercado almidones con propiedades que les permiten adaptarse a necesidades tecnológicas específicas por modificaciones físicas o químicas. Propiedades como la estabilidad y la viscosidad pueden mejorarse, debido a cambios en el almidón al someterlo a procesos como por ejemplo: esterificación, eterificación, oxidación entrecruzamiento, gelatinización entre otros. Estas modificaciones se pueden llevar a cabo en fase húmeda (donde se usa agua como un vehículo para los reaccionantes) o en fase seca (caracterizada por la ausencia de un medio disolvente). A continuación se presentan en el Cuadro 1.3 algunos de los procesos para las modificaciones del almidón.

Cuadro 1.3 Modificaciones del almidón (Singh y col., 2007).

Diferentes tipos de modificación del almidón		
Modificación	Preparación	Aplicación
Hidrólisis por ácido	Su obtención es a partir de un calentamiento sobre la suspensión del almidón a temperatura media con ácido clorhídrico a baja concentración durante 15 horas. Da la funcionalidad de presentar poca viscosidad.	En alimentos con textura gomosa.
Esterificación	Se utilizan anhídridos orgánicos e inorgánicos, con sales ácidas de ortopirotrifosfato, a los que se les hace reaccionar con los grupos oxidrilos del almidón formando uniones de ester, Ej. Los “almidones OSA” grupos ester son introducidos con grados de sustitución que casi siempre están dentro de 0.2 y 0.1. Proporciona estabilidad sobre la congelación-descongelación. Se utiliza como espesantes, estabilizantes y emulsificantes.	Salsas, cremas, margarinas, productos de panadería, sopas.
Eterificación	Al reaccionar óxido de propileno con los oxidrilos del almidón a una temperatura media forman un enlace éter, hasta que se alcanza un grado de sustitución de 0.05 a 0.10. Mejora la capacidad de hinchamiento como la de solubilidad, disminuye la temperatura de gelatinización, incrementa la estabilidad frente la congelación-descongelación y la claridad de las disoluciones viscosas.	Cremas y batidos.
Gelatinización	Se pone en cocción el almidón para posteriormente secarlo, obteniendo con esto un producto que se hincha rápidamente en agua fría formando una pasta estable que no exude agua.	Se usa en productos para consumo en frío.
Oxidación	Ésta se efectúa usando compuestos como permanganato de potasio y persulfato de amonio entre otros, para dar lugar a grupos carboxilo y cierto grado de hidrólisis. Gelatiniza a menores temperaturas y sus dispersiones desarrollan bajas viscosidades.	Productos alimenticios de baja viscosidad, salsa para ensalada y mayonesas.

Almidón lipofílico “n-Octenil Succínico Anhidro” (OSA)

En este estudio se utilizó el almidón n-Octenil Succínico Anhidro (OSA) por sus propiedades y los cambios químicos que ofrece, éste es un almidón que en la mayoría de los casos procede de maíz céreo y tiene una función importante en el desarrollo de sistemas dispersos como las emulsiones debido a sus propiedades fisicoquímicas y funcionales.

Este almidón lipofílico es modificado químicamente por la sustitución n-Octenil Succínico Anhidro, conocido como OSA. Esta modificación consiste en enlazar a la molécula del almidón un compuesto con propiedades lipofílicas; debido a que las cadenas de amilopectina son hidrolizadas parcialmente para otorgar una viscosidad adecuada a los procesos de emulsificación (Figura 1.15), tiene reacciones en sus diversos grupos hidroxilo donde normalmente los grupos ester son introducidos con grados de sustitución que casi siempre están dentro de 0.2 y 0.1 (Hui y col., 2009, Wang y col., 2011).

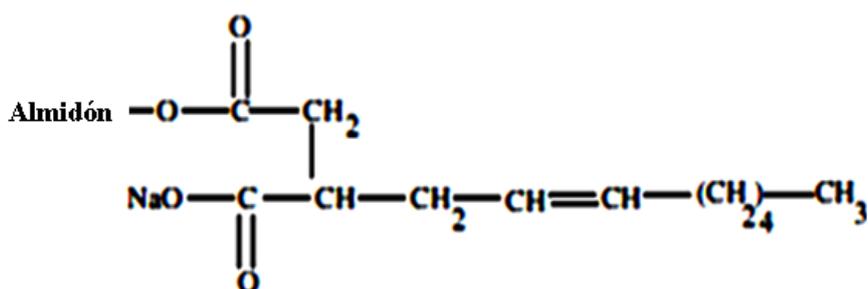


Figura 1.15 Modificación de la reacción del n-Octenil Succínico Anhidrido (Bhosale y Sinhel, 2006).

Su funcionalidad como surfactante se debe a los grados de sustitución de las moléculas del 1-octenilsuccínico ya que se concentran en la interfase de los sistemas dispersos, a causa de la hidrofobicidad del grupo alqueno que busca mantener la homogeneidad en las partículas del sistema y hacer más resistente al almidón. Sus propiedades químicas y funcionales del almidón modificado dependerán, entre otras cosas del origen del mismo, condiciones de reacción, concentración de reactivo, tiempo de reacción, pH y un catalizador, esto a su vez permite obtener mejoras diferentes en: la gelatinización, la cocción, el incremento de la solubilidad, el incremento o disminución de viscosidad, la estabilidad a la congelación-descongelación, la claridad en pastas, la formación de película, la estabilidad al ácido y al calor, y a las fuerzas de cizalla (Hui y col., 2009).

Aplicaciones del almidón OSA

El almidón OSA es utilizado en bebidas aromatizadas, salsas, aderezos para ensaladas, budines, encapsulación de aromas, alimentos infantiles; le da una percepción sensorial de tipo graso, por lo que se usa como sustituyente parcial de grasa en productos cosméticos, pastas de productos farmacéuticos a base de alcohol. Además de que el secado por aspersión le permite al almidón efectuar procesos de forma sencilla ya que es fácilmente dispersable en agua. En los procesos de emulsificación se recomienda que no haya exceso de iones ya que pueden neutralizar las cargas negativas que cubre a las partículas de la fase oleosa y por lo tanto, al ocurrir este fenómeno, las gotas perderán su propiedad de repelerse entre sí y por consiguiente la emulsión se desestabilizará más rápido (Bai y col., 2011; Sajilata y Singhal, 2005).

Propiedades reológicas

Las propiedades reológicas del almidón son importantes ya que reflejan lo que pasa en su estructura. Durante la gelatinización del almidón, los gránulos se hinchan varias veces conforme a su volumen inicial. Estos cambios son los responsables de las propiedades reológicas exhibidas por el almidón durante su calentamiento. El comportamiento reológico se rige por el contenido de amilosa, la distribución de tamaño del gránulo, la fracción volumen, la forma del gránulo, la interacción gránulo-gránulo y la viscosidad de la fase continua. El almidón presenta un comportamiento único con respecto a la temperatura y la concentración. Esto se puede medir en términos de curvas reológicas obtenidas con un reómetro. La información reológica es de vital importancia cuando se considera al almidón como un posible componente de un producto alimenticio. La viscosidad máxima a una concentración dada refleja la capacidad de los gránulos cuando se hinchan libremente antes de su deterioro físico. Los almidones que son capaces de hincharse en un alto grado también son menos resistentes a la descomposición durante el procesamiento y por lo tanto, presentan disminuciones significativas de la viscosidad después de la viscosidad máxima que se alcanza. El aumento de la viscosidad durante el período de enfriamiento es indicativo de la relación normal inversa entre la viscosidad y la temperatura (Sajilata y Singhal, 2005).

CAPÍTULO 2

CAPÍTULO II. METODOLOGÍA

2.1- OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Establecer el efecto de la goma gelana y la goma xantana, sobre las propiedades reológicas y de estabilidad de emulsiones elaboradas con almidón lipofílico con y sin la adición de NaCl como alternativas de estabilizantes.

OBJETIVO PARTICULAR 1

Caracterizar el comportamiento al flujo de emulsiones de almidón lipofílico en mezcla con goma gelana o goma xantana con y sin NaCl, mediante pruebas de flujo en cizalla estacionaria, estableciendo sus modelos reológicos correspondientes.

OBJETIVO PARTICULAR 2

Determinar la estabilidad de las emulsiones de almidón lipofílico, en mezcla con goma gelana o goma xantana con y sin la adición de NaCl a través del seguimiento de las propiedades reológicas en función del tiempo de almacenamiento, identificando el efecto del tiempo sobre los parámetros reológicos.

OBJETIVO PARTICULAR 3

Determinar la estabilidad de las emulsiones de almidón lipofílico en mezcla con goma gelana o goma xantana, con y sin la adición de NaCl, mediante la retrodispersión de luz a través de la muestra, en función del tiempo de almacenamiento, estableciendo las cinéticas de desestabilización.

2.2 –MATERIALES

Los hidrocoloides que se utilizaron fueron los siguientes: gelana (Kelcogel F, Kelco, California, EUA), humedad del 10.4%; xantana (Keltrol, Kelco, California, EUA), con una humedad de 10.5%, almidón lipofílico céreo (Emcap 12633, Cargill D.F., México) con humedad de 7.43%. Agua marca e-Pura (The Pepsi Bottling Group México, D.F., México). La humedad de los polvos se determinó por medio de una termobalanza, MB45, (Ohaus, Parsippany NJ, EUA).

2.3- MÉTODOS

2.3.1- Preparación de disoluciones

Se prepararon las disoluciones acuosas de goma xantana al 0.5% y goma gelana al 0.05%, por separado. La goma xantana se dispersó en agua purificada, con agitación magnética a temperatura de 50 °C, durante 15 minutos. Mientras que la goma gelana, se dispersó a una temperatura de 90 °C, durante 10 min. Se agregó agua necesaria debido a la pérdida por evaporación, durante el calentamiento. El almidón lipofílico se preparó al 5 y 10% a 25 °C, también con agitación magnética durante 5 minutos. El NaCl (5 mM) se disolvió en agua purificada (agua de compensación debida a la evaporación) y agitación magnética a temperatura ambiente para así añadirse a las disoluciones y mezclas correspondientes.

Para la preparación de las mezclas, se realizó la hidratación de cada uno de los polisacáridos por separado, bajo las condiciones antes indicadas, al doble de su concentración, con agitación magnética. Posteriormente se realizó la mezcla a 25 °C, agitador de propelas (RW20, Ika-Works Inc., Wilmington, Delaware, EUA) durante 10 minutos, al término de la realización se mantuvieron en refrigeración a 4 °C.

2.3.2 - Preparación de las emulsiones

Las emulsiones se prepararon posteriormente añadiendo el aceite a 30% (p/p) a las fases acuosas respectivas, empleando un agitador de alta velocidad (LR4 Silverson, Reino Unido) a temperatura ambiente (25 °C ± 1), a una velocidad media de 5400 rpm, durante un minuto, seguida de una alta velocidad de 10200 rpm durante 5 minutos.

2.4 Propiedades de flujo

El comportamiento al flujo bajo cizalla estacionaria de las fases acuosas y emulsiones a 25 °C, se evaluó con el viscosímetro MC1 Physica (Anton Paar, Austria) con geometría de cilindros concéntricos Z2 Din con diámetro de rotor de 45 mm, diámetro de recipiente de 48.8 mm, capacidad de muestra de 100 mL e intervalo de viscosidad de 0.118-100 cp.

Principio de funcionamiento

Se transfiere cantidad de movimiento en la muestra contenida entre dos cilindros, desde el que gira a una velocidad de rotación, hasta la parte el que contiene la muestra. Se mide el par de torsión o torque del motor requerido para moverla y se transforma en esfuerzo de cizalla por una constante, dependiendo de la geometría utilizada. La velocidad de rotación se transforma en velocidad de cizalla con la constante de proporcionalidad respectiva, que también depende de las dimensiones de la geometría (Martínez-Padilla, 2012).

Para determinar las curvas de flujo se utilizaron las siguientes condiciones de prueba: dos ciclos de ascenso-descenso a velocidad de cizalla de 100 a 500 1/s con 25 puntos de lectura, cada uno con 10 segundos. Finalmente se construyó una gráfica de esfuerzo de cizalla en función de la velocidad de cizalla y se obtuvo el modelo correspondiente, así como sus parámetros.

2.5 Pruebas de estabilidad

La estabilidad global de las emulsiones se analizó mediante un analizador óptico vertical (Turbiscan Classic MA 2000, Formulacion, Francia).

Principio de funcionamiento

El Turbiscan MA 2000 contiene un cabezal de detección que se mueve de arriba hacia abajo a lo largo de una celda de vidrio con fondo plano (Fig. 2.1). Este cabezal toma lecturas de la transmisión de la luz transferida y retrodispersada cada 40 μm a lo largo de una altura de 80 mm. El detector de transmisión recibe luz que pasa a través de la muestra a 0° a partir del haz incidente, mientras que el detector de retrodispersión recibe la luz dispersada por la muestra a 135° desde el haz incidente. La adquisición de las lecturas en la muestra se repite con una frecuencia programable (Mengual y col., 1999).

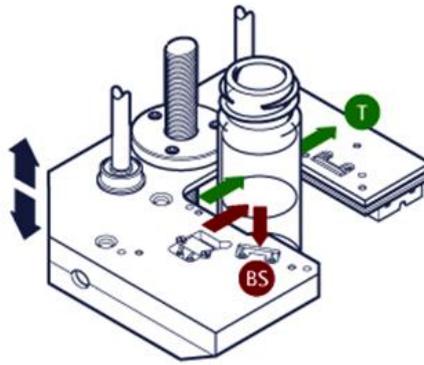


Figura 2.1 Principio del Turbiscan MA 2000 (Formulation)

La retrodispersión de luz en alimentos como las emulsiones son monitoreadas bajo condiciones de temperatura ambiente (25 °C), utilizando 6 mL de emulsión lo que equivalente a 65 mm de muestra, aproximadamente en la celda de medición (Figura 2.2).



Figura 2.2. Celda de medición del Turbiscan MA 2000 (Mengual y col., 1999).

Con los resultados obtenidos del escaneo en función del tiempo de luz de retrodispersión los datos se presentan en modo ordinario; éstos se observan tal y como fueron registrados sin tener un comportamiento de referencia (Figura 2.3) (Maldonado y col., 2011).

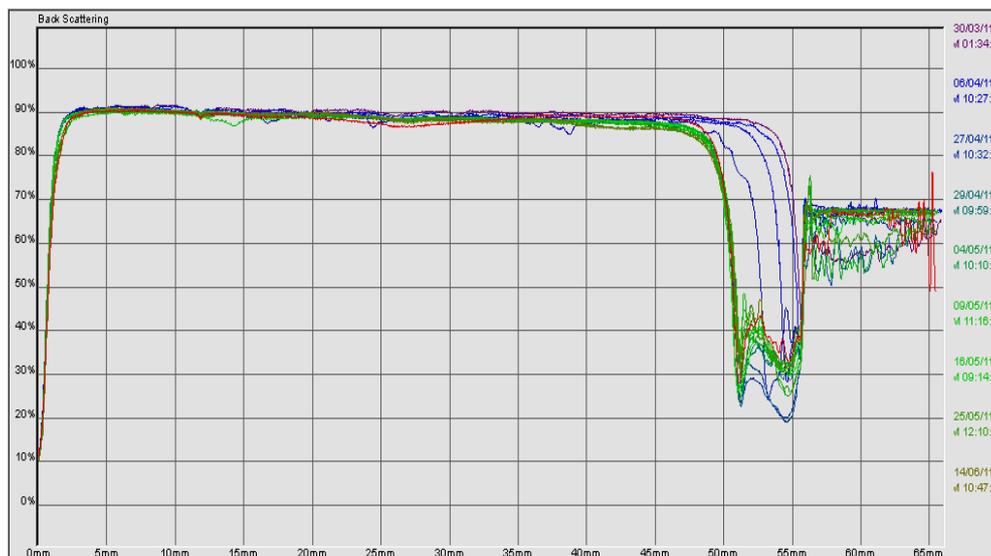


Figura 2.3 Gráfico característico obtenido de la retrodispersión de luz a través de la emulsión en el Turbiscan MA 2000 (Maldonado y col., 2011).

Sin embargo se puede hacer una visualización en modo de referencia (Figura 2.4), se entiende por éste a que los cambios observados se grafican en función a un cierto tiempo, comúnmente esto se realiza en base al tiempo en el cual el sistema es más estable (tiempo cero) (Maldonado y col., 2011).

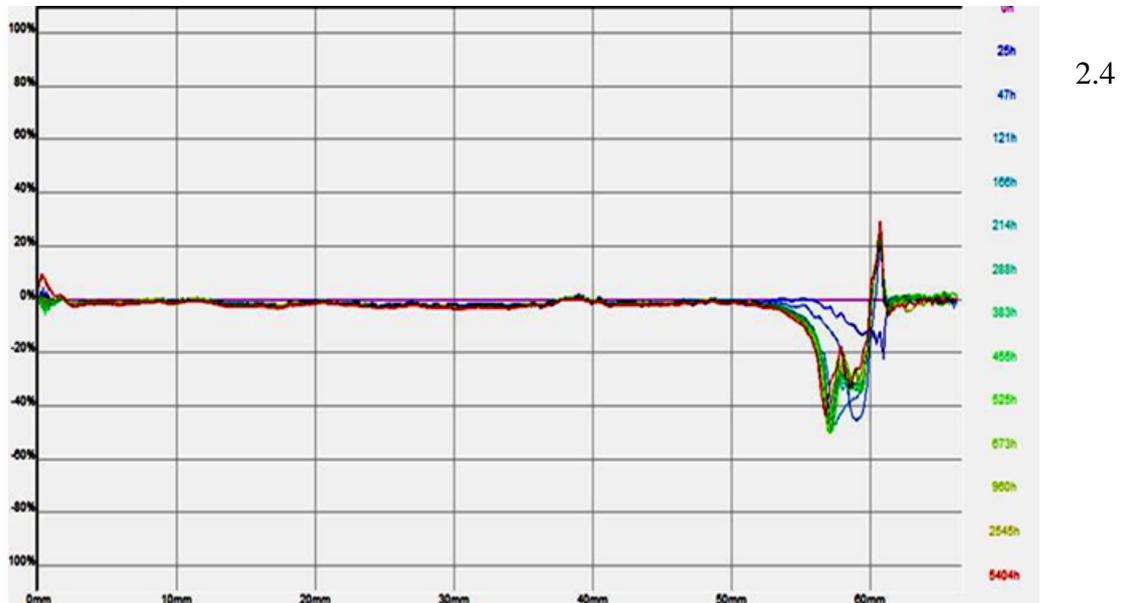


Figura 2.4 Gráfico obtenido en el Turbiscan MA 2000 en modo de referencia (Maldonado y col., 2011).

En la Figura 2.5 se muestra el comportamiento típico presentado por un perfil de retrodispersión en modo de referencia para la emulsión aceite-agua; en la parte baja se presenta la formación de clarificado y en la parte superior se observa el fenómeno de cremado, con respecto al tiempo cero (Maldonado y col., 2011).

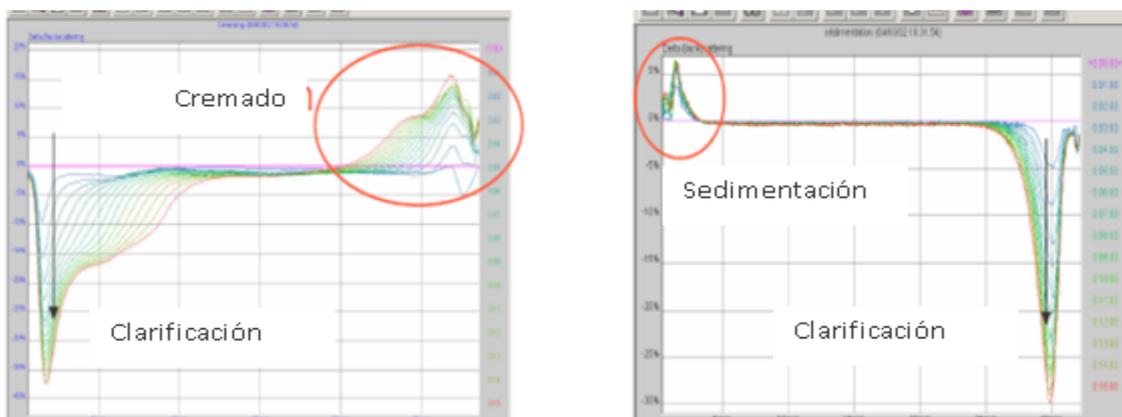


Figura 2.5 Ejemplo gráfico para la clarificación, sedimentación y cremado en modo de referencia (Maldonado y col., 2011).

Con el perfil de retrodispersión se construyen las cinéticas de desestabilización a partir de las distancias recorridas por las partículas de la emulsión y el tiempo de almacenamiento. El siguiente paso es el cálculo de la velocidad de desestabilización por periodos, tomando como base a la ecuación de la recta $y=mx+b$. En el cual la velocidad de desestabilización en cada zona pertenece a la pendiente obtenida de la relación que existe entre la distancia recorrida por las partículas (espesor de la zona de clarificado) (mm) y el tiempo de almacenamiento (días) (Márquez y col., 2005).

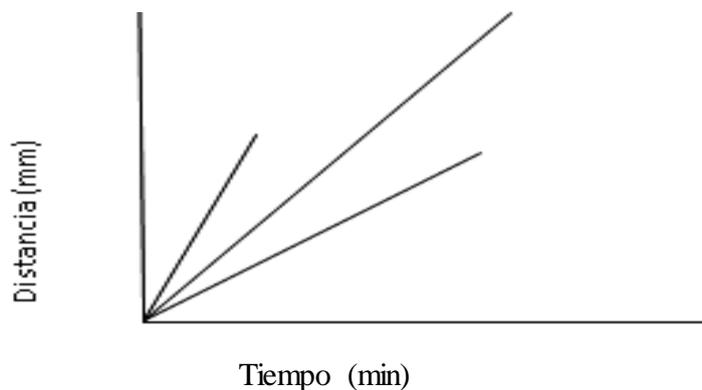


Figura 2.6 Ejemplo de cinética de desestabilización (Márquez y col., 2005)

Procedimiento

Para esta determinación, las muestras se acondicionaron a temperatura ambiente. La secuencia de las mediciones consistió en una medición después de la elaboración inmediata de las emulsiones, y se siguió tomando mediciones continuas cada 8 días durante 3 meses. Los resultados se representaron a través de un perfil de retrodispersión con modo de referencia ya que no hubo respuesta en modo de transmisión, obteniendo las cinéticas a partir de la distancia seleccionada y el tiempo de transmisión. Por último se calculó la velocidad de los procesos de desestabilización en las zonas del gráfico de retrodispersión donde se apreciaba el fenómeno. El tipo de desestabilización (cremado, sedimentación, floculación o coalescencia) fue determinado a través de las gráficas obtenidas, según fue el caso.

El tratamiento estadístico de los datos se efectuó en todos los casos mediante el cálculo, del promedio entre repeticiones de las velocidades calculadas, tomando en cuenta la desviación estándar y coeficiente de variación en porcentaje.

CAPÍTULO III. RESULTADOS

3.1 Comportamiento al flujo de sistemas acuosos

En la Figura 3.1 se presentan los resultados de la viscosidad en función de la velocidad de cizalla de los sistemas acuosos de almidón lipofílico al 5 y 10% con y sin la adición de 5 mM de NaCl, así como los resultados de sistemas acuosos de goma xantana al 0.5% y gelana al 0.05%.

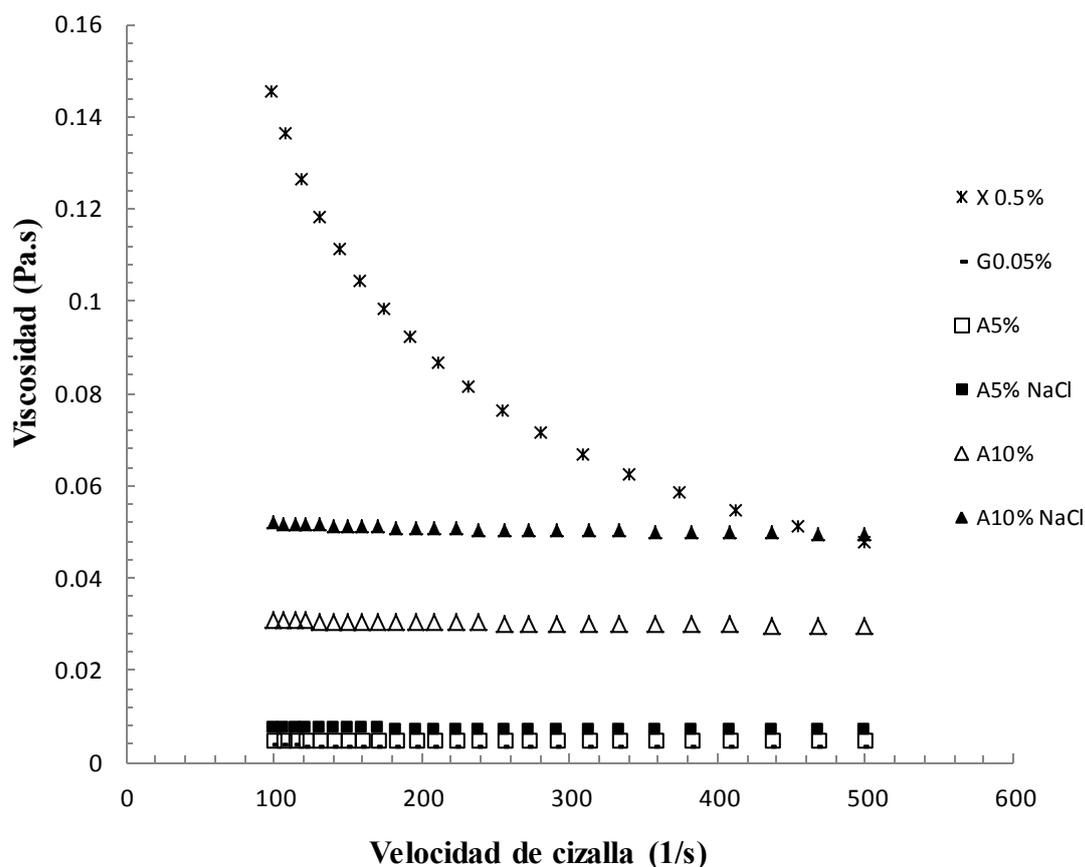


Figura 3.1 Viscosidad de las fases acuosas de goma xantana (X), gelana (G), y almidón lipofílico (A) con y sin la adición de 5 mM de NaCl.

De acuerdo con los resultados obtenidos, se observó un comportamiento newtoniano en los sistemas acuosos de almidón lipofílico, la viscosidad aumentó al incrementarse la concentración de almidón y al adicionar NaCl, como puede verificarse en el Cuadro 3.1.

Cuadro 3.1 Propiedades y parámetros de flujo de sistemas acuosos de goma xantana (X), gelana (G), y almidón lipofílico (A), con y sin la adición de 5 mM NaCl.

Sistema acuoso	Tipo de fluido	Parámetros y propiedades	Desviación estándar	CV (%)
G 0.05%	Newtoniano	$\eta=0.002$ Pa.s	0	0
X 0.5%	Herschel–Bulkley	$k=1.93$ (Pa.s ⁿ) $n=0.383$ $\sigma_0=3$ Pa	0.015 0.003 0	0.8 0.9 0
A10%	Newtoniano	$\eta=0.029$ Pa.s	0	0
A10% NaCl	Newtoniano	$\eta=0.049$ Pa.s	0	1.4
A5%	Newtoniano	$\eta=0.0046$ Pa.s	0	0
A5% NaCl	Newtoniano	$\eta=0.0069$ Pa.s	0	1.0

El aumento de la viscosidad de la dispersión de almidón al 10% en comparación con el sistema de almidón al 5% sin la adición de NaCl, se atribuyó al aumento de la concentración del polisacárido, ya que cuanto más concentrado esté un sistema, será más complejo su comportamiento reológico y por lo tanto su viscosidad aumentará como lo mencionaron en su estudio (Ramírez y col., 2012), en dispersiones líquido-líquido, como las emulsiones.

De igual manera, al adicionar NaCl, a la dispersión de almidón al 10%, el valor de la viscosidad aumentó, ya que se indujo la interacción de las micelas del almidón lipofílico probablemente formadas (Zhu y col., 2013), con los iones sodio, por lo que se pudieron desarrollar estructuras más organizadas, lo que conduce a una mayor resistencia al flujo y por lo tanto un incremento en la viscosidad de la dispersión. El sistema acuoso que contiene goma xantana mostró una viscosidad dependiente de la velocidad de cizalla, presentando un comportamiento no newtoniano, de tipo Herschel–Bulkley. Es importante señalar que las muestras acuosas de goma xantana al 0.5% fueron las únicas con un comportamiento no newtoniano, y que las muestras menos viscosas fueron las de fases acuosas de gelana, seguidas de las del almidón lipofílico al 10%.

La curva de flujo del sistema acuoso de goma xantana fue ajustada al modelo de Herschel-Bulkley. Los parámetros de ajuste que definen este comportamiento son mostrados en el Cuadro 3.1. El índice de comportamiento al flujo es de 0.383, muy alejado de la unidad, lo que confirma la fuerte dependencia de la viscosidad con la velocidad de cizalla. El comportamiento Herschel-Bulkley se pueden atribuir a que en sistemas acuosos, la macromolécula de la goma xantana puede presentar conformaciones lineales de una, doble o triple hélice, que dan gran estabilidad a la cadena principal, proporcionando alta viscosidad a bajas velocidades de cizalla y bajas concentraciones (García-Ochoa y col., 2000).

Los sistemas acuosos de gelana mostraron un comportamiento newtoniano, de viscosidad muy cercana al valor del agua pura (0.0028 Pa.s), con la viscosidad más baja de todas las fases acuosas estudiadas. Este comportamiento puede ser debido a que la estructura del polisacárido a esa baja concentración, se encuentra en estado desordenado, sin posibilidad de formar dobles hélices como consecuencia de la ausencia de iones monovalentes o divalentes, requeridos para la unión en la cadena de gelana entre grupos carboxilo y las moléculas de agua (Rodríguez-Hernández y col., 2003).

3.2 Propiedades de flujo de emulsiones con almidón lipofílico

En la Figura 3.2, se presentan los resultados de viscosidad en función de la velocidad de cizalla de las emulsiones al 30% de aceite que contienen almidón lipofílico al 5 y 10%, con y sin la adición de 5 mM de NaCl. Se observa que la emulsión con almidón al 5% con NaCl, queda ligeramente por encima de la emulsión sin sal, a la misma concentración. Sin embargo, en el caso de la emulsión que contiene almidón al 10%, tuvo mayor viscosidad en comparación con la emulsión al 10% con NaCl.

De acuerdo con los resultados obtenidos, se observó que la viscosidad de las emulsiones disminuyó ligeramente al aumentar la velocidad de cizalla.

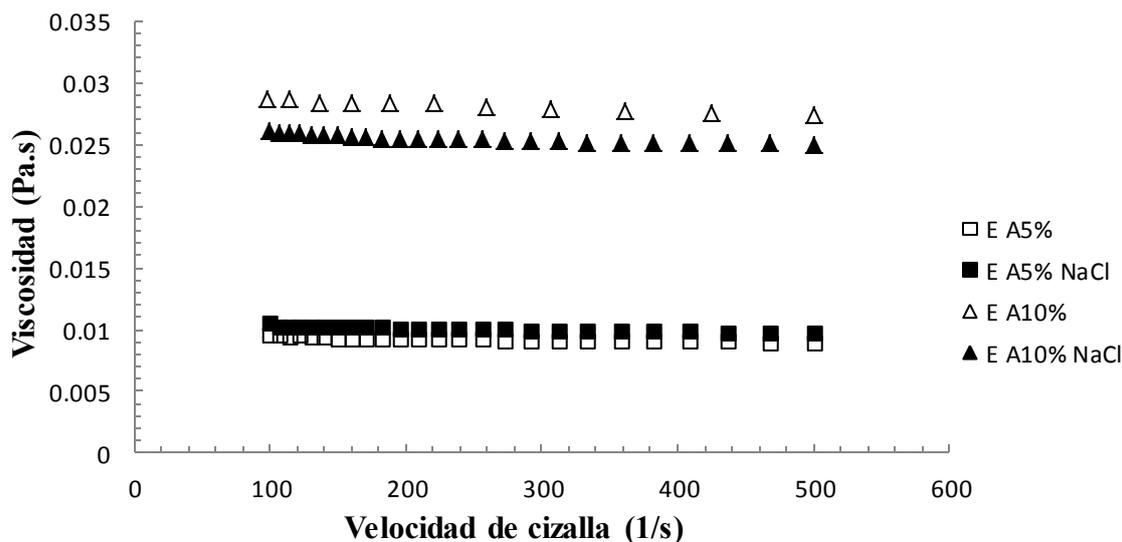


Figura 3.2 Viscosidad de las emulsiones (E) con almidón lipofílico al (A) 5% y 10% (A), con y sin la adición de 5 mM de NaCl.

Se realizó un ajuste de los resultados de la curva de flujo, y el modelo de la Ley de la potencia fue el que presentó el mayor coeficiente de determinación ($r^2 > 0.99$), en todos los casos los valores del índice del comportamiento al flujo fueron muy parecidos y cercanos a la unidad, mostrando poca dependencia con la velocidad de cizalla. En el Cuadro 3.2 se resumen los parámetros reológicos del modelo de la Ley de la potencia de las emulsiones estudiadas.

Cuadro 3.2 Propiedades de flujo de las emulsiones de almidón lipofílico (A) con y sin la adición de 5 mM de NaCl.

Emulsión	Tipo de fluido	Parámetros	Desviación estándar	CV (%)
E A5%	Ley de la Potencia	$k=0.010$ (Pa.s ⁿ) $n=0.97$	0.0002 0.003	2.5 0.04
E A5% NaCl	Ley de la Potencia	$k=0.012$ (Pa.s ⁿ) $n=0.96$	0 0.004	0.06 0.05
E A10%	Ley de la Potencia	$k=0.03$ (Pa.s ⁿ) $n=0.97$	0 0	0 0
E A10% NaCl	Ley de la Potencia	$k=0.02$ (Pa.s ⁿ) $n=0.97$	0 0	0.48 0.02

Como se muestra en el Cuadro 3.2, el índice de consistencia de la emulsión con almidón al 5% con la adición de sal fue de $0.012 \text{ Pa}\cdot\text{s}^n$, presentando un valor ligeramente mayor al de la emulsión sin sal, al igual que el observado en la fase acuosa con y sin la adición de NaCl.

En el caso del almidón lipofílico al 10%, los valores del índice de consistencia fueron mayores al compararlos con los de las emulsiones de almidón al 5%, como era de esperarse, debido al aumento de la concentración de almidón. Sin embargo, al adicionar sal a la emulsión al 10%, el índice de consistencia disminuyó por debajo del de la emulsión sin NaCl, lo que lleva pensar que la adición de iones a esta concentración de almidón, interfiere con la adsorción del mismo en la interfase aceite-agua.

3.3 Propiedades de flujo de las emulsiones de mezclas con almidón lipofílico y goma gelana

En la Figura 3.3 se presentan los resultados de viscosidad en función de la velocidad de cizalla de las emulsiones al 30% de aceite que contienen mezclas de almidón lipofílico al 5 y 10% con goma gelana al 0.05% con y sin la adición de 5 mM de NaCl.

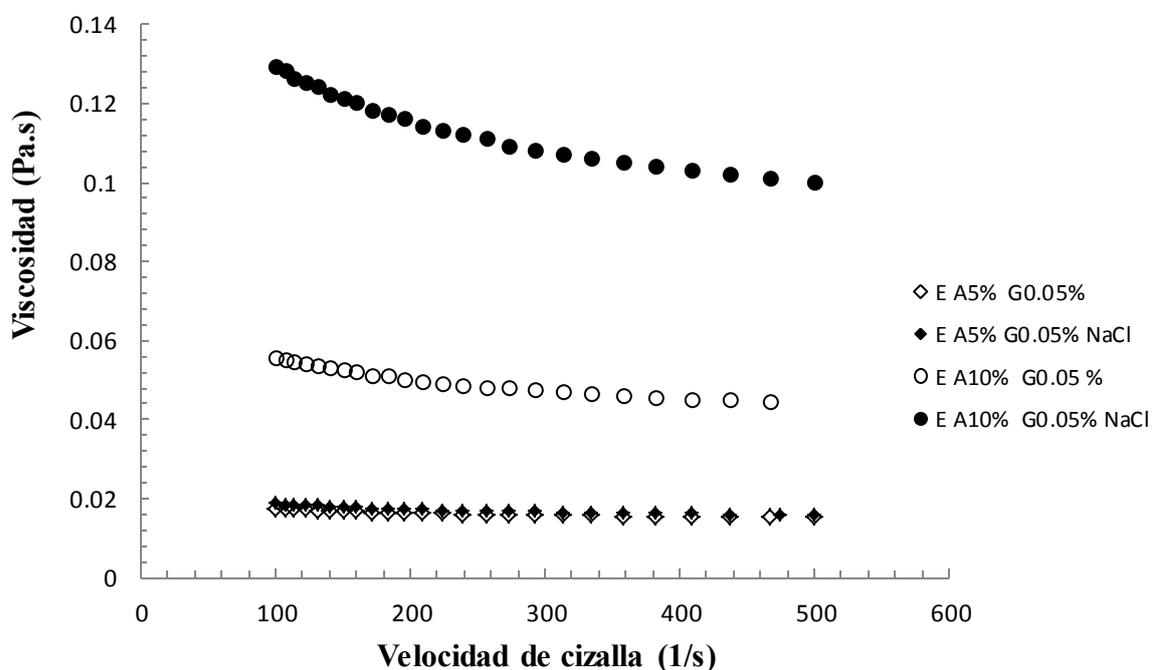


Figura 3.3 Viscosidad de las emulsiones (E) de almidón lipofílico (A) al 5% y 10%, y goma gelana (G) 0.05% con y sin la adición de 5 mM de NaCl.

De acuerdo con la Figura 3.3, se observó que la emulsión de almidón al 5% con gelana al 0.05% mostró, en el intervalo de velocidad de cizalla estudiado, valores de viscosidad muy parecidas con y sin la adición de NaCl a la misma concentración, cabe mencionar que los valores de viscosidad registrados para esta emulsión, sin NaCl, fueron los más bajos, en comparación con las demás emulsiones estudiadas de almidón-gelana. Por otro lado, las emulsiones que contienen almidón lipofílico al 10%, con la adición de NaCl y goma gelana, presentaron un aumento notable en la viscosidad puntual de la emulsión. Se observó también que la viscosidad de las emulsiones a ambas concentraciones disminuyó al aumentar la velocidad de cizalla, sin embargo, en la concentración al 5% se apreció poca dependencia con la velocidad de cizalla.

Con los valores obtenidos se hizo el ajuste de curvas respectivo. El Cuadro 3.3 presenta los parámetros reológicos del modelo de la Ley de la potencia, el índice de consistencia (K) y el índice de comportamiento al flujo (n), para las emulsiones con la mezcla de almidón al 5 y 10% con goma gelana al 0.05% con y sin la adición de 5 mM de NaCl.

Cuadro 3.3 Propiedades de flujo de las emulsiones de goma gelana (G), y almidón lipofílico (A), con y sin la adición de 5 mM NaCl

Emulsión	Tipo de fluido	Parámetros	Desviación estándar	CV (%)
G 0.05% A5%	Ley de la Potencia	$k=0.025$ (Pa.s ⁿ) $n=0.91$	0.00002 0.006	0.83 0.67
G 0.05% A5% NaCl	Ley de la Potencia	$k=0.020$ (Pa.s ⁿ) $n=0.90$	0.001 0.01	4.1 1.3
G 0.05% A10%	Ley de la Potencia	$k=0.11$ (Pa.s ⁿ) $n=0.84$	0.001 0.001	1.5 0.1
G 0.05% A10% NaCl	Ley de la Potencia	$k=0.29$ (Pa.s ⁿ) $n=0.81$	0.0003 0.02	14.4 3.4

Los resultados mostraron que el índice de consistencia (k) aumentó más notablemente con la adición de NaCl en el caso de las emulsiones al 10% en comparación con las emulsiones al 5%. Por otro lado, los valores para el índice de comportamiento (n) en las emulsiones al 5% fueron cercanos a la unidad (0.91-0.90) diferentes a las emulsiones que contienen únicamente almidón (0.97).

El aumento del índice de consistencia en las emulsiones con la mezcla de 10% de almidón y goma gelana se debió probablemente a la formación de una red tridimensional de gelana generada por la asociación de dobles hélices promovidas por los iones sodio, que se encuentran en mayor proporción en esta emulsión, asociados al almidón lipofílico (10%), ya que éste último es producto de una hidrólisis con NaOH, por lo que se obtienen productos secundarios de la reacción que incluyen sodio, tal y como lo describe Lorenzo, (2008).

3.4 Propiedades de flujo de las emulsiones de mezclas con almidón lipofílico y goma xantana

En la Figura 3.4 se presentan los resultados de viscosidad en función de la velocidad de cizalla de las emulsiones al 30% de aceite que contienen xantana al 0.5% con y sin la adición de 5 mM de NaCl.

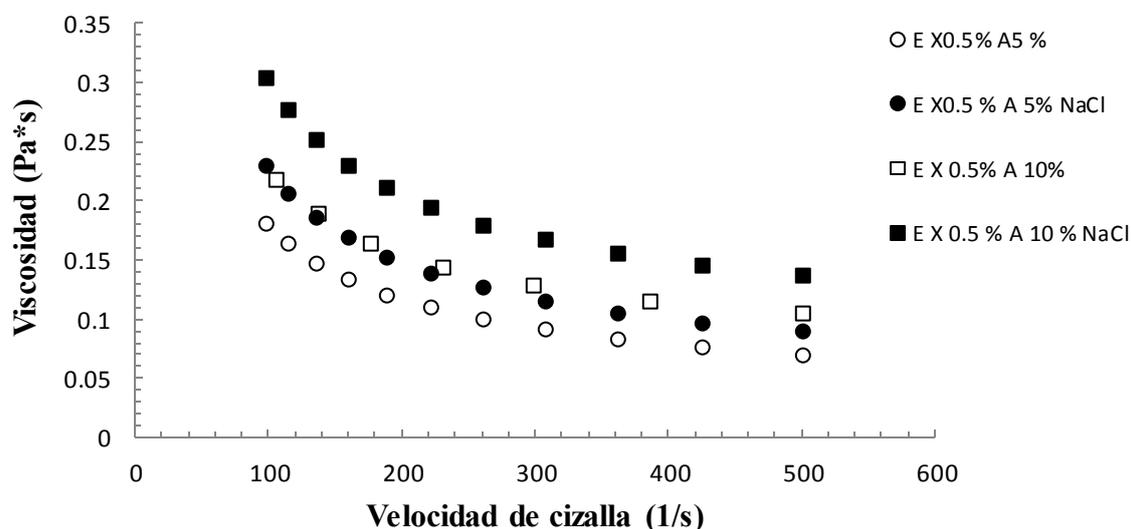


Figura 3.4 Viscosidad de las emulsiones (E) de almidón lipofílico (A) y xantana (X), con y sin la adición de 5 mM de NaCl.

Al comparar las curvas de flujo de la Figura 3.4, se observa que la emulsión de almidón al 10% y xantana 0.5% con NaCl mostró un comportamiento fluidificante, presentando valores de viscosidad mayores en comparación con la misma concentración sin la adición de sal y frente a las disoluciones acuosas de almidón al 5% y xantana 0.5%. Sin embargo, para el caso de las emulsiones que contienen almidón lipofílico al 5% y xantana 0.5% se tienen los valores de viscosidad más bajos de las 4 emulsiones estudiadas. Los datos de las curvas de flujo fueron ajustados al modelo Herschel-Bulkley.

En cuanto a los parámetros de ajuste que definen el comportamiento al flujo mostrados en el Cuadro 3.4 de estas emulsiones de almidón lipofílico y xantana, el índice de comportamiento al flujo de la emulsión de almidón lipofílico 10% y xantana 0.5% con NaCl tiene un 0.64, así mismo, presentó un índice de consistencia de 1.07 Pa.sⁿ y un esfuerzo de cedencia de 9 Pa.

Cuadro 3.4 Parámetros reológicos del modelo Herschel-Bulkley de las emulsiones de almidón lipofílico (A) al 5 y 10% con xantana (x) al 0.5%, con y sin la adición de 5 mM de NaCl.

Sistema acuoso	R ²	Parámetros	Desviación estándar	CV (%)
A 5% X 0.5%	0.999	k=0.87 (Pa.s ⁿ) n=0.55 σ ₀ =6.4 Pa	0.006	0.7
			0.002	0.4
			0	0
A 5% X 0.5% NaCl	0.998	k=0.86 (Pa.s ⁿ) n= 0.59 σ ₀ =9 Pa	0.050	5.3
			0.0056	0.9
			0	0
A 10% X 0.5%	0.995	k=0.84 (Pa.s ⁿ) n=0.63 σ ₀ =6.5 Pa	0.031	3.8
			0.010	1.6
			0.848	11.9
A 10% X 0.5% NaCl	0.995	k=1.07 (Pa.s ⁿ) n=0.64 σ ₀ =9 Pa s	0.111	9.6
			0.010	2.3
			0.636	6.7

Al emplear la concentración de almidón lipofílico al 5% con goma xantana 0.5% con y sin la adición de NaCl, los resultados mostraron que el índice de comportamiento al flujo (n) fue también alejado de la unidad, es decir, predomina el comportamiento fluidificante, por lo que dichos valores reflejan la dependencia de la viscosidad a ir disminuyendo ante el aumento del cizallamiento. Esto puede ser debido a que predomina el comportamiento fluidificante de la goma xantana, ya que al comparar con las emulsiones de almidón solo o con goma gelana, éstas presentaron un comportamiento menos fluidificante (n entre 0.81 y 0.91).

3.5 Comparación de la viscosidad de emulsiones con su respectivo sistema acuoso

Sistema con almidón lipofílico

En las Figuras 3.5 y 3.6 se presentan los resultados de la viscosidad en función de la velocidad de cizalla de las emulsiones de almidón lipofílico al 5 y 10% con y sin la adición de 5 mM de NaCl en comparación el sistema acuoso de almidón lipofílico con y sin la adición de NaCl.

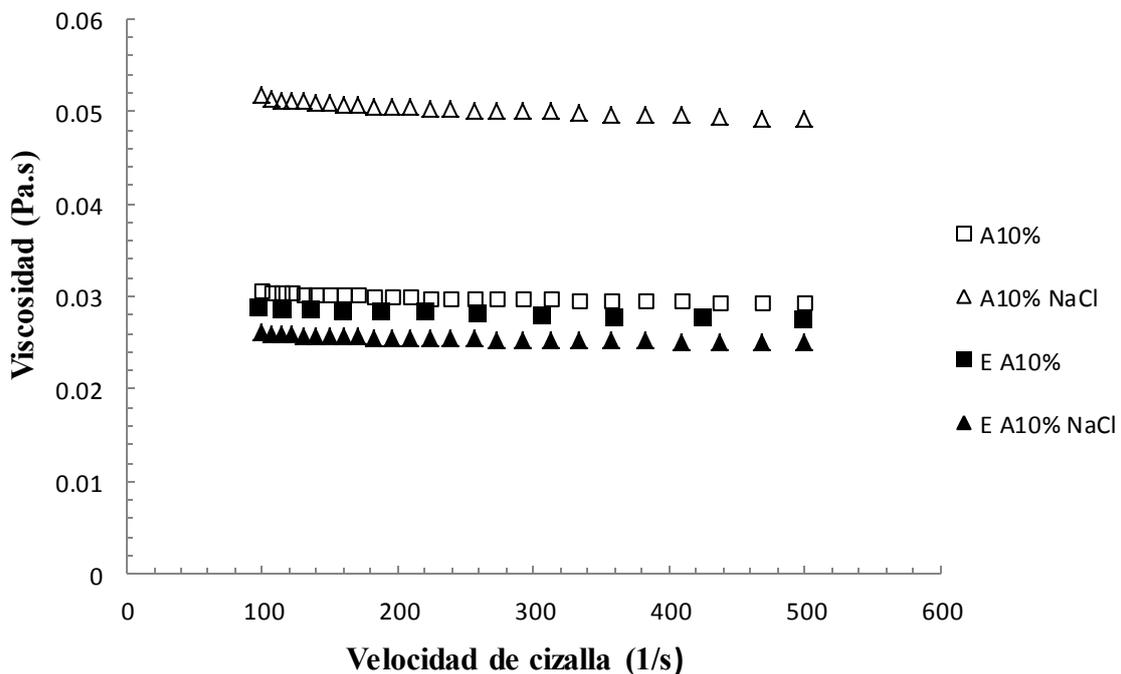


Figura 3.5 Viscosidad en función de la velocidad de cizalla de las emulsiones de almidón lipofílico al 10% con y sin la adición de 5 mM de NaCl, en comparación con su fase acuosa.

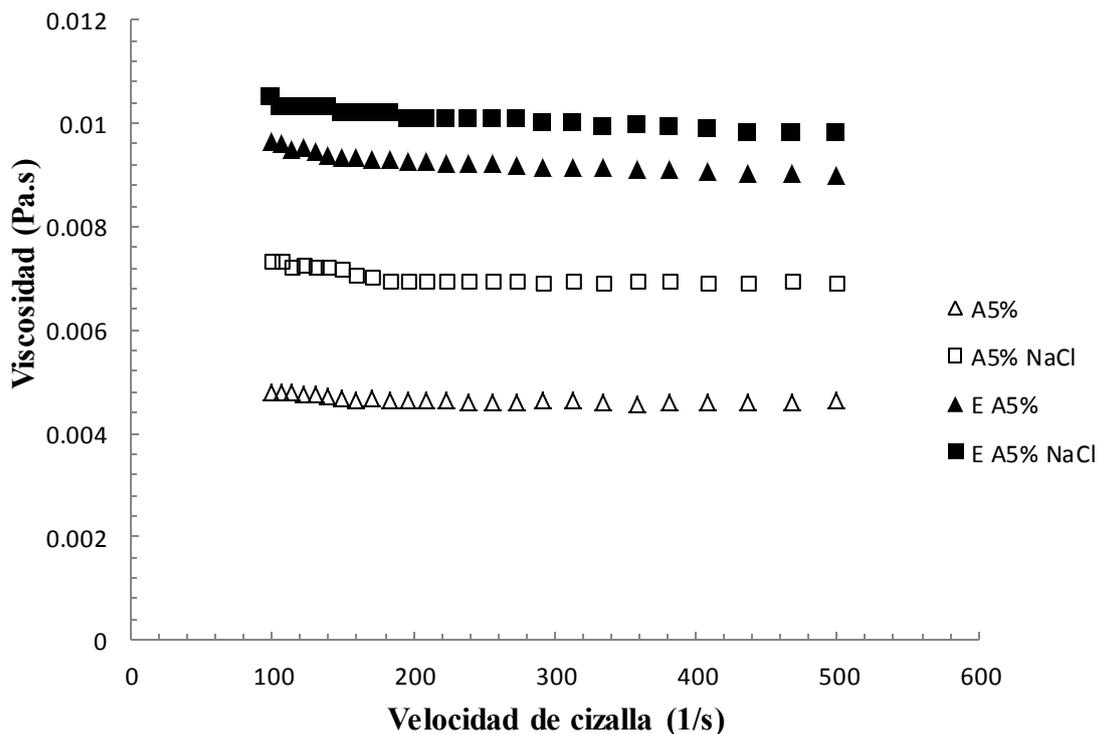


Figura 3.6 Viscosidad en función de la velocidad de cizalla de las emulsiones de almidón lipofílico al 5% con y sin la adición de 5 mM de NaCl, en comparación con su fase acuosa.

En las Figuras 3.5 y 3.6 se observa que todas las muestras con almidón presentaron un comportamiento fluidificante a la cizalla, muy similar. En cuanto a la emulsión al 5% de almidón lipofílico, sin NaCl, presentó un aumento de la viscosidad al compararla con la disolución en fase acuosa correspondiente. Este aumento de viscosidad puntual puede ser atribuido al aceite adicionado que se encuentra disperso en la dispersión de almidón lipofílico. Cuando se agregó además NaCl a la emulsión, ésta incrementó su viscosidad al compararla con su respectiva fase acuosa, lo que pudiera indicar una estructura más organizada por la presencia de los iones sodio que se encuentran en la emulsión. Sin embargo, para las emulsiones con almidón al 10%, la viscosidad fue menor, con y sin la adición de 5 mM NaCl, al compararlas con las disoluciones en fase acuosa a esa misma concentración. Es importante mencionar que la viscosidad de la fase acuosa al 10%, se incrementó por la presencia de NaCl, pero en la emulsión formada por el almidón al 10% con la presencia de NaCl causó una disminución de la viscosidad.

Lo anterior posiblemente se deba a que el almidón al encontrarse en mayor concentración, formando micelas y posiblemente agregados de mayor tamaño al adicionar iones (Krstonosic y col., 2011), tal como se refleja en un aumento de viscosidad de la fase acuosa, esto interfirió con la adsorción del almidón en la interfase aceite-agua, lo cual se refuerza al considerar las pruebas de estabilidad, donde las emulsiones sin adición de iones son más estables, las cuales se discuten en los resultados de estabilidad.

Sistema con almidón lipofílico-xantana

En las Figuras 3.7 y 3.8 se presentan los resultados de la viscosidad en función de la velocidad de cizalla de las emulsiones de almidón lipofílico al 5 y 10% con y sin la adición de 5 mM de NaCl en mezcla con xantana al 0.5% en comparación con el sistema acuoso de goma xantana al 0.5%.

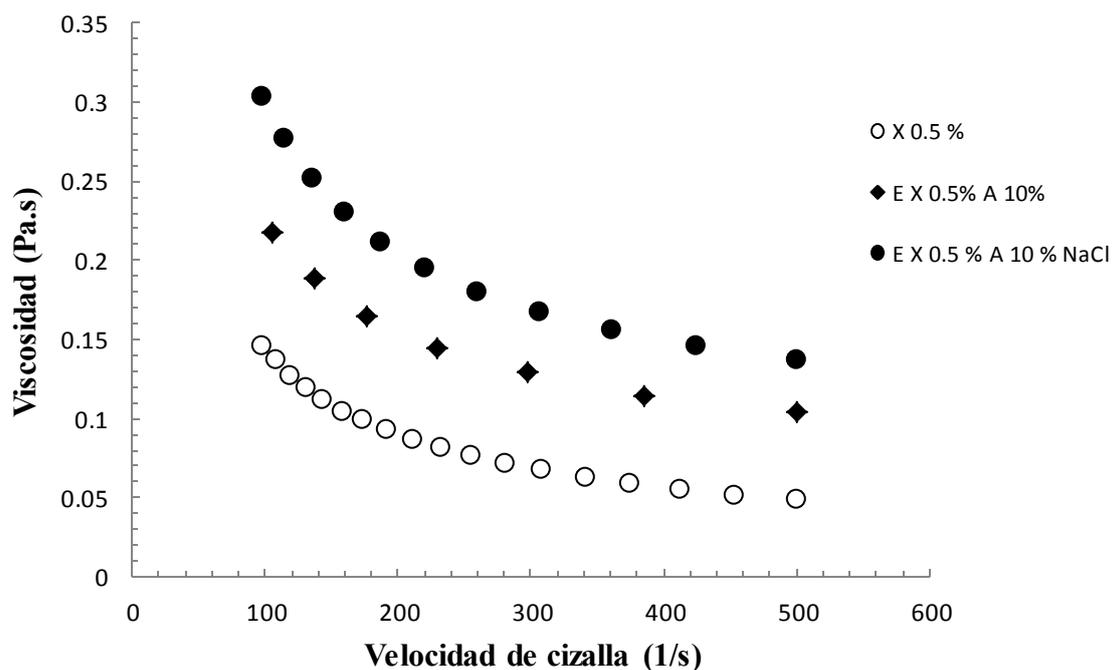


Figura 3.7 Viscosidad en función de la velocidad de cizalla de las emulsiones de almidón lipofílico al 10% con y sin la adición de 5 mM de NaCl y goma xantana 0.5%, en comparación con la fase acuosa de goma xantana 0.5%.

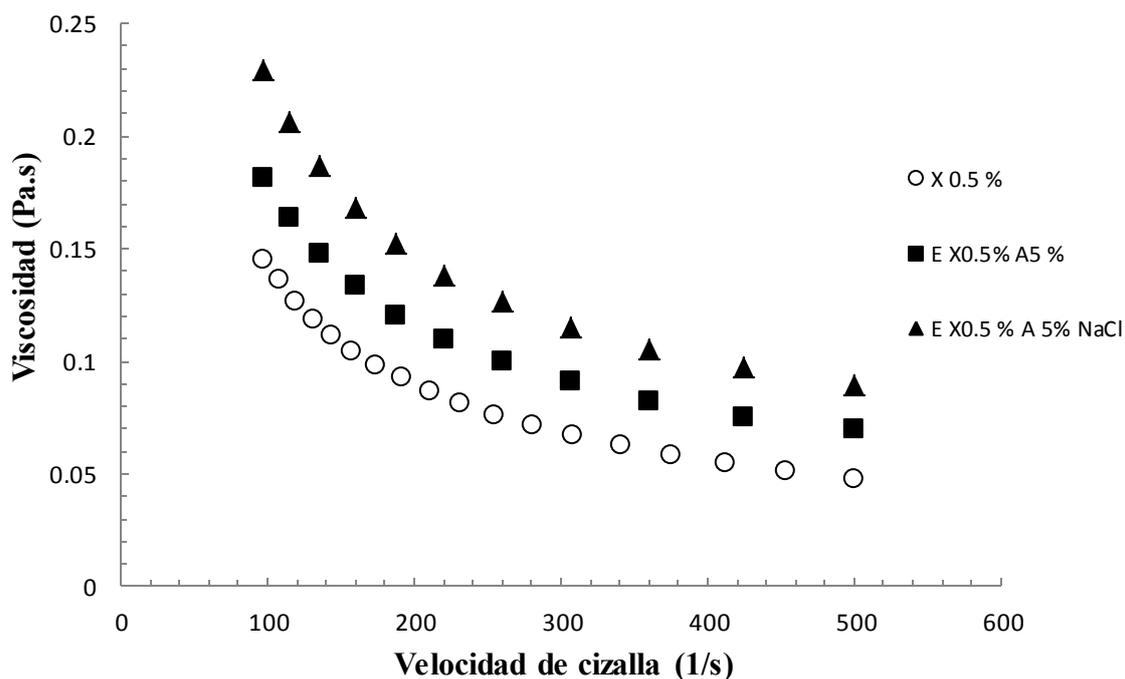


Figura 3.8 Viscosidad en función de la velocidad de cizalla de las emulsiones de almidón lipofílico al 5% con y sin la adición de 5 mM de NaCl y goma xantana 0.5%, en comparación con la fase acuosa de goma xantana 0.5%.

En las Figuras 3.7 y 3.8 se puede confirmar que todas las muestras con xantana, presentaron un comportamiento no newtoniano muy similar, en cuanto a la dependencia con la velocidad de cizalla y un aumento de la viscosidad puntual de la emulsión al compararla con la disolución en fase acuosa a la misma concentración de goma xantana. Este comportamiento puede ser atribuido al predominando del comportamiento reológico de la xantana al 0.5%, ayudado de la presencia de almidón al 5 y 10%, aunado a la contribución de la fracción volumétrica de las gotas de aceite. De igual manera, al adicionar NaCl, se observó un incremento de viscosidad puntual en las emulsiones que pudiera ser debido a que la xantana en presencia de iones sodio se encuentra más extendida su estructura, provocando una disipación de energía adicional en las emulsiones formadas (Charoen y col., 2011). Otra posibilidad está relacionada con la afinidad de la goma xantana, o el almidón lipofílico, ambos cargados negativamente con los iones de sodio cargados positivamente, formando agregados (Conde, y col., 2012).

Sistema almidón lipofílico-goma gelana

En las Figuras 3.9 y 3.10 se presentan los resultados de la viscosidad en función de la velocidad de cizalla de las emulsiones de almidón lipofílico al 5 y 10% con y sin la adición de 5 mM de NaCl, en mezcla con goma gelana al 0.05% en comparación con el sistema acuoso de goma gelana al 0.05%.

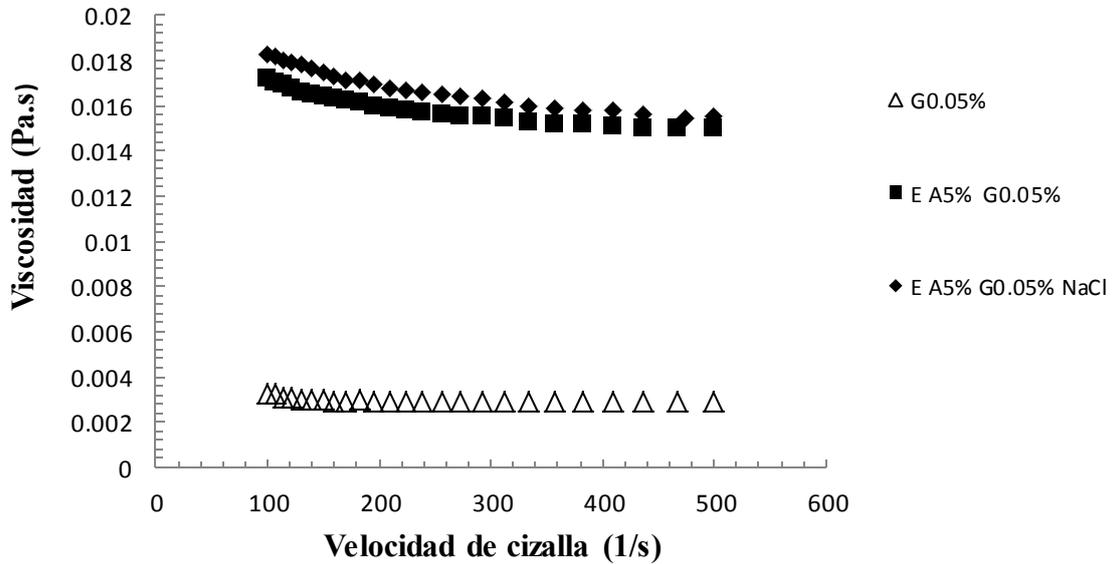


Figura 3.9 Viscosidad en función de la velocidad de cizalla de las emulsiones de almidón lipofílico al 5% con y sin 5 mM de NaCl y goma gelana 0.05%, en comparación con la fase acuosa de goma gelana 0.05%.

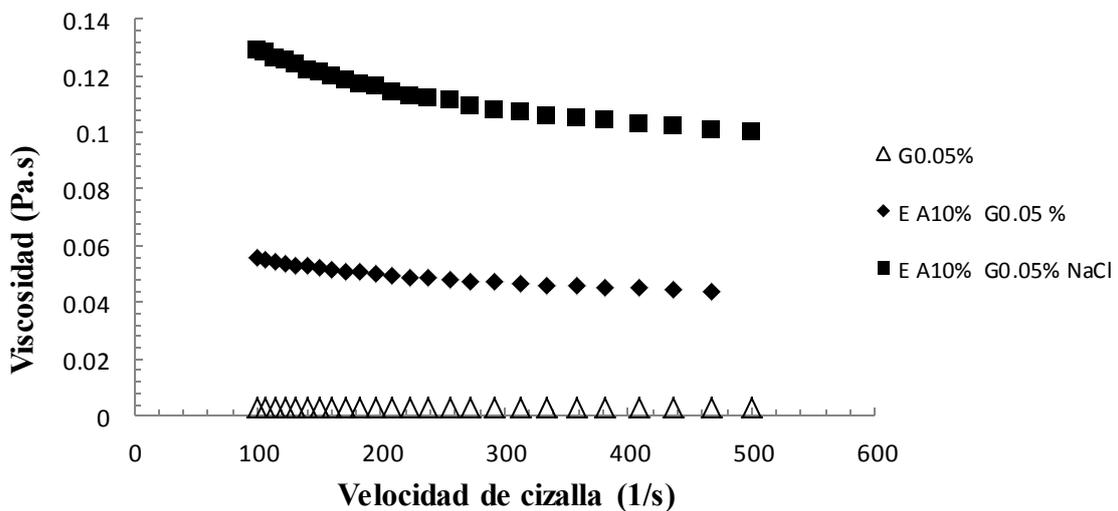


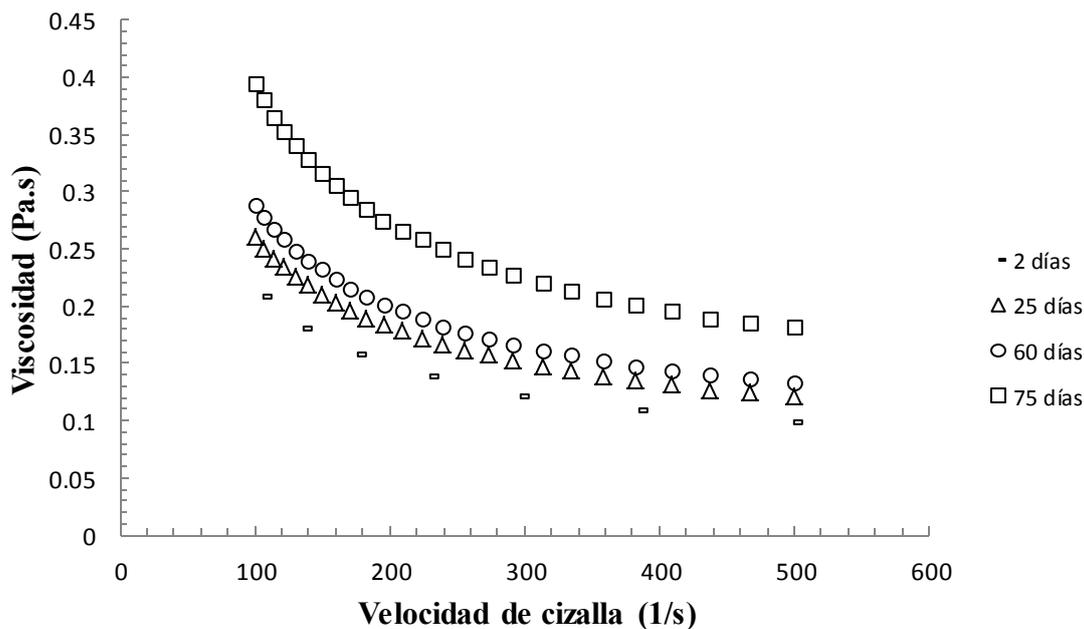
Figura 3.10 Viscosidad de las emulsiones en función de la velocidad de cizalla de almidón lipofílico al 10% con y sin la adición de 5 mM de NaCl y goma gelana 0.05%, en comparación con el sistema acuoso de goma gelana 0.05%.

De acuerdo con las Figuras 3.9 y 3.10, se puede corroborar el comportamiento de tipo fluidificante de las emulsiones almidón-gelana, aunque con un índice de comportamiento al flujo mayor al de las emulsiones con xantana. Al igual que con las emulsiones con xantana, se puede apreciar el predominio de la fase acuosa sobre las emulsiones, ya que, aunque el sistema acuoso de goma gelana fue de tipo newtoniano de baja viscosidad, en el intervalo de velocidad de cizalla estudiado, las emulsiones presentaron comportamiento fluidificante más pronunciado en las que tienen iones, apreciándose que el efecto va más allá de la contribución de la fase dispersa. Este aumento de la viscosidad se puede deber a la presencia de los iones sodio, que propician la formación de dobles hélices de goma gelana (Nickerson y col., 2003). Así como también a la influencia de la fuerza iónica proporcionada por las sales que se adicionan, lo que provoca la disminución de la repulsión electrostática entre las gotas de aceite que están cubiertos de almidón lipofílico y por lo tanto los iones de sodio (Na^+) al acumularse en los grupos carboxilo ($-\text{COO}^-$) del almidón cargados negativamente no superan las fuerzas de atracción de Van der Waals, formando agregados, por lo que se da un aumento de la viscosidad en las emulsiones (Charoen y col., 2011).

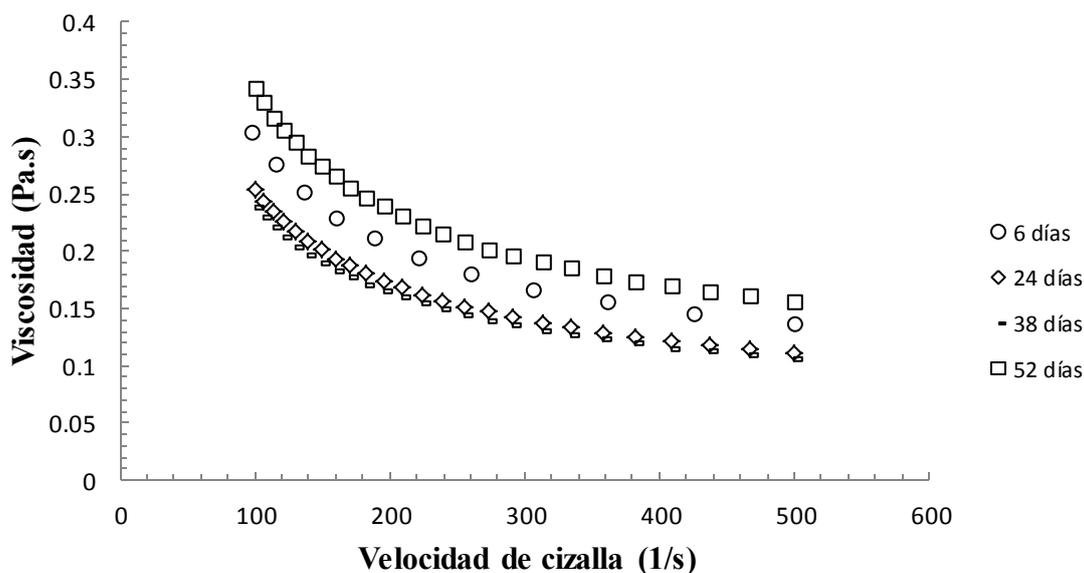
3.6 Estabilidad de emulsiones a través del seguimiento de los parámetros reológicos

Se realizó únicamente el seguimiento de los parámetros reológicos que definen el comportamiento al flujo de las emulsiones que contienen almidón lipofílico con goma xantana ya que el seguimiento de las propiedades reológicas de las emulsiones de almidón lipofílico solo y en mezcla con goma gelana, no se pudo realizar debido a que en menos de 24 horas ya se apreciaba separación de fases en las dos emulsiones a sus distintas concentraciones, con y sin la adición de 5 mM de NaCl.

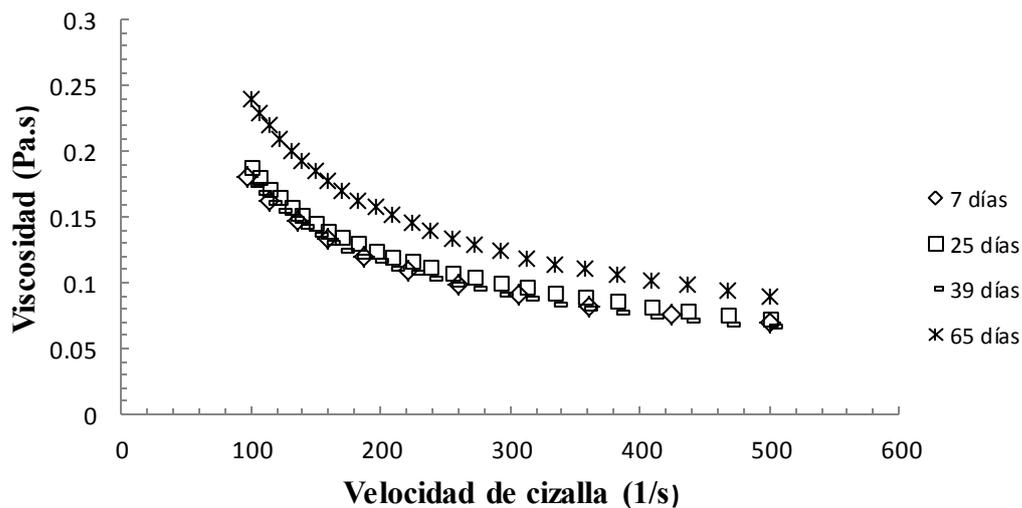
En las Figuras 3.11, 3.12, 3.13, 3.14 se presenta el seguimiento de la viscosidad en función de la velocidad de cizalla y tiempo de almacenamiento de las emulsiones de almidón lipofílico y goma xantana. Como se observa en las 4 emulsiones preparadas con almidón lipofílico y goma xantana, la viscosidad tendió a aumentar con el transcurso del tiempo.



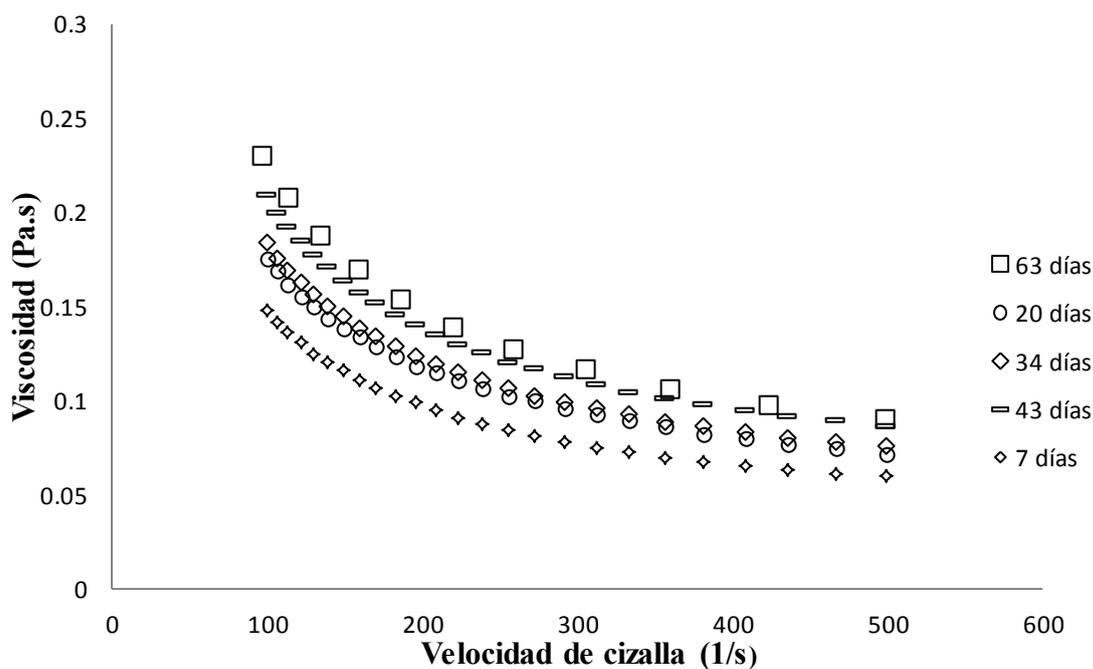
3.11 Viscosidad en función de la velocidad de cizalla de las emulsiones y del tiempo de almacenamiento de las mezclas de almidón lipofílico al 10% y goma xantana 0.5% .



3.12 Viscosidad en función de la velocidad de cizalla de las emulsiones y del tiempo de almacenamiento de las mezclas de almidón lipofílico al 10% y goma xantana 0.5% con la adición de 5 mM de NaCl.



3.13 Viscosidad en función de la velocidad de cizalla de las emulsiones y del tiempo de almacenamiento de las mezclas de almidón lipofílico al 5% y goma xantana 0.5%.



3.14 Viscosidad en función de la velocidad de cizalla de las emulsiones y del tiempo de almacenamiento de las mezclas de almidón lipofílico al 5% y goma xantana 0.5% con la adición de 5 mM de NaCl

Para proporcionar un mejor análisis de los resultados de la estabilidad de las emulsiones, en la Figura 3.15 se presenta la evolución del índice de consistencia (K), en

función de los días de seguimiento de las emulsiones de almidón lipofílico al 5 y 10% y goma xantana al 0.5% con y sin 5 mM de NaCl.

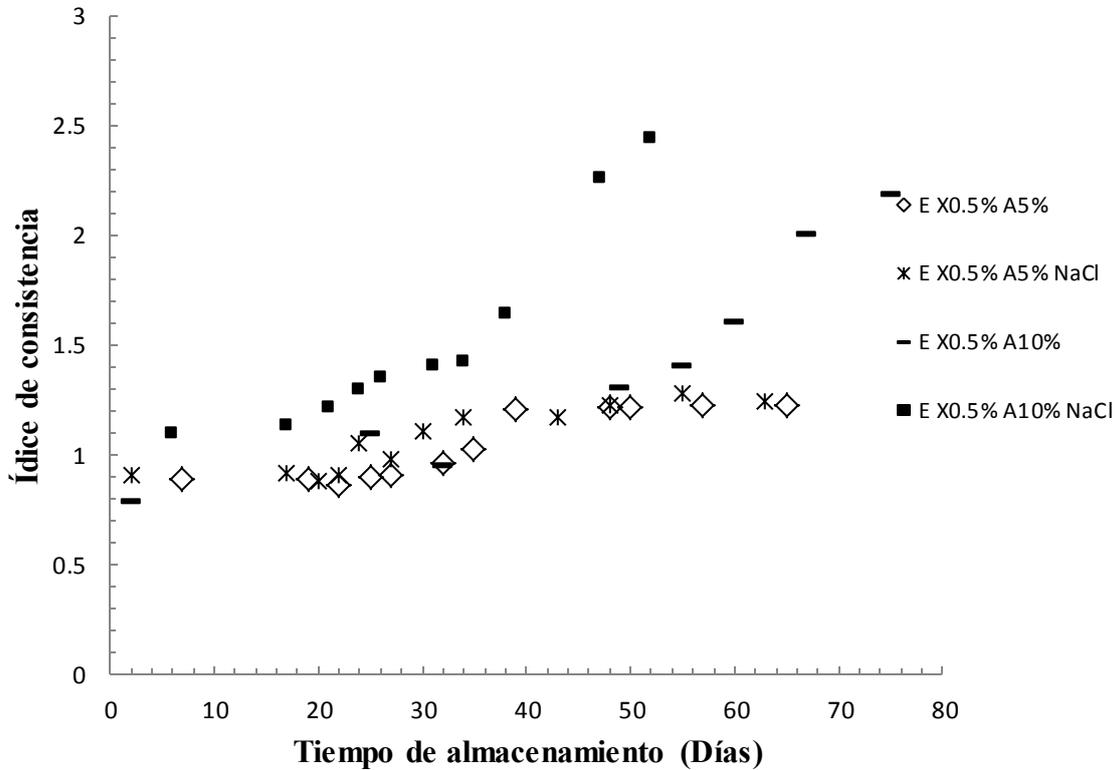


Figura 3.15 Curvas del índice de consistencia de las emulsiones de almidón lipofílico (A), xantana (X), con y sin la adición de 5 mM de NaCl.

Se observó que al pasar el tiempo de almacenamiento, para las emulsiones de almidón lipofílico al 5% y xantana al 0.5% con y sin la adición de NaCl, existió un aumento del índice de consistencia (K). Sin embargo, al haber empleado dos concentraciones de almidón lipofílico se observó claramente cómo el índice de consistencia para las emulsiones con almidón al 10%, fueron más altos al pasar los días de almacenamiento, este comportamiento del índice de consistencia se puede atribuir a la formación de aglomerados, generando floculación e inclusive cremado (Figura 3.15).

En el Cuadro 3.5 se presentan los valores del índice de comportamiento al flujo (n), en función de los días de seguimiento del almidón lipofílico al 5 y 10% con y sin 5 mM de NaCl, con xantana al 0.5%.

Cuadro 3.5 Índices de comportamiento al flujo de emulsiones de almidón lipofílico (A) al 5 y 10% y goma xantana (X) al 0.5 con y sin la adición de 5 mM de NaCl, en función del tiempo de almacenamiento

(E) X0.5% A5%		(E) X0.5% A5% con NaCl	
Día	Índice de comportamiento al flujo	Día	Índice de comportamiento al flujo
7	0.55	6	0.57
11	0.54	17	0.55
22	0.55	20	0.57
25	0.56	22	0.54
27	0.54	24	0.55
32	0.54	27	0.54
35	0.52	30	0.54
39	0.50	34	0.53
48	0.50	43	0.56
57	0.50	48	0.54
(E) X0.5% A10%		(E) X0.5% A10% con NaCl	
Día	Índice de comportamiento al flujo	Día	Índice de comportamiento al flujo
2	0.64	6	0.6
7	0.62	12	0.59
14	0.64	21	0.62
25	0.62	24	0.58
32	0.62	26	0.56
49	0.56	31	0.63
55	0.56	34	0.69
60	0.58	38	0.54
67	0.54	47	0.48
75	0.58	52	0.52

Se observa que el índice de comportamiento al flujo (n) de la emulsión de almidón al 5% - xantana al 0.5% con la adición de NaCl presentó valores por encima de los de xantana al 0.5% y almidón lipofílico al 5% sin sal. En el mismo Cuadro también se puede observar, que las emulsiones de almidón lipofílico al 10% xantana 0.5% presentaron valores del índice de comportamiento al flujo entre 0.64 a 0.58 y con la adición de 5 mM de NaCl entre 0.64 a 0.54, con tendencia a disminuir, generando floculación, e inclusive cremado.

3.7 Estabilidad de emulsiones por transmisión de luz a través de la muestra

3.7.1 Emulsiones con almidón lipofílico

En la Figura 3.16 se presentan los resultados obtenidos del perfil de retrodispersión de luz de la emulsión conteniendo almidón lipofílico al 5%. En la zona de 0 a 10 mm del tubo, se observó una disminución de los valores de luz retrodispersada, lo que evidenció una clarificación, resultado de la migración de partículas hacia la parte alta del tubo, tal como lo reportan Maldonado y col. (2011), en emulsiones con proteínas de salvado de arroz. La intensidad de luz retrodispersada varió poco en la zona de 10 a 30 mm. Sin embargo, en la zona del tubo, de 30 a 40 mm, se detectó un incremento de la luz retrodispersada en función del tiempo, implicando una muestra más concentrada, debido a que las partículas migraron a esta zona. Entre los 40 y 60 mm, se observó una disminución de la luz retrodispersada, indicando otra zona de cremado, promovido probablemente por las gotas de aceite coalescidos completamente, que están migrando hacia la superficie.

En la Figura 3.17 se muestran los perfiles de retrodispersión de luz de la emulsión conteniendo almidón al 5% con 5 mm de NaCl, como puede observarse el perfil es muy similar a la muestra sin NaCl, detectándose clarificado, zona concentrada de partículas y un cremado. Sin embargo, en la zona del tubo entre 40 mm y 50 mm, se mantuvo constante la lectura de retrodispersión de luz, y en el caso anterior esto se observó en una zona más baja del tubo, de 10 a 30 mm. Además que la zona de cremado fue menos extendida (50 a 60 mm).

En la Figura 3.18 se presentan los resultados del porcentaje del perfil de luz retrodispersada obtenida para la emulsión conteniendo almidón en mayor proporción (10%), donde también se presentó una disminución de los valores de luz retrodispersada en la zona de 0 a 10 mm, lo que indica que existe una clarificación; sin embargo, en la parte de 10 a 60 mm se observó que no existe un cambio en los valores de retrodispersión de luz lo que representa una mayor estabilidad.

En la Figura 3.19 se muestran también los perfiles de retrodispersión de luz de la emulsión conteniendo almidón al 10% con 5 mM de NaCl. Se puede observar que las curvas de los perfiles de retrodispersión son más separadas debido a un proceso de migración de partículas (separación gravitacional), por lo que se tiene una mayor desestabilización en comparación con la muestras sin sal. Por lo tanto, la presencia de NaCl modifica la evolución y la estabilidad de la emulsión, y su efecto fue más evidente que en el aumento de la concentración de almidón, tomando como referencia un mismo tiempo de observación de 7 horas (Xavier y col., 2011).

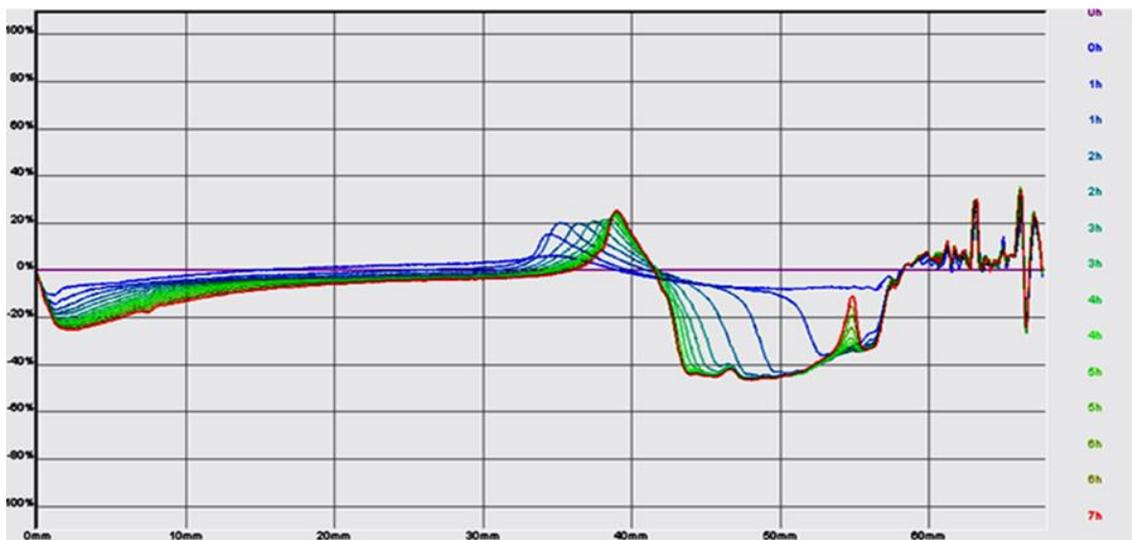


Figura 3.16 Porcentaje de retrodispersión de luz (modo referencia) en función del tiempo de almacenamiento en emulsiones aceite al 30% de conteniendo 5% de almidón lipofílico.

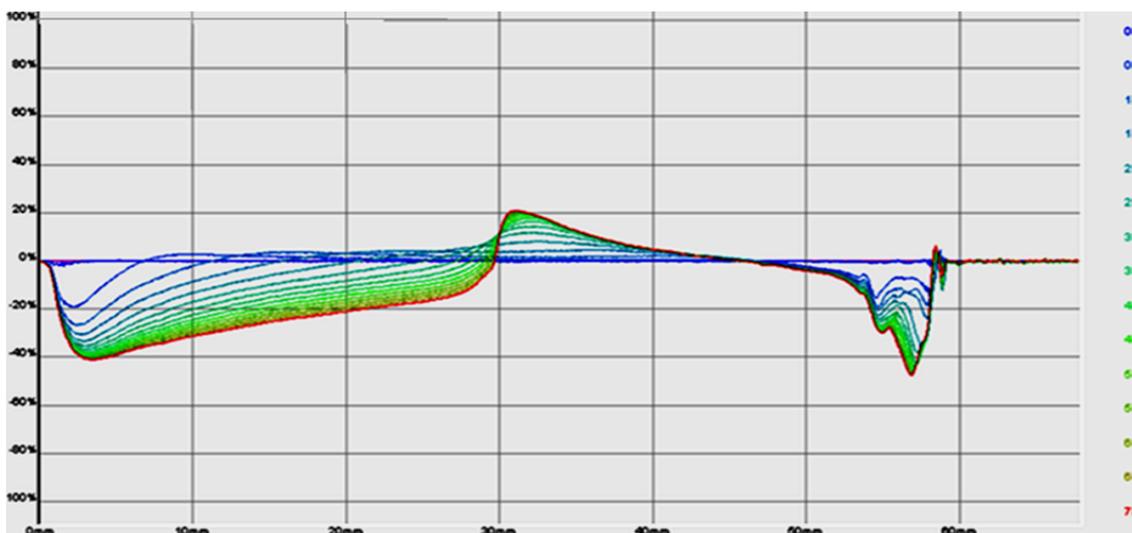


Figura 3.17 Porcentaje de retrodispersión de luz (modo referencia) en función del tiempo de almacenamiento en emulsiones al 30% de aceite conteniendo 5% de almidón lipofílico con la adición de 5 mM de NaCl.

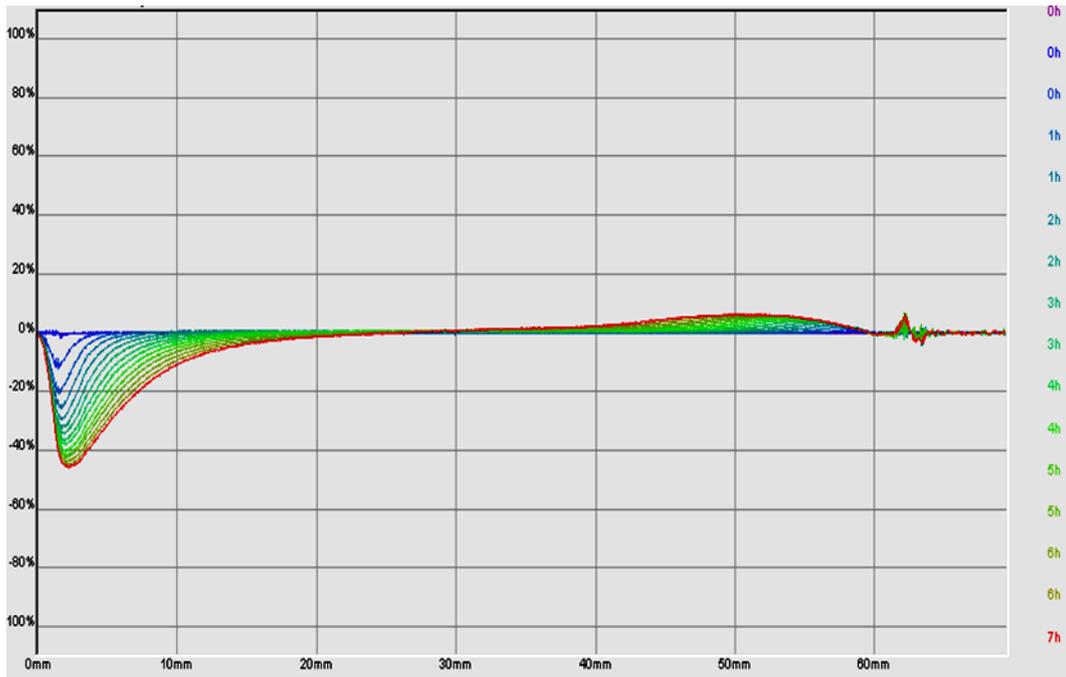


Figura 3.18 Porcentaje de retrodispersión de luz (modo referencia) en función del tiempo de almacenamiento en emulsiones al 30% de aceite conteniendo 10% de almidón lipofílico.

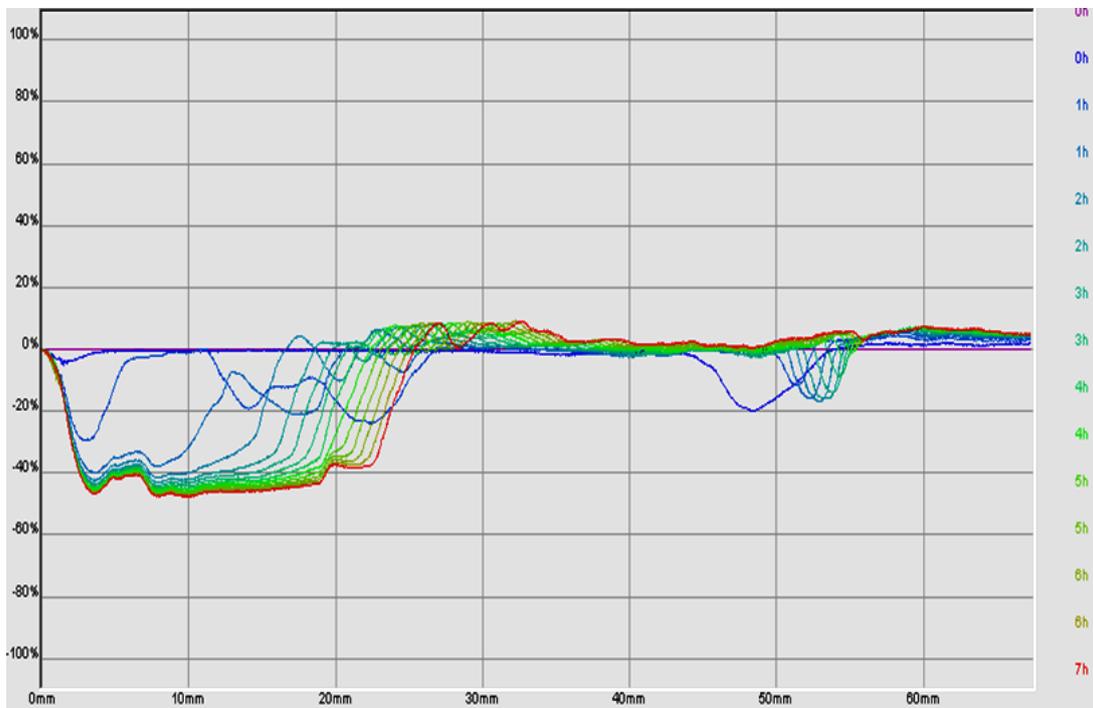


Figura 3.19 Porcentaje de retrodispersión de luz (modo referencia) en función del tiempo almacenamiento en emulsiones al 30% de aceite conteniendo 10% de almidón lipofílico con la adición de 5 mM de NaCl.

3.7.2 Emulsiones con almidón lipofílico y goma gelana

En la Figura 3.20 se presentan los resultados obtenidos del perfil de retrodispersión de luz en la emulsión conteniendo almidón al 5% y goma gelana al 0.05%. En la zona del tubo de 0-20 mm se observó una disminución de los valores de luz retrodispersada, por lo que se demuestra que existe un desplazamiento de partículas hacia la parte de los 50 a los 60mm. Sin embargo, en la intensidad de luz retrodispersada en función del tiempo, en la zona 25-40 mm, se detectaron perfiles más juntos, debido a que se combina la presencia de un aumento de tamaño y la migración de partículas, indicando un posible proceso de coalescencia. En la parte del tubo de 40-60 mm se aprecia una separación de fases, que aumentó en función del tiempo (Márquez y col., 2005)

En la Figura 3.21 se muestran los perfiles de retrodispersión de luz de la emulsión conteniendo almidón al 5% y goma gelana 0.05% con 5 mm de NaCl. Como puede observarse, los perfiles de lectura están menos separados que en la muestra sin sal, en la zona de 0 -10 mm, se detectó una migración de partículas hacia la parte alta del tubo; sin embargo, la migración de partículas fue lenta en comparación con la muestra sin sal. En la zona del tubo de 25-40 mm, se observa una reducción de la retrodispersión de luz, manifestando una agregación de las gotas, evidenciando una zona de separación de fases. Asimismo, la zona de cremado fue parecida a la muestra sin sal (50 a 60 mm) (Huang y col., 2007).

En las Figuras 3.22 y 3.23, se presentan los resultados del porcentaje de luz retrodispersada obtenidas para las emulsiones de almidón con concentración al 10%, con goma gelana con y sin adición de sal, respectivamente. En las zonas de 0 a 10 mm de las muestras se apreció un pequeño clarificado. Se comprobó, que al aumentar la concentración del almidón lipofílico aumentó la estabilidad de la emulsión, probablemente debido a una mejor cobertura de las gotas de aceite, al tener mayor cantidad de moléculas de almidón para unirse en la interfase, aunado a un incremento en la viscosidad de la fase continua lo que provocó una disminución en la velocidad de cremado, según la Ley de Stokes (Xavier y col., 2011).

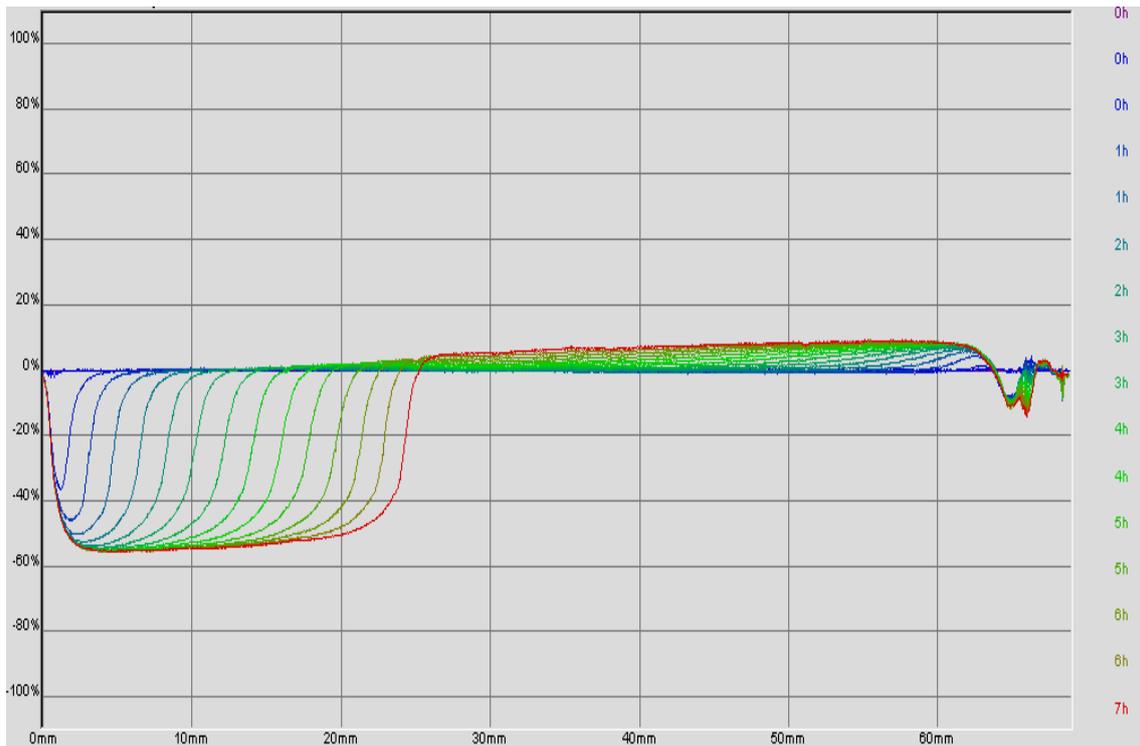


Figura 3.20 Porcentaje de retrodispersión de luz (modo referencia) en función del tiempo de almacenamiento en emulsiones al 30% de aceite conteniendo 5% de almidón y 0.05% de gelana.

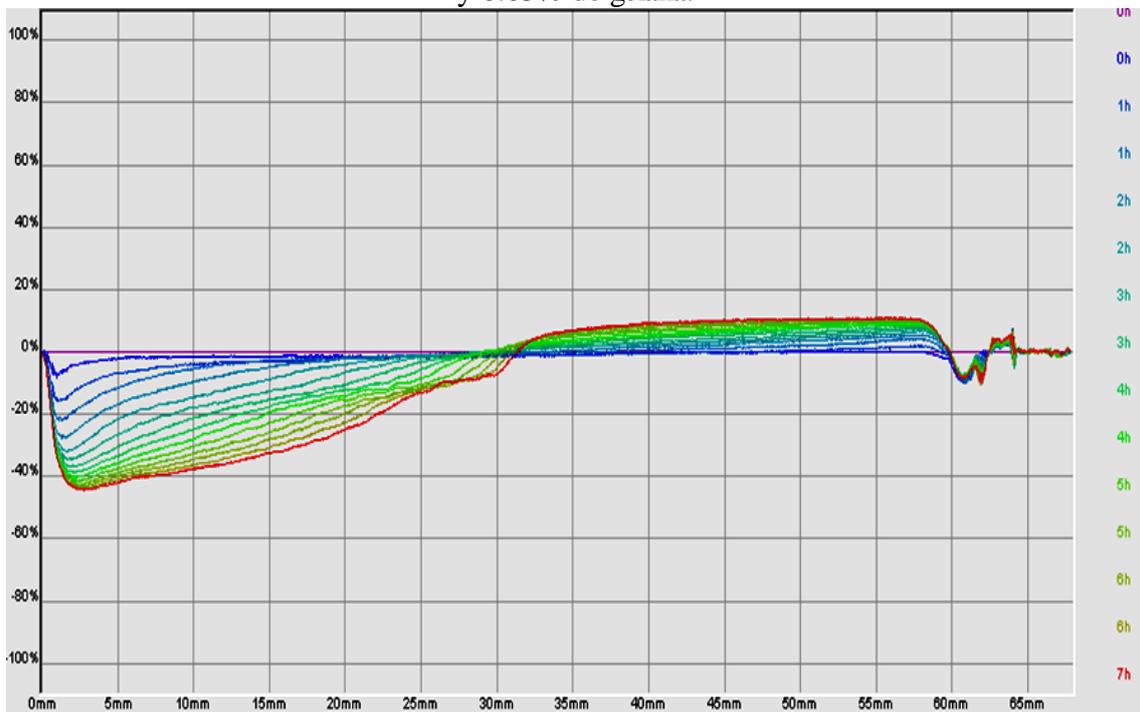


Figura 3.21 Porcentaje de retrodispersión de luz (modo referencia) en función del tiempo de almacenamiento en emulsiones al 30% de aceite conteniendo 5% de almidón lipofílico y 0.05% de gelana con la adición de 5 mM de NaCl.

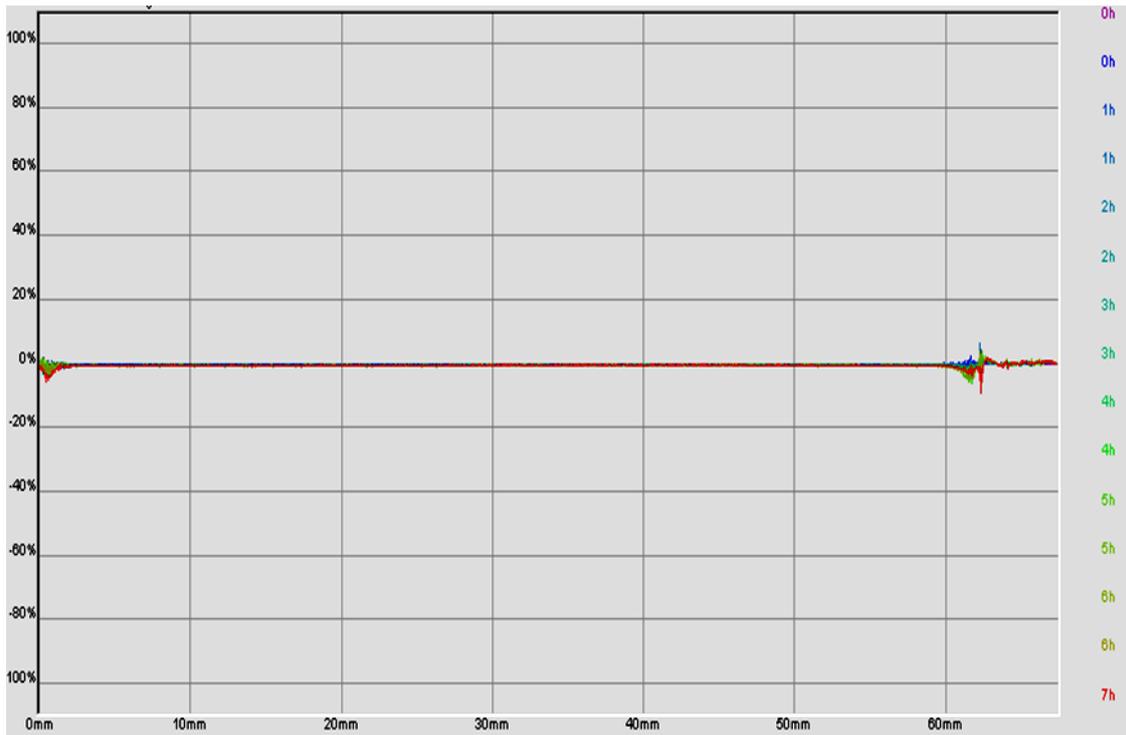


Figura 3.22 Porcentaje de retrodispersión de luz (modo referencia) en función del tiempo de almacenamiento en emulsiones al 30% de aceite conteniendo 10% de almidón lipofílico y 0.05% de gelatina.

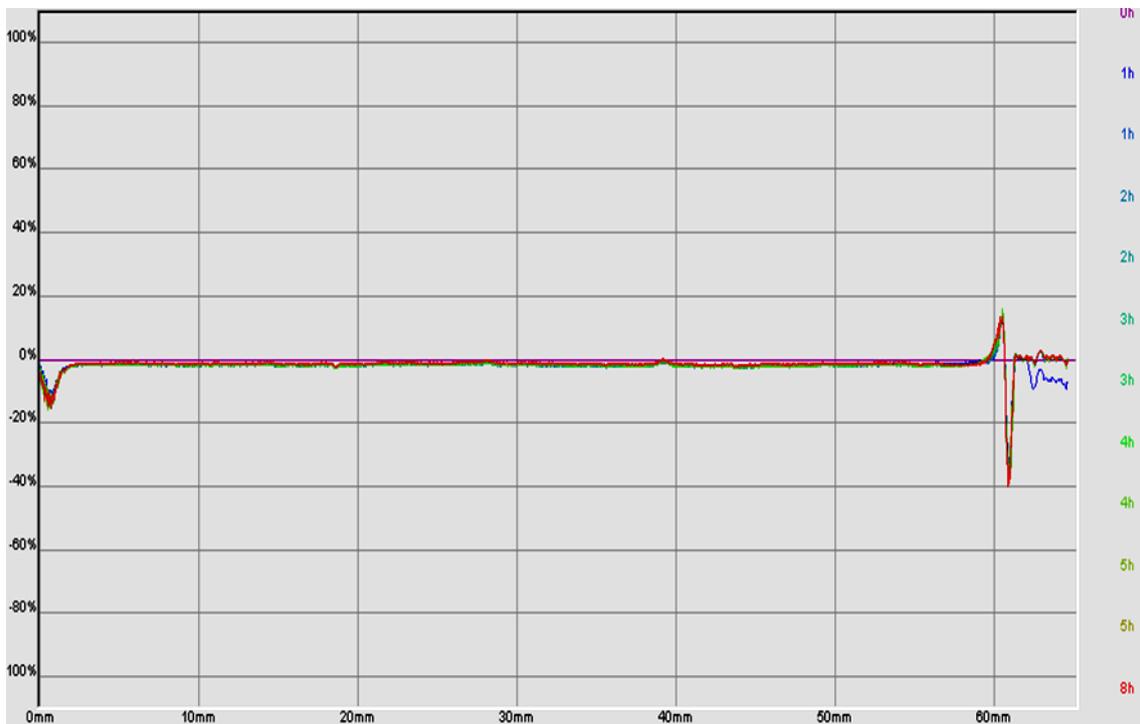


Figura 3.23 Porcentaje de retrodispersión de luz (modo referencia) en función del tiempo de almacenamiento en emulsiones al 30% de aceite conteniendo 10% de almidón lipofílico y 0.05% de gelatina con la adición de 5 mM de NaCl.

3.7.3 Emulsiones con almidón lipofílico y goma xantana

En la Figura 3.24, se muestra el barrido de la luz a través de la celda en función del tiempo de almacenamiento realizado en las emulsiones con almidón lipofílico (5%) y goma xantana. En las zonas del tubo de (0-50 mm), se observó que la intensidad de retrodispersión de luz no varió, por lo que refleja la estabilidad de la emulsión. Sólo en la zona alta del tubo (50-60 mm), en el gráfico de retrodispersión, se observó una zona más clara, evidenciando un cremado, probablemente debido a una agregación de las gotas (Lorenzo, y col., 2008).

Al comparar las emulsiones con almidón al 5% y goma xantana con y sin sal adicionada (Figura 3.25), se observó mayor estabilidad en las emulsiones con sal, ya que hasta los 55 mm del tubo, el porcentaje de retrodispersión permaneció constante desde el tiempo cero hasta los 240 días de almacenamiento, indicando que la viscosidad que desarrolla la xantana en la fase continua evita que los gotas entren en contacto (Zhu y col., 2013). Estos sistemas presentaron un comportamiento no newtoniano en las pruebas de flujo, (Figura y cuadro 3.4) lo que al parecer ayudó a tener una mejor estabilidad, reflejándose en un mayor tiempo de retraso de la separación de fases en comparación con los otros sistemas mencionados (goma gelana y almidón lipofílico solo). Para las emulsiones preparadas con 10% de almidón lipofílico y goma xantana (Figura 3.26), se observó que tienen una estabilidad mayor, en comparación con las de 5%, ya que hasta los 58 mm del tubo de la gráfica se logró mantener constante con cero porcentaje de retrodispersión y solamente en la parte final del tubo (60 mm) hay una ligera separación de fases. Estas emulsiones mostraron una mayor estabilidad que los sistemas de goma gelana y almidón mencionados anteriormente, esto quiere decir que la combinación almidón-xantana actuó de manera efectiva como emulsificante y estabilizante, no obstante, es importante considerar que la xantana se empleó en una concentración 10 veces mayor que gelana, dada la naturaleza de las gomas (Ochoa y col., 2000). En la Figura 3.27 se muestran los perfiles de retrodispersión de las emulsiones elaboradas con almidón al 10% y xantana al 0.5% con 5 mM NaCl, en función de la altura del tubo, se observó que fue la emulsión más estable posiblemente por la viscosidad que impartió la goma xantana a las emulsiones lo que probablemente disminuyó la fuerza de movilidad entre las gotas impidiendo la agregación de éstos (Reznavi y col., 2012).

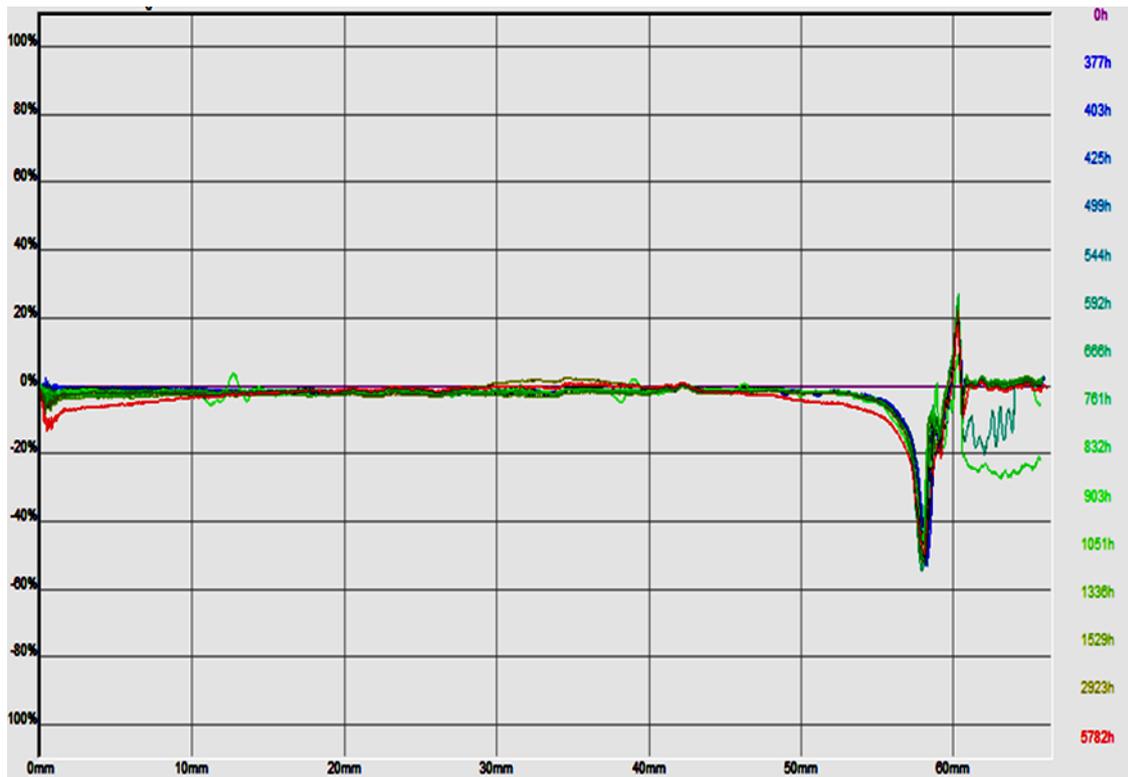


Figura 3.24 Porcentaje de retrodispersión de luz (modo referencia) en función del tiempo de almacenamiento en emulsiones al 30% de aceite conteniendo 5% de almidón lipofílico y 0.5% de goma xantana.

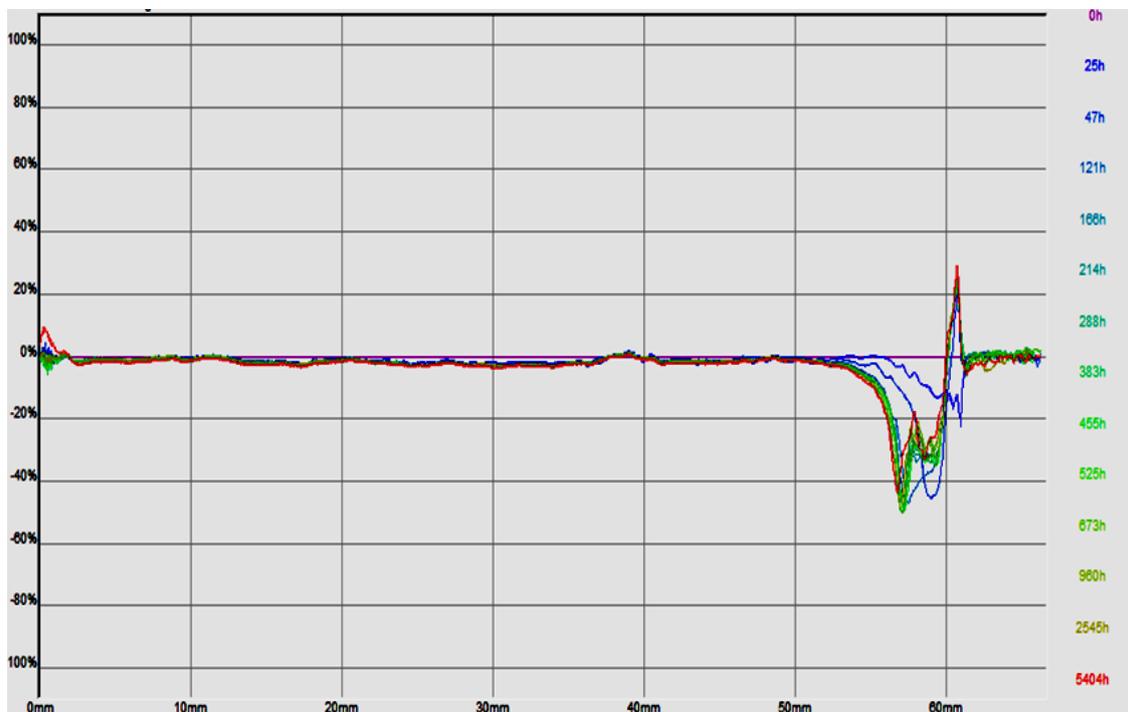


Figura 3.25 Porcentaje de retrodispersión de luz (modo referencia) en función del tiempo de almacenamiento en emulsiones al 30% de aceite conteniendo 5% de almidón lipofílico y 0.5% de goma xantana con la adición de 5 mM de NaCl.

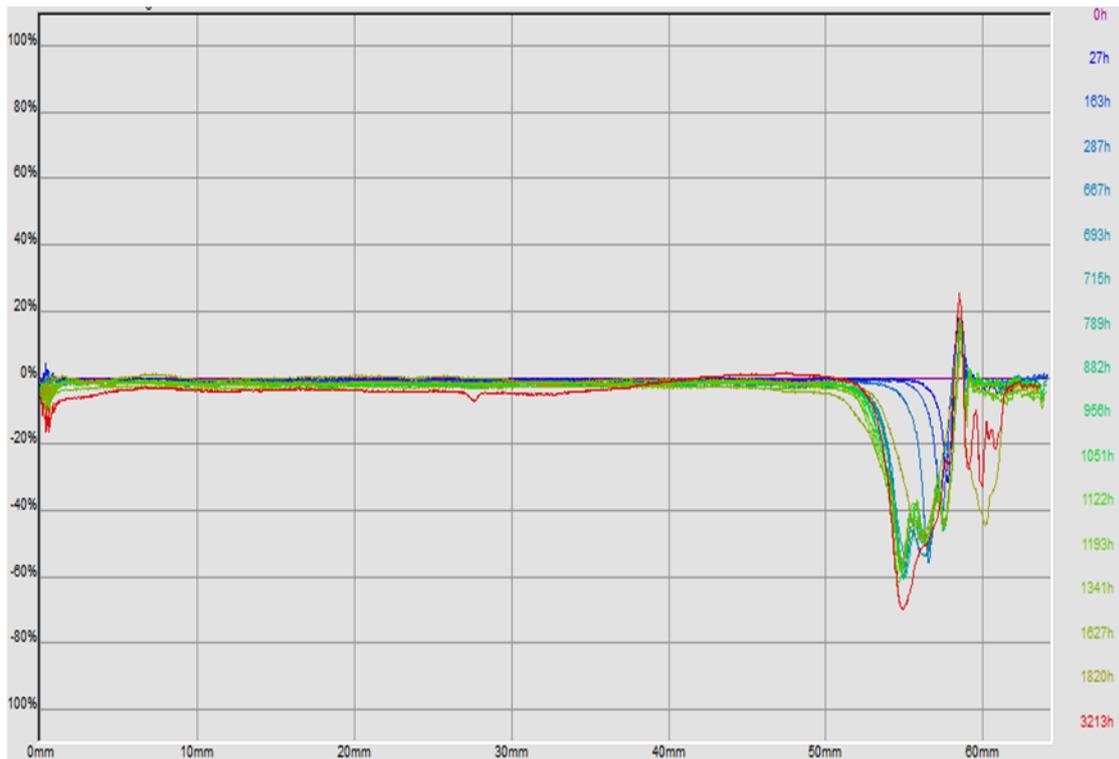


Figura 3.26 Porcentaje de retrodispersión de luz (modo referencia) en función del tiempo de almacenamiento en emulsiones al 30% de aceite conteniendo 10% de almidón lipofílico y 0.5% de goma xantana.

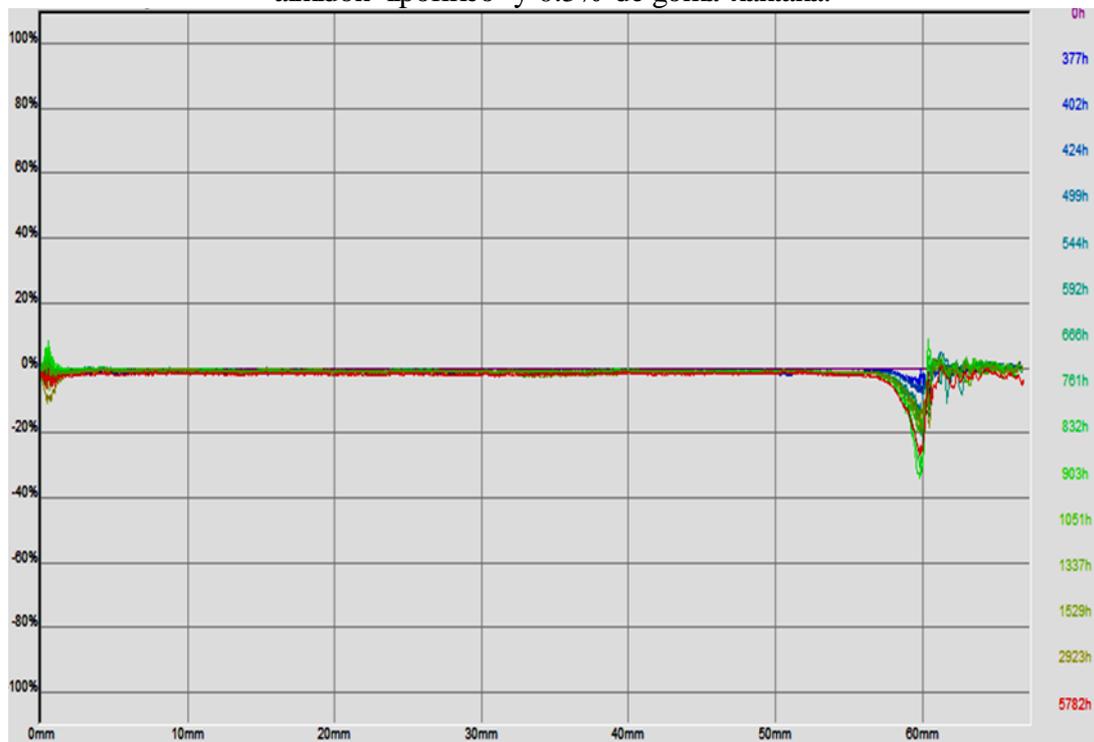


Figura 3.27 Porcentaje de retrodispersión de luz (modo referencia) en función del tiempo de almacenamiento en emulsiones al 30% de aceite conteniendo 10% de almidón lipofílico y 0.5% de goma xantana con 5 mM de NaCl.

3.8 Cinética de desestabilización

En la Figura 3.28 se presenta la variación del espesor de clarificado en la zona baja del tubo, en función del tiempo de almacenamiento de las emulsiones de estudio que fueron inestables. Se compararon las emulsiones que contenían almidón modificado al 5 y 10% con y sin la adición de 5 mM de NaCl, así como la emulsión conteniendo goma gelana, con y sin la adición de 5 mM de NaCl. Se observó una función de tipo lineal en todas estas muestras, donde la pendiente de la línea recta representa la velocidad de desestabilización, es decir, la velocidad a la cual se generó la inestabilidad por alguno de los mecanismos de desestabilización encontrados: cremado, floculación y/o coalescencia.

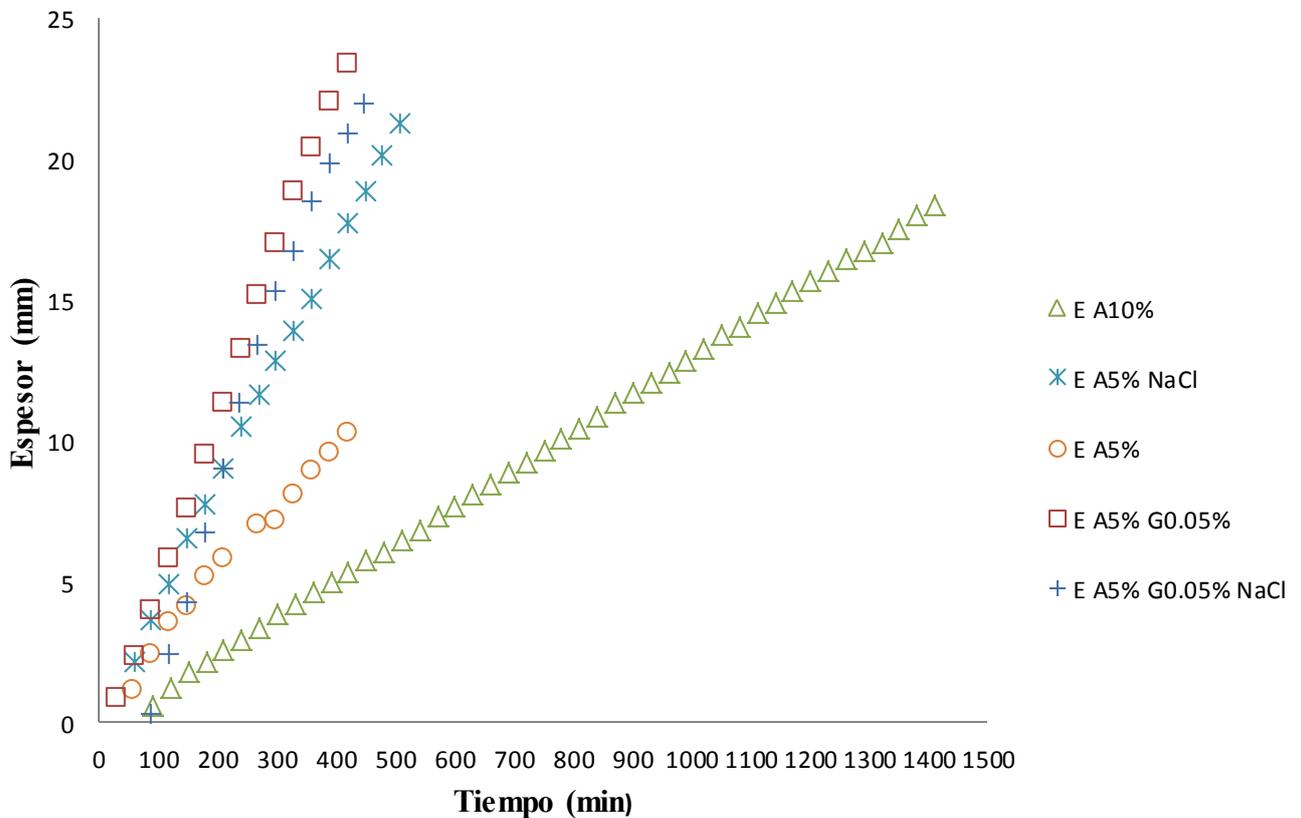


Figura 3.28. Variación del espesor en función del tiempo en la zona de cremado en las emulsiones estudiadas.

En el Cuadro 3.6, se presentan las velocidades de desestabilización de las muestras de estudio. Se puede constatar que las emulsiones más inestables fueron las que contenían goma gelana, con y sin la adición de 5 mM de NaCl, ya que presentaron las mayores velocidades de desplazamiento. La emulsión que presentó menor velocidad de clarificado fue la emulsión con 10% de almidón lipofílico, e inclusive permaneció unos minutos estable debido a su concentración y su posición alrededor de los glóbulos de aceite permitiendo que éstos no se juntaran de inmediato.

Cuadro 3.6 Valores de velocidad de clarificado para cada emulsión de estudio.

Emulsión	Zona delimitada (mm)	Velocidad de clarificado (mm/min)	Coefficiente de Correlación
E A5%	0-30	0.023	0.987
E A5% NaCl	0-29	0.042	0.998
E A10%	0-33	0.013	0.996
E A5% G0.05%	0-36	0.059	0.991
E A5% G0.05% NaCl	0-31	0.062	0.990

Cabe decir que para sacar los valores de velocidad de clarificado se tomó como referencia la zona de 0-36 mm, ya que dentro de ésta se notaron más los cambios.

CONCLUSIONES

Del comportamiento al flujo de los sistemas acuosos, se concluye que el almidón lipofílico es newtoniano y susceptible a la presencia de sales, de forma que en presencia de estas incrementa su viscosidad, en las concentraciones empleadas, mientras que la gelana fue el sistema que obtuvo los valores más bajos de viscosidad, en ausencia de iones. Para el caso de xantana, ésta presentó comportamiento al flujo diferente a los anteriores, mostrando fluidificancia con esfuerzo inicial, descrita por el modelo de Herschel-Bulkley.

Para el caso de las emulsiones elaboradas con mezclas de almidón gelana, el efecto de los iones es más evidente a la mayor concentración de almidón empleada (10%), mientras que emulsiones con la mezcla de almidón-xantana, predomina el comportamiento al flujo de xantana sobre el sistema disperso.

Las emulsiones almidón-xantana fueron estables en el intervalo de tiempo observado, mientras que para el caso de las emulsiones (E) A5% y G0.05% con 5 mM la velocidad de clarificado fue de 0.062 mm/min y sin NaCl fue de 0.059 mm/min mostrando que son las más inestables a pesar de la presencia de iones, seguidas de las emulsiones de almidón solo. Lo que evidencia la competencia por interactuar con los iones sodio de la sal agregada.

En las pruebas de cinética de desplazamiento de partícula los resultados mostraron que la concentración de almidón lipofílico y la presencia de NaCl provocaron efectos notorios en la viscosidad de las emulsiones de xantana, ya que proporcionaron a los sistemas un retraso prolongado a la inestabilidad y por lo tanto una mejor estabilidad a diferencias de las demás emulsiones ya que permanecieron estables por más de 500 horas de observación.

REFERENCIAS

- Aranberri, I., Binks, B. P., Clint, J. H., Fletcher, P. D. I. (2006). Elaboración y caracterización de emulsiones estabilizadas por polímeros y agentes tensioactivos. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 7, 211-231.
- Badui, S. (1993). *Química de los Alimentos*. México; Pearson, 736 p.p.
- Bai, Y., Shi, Y. C., Herrera, A., Prakash, O. (2011). Study of octenyl succinic anhydride-modified waxy maize starch by nuclear magnetic resonance spectroscopy. *Carbohydrate Polymers*, 83, 407-413.
- Belitz, H.D., Grosch, W. (1997). *Química de los Alimentos* 4^a ed. España: Acribia, 406 p.p.
- Bhosale, R., Singhal, R. (2006). Process optimization for the synthesis of octenyl succinyl derivative of waxy corn and amaranth starches. *Carbohydrate Polymers*, 66, 521-527.
- Cao, Y., Dickinson, E., Wedlock, D.J. (1990). Creaming and flocculation in emulsions containing polysaccharide. *Food Hydrocolloids*, 4, 185-19.
- Chandrasekaran, R., Thailambal, V.G. (1990). The influence of calcium ions, acetate and L-glycerate groups on the gellan double-helix. *Carbohydrate Polymers*, 12, 431-442.
- Charoen, R., Jangchud, A., Jangchud, K., Harnsilawat, Naivikul, O., Mclements, D. (2011). Influence of biopolymer emulsifier type on formation and stability of rice brain oil-in water emulsions: Whey protein, gum arabic, and modified starch. *Journal of Food Science*, 76, E165-E172.
- Cubero, N., Moriferrer, A., Villalta, J. (2002). *Aditivos Alimentarios*. España: Mundi-Prensa, 65-78 p.p.
- Derkach, S.R. (2009). Rheology of emulsions. *Advances in Colloid and Interface Science*, 151 (1-2), 1-23.
- Dickinson, E. (2009). Hydrocolloids as emulsifiers and emulsion stabilizers. *Food Hydrocolloids*, 23, 1473-1482.
- Dickinson, E. (2010). Flocculation of protein-stabilized oil-water emulsion. *Colloids and Surfaces*, 81, 130-140.
- Dobraszczyk, B.J. Morgenstern, M.P. (2003). Rheology and the breadmaking process. *Journal of Cereal Science*, 38, 229-245.
- Dolz, M., Hernández, M. J., Delegido, J., Alfaro, M. C., Muños, B. (2007). Influence of xanthan gum and locust bean gum upon flow and thixotropic behavior of food emulsions containing modified starch. *Journal of Food Engineering*, 81, 179-186.
- Fennema, O. (2000). *Química de los Alimentos*, 2^a ed. España, Acribia, Editorial, 509 p.p.

- Fischer, P., Erni, P. (2007). Emulsion drops in external flow fields-The role of liquid interfaces. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 12, 196-205.
- Fischer, P., Pollard, M., Erni, P., Marti, I., Padar, S. (2009). *Rheological approaches to food systems C. R. Physique*, 10, 740–750.
- Gallegos, C., Franco, J.M. (1999). Rheology of food, cosmetics and pharmaceuticals. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 4, 288-293.
- García-Ochoa, F., Santos, V.E., Casas, J.A., Gómez, E. (2000). Xanthan gum: production, recovery, and properties. *Biotechnology Advances*, 18 (7), 549-579.
- Huang, M., Kennedy, J.F., Li, B., Xu, X., Hie, B.J., (2007). Characters of rice starch gel modified by gellan, carrageenan and glucomannan: A texture profile analysis study. *Carbohydrate Polymers*. 69, 411-418.
- Hui, R., Qi-he, C., Ming-liang, F., Qiong, X., Guo-qing, H. (2009). Preparation and properties of octenyl succinic anhydride modified potato starch. *Food Chemistry*, 114 (1), 81–86.
- Huck-Iriart, C., Álvarez-Cerimedo, M. S., Candal, J. R., Herrera, M. L. (2011). Structures and stability of lipid emulsions formulated with sodium caseinate. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 16, 412-420.
- Iijima, M., Shinozaki, M., Hatakeyama, T., Takahashi, M., Hatakeyama, H. (2007). AFM studies on gelation mechanism of xanthan gum hydrogels. *Carbohydrate Polymers*, 68, 701-707.
- Jampen, S., Britt, J. I., Tung, A. M. (2000). Gellan polymer solution properties: dilute and concentrated regimes. *Food Research International*, 33, 579-58.
- Kosegarten-Conde, C.E., Jiménez-Munguía, M. T. (2012). Factores principales que intervienen en la estabilidad de una emulsión doble. *Temas selectos de Ingeniería de Alimentos*. 6-2, 1-18 (<http://web.udlap.mx/tsia/files/2013/12/TSIA-62Kosegarten-Conde-et-al-2012.pdf>).
- Krägel, J., Derkatch, S., (2010). Interfacial shear rheology. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 15, 246-255.p
- Krastonovic, V., Dokic, L., Milanovic, J., (2011). Micellar properties of OSA starch and interaction with xanthan gum in aqueous solution. *Food hydrocolloids*. 25, 361-367.
- Lau, M. H., Tang, J., Paulson, A. T. (2001). Effect of polymer ratio and calcium concentration on gelation properties of gellan/gelatin mixed gels. *Food Research International*, 34, 879-886.

- Liu, H., Xie, F., Yu, L., Chen, L., Li, L. (2009). Thermal processing of starch-based polymers. *Progress in Polymer Science*, 34, 1348–1368.
- Lizárraga, M.S., Pan, L.G., Añón, M. C., Santiago, L. G. (2008). Stability of concentrated emulsions measured by optical and rheological methods. Effect of processing conditions I. Whey protein concentrates. *Food Hydrocolloids*, 22, 868–878.
- Lorenzo, G., Zaritzky, N., Califano, A. (2010). Comportamiento viscoelástico de emulsiones alimentarias modificado por la adición de biopolímeros. *World Congress & Exhibition: Engineering*, 47, 116.
- Lorenzo, G., Zaritzky, N., Califano, A. (2008). Modeling rheological properties of low-in-fat o/w emulsions stabilized with xanthan/guar mixtures. *Food Research International*, 41, 487–494.
- Macosko, C. (1994). *Rheology: Principles and Measurements*. VHC Publishers, inc., New York. p.p, 56.
- Madiedo, J. M., Bower, C., Mackley M. R, Gallegos, O. (1997). Reología de emulsiones estabilizadas por biopolímeros. *Grasas y Aceites*, 48, 405-410.
- Maldonado, L., Latorre, K., Rocha, P., Medrano, A., Abirached, C., Panizzolo, L.A (2011). Influencia del pH en la estabilidad en las emulsiones elaboradas con proteínas de salvado de arroz. *Tecnología Alimentaria*, 6, 29.
- Mao, R., Tang, J., Swanson, B.G. (2000). Texture properties of high and low acyl mixed gellan gels. *Carbohydrate Polymers*, 41, 331-338.
- Márquez A. L., Palazolo G. G., Wagner J. R. (2005). Emulsiones tipo crema preparadas a base de leche de soja 1: Estudios de estabilidad y determinación de las formulaciones. *Grasas y Aceites*, 56, 59-66.
- Martínez-Padilla, L.P., López-Araiza, 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.
- Martínez-Padilla, L.P. (2012). Guía rápida del viscosímetro MC1 PAAR Physica. Documento interno LAPRYFAL, FES Cuautitlán, UNAM.
- McClements, D. (2005). *Food Emulsions; Principles, Practices, and Techniques*, 2^a ed, USA, CRC Press. p.p 56.
- Melo, V, Cuamatzi, O. (2006). *Bioquímica de los Procesos Metabólicos*. 2^a ed. México, Reverté, Editorial, 62 p.p.

- Mengual, O., Meunier, G., Cayré, I., Puech, K., Snabre, P. (1999). Turbiscan MA 2000: multiple light scattering measurement for concentrated emulsion and suspension instability analysis. *Talanta*, 50, 445–456.
- Morris, E.R., Nishinari, K., Rinaudo, M. Gelation of gellan-A review. (2012). *Food Hydrocolloids*, 28, 373-411.
- Mott, L. R., (2006). *Mecánica de fluidos*, 6^{ed}, México; Pearson Editorial 25 p.p.
- Muñoz, J., Alfaro, M.D.C., Zapata, I. (2007). Avances en la formulación de emulsiones. *Grasas y aceites*, 58, 64-73.
- Navas-Ramírez, J. S. (2006). *Introducción a la Reología de los Alimentos*. Revista Reciteia Editorial, 6,1-46.
- Nickerson, M.T. Paulson, A.T. (2004). Rheological properties of gellan, k-carrageenan and alginate polysaccharides: effect of potassium and calcium ions on macrostructure assemblages. *Carbohydrate Polymers*, 58, 15–24.
- 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.
- Pal, R. (2011). Rheology of simple and multiple emulsion. *Current Opinion in Colloid Interface Science*. 16, 41-60.
- Pan, L., Santiago, L.G., Lizarraga, M. (2011). Stability of concentrated emulsions measured by optical and rheological methods. Effect of processing conditions-I. Whey protein concentrate. *Food Hydrocolloids*, 22, 868–878.
- Pasquel, A. (2001). Gomas: una aproximación a la industria de alimentos. *Revista Amazónica de Investigación Alimentaria*, 1 1-8.
- Bello-Pérez, L. A., Contreras-Ramos, M.S., Manilla, R.R., Solorza, F.J., Jiménez, A. A. (2002). Propiedades químicas y funcionales del almidón modificado de plátano. *Agrociencia*, 36, 2,
- Powrie, W. D., Tung, M. A. (1992). Food dispersions. In *Principles of Food Science*, Part 1 (Fennema, O. R. Ed.) Marcel Decker, New York. E.U. Polymers 59. 131-151 pp.
- Prochaska, K., Kedziora, P. Le., Thanh, J., Lewandowicz, G. (2007). Surface activity of commercial food grade modified starches. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 60, 187–194.
- Quintáns-Rivero, L. C., (2009). Reología de Productos Alimentarios. Tesis de doctorado. Universidad de Chile (<http://books.google.com.mx/books>).

- Ramírez, M., Bullon, J., Andérez, J., Mira, I., Louis, Salager., (2012). Drop size distribution bimodality and its effect on O/W emulsion viscosity. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 23, 309-321.
- Reznavi, E., Scheleining, G., Taherian, A. R. (2012). Assessment of physical and mechanical properties of orange oil-in-water beverage emulsions using response surface methodology. *Food Science and Technology*, 30, 1-7 p.p.
- Robins, M. (2000). Emulsions-creamig phenomena. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 5, 265-272.
- Rodríguez-Hernández, A. I., Durand, S., Garnier, A., Tecante, A. Doublier, J.L. (2003). Rheology-structure properties of gellan systems: evidence of network formation at low gellan concentrations. *Food Hydrocolloids*, 17, 621-628.
- Rodríguez-Sandoval, E., Quintero-Fernández, A., Aponte, A. A. (2005), Modelos reológicos aplicados a masas de trigo y maíz. *Revista Ingeniería e Investigación*, 58, 87-93.
- Sajilata, M.G., Singhal, R. (2005). Specialty starches for snack foods. *Carbohydrate Polymers*, 59,131-151.
- Salager, J.L. (2000). Emulsion properties and related know-how to attain them. In *Pharmaceutical and Suspensions* (Nielloud, F. Martin-Mestres, G, eds). Marcel Decker, New York, E.U. pp 73-125.
- Scborsch, C., Gamier, C., Doublier, J.L. (1997), Viscoelastic properties of xanthan-galactomannan mixtures: comparison of guar gum with locust bean gum. *Carbohydrate Polymers*, 34, 165-175.
- Singh, J., Kaur, L., McCarthy, O.J. (2007). Factors influencing the physico-chemical, morphological, thermal and rheological properties of some chemically modified starches for food applications. *Food Hydrocolloids*, 21, 1–22.
- Sochi, T. (2010). Non-newtonian flow in porous media. *Polymer*, 51, 5007-5023.
- Sosa-Herrera, M.G., Berli, C. L. A., Martínez-Padilla, L.P. (2008). Physicochemical and rheological properties of oil-in-water emulsions prepared with sodium caseinate - gellan gum mixtures. *Food Hydrocolloids*, 22, 934–942.
- Steffe, F.J. (1996). *Rheological Methods in Food Process Engineering*. 2^{ed} Freeman Press. Michigan, E.U.
- Tadros, T. (2004). Application of rheology for assessment and prediction of the long-term physical stability of emulsions, *Advances in Colloid and Interface Science*, 108 –109, 227–258.

- Tadros, T., Izquierdo, P., Esquena, P., Solans, C. (2004). Formation and stability of nano-emulsions. *Advances in Colloid and Interface Science*, 109, 303–318.
- Tcholakova, S., Nikolai, A., Denkov, D., Ivan, B., Ivanov, B. C. (2006). Coalescence stability of emulsions containing globular milk proteins. *Advances in Colloid and Interface Science*, 123–126, 259–293.
- Tsao, T. G., Ouyang, P., Chen, J. *Biotechnology in China II: Chemicals, Energy and environment*. Extraído el 9 de mayo del 2014 (<http://books.google.com.mx>)
- Turbiscan MA2000: Extraído 10 de mayo (http://www.formulacion.com/stability_emulsion_suspension_foam.html).
- Wang, X., Li, X., Chen, L., Xie, F., Yu F, Li. B. (2011). Preparation and characterization of octenyl succinate starch as a delivery carrier for bioactive food components. *Food Chemistry*, 126, 1218–1225.
- Xavier, M. P., Miraballes. I., Prdo, H., Mombrú, A., López, T., Medrano, C. A. (2011). Encapsulación de quercetina en nano y micro-emulsiones alimenticias. *Innotec*, 6, 37-41.
- Yang, B.B., Zhao, B. A., Zhao, M, A., Cui, A. C. (2009). Effect of xanthan gum on the physical properties and textural characteristics of whipped cream. *Food Chemistry*, 116, 624–628.
- Zavareze, E., Días, A. (2011). Impact of heat-moisture treatment and annealing in starches: A review. *Carbohydrate Polymers*, 83, 317–328.
- Zhao, Q., Zhao, M., Yang, B., Cui, B. (2009). Effect of xanthan gum on the physical properties and textural characteristics of whipped cream. *Food Chemistry*, 116, 624–628.
- Zhoua, X., Wangb, R., Yoob, S.-H., Lima, S.T. (2011). Water effect on the interaction between amylose and amylopectin during retrogradation. *Carbohydrate Polymers*, 86, 1671–1674.
- Zhu, J., Lin, I., Chen, L., Xiaoxi, L., (2013). Nano-structure of octenil succinic anhydride modified starch micelle. *Food Hydrocolloids*, 32, 1-8.