



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTITLÁN**

“Efecto de la agitación mecánica controlada y la composición sobre la estabilidad y reología de cremas vegetales con almidón lipofílico”

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
INGENIERO EN ALIMENTOS
P R E S E N T A:
JAVIER ALMONACI ROSALES

ASESOR: I.A. MIRIAM EDITH FUENTES ROMERO
COASESOR: I.B.Q. NORMA BEATRÍZ CASAS ALENCÁSTER

CUAUTITLÁN IZCALLI, ESTADO DE MÉXICO.

2015



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.
VICERRECTORÍA DE ESTUDIOS
PROFESIONALES
ASUNTO: VOTO APROBATORIO



**M. en C. JORGE ALFREDO CUÉLLAR 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 comunicar a usted que revisamos el: Trabajo de Tesis

Efecto del cizallamiento y composición sobre la estabilidad, reología y textura de cremas vegetales con almidón lipofílico.

Que presenta el pasante: Javier Almonaci Rosales
Con número de cuenta: 305045142 para obtener el Título de la carrera: Ingeniería en Alimentos

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

ATENTAMENTE
"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"
Cuautitlán Izcañi, Méx. a 13 de Marzo de 2015.

PROFESORES QUE INTEGRAN EL JURADO

	NOMBRE	FIRMA
PRESIDENTE	Dr. Rodolfo Gómez Balderas	
VOCAL	M. en C. Julieta González Sánchez	
SECRETARIO	I.A. Miriam Edith Fuentes Romero	
1er. SUPLENTE	Dra. María Guadalupe Sosa Herrera	
2do. SUPLENTE	I.A. Evangelina Hernández Granada	

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

IHM/mmgm*

AGRADECIMIENTOS Y DEDICATORIAS

A mi padre Pedro y madre Tere, por su incansable ayuda, incontables desvelos y apoyo incondicional, gracias por darme el mejor y más invaluable de todos los regalos... el conocimiento.

A mi hermana Adriana, por tener siempre la voluntad de cuidarme y ayudarme de la mejor manera posible.

A mi hermano Daniel, por darme asesorías y explicarme cosas que sin ti no hubiese entendido. Gracias por los buenos momentos compartidos, por motivarme y ser un ejemplo a seguir.

A mi hermano Cesar David, por los buenos consejos, desearme siempre lo mejor y compartir buenos momentos a lo largo de toda mi escuela.

A Jaz, por tomar mi mano, caminar a mi lado y llegar a esta meta, la distancia fue enorme pero a tu lado no lo parece. Gracias por compartir conmigo incontables momentos y recuerdos llenos de felicidad durante toda la universidad y hasta hoy en día...

A mis amigos Luis, Martín y Raúl, por matar tiempo, hacer de las clases algo más ameno y compartir momentos de relajación, estuvo bien mientras duro... o debería decir, mientras duraron ustedes.

A la profesora Edith, y a la profesora Norma, por orientarme y ayudarme a concluir esta investigación.

“La ciencia es más que un simple conjunto de conocimientos: es una manera de pensar.”

-Carl Sagan.

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 de Alimentos”, por el apoyo recibido en esta investigación.

ÍNDICE	Página
Índice de figuras	iii
Índice de cuadros	vi
Resumen	viii
Introducción	1
I. ANTECEDENTES	4
1.1 Crema vegetal	4
1.2 Emulsiones y sus tipos	4
1.3 Formación de emulsiones	5
1.4 Mecanismos de desestabilización de emulsiones	6
1.5 Estabilización de emulsiones	10
1.5.1 Emulsionantes y sus tipos	10
1.5.2 Estabilizantes	12
1.5.3 Mecanismo de estabilización de emulsiones	12
1.6 Almidón	14
1.7 Almidones modificados	15
1.7.1 Modificaciones físicas	15
1.7.2 Modificaciones químicas	16
1.8 Almidón lipofílico	18
1.9 Proteínas en emulsiones	20
1.9.1 Proteínas de la leche	21
1.9.2 Proteínas lácteas en la interfase aceite/agua	23
1.10 Interacciones proteína polisacárido	24
1.11 Lípidos	27
1.11.1 Ácidos grasos	27
1.11.2 Triacilglicéridos	28
1.11.3 Cristalización de la grasa	30
1.11.4 Coalescencia parcial	31
1.11.4.1 Mecanismo de coalescencia parcial	32
1.11.4.2 Influencia de variables en la coalescencia parcial	34
1.11.4.3 Naturaleza de los agregados	35
1.12 Reología	36
1.12.1 Comportamiento reológico de materiales	36
1.12.2 Viscoelasticidad	37
1.12.3 Ensayos de oscilación a baja amplitud	39
1.12.4 Viscoelasticidad de emulsiones	44
1.13 Textura y propiedades texturales	46
1.14 Caracterización del tamaño de gota	47

1.14.1	Espectrometría de difracción por rayos laser	48
1.14.2	Tamaño y distribución de partícula	50
1.15	Estabilidad de sistemas dispersos por transmisión y retrodispersión de luz	51
II.	METODOLOGÍA	53
2.1	Objetivos	53
2.2	Diseño experimental	53
2.3	Materiales	54
2.4	Elaboración de crema vegetal	55
2.5	Métodos de evaluación	56
2.5.1	Agitación mecánica controlada (AMC)	56
2.5.2	Estabilidad	57
2.5.3	Distribución de tamaño de partícula	60
2.5.4	Propiedades adhesivas	61
2.5.5	Propiedades viscoelásticas	63
III.	ANÁLISIS DE RESULTADOS	65
3.1	Efecto de la grasa vegetal	65
3.1.1	Agitación mecánica controlada	65
3.1.2	Distribución de tamaño de partícula	67
3.1.3	Cizalla oscilatoria	69
3.1.4	Prueba de adhesividad	71
3.1.5	Cinética de desestabilización	73
3.2	Efecto de la leche descremada	76
3.2.1	Agitación mecánica controlada	76
3.2.2	Distribución de tamaño de partícula	78
3.2.3	Cizalla oscilatoria	80
3.2.4	Prueba de adhesividad	83
3.2.5	Cinética de desestabilización	85
3.3	Efecto del almidón lipofílico	89
3.3.1	Agitación mecánica controlada	89
3.3.2	Distribución de tamaño de partícula	90
3.3.3	Cizalla oscilatoria	92
3.3.4	Prueba de adhesividad	94
3.3.5	Cinética de desestabilización	96
IV.	CONCLUSIONES	100
	BIBLIOGRAFÍA	102

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura		Página
1	Emulsión O/W con interfase líquida.	5
2	Floculación por agotamiento ó depleción.	9
3	Disposición de polímeros en la interfase.	13
4	Estructura básica de la amilosa.	15
5	Estructura básica de la amilopectina.	15
6	Estructura de un gránulo de almidón entrecruzado.	17
7	Grupos bloqueadores en el almidón esterificado.	18
8	Estructura química del almidón lipofílico.	19
9	Moléculas de almidón lipofílico en la interfase o/w.	19
10	Estructura de micela y submicela de caseína.	22
11	Disposición de las caseínas en la interfase.	24
12	Espesor relativo de la película entre dos glóbulos de aceite dispersos.	25
13	Organización de proteínas y polisacáridos en una emulsión.	26
14	Molécula del ácido linólico y ácido esteárico.	28
15	Obtención de un triglicérido por esterificación con acilglicéridos.	28
16	Perfil de sólidos grasos de diferentes fuentes de grasa.	29
17	Jerarquía en la estructura que se presenta la grasa cristalizada.	30
18	Ruptura de la película interfacial por cristales de grasa entre glóbulos.	33
19	Tipos de cristales de grasa.	33
20	Velocidad de la coalescencia parcial en emulsiones.	35
21	Naturaleza de los agregados de glóbulos parcialmente coalescidos.	36
22	Respuesta de materiales al aplicar y retirar una fuerza.	37
23	Pruebas para medir la zona de viscoelásticidad lineal.	39
24	Respuesta esfuerzo en función de deformación de diferentes materiales.	41
25	Respuesta grafica en un barrido de esfuerzo.	42
26	Respuesta gráfica en un barrido de frecuencia.	42
27	Espectro mecánico de materiales de bajo peso molecular.	43
28	Espectro mecánico de soluciones macromoleculares.	44
29	Espectro mecánico de emulsiones floculadas y no floculadas.	45
30	Difracción de luz en anillos concéntricos.	48
31	Esquema de la teoría de difracción de Fraunhofer.	49
32	Esquema del aparato comercial de difracción laser.	49
33	Histogramas de distribución de tamaño de partícula.	50
34	Variaciones en la retrodispersión de la luz.	51
35	Retrodispersión y transmisión de luz a través de la emulsión.	52
36	Diagrama de elaboración para las cremas vegetales.	55
37	Representación del arreglo para el experimento de cizalla estacionaria.	56
38	Seguimiento gráfico durante el cizallamiento.	57

39	Curva característica de un sistema estable.	58
40	Gráfico de retrodispersión y transmisión para un sistema inestable.	59
41	Gráfico modelo de un comportamiento sigmoidal.	60
42	Funcionamiento del analizador de partículas Cilas 930e.	60
43	Curva modelo de distribución diferencial y acumulativa.	61
44	Curva de adhesividad (fuerza en función de tiempo) y parámetros representados.	62
45	Barrido de esfuerzo mostrando la zona viscoelástica lineal.	63
46	Gráfico modelo de un barrido de frecuencia.	64
47	Torque en función del tiempo al variar el porcentaje de GV.	65
48	Distribución de tamaño a 15%, 18%, 20% de GV antes y después de la AMC.	68
49	Espectro mecánico de la crema vegetal a, 18% y 20% de GV antes y después de la AMC.	70
50	Curvas de adhesividad antes de la AMC al variar el porcentaje de GV.	72
51	Curvas de adhesividad después de la AMC al variar el porcentaje de GV.	72
52	Curvas de transmisión y retrodispersión en función del tiempo a 20% de GV antes de la AMC.	74
53	Cinética de desestabilización de la crema al variar el porcentaje de GV antes y después de la AMC.	75
54	Torque en función del tiempo al variar el porcentaje de LD.	76
55	Distribución de tamaño a 0%, 5%, 7.5% de LD antes y después de la AMC.	79
56	Espectro mecánico de la crema vegetal a 0%, 5% y 7.5% de LD antes y después de la AMC.	82
57	Curva de adhesividad antes de la AMC al variar el porcentaje de LD	83
58	Curva de adhesividad después de la AMC al variar el porcentaje de LD.	84
59	Curvas de transmisión y retrodispersión en función del tiempo antes de la AMC a 0 % de LD.	86
60	Curvas de transmisión y retrodispersión en función del tiempo antes de la AMC a 7 % de LD.	86
61	Cinética de desestabilización de la crema al variar el porcentaje de LD antes y después de la AMC.	87
62	Curvas de transmisión y retrodispersión en función del tiempo después de la AMC a 0 % de LD.	88
63	Curvas de transmisión y retrodispersión en función del tiempo después de la AMC a 7.5 % de LD.	88
64	Torque en función del tiempo al variar el porcentaje de AL.	89

65	Distribución de tamaño a 8%, 10%, 12% de LD antes y después de la AMC.	91
66	Espectro mecánico de la crema vegetal a 8%, 10% y 12% de AL antes y después de la AMC.	93
67	Curva de adhesividad antes de la AMC al variar el porcentaje de AL.	95
68	Curvas de adhesividad después de la AMC al variar el porcentaje de AL.	95
69	Curvas de transmisión y retrodispersión en función del tiempo antes de la AMC a 8 % de AL.	97
70	Curvas de transmisión y retrodispersión en función del tiempo antes de la AMC a 10 % de AL.	97
71	Cinética de desestabilización de la crema al variar el porcentaje de AL antes y después de la AMC.	98
72	Curvas de transmisión y retrodispersión en función del tiempo después de la AMC a 8 % de AL.	99
73	Curvas de transmisión y retrodispersión en función del tiempo después de la AMC a 10 % de AL.	99

ÍNDICE DE CUADROS

Cuadro		Página
1	Triacilgliceridos del aceite de palma.	30
2	Niveles de variación por objetivo.	53
3	Perfil de temperatura del aceite de palma.	55
4	Velocidades de cambio de torque al variar el porcentaje de GV.	66
5	Diámetro modal de partícula al variar el porcentaje de GV y AMC.	67
6	Zona de viscoelasticidad lineal al variar el porcentaje GV.	69
7	Dependencia de los módulos G' y G'' con la frecuencia al variar el porcentaje de GV y AMC.	71
8	Efecto del porcentaje de GV y AMC sobre los módulos G' y G'' con la frecuencia.	71
9	Parámetros texturales al variar el porcentaje de GV antes y después de la AMC.	73
10	Efecto del porcentaje de GV y AMC sobre los parámetros texturales.	73
11	Variables de desestabilización al variar el porcentaje de GV y AMC.	75
12	Efecto del porcentaje de GV y AMC sobre las variables de desestabilización.	77
13	Velocidades de cambio de torque al variar el porcentaje de LD.	76
14	Diámetro modal de partícula al variar el porcentaje de LD y AMC.	78
15	Zona de viscoelasticidad lineal al variar el porcentaje LD.	80
16	Dependencia de los módulos G' y G'' con la frecuencia al variar el porcentaje de LD y AMC.	81
17	Efecto del porcentaje de LD y AMC sobre los módulos G' y G'' con la frecuencia.	81
18	Parámetros texturales al variar el porcentaje de LD antes y después de la AMC.	84
19	Efecto del porcentaje de LD y AMC sobre los parámetros texturales.	84
20	Variables de desestabilización al variar el porcentaje de LD y AMC.	85
21	Efecto del porcentaje de LD y AMC sobre las variables de desestabilización.	85
22	Velocidades de cambio de torque al variar el porcentaje de AL.	89
23	Diámetro modal de partícula al variar el porcentaje de AL y AMC.	90
24	Zona de viscoelasticidad lineal al variar el porcentaje AL.	92
25	Dependencia de los módulos G' y G'' con la frecuencia al variar el porcentaje de AL y AMC.	94
26	Efecto del porcentaje de AL y AMC sobre los módulos G' y G'' con la frecuencia.	94
27	Parámetros texturales al variar el porcentaje de AL antes y después de la AMC.	96

28	Efecto del porcentaje de AL y AMC sobre los parámetros texturales.	96
29	Variables de desestabilización al variar el porcentaje de AL y AMC.	98
30	Efecto del porcentaje de AL y AMC sobre las variables de desestabilización.	98

RESUMEN

Las cremas vegetales pueden presentar cambios en su estructura a nivel fisicoquímico durante el cizallamiento a baja temperatura por aplicación de fuerza mecánica, lo que trae como consecuencia un aumento en su viscosidad y la desestabilización debido a la coalescencia parcial. Dicho fenómeno está presente en las cremas vegetales debido al contenido de grasa sólida como fase dispersa y puede ser utilizado para estabilizar o desestabilizar un sistema dependiendo de variables como; gradiente de velocidad, concentración de emulsionante empleado, temperatura de operación, tiempo de agitación, entre otras.

En el presente trabajo se estudió el efecto de la agitación mecánica controlada (AMC) y la composición de crema vegetal elaborada con 15%, 18% y 20% grasa vegetal (GV), 0%, 5%, 7.5% de leche descremada (LD) y 8%, 10% y 12% de almidón lipofílico (AL) sobre las propiedades adhesivas, viscoelásticas y de estabilidad (distribución de tamaño de partícula y cinética de desestabilización). Las cremas después de ser preparadas por homogeneización se mantuvieron en reposo durante 20 horas a temperatura de refrigeración ($7 \pm 1^\circ \text{C}$) para después ser sometidas a agitación mecánica controlada en un viscosímetro rotacional (Haake VT550) dentro de un recipiente de 500 ml con control de temperatura ($15 \pm 1^\circ \text{C}$) y fueron cizalladas durante un tiempo de 30 minutos a una velocidad de 50 s^{-1} , midiendo el torque en función del tiempo.

A las muestras antes y después de cizallar se les midió el comportamiento viscoelástico con un reómetro Physica MCR 301, dando como resultado el aumento de las propiedades viscoelásticas (G' y G'') al aumentar el porcentaje de sólidos dispersos en el sistema. El tamaño de partícula con un granulómetro CILAS 930e registrando que el alto porcentaje de GV trae como consecuencia formación de agregados de tamaño más grande a expensas de los chicos y a pesar de estar presente la LD y AL se dió lugar a la desestabilización del sistema antes y después de la AMC. La adhesividad, en donde los resultados indican que se tienen cremas más duras y menos adhesivas a porcentajes altos de GV, LD y AL. Y por último la cinética de desestabilización donde el tiempo de drenado se reduce casi a la mitad después de la AMC cuando se tienen concentraciones de LD y AL altas (7.5% y 12% respectivamente), lo que indica que el fenómeno de coalescencia parcial se ve

potencializado por el cizallamiento, el cual desestabiliza el sistema para reducir el tiempo que las cremas permanecen estables durante el almacenamiento a baja temperatura encontrando que la crema más estable antes y después de la agitación mecánica controlada es al manejar AL 12%, LD 5% y GV 20%, ya que se requiere un tiempo mayor para drenar un volumen máximo de clarificado menor a comparación de las otras concentraciones. Por lo que se pueden producir emulsiones susceptibles a la coalescencia parcial con aplicación para la elaboración de cremas batidas.

INTRODUCCIÓN

La crema, de acuerdo a la Norma Oficial Mexicana NOM-185-SSA1-2002 (Secretaría de Salud) es un producto en el que se ha reunido una fracción determinada de grasa y sólidos no grasos de la leche, ya sea por reposo, por centrifugación o reconstitución, sometida a pasteurización o cualquier otro tratamiento térmico que asegure su inocuidad, además de ser un ingrediente casi omnipresente en la cocina mexicana, su versatilidad permite utilizarla en platillos dulces, salados o fríos. Pero al elegir una, no sólo se debe considerar su sabor. Su aporte nutrimental es también importante. Por ejemplo, la crema contiene calcio, vitamina A y vitamina B. Además de contener proteína y un alto valor energético debido al porcentaje de grasas. Este es muy importante ya que por el tipo de lípidos, las cremas pueden clasificarse en: Crema de origen animal, las cuales contienen grasa butírica (grasa en la leche animal) y crema de origen vegetal. En esta última, la grasa de la leche (butírica) es sustituida parcial o totalmente por grasa de origen vegetal y por ello ostentan la denominación “crema con grasa vegetal” (PROFECO, 2011).

Todas las cremas conocidas en el mercado, son consideradas fisicoquímicamente una emulsión, en donde se tiene una fase dispersa (glóbulos de grasa, con diámetro de gota entre 0.1 y 100 μm) dentro de una fase continua (leche descremada reconstituida) y pueden ser de carácter estable (mayonesa, leche, crema) ó inestable (helado, crema batida). Para lograr la desestabilización cinética de la emulsión, es necesario destruir su estructura y formar agregados de muchas partículas, los cuales pueden sedimentar o cremar. Es necesario que las partículas de la fase dispersa se aproximen entre sí a una distancia menor que su radio, o barrera de energía. La ubicación de la barrera de energía varía con el pH. Lo anterior se puede inducir en las cremas vegetales por la concentración y tipo de grasa empleada, la agitación mecánica a baja temperatura ocasiona el choque entre glóbulos de grasa y la temperatura debido a que cuando las grasas se enfrían por debajo de su punto de fusión, son capaces de adquirir varias estructuras tridimensionales o cristales, éstos tienen la misma composición química, pero presentan propiedades físicas muy diferentes entre sí. Es importante conocer estas transformaciones ya que las características de cada cristal se reflejan en las de la grasa, causando en algunos casos, serios problemas de estabilidad en alimentos (Badui, 1990).

En muchas emulsiones de interés práctico parte de la fase lipídica puede cristalizar, principalmente a bajas temperaturas. En estos sistemas, los mecanismos normales de desestabilización (cremado, floculación y coalescencia) siguen siendo relevantes en emulsiones que contienen grasa cristalizada dentro de las gotas de fase lipídica. Sin embargo, estos glóbulos semisólidos pueden también desestabilizarse por un mecanismo adicional, la coalescencia parcial. Debido a la cristalización parcial de la fase lipídica, los cristales de una gota pueden sobresalir y penetrar en la interfase de otra, uniéndose por interacciones hidrófobas y formando agregados. Dado que la coalescencia parcial requiere el contacto directo entre las gotas, depende marcadamente del trabajo mecánico aplicado (Boode y Walstra, 1993). Este mecanismo es esencial en la elaboración y propiedades de muchos alimentos emulsionados como son la nata, las cremas batidas y la mantequilla (Vanapalli y Coupland, 2001).

Se han realizado estudios sobre la estabilidad en cremas vegetales, utilizando formulaciones a base de leche de soya, aceite vegetal y grasa láctea, en donde se demuestra que aplicando una agitación mecánica controlada se tiene un aumento progresivo en la consistencia de las cremas, fenómeno atribuido a formación de flóculos y agregados por coalescencia parcial. A bajas cantidades de lípidos, no se permite el aumento de consistencia, pero por otra parte se requieren tiempos de agitación relativamente altos para aumentar la consistencia de las cremas. De acuerdo a los resultados se demostró que es posible obtener cremas líquidas con alta estabilidad ante el almacenamiento refrigerado y capaces de aumentar su consistencia en diferente grado después de ser sometidas a un proceso de agitación controlada (Márquez y col., 2005).

En las emulsiones, con la finalidad de otorgar estabilidad y satisfacer las necesidades del consumidor ya sea para consumo de crema directamente o para elaborar otro producto a partir del original, se utilizan emulsionantes, los cuales, al modificar la tensión de interfase son capaces de formar sistemas finamente dispersos, a partir de fases no miscibles. La estabilidad que comunican a una emulsión impide la aglutinación, separación y/o coalescencia de partículas (Schmidt, 1990). Los emulsionantes que forman una película más gruesa y viscoelástica en la interfase son más resistentes a la penetración de cristales de grasa y por lo tanto otorgan mayor estabilidad a la coalescencia parcial

(Boode K., 1992). Tal fenómeno se da en menor medida para glóbulos estabilizados por emulsionantes, que para aquellos estabilizados por surfactantes de bajo peso molecular. Esto es debido a que los emulsionantes desplazan las proteínas lácteas de la interfase aceite/agua dando lugar a que ocurra la coalescencia parcial durante la agitación y/o enfriamiento (McClements, 1999).

Un agente emulsionante no muy estudiado en el sentido de proporcionar estabilidad en cremas vegetales es el almidón lipofílico, el cual es obtenido a partir del almidón nativo haciéndolo reaccionar con ácido octenil succínico en una reacción de esterificación, el resultado es el almidón lipofílico que tiene propiedades lipofílicas e hidrofílicas, las cuales proporcionan estabilidad por medio de interacciones estéricas entre las vastas cadenas de carbohidratos contenidas en el emulsionante. Cabe mencionar que no hay estudios sobre la influencia que éstos tienen en la coalescencia parcial y en cómo se pueden emplear para el desarrollo de cremas vegetales con diferentes aplicaciones (cremas con alta consistencia o cremas para batir). Por lo que en el presente trabajo se estudió el efecto de la agitación mecánica controlada y la composición (almidón lipofílico, grasa vegetal y leche descremada), en las propiedades reológicas, texturales y de estabilidad en cremas vegetales a baja temperatura.

I. ANTECEDENTES

1.1 Crema vegetal

Se denominan cremas vegetales a una amplia gama de productos utilizados en repostería y heladería generalmente para batir, montar y aplicar en el postre a rellenar o decorar. Las cremas vegetales líquidas que están ampliamente difundidas internacionalmente y son las de mejor textura, sabor y facilidad de uso, son técnicamente una emulsión del tipo aceite en agua donde se tienen finas gotas de aceite (fase oleosa) en agua (fase acuosa) (Ledevit, 2006). Generalmente están compuestas por:

- Aceite o grasa vegetal parcialmente hidrogenada: Es este el componente fundamental para aportar estructura del producto.
- Agua: Permite que se disuelvan los azúcares, proteínas y estabilizantes.
- Proteína de leche: Es la responsable de estabilizar los glóbulos de aceite.
- Aditivos: Como estabilizantes, emulsificantes, saborizantes, colorantes naturales. Todos ellos son indispensables para dar a las cremas vegetales la apariencia, textura y sabor deseados.

1.2 Emulsiones y sus tipos

Una emulsión es una dispersión cinéticamente estable de dos líquidos inmiscibles, normalmente de naturaleza apolar y polar, en la que uno de ellos forma gotas de pequeño tamaño (de 0.1 a 100 μm) que se denomina fase dispersa o interna y el otro, fase continua o externa (Muñoz y col., 2007).

Los líquidos de la mayoría de las emulsiones son agua y algún aceite (Figura 1), donde el aceite representa un líquido orgánico esencialmente inmiscible con el agua. Este tipo de sistemas se clasifican en emulsiones de aceite en agua (o/w) en las que el agua es la fase continua y el aceite la fase dispersa, y en emulsiones de agua en aceite (w/o) en las que el aceite constituye la fase continua y el agua la fase dispersa. Las emulsiones son coloides liófilos (las fases no son afines entre sí) (Levine, 2004).

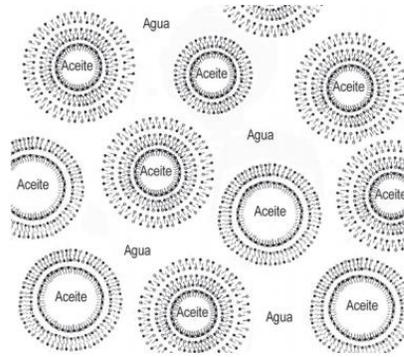


Figura 1. Emulsión O/W con interfase líquida (*Pasquali y Bregni, 2006*).

Los factores más importantes que determinan las propiedades de una emulsión son las siguientes:

- La distribución de tamaño de gotas: Repercute en la estabilidad física, generalmente las gotas más pequeñas constituyen emulsiones más estables. Un diámetro típico de gotas dispersas es de 1 μm , pero puede oscilar entre 0.2 y varios μm .
- La composición y el grosor de la película superficial en torno a las gotas: Determina la tensión interfacial y las fuerzas de interacción, entre otras.
- La viscosidad de la fase continua: Determina las interacciones entre la fase dispersa, el emulsionante, y por lo tanto, las interacciones coloidales (Fennema, 2000).

1.3 Formación de emulsiones

Para obtener una emulsión se necesita:

- La fase oleosa que puede estar constituida por un producto químico orgánico de síntesis, como: hidrocarburos, o grasas y aceites procedentes de materias primas apenas manipuladas, o de productos naturales orgánicos, como por ejemplo, aceites vegetales. También se utilizan fases oleosas basadas en lípidos naturales químicamente modificados, como por ejemplo grasas hidrogenadas. Entre las propiedades más importantes de las fases oleosas utilizadas en emulsiones alimentarias se encuentran, además de sus características organolépticas, la densidad, punto de fusión, viscosidad y tensión superficial (McClements, 2004a).
- La fase acuosa, la cual raramente consiste en agua pura, lo normal es que además se encuentren varios productos de naturaleza hidrófila. Entre los componentes

solubles en medio acuoso se encuentran: sales, ácidos, bases, azúcares, tensioactivos, proteínas, estabilizantes, conservadores y algunos colorantes (McClements, 2004a).

Además se necesita energía (generalmente mecánica) ya que la energía para romper y deformar las gotas, se suministra mediante una agitación mecánica intensa y esta es otorgada por homogeneizadores de alta presión, donde la fase acuosa y oleosa se hace pasar entre una hélice y orificios estrechos produciendo rápidas e intensas fluctuaciones de presión (Fennema, 2000), debido al flujo turbulento ya la alta presión la fase oleosa se rompe en pequeñas gotas alcanzando un diámetro promedio de 2 μm . Tal técnica es utilizada para fabricar mayonesas y cremas, donde su estabilidad depende en parte del tamaño de partícula (McClements, 2004a).

1.4 Mecanismos de desestabilización de emulsiones

Antes de analizar cómo es posible estabilizar una emulsión, se deben tener en cuenta los principales fenómenos físicos de desestabilización de emulsiones; separación gravitacional, maduración de Ostwald, floculación y coalescencia.

a) Cremado

En general los glóbulos de una emulsión tienen diferente densidad que la fase continua, por lo que existe una fuerza gravitacional neta sobre las mismas, y si la fase dispersa tiene menor densidad que la continua, esta tendrá tendencia a ascender. Este proceso, conocido como cremado, ocurre en las emulsiones O/W.

Los glóbulos de aceite en una emulsión aceite vegetal/agua migran hacia la superficie debido a que la densidad de la fase dispersa (aceite vegetal) es 0.91 g/cm^3 ó 0.008 g/cm^3 menor que la del agua, la velocidad a la cual ascienden dependerá del diámetro de partícula, así un glóbulo con 1 μm ascenderá a una velocidad de 4 cm/día y una con 10 veces el tamaño original a una velocidad de 4 m/día en promedio (Stauffer, 2005). Existen diferentes métodos para controlar tal separación gravitacional, dentro de los cuales están minimizar la diferencia de densidades, modificar la reología de la fase continua o reducir el tamaño del glóbulo (Bengoechea, 2006), como es el caso de la leche cruda, donde la

velocidad de separación es de 36 cm/día, mientras que en la leche homogeneizada es de 1 cm/día (Stauffer, 2005).

b) Maduración de Ostwald

Es el proceso por el que los glóbulos de mayor tamaño crecen a expensas de otros más pequeños, debido a un transporte de masa de la fase dispersa, desde un glóbulo a otro a través de la fase continua. La velocidad a la que se produce la maduración de Ostwald aumenta al disminuir el tamaño del glóbulo. Sin embargo, hay que asumir que un aumento en el tamaño del glóbulo, lleva asociado una aceleración de otros procesos de desestabilización, como el cremado (Taylor, 1998). Este proceso es despreciable en la mayoría de las emulsiones alimentarias, porque las solubilidades mutuas de los triacilglicéridos y el agua son tan bajas que el transporte de masa es insignificante (Dickinson & Stainsby, 1987).

c) Floculación

Es el proceso por el cual dos o más gotas se unen para formar un agregado, en el que las gotas retienen su integridad individual produciendo un aumento en la viscosidad de la emulsión. Existen varios mecanismos que pueden provocar el encuentro de dos partículas: el movimiento browniano, el cremado (donde los glóbulos grandes y pequeños están en movimiento debido a la diferencia de densidad y viscosidad) y esfuerzos de cizalla que se producen durante el flujo de la emulsión durante su procesado o su transporte (Melik y Folger, 1988; McClements, 2004a).

La floculación de los glóbulos puede afectar a la estabilidad de una emulsión de diferentes formas. En una emulsión diluida, la floculación conduce generalmente a un aumento del cremado, ya que los flóculos grandes se mueven más rápidamente bajo la influencia de la gravedad, que las gotas dispersas individuales. En una emulsión concentrada, se puede producir una floculación extensiva de gotas, formando una red particular tipo gel débil, que puede eliminar el cremado por completo (Cao y col., 1990), lo anterior resulta cuando la floculación de los glóbulos de grasa es más rápida que el cremado por efecto de la gravedad, estas emulsiones son conducidas a la separación de fases

(Blijdenstein y col., 2004). A concentraciones intermedias, son posibles ambas situaciones, dependiendo de la naturaleza de las interacciones entre los glóbulos.

La floculación puede ser inducida de las siguientes formas (Dickinson, 1989):

- En el caso de emulsiones estabilizadas por proteínas, ajustando el pH hasta su punto isoelectrico, lo que disminuye la carga superficial neta y reduce la repulsión electrostática de las gotas.
- Mediante moléculas de polímeros con actividad superficial, que se adsorben en la interfase y favorecen la floculación por puentes entre dos o más gotas (Lips y col., 1991). Estas moléculas pueden adsorberse, tanto directamente a las superficies libres de las gotas, cuando la cantidad de emulsionante es insuficiente (Mulder y Walstra, 1974), como a las moléculas de emulsionantes adsorbidas que forman la película interfacial (Walstra, 1996) cuando éste se encuentra en exceso. El resultado es una emulsión altamente estructurada tipo gel, con un comportamiento reológico con un marcado carácter elástico y una elevada viscosidad.
- Añadiendo moléculas de polímeros que no se adsorben en la interfase, tales como polisacáridos de alto peso molecular, para provocar floculación por agotamiento o depleción (Banks y Muir, 1988). Estos polisacáridos de alto peso molecular, se usan generalmente como estabilizantes, elevando la viscosidad de la fase continua. Sin embargo, recientemente se ha demostrado que la adición de polímeros solubles en agua a determinadas concentraciones puede desestabilizar la emulsión, acelerando la velocidad de cremado por un valor superior, al que se podría predecir, en función de la viscosidad del medio continuo (Gunnig y col., 1986) (McClements, 2004a). Este fenómeno tiene su origen en la exclusión de partículas coloidales de la estrecha región que rodea a las gotas. La concentración de partículas coloidales en esta zona pasa a ser cero, concentrándose en la zona exterior a las gotas. Como consecuencia, existe una diferencia de presión osmótica que favorece el movimiento de disolvente de esta zona al medio continuo para compensar el gradiente de concentración (Figura 2). Por lo tanto, las gotas experimentan una fuerza de atracción que conduce a la agregación (Dickinson, 1989; McClements, 2004a).

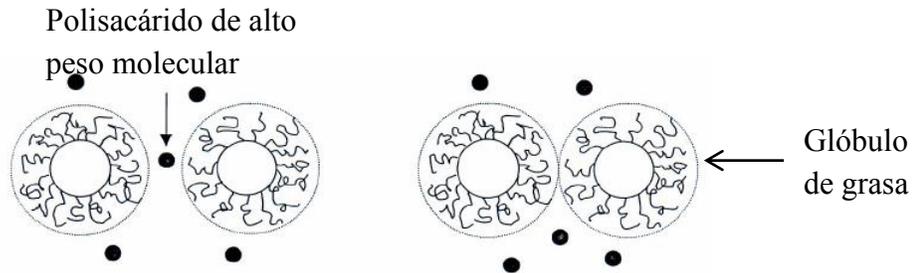


Figura 2. Floculación por agotamiento ó depleción (McClements, 2004b).

Además de polisacáridos, el mismo emulsionante puede actuar como agente precursor de floculación por agotamiento, cuando se encuentra en exceso.

d) Coalescencia

Es el proceso irreversible por el cual dos o más gotas de líquido se unen entre sí para formar una única gota de mayor tamaño. La coalescencia hace que las gotas de una emulsión sufran cremado o sedimentación más rápidamente al aumentar su tamaño, y en emulsiones O/W conduce a la formación de una capa oleosa en la parte superior de la emulsión.

Existen dos etapas relacionadas con la coalescencia de un par de gotas: drenado de la fase continua de la delgada película del líquido que se encuentra entre las gotas hasta que ésta alcanza un espesor crítico, seguido de una ruptura de la capa interfacial debido a alguna fluctuación o perturbación local (Dickinson, 1989). Una vez que se ha formado un espacio en la interfase el líquido del interior de la gota fluye rápidamente a través del espacio, y las gotas se unen formando una sola de mayor tamaño. La velocidad de coalescencia depende, por tanto, de la probabilidad de que se produzcan dichos espacios. Esto puede ocurrir de diferentes formas, dependiendo del tipo de emulsionante utilizado y de las condiciones del medio, por ejemplo, se pueden distorsionar espontáneamente monocapas de emulsionante debido a fluctuaciones térmicas, o se puede producir la ruptura química del emulsionante. El mecanismo que cobra más relevancia en cada caso depende de las condiciones de pH, fuerza iónica, interacciones entre los componentes, temperatura y agitación mecánica (McClements., 2004b).

1.5 Estabilización de emulsiones

Dado que las emulsiones son sólo cinéticamente estables, es obvio que el control de su estabilidad está limitado al control cinético de la separación de sus constituyentes (aceite y agua). Para que una emulsión sea cinéticamente estable debe tener una energía de activación significativamente mayor que la energía térmica del sistema. Si agua y aceite puros fueran agitados conjuntamente, una emulsión se formaría temporalmente, volviendo rápidamente a formarse dos fases separadas. Esto se debe a que la energía de activación entre el estado emulsionado y el estado no emulsionado es muy pequeña. Por lo que para crear una emulsión cinéticamente estable durante un período de tiempo razonablemente largo, es necesaria la presencia de un emulsionante o de un agente espesante que origine una energía de activación suficientemente grande para prevenir la desestabilización. Por tanto, el papel que juegan los emulsionantes y estabilizantes en una emulsión es de gran importancia (Bengoechea, 2006). Un emulsionante no es igual a un estabilizante, aunque estos términos se confunden en ocasiones.

1.5.1 Emulsionantes y sus tipos

Es una molécula anfifílica, que tiende a migrar y adsorberse rápidamente en la interfase aceite-agua, favoreciendo la formación de gotas con un menor consumo de energía, y por tanto la formación de la emulsión al reducir la tensión interfacial. Los emulsionantes, además de facilitar la formación de las emulsiones, aportan desde la interfase una cierta estabilidad física, aunque puede ser durante un corto período de tiempo (Muñoz y col., 2007). Estos aditivos reducen la tensión superficial, lo cual provoca que las dos fases logren un contacto más estrecho y se estabilicen (Badui, 1990). Una función importante de los emulsionantes en el proceso de desestabilización es llevar a cabo la cristalización de la grasa y reducir la cohesividad y propiedades viscoelásticas de la interfase, haciendo los glóbulos de grasa más sensibles a la cizalla, incrementando la floculación y coalescencia parcial (McClements, 2004a). Para lograr tal función existen dos tipos de emulsionantes que pueden ser adicionados a las emulsiones, de alto o de bajo peso molecular.

a) Emulsionantes de alto peso molecular

En el campo de las emulsiones alimentarias es evidente el predominio de las proteínas como emulsionantes macromoleculares, debido a que están presentes en cantidades significativas en materias primas naturales comestibles (Franco y col., 2000), sin embargo existen sistemas conteniendo varios agentes emulsionantes, y basándose en cómo se forman las capas en la interfase, se han descrito tres tipos de mecanismos de adsorción (Bergensstahl y Claesson, 1997):

- Adsorción competitiva: la interfase consiste en una monocapa homogénea formada por el emulsionante que rebaja en mayor medida la tensión interfacial, siendo capaz de desplazar a otros con propiedades interfaciales más pobres. Una de las consecuencias evidentes de la adsorción competitiva es que la composición de la capa de emulsionante en la interfase es diferente a la existente en la fase continua (Dickinson y Stainsby, 1982). La siguiente secuencia muestra la actividad interfacial comparada de algunos emulsionantes alimentarios de referencia: emulsionantes de baja masa molecular (tensoactivos) >> proteínas flexibles y grandes (β -caseína) > proteínas globulares pequeñas (lactoglobulina) > polisacáridos.
- Adsorción asociativa: Un componente adsorbido en la interfase, dependiendo de su estructura, actúa como un espaciador entre grupos cargados para disminuir la repulsión, lo que ocasiona un incremento en la adsorción dentro de la capa ocasionando la unión de otro compuesto emulsionante, para formar una monocapa homogénea con aspecto lamelar en la interfase del glóbulo.
- Adsorción secuencial: se forman multicapas por adsorción de una capa de emulsionante sobre otra de un emulsionante distinto. Este sería el caso de la adsorción de polisacáridos sobre la interfase de gotas de aceite recubiertas de emulsionante.

b) Emulsionantes de bajo peso molecular

Como ejemplos se pueden citar los fosfolípidos (lecitinas de soya y de huevo), monoglicéridos obtenidos a partir de grasas y aceites mediante interesterificación con glicerol, ésteres de sacarosa, entre otros. En fase acuosa pueden formar diversas estructuras

de asociación, que pueden ser de naturaleza micelar e incluso líquido-cristalina (Muñoz y Alfaro, 2000). En la interfase, forman capas monomoleculares, aunque en ciertas condiciones pueden formar multicapas de naturaleza líquido-cristalina, que aumenta la viscoelásticidad de la interfase, favoreciendo el procesado y estabilidad de las emulsiones (Krog, 1997).

1.5.2 Estabilizantes

Son compuestos químicos normalmente de naturaleza macromolecular que hidratados en la fase acuosa confieren a una emulsión O/W una estabilidad física durante un tiempo prolongado. La estabilización de la emulsión se consigue restringiendo la movilidad de las gotas de la fase dispersa, gracias al aumento de viscosidad y, en ocasiones de la viscoelasticidad, de la fase continua. Los estabilizantes contribuyen a la estabilidad de la emulsión favoreciendo principalmente las interacciones estéricas entre las gotas, aunque también pueden ser significativas las electrostáticas, cabe agregar que un estabilizante no presenta actividad interfacial significativa. Los polímeros usados para estabilizar emulsiones alimentarias son mayoritariamente hidrocoloides de naturaleza polisacárida (gomas alimentarias), algunos ejemplos son: goma xantana, goma gelana y almidones modificados (Muñoz y col., 2007).

1.5.3 *Mecanismo de estabilización de emulsiones*

Cuando se agregan emulsionantes de naturaleza polimérica con propiedades de superficie (almidones, gomias, proteínas), estos tienden a adoptar una conformación interfacial que minimiza la energía libre del sistema (Damodaran, 1989), y debido a que no todas sus moléculas están en contacto con la fase dispersa, estas adoptan diferentes conformaciones en la interfase. De esta manera las pequeñas moléculas de polímero se disponen de forma que las cadenas hidrocarbonadas se introducen en la fase orgánica (aceite), y se forman segmentos en contacto con la interfase llamados cadenas (Figura 3a) para después orientar los grupos hidrofílicos hacia la fase acuosa formando rizos (Figura 3b), y por último las colas (Figura 3c) que son los segmentos terminales de la cadena, estos suelen estar cargados, y por lo tanto inmersos en el seno de la fase acuosa. Dichas estructuras dotan a los glóbulos de grasa de mayor estabilidad, debido a que cuando dos partículas con polímeros adsorbidos se aproximan entre sí a una distancia menor que el doble del espesor

de la capa adsorbida, comienza la interacción estérica entre las dos capas adsorbidas, la movilidad de las cadenas poliméricas se restringe, aumentando la capacidad de repulsión de las gotas (Miñones, 2002). Para que finalmente, los polímeros compactos, como las proteínas globulares, inmediatamente después de la adsorción, tienden a adoptar una orientación que maximiza el contacto entre sus grupos hidrófobos y la fase orgánica, modificando su conformación (Damodaran, 1989) (Dickinson y McClements, 1995).

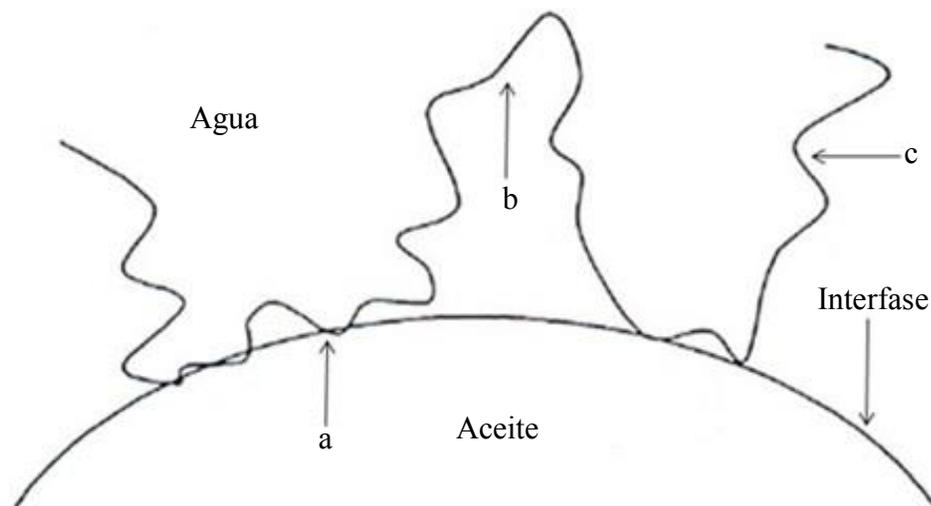


Figura 3. Disposición de polímeros en la interfase: (a) cadenas, (b) rizados, (c) colas.

Las condiciones necesarias para que la estabilización estérica sea efectiva se pueden resumir en los siguientes puntos:

1. Recubrimiento total de la superficie de la partícula por el polímero. Si la concentración del polímero es insuficiente, un mismo polímero puede adsorberse a la superficie de dos gotas distintas, formando un puente que hace que las gotas floculen (Dickinson, 1989). Además, algunas de las regiones no polares quedarían expuestas a la fase acuosa, lo que conduciría a interacciones hidrofóbicas entre las gotas.
2. El polímero debe estar adsorbido a la partícula, pero con una serie de fragmentos en el seno de la fase continua, de forma que se consiga un espesor de película importante.
3. Los segmentos que sobresalen deben tener afinidad por la fase continua.

En emulsiones, los polímeros ya sean de almidón, gomas ó proteínas presentan a menudo un fenómeno de autoasociación por interacción hidrófoba, y a partir de cierto valor la superficie se encuentra ocupada y saturada por una capa monomolecular de surfactante y la tensión interfacial decrece. Las moléculas de surfactante que se añaden deben solubilizarse en la fase acuosa. A partir de este punto se denomina concentración micelar crítica a la concentración donde se forman agregados de tipo coloidal (micelas), los cuales pueden agrupar varias decenas y aún centenares de moléculas y se observan cambios bruscos en las propiedades del sistema (Varona y col., 2009).

1.6 Almidón

Es un polisacárido que se encuentra en los vegetales realizando una función de reserva, por lo que está acumulado en órganos específicos de raíces y semillas principalmente, se obtiene en forma de polvo blanco a partir de raíces y tubérculos, así como de cereales. Además de su valor nutritivo, posee varias propiedades funcionales: se comporta como un agente espesante, estabilizante y gelificante. Estructuralmente es un polímero formado por unidades de D-glucopiranososa unidos por enlaces glicosídicos α -1, 4 y α -1, 6 en donde se pueden distinguir dos tipos de polímeros, la amilosa (Figura 4) constituyendo un ± 25 %, que fundamentalmente es un polímero lineal con uniones glucosídicas α -1, 4 y la amilopectina (Figura 5) constituyendo un ± 75 % que es una molécula más grande que la amilosa y está además es ramificada con uniones glucosídicas tanto α -1, 4 como α -1, 6 en los puntos de ramificación, esta diferencia estructural entre los dos biopolímeros contribuye a establecer diferencias en las propiedades fisicoquímicas y funcionales del almidón (Hoseney, 1991). En la práctica, las propiedades y características de cada tipo de almidón vienen a ser una función de las proporciones que contenga entre amilosa y amilopectina; la amilosa, como consecuencia de su estructura lineal, suele tener una gran tendencia a gelificar y precipitar cuando se enfría como consecuencia del fenómeno de la retrogradación. En cambio la amilopectina, al tener una estructura ramificada suele dar soluciones muy viscosas, los almidones céreos constituidos en su mayor proporción por amilopectina no son capaces de formar las redes moleculares propias de los geles, y actúan como agentes espesantes (Bello, 2000).

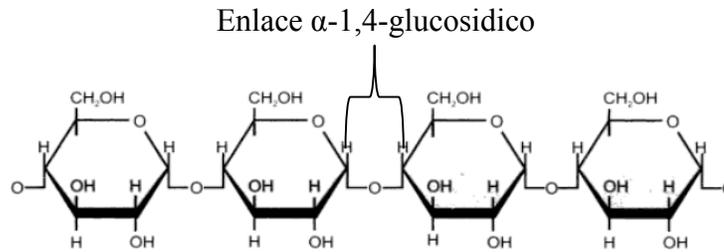


Figura 4. Estructura básica de la amilosa (Cuamatzi, 2007).

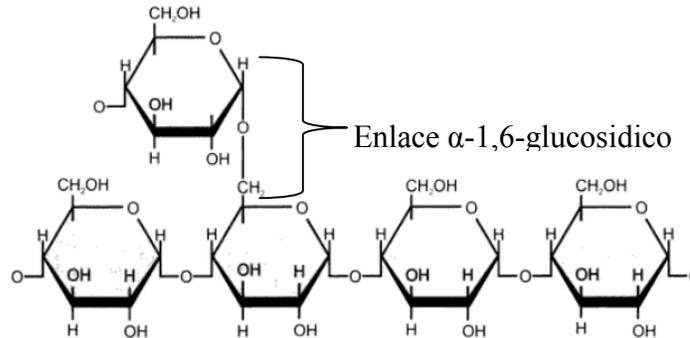


Figura 5. Estructura básica de la amilopectina (Cuamatzi, 2007).

1.7 Almidones modificados

Los almidones nativos proporcionan en general pastas de poco cuerpo, cohesivas y gomosas cuando son calentados, y geles no deseables cuando estas pastas se enfrían, las propiedades de los almidones, puede ser mejoradas por modificación (Fennema, 2000) ya sea química, física o enzimáticamente para realzar las propiedades funcionales y ofrecer ventajas sobre el almidón nativo. El uso de los almidones modificados permite una mayor estabilidad de los alimentos sujetos a cambios de pH, temperatura, agitación mecánica durante su almacenamiento. La modificación provee propiedades reológicas especiales deseables (Moore y col., 1984). Las modificaciones más importantes de los almidones y sus aplicaciones se clasifican en modificaciones químicas y físicas.

1.7.1 Modificaciones físicas

El almidón puede ser modificado físicamente utilizando técnicas para proveer características deseables. Tales técnicas son la pregelatinización, para un desarrollo rápido de la viscosidad o almidones que otorguen una mayor estabilidad a emulsiones. La finalidad es maximizar la funcionalidad de un almidón cuando se es utilizado en procesos

donde se involucran condiciones controladas de temperatura, presión y cizallamiento mecánico.

Los almidones pregelatinizados son producidos comercialmente aplicando medios acuosos de almidón-agua a una superficie caliente (rodillos o tambores), de este modo se destruyen los gránulos hidratados y se produce la cocción del almidón. El proceso de pregelatinización, ocurre en dos etapas. Primero, la solución de almidón (de un 30 - 40% de materia seca) es introducida directamente entre los tambores y el rodillo caliente, los cuales a la vez gelatinizan y deshidratan al almidón haciéndolo pasar entre rodillos. Y segundo, la solución de almidón es cocida en un intercambiador de calor a alta temperatura para después ser deshidratado y secado (Thomas y Atwell, 1999). Las propiedades de este tipo de almidones, están en función del tamaño de partícula, generalmente una molienda gruesa tiende a generar texturas viscosas con mejor dispersabilidad, mientras que un molido fino otorga texturas más suaves pero se dispersa con mayor dificultad.

Otro tratamiento menos común es en donde bajo condiciones controladas, el almidón es tratado térmicamente y recuperado en su forma granular, no solo resulta un almidón que mantiene sus propiedades de cocción, sino además aumenta su viscosidad y estabilidad al gelatinizar. Este tipo de tratamiento, involucra el calentamiento del gránulo a una temperatura sobre su punto de gelatinización, pero con la insuficiente humedad para no causar la gelatinización. Primero, el almidón es ajustado a un 15-35% de humedad y posteriormente es calentado de 70-130 °C por 1-72 horas en un reactor cerrado. El producto resultante tiene una aumentada consistencia y estabilidad en alimentos con pH inferiores a 4.5 (Smalligan y col., 1977).

1.7.2 Modificaciones químicas

La modificación química del almidón se lleva a cabo en medio acuoso. Una suspensión de almidón en agua, típicamente de 30 – 45% de fracción sólida, es tratada con reactivos químicos bajo condiciones de agitación, temperatura y pH. Cuando la reacción es completada, el almidón es llevado a un pH deseado por un agente neutralizador y purificado con agua para posteriormente recuperarlo como polvo (Thomas y Atwell, 1999). Dicho tratamiento está directamente relacionado con las reacciones de los grupos hidroxilo del polímero de almidón, reacciones vía éter, formación de ésteres, oxidación y la

hidrólisis de los grupos hidroxilos son algunas modificaciones químicas aplicables al almidón (Peñaranda y col., 2008).

A continuación se describen algunas modificaciones:

- Entrecruzamiento del almidón: Es el tipo más común de modificación química, el cual es un método donde el almidón se hace reaccionar con un compuesto alcalino (pH 7.5 – 12) como el trimetafosfato de sodio usualmente en presencia de sal a una temperatura de 25 – 50 °C, el tiempo de reacción puede variar de 30 minutos a 24 horas (Thomas y Atwell, 1999), durante el cual se forman ligaduras covalentes de puentes intermoleculares entre los polímeros del almidón, los enlaces covalentes se entrecruzan y vinculan dando mayor fuerza a la estructura granular (Figura 6). Después que la reacción es terminada el almidón entrecruzado es ajustado a un pH neutro, filtrado, lavado y secado. Este tipo de almidón se comporta muy bien en medio ácido, resisten el calentamiento, agitación severa y forman geles que no son pegajosos (Munro, 1994).

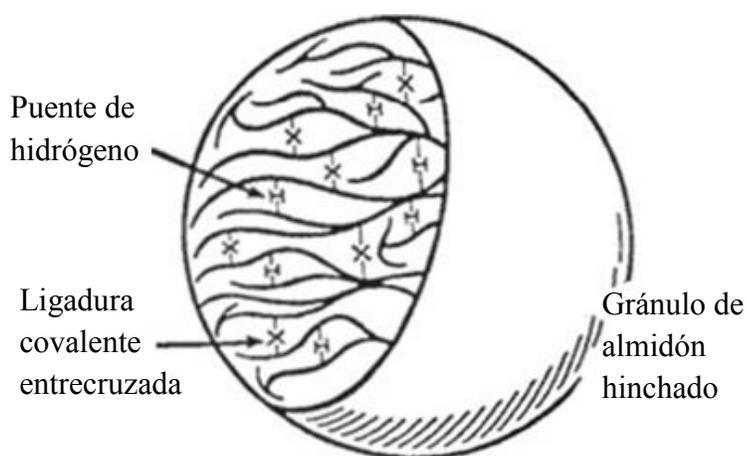


Figura 6. Estructura de un gránulo de almidón entrecruzado (Thomas y Atwell, 1999).

- La esterificación del almidón: También llamado “sustitución”, es un proceso de sustitución o estabilización donde se introducen grupos bloqueadores con propiedades anfílicas como ácidos orgánicos en la cadena del almidón (Figura 7). La modificación se lleva a cabo en una lenta adición de reactivo en un medio acuoso básico con pH entre 7 – 9. Después de que la reacción es completada, la solución es neutralizada y lavada para ser recuperado como polvo por

centrifugación y secado. El efecto que tiene la adición de ácidos orgánicos al almidón es reducir la temperatura de gelatinización y prevenir al almidón de la reasociación y retrogradación (Thomas y Atwell, 1999). Dependiendo con que reactivo lleve a cabo la modificación, se pueden obtener almidones para distintos usos, uno de ellos es el almidón lipofílico, el cual es muy útil para productos refrigerados y congelados.

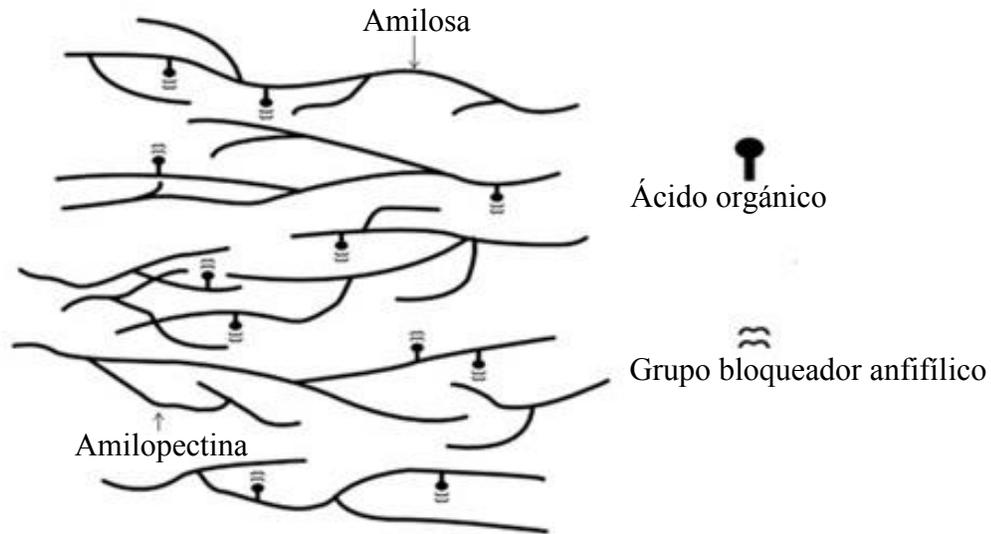


Figura 7. Grupos bloquedores en el almidón esterificado (Thomas y Atwell, 1999).

1.8 Almidón lipofílico

Las aplicaciones de los almidones nativos son limitadas debido a su inestabilidad. Debido a los grupos hidroxilo, los almidones nativos son hidrofílicos y no poseen suficiente afinidad a sustancias hidrofobas como a aceites para ser un emulsionante efectivo. Sin embargo, se puede adicionar una función lipofílica al almidón mediante una reacción química (Park y Goins, 1995).

La reacción se lleva a cabo en un medio básico de pH 7 a 9 en suspensión acuosa y en presencia de esteres de ácido succínico en donde dicho reactivo otorga a la molécula de almidón una naturaleza anfifílica activando así sus propiedades de superficie (Figura 8) (Nilsson y Bergenstahl, 2007), después de una buena agitación, la solución se somete a un lavado y luego se centrifuga y seca para obtener el almidón modificado en forma de polvo. Dicho proceso dependiendo del grado de sustitución que tengan los polímeros, causa que el almidón lipofílico reduzca su temperatura de gelatinización y hasta cierto punto, que no

forme geles, en lugar de esto, el almidón es soluble en agua fría y al ser hidratado producirá una textura gomosa y su viscosidad será más alta que la de sus derivados (Thomas y Atwell, 1999), este incremento de la viscosidad en combinación con su habilidad de adsorción en la interfase, otorga la característica al almidón lipofílico de actuar como emulsionante y estabilizante (Tesch y col., 2002) en emulsiones donde al adicionarlo, las cortas cadenas de succinato octenil cargado negativamente como se muestra en la Figura 8 atraen las moléculas del almidón modificado a la interfase o/w (Figura 9), y las ramificaciones de amilopectina protegen a los glóbulos de la floculación por el mecanismo de estabilización estérica formando la capa limite, donde la parte hidrofóbica de la molécula es orientada hacia la fase lipofílica y la parte hidrofílica hacia el agua.

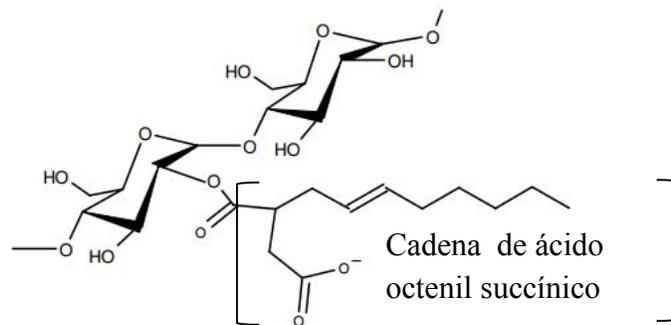


Figura 8. Estructura química del almidón lipofílico (Shrogen y col., 2000).

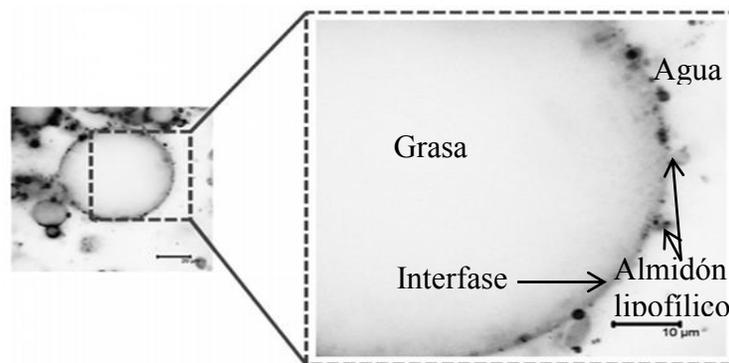


Figura 9. Moléculas de almidón lipofílico en la interfase o/w (Yusoff y Murray, 2010).

Este tipo de almidón juega un papel muy importante en la estabilidad de emulsiones separando físicamente las gotas de aceite. Para funcionar adecuadamente, el almidón lipofílico debe tolerar ser sometido a un proceso de agitación utilizado generalmente en emulsiones, las cuales son preparadas utilizando un homogeneizador de alta velocidad el

cual crea una mezcla homogénea de los ingredientes, la dispersión de aceite que es distribuida en la fase continua es crítica para la estabilización de la emulsión (Thomas y Atwell, 1999). Además de tener la habilidad de estabilizar las emulsiones y proveer características físicas y químicas, son no tóxicos y biodegradables para la aplicación en industrias modernas. El almidón lipofílico es utilizado para estabilizar todo tipo de emulsiones, desde bebidas, emulsiones con bajo contenido de grasa, hasta mayonesas y aderezos con alto contenido de grasa (Chanamai y McClements, 2001).

1.9 Proteínas en emulsiones

En el campo de las emulsiones alimentarias es evidente el predominio de las proteínas como emulsionantes macromoleculares, debido a que están presentes en cantidades significativas en materias primas naturales comestibles. Si bien las materias primas más conocidas de proteínas para uso como emulsionantes son de origen animal (huevo y leche), las de origen vegetal se están usando cada vez más como son soya y gluten de trigo (Franco y col., 2000), (Raymundo y col., 2001).

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 interfase, que recibe el nombre de desnaturalización superficial. Una alternativa interesante es la formación de multicapas de proteínas alrededor de la interfase ya que una elevada concentración de proteínas en las cercanías de la misma, puede mejorar sus propiedades mecánicas y por lo tanto favorecer la estabilidad física de la emulsión (Hill, 1998), o por el contrario ser solo importante para la estabilidad inicial de la emulsión y posteriormente favorecer su desestabilización formando agregados, lo cual se debe en parte a la cristalización de los glóbulos de grasa y en parte a la disolución de la β -caseína de las micelas de caseína adsorbidas en el glóbulo.

Para ayudar la formación de agregados en una grasa previamente homogeneizada se añaden emulsionantes de naturaleza polimérica, cuyo papel principal no es precisamente emulsionar, sino desplazar parte de la proteína de la superficie del glóbulo graso homogeneizado para facilitar la coalescencia parcial. Las proteínas más grandes y voluminosas situadas en la interfase, impartirán una repulsión estérica mayor entre los

glóbulos de la fase dispersa. Esto crea una barrera cinética para la atracción y agregación de partículas (van Aken, 2003). Por lo tanto, también es importante la cantidad y el tipo de emulsionante, ya que demasiado emulsionante hace a los glóbulos grasos excesivamente inestables porque desplaza casi toda la proteína y se forman demasiados agregados que dan una estructura burda. Este parece ser el mecanismo de acción de los emulsionantes que conduce a la desestabilización parcial de la grasa (Romero y Mestres, 2004).

1.9.1 Proteínas de la leche

En la leche el 80% del total de las proteínas representa a las caseínas, el otro 20% son las proteínas del suero o seroproteínas. Debido a que las caseínas y las otras proteínas están estabilizadas por diferentes mecanismos en el seno de la leche, es fácil separarlas mediante la manipulación de diversos parámetros, tales como pH, temperatura, entre otros. Pueden ser fraccionadas al llegar al punto isoeléctrico de la caseína (pH 4.6) (Badui, 1990). Un aspecto importante en la aplicación de proteínas como estabilizadores de emulsiones es que la estructura y propiedades de la molécula en solución puede cambiar, debido al punto isoeléctrico de las proteínas. Después de que son adsorbidas a la interfase agua-aceite de los glóbulos de la emulsión, éstas lentamente cambian su conformación (se desdoblan), adoptando su estructura molecular por el cambio de entorno en la interfase (McClements, 2004a).

a) Caseínas

Las caseínas se agrupan en forma de polímeros constituidos por centenares o miles de moléculas individuales. Estos complejos moleculares se conocen como micelas de caseína (Figura 10). Están constituidas por subunidades micelares de 10-20 nm de diámetro que tienen alrededor de 10 moléculas de los cuatro tipos de caseínas (α_1 , α_2 , β , κ) (Fernandez y col., 2004).

- Caseínas α_{s1} : La localización de las cargas y de las cadenas laterales hidrófobas es muy irregular. Esto confiere a la molécula un comportamiento dipolar con un polo globular mucho más hidrófobo.

- Caseínas α_{s2} : Es la más hidrófoba de las caseínas debido a su alta fosforilación. Sus interacciones electrostáticas dependen del pH, tiene una gran estabilidad a los iones calcio.
- Caseínas β : sus partes están separadas por una fracción hidrófoba muy larga, la molécula presenta un carácter anfipolar muy marcado.
- Caseína κ : Se distingue a pesar de su pequeña proporción (solo el 13% de las caseínas) debido a que es soluble en la presencia de calcio, lo que le da un poder estabilizante frente al calcio. Posee un papel de coloide protector lo que permite la formación de micelas estables en presencia de calcio. Es la única caseína que contiene una fracción glucosídica (Fernandez y col., 2004).

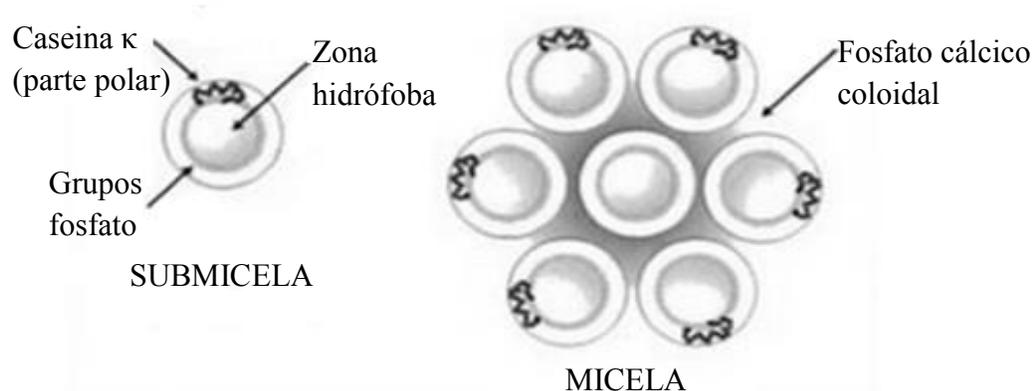


Figura 10. Estructura de micela y submicela de caseína (Gil, 2010).

En proporciones variables, con presencia de calcio en cada grupo fosfato, dentro de cada submicela las caseínas α y β , de carácter insoluble en agua, se sitúan en el centro o núcleo hidrófobo, mientras que las κ -caseínas, de naturaleza hidrófila, se sitúan en la superficie, debido a esta distribución, la submicela adquiere una forma esférica y es soluble en forma de coloide (Gil, 2010).

b) Proteínas del suero

Las proteínas del suero pueden ser utilizadas como emulsionantes debido a su excelente actividad interfacial impidiendo la coalescencia o el cremado, las principales fracciones de proteínas del suero son β -Lactoglobulina, α -Lactoalbúmina, las cuales muestran una estructura rígida, compacta y organizada que es estabilizada por interacciones intermoleculares como puentes disulfuro y agregados de fracciones de proteínas

(McClements, 2004a) . En las emulsiones alimentarias, una desnaturalización parcial de las proteínas del suero por tratamiento térmico (60°C por 30 min), puede contribuir a la formación de una gruesa capa de proteínas en la interfase aceite-agua impartiendo estabilidad a la emulsión.

El proceso de homogeneización a altas presiones puede producir emulsiones con un tamaño de gota más pequeño, incrementando la interacción entre la interfase y la proteína utilizada como emulsionante. Lee y colaboradores en 2009 encontraron que la homogeneización a altas presiones (500 a 2000 bar) de emulsiones (10% de aceite de soya y 0.5% de proteína de suero) resulta en una desnaturalización parcial de proteína adsorbida en la interfase contribuyendo a la estabilidad del sistema.

1.9.2 Proteínas lácteas en interfase aceite/agua

La cinética de la desnaturalización superficial depende de la flexibilidad de la molécula y de su estructuración en la interfase. Es rápida para las proteínas flexibles como las caseínas y más lenta para proteínas rígidas como la β -lactoglobulina (proteína del suero) (McClements, 2004a). Durante el proceso de homogeneización de la emulsión, ocurre una adsorción competitiva entre las caseínas y las proteínas del suero, la cual resulta en una formación de una delgada capa (10 nm) consistiendo de ambos tipos de proteínas. La habilidad de una proteína para predominar depende principalmente de su flexibilidad molecular y de su hidrofobicidad. Las caseínas son las predominantes en la interfase y se adsorben de una manera más eficiente cuando se utilizan a concentraciones > 3% ya que tienen una porción mayor de residuos hidrófobos y tienen una estructura más flexible comparada a las proteínas del suero (Ye, 2008). A baja concentración, las proteínas flexibles se pueden colocar a lo largo de la interfase O/W (Figura 11) favoreciendo el contacto interfase-polímero y desfavoreciendo los contactos polímero-fase continua e interfase- fase continua (estructura denominada “cadena”). Un exceso de concentración de proteína provocará una acumulación de la misma en la fase continua. Dichas proteínas pueden interactuar con las que se adsorben en la interfase, provocando problemas de desestabilización o, por el contrario, haciendo posible la estabilización de la emulsión (Zapata y col., 2005).

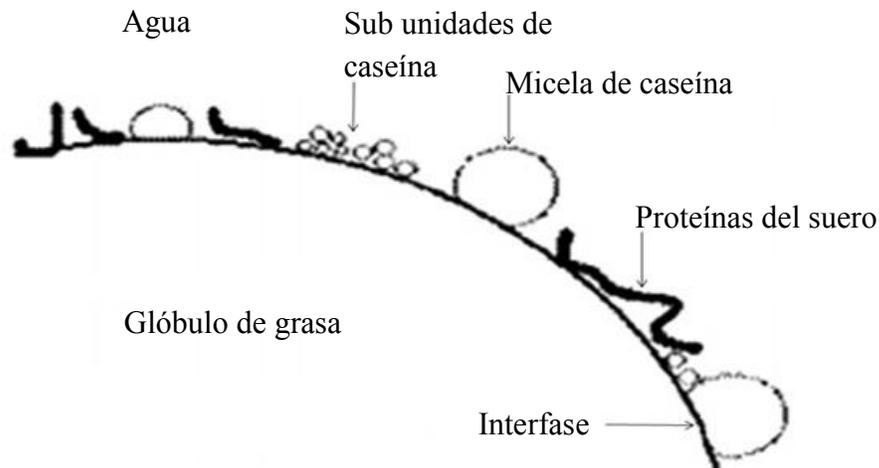


Figura 11. Disposición de las caseínas en la interfase (Goff, 2007).

1.10 Interacciones proteína polisacárido

Las proteínas y polisacáridos son polímeros ampliamente utilizados como ingredientes funcionales en sistemas dispersos, tal es el caso de las emulsiones que están constituidas por combinaciones de proteínas y polisacáridos. Debido a la formación compleja de nano y micro estructuras, generalmente cambian las propiedades reológicas del alimento, lo que puede afectar la textura del producto y su estabilidad coloidal (Schmidt y Smith, 1992).

Las proteínas al ser superficialmente activos, juegan un rol importante en la formación y estabilización de emulsiones en presencia de polisacáridos interaccionando electrostática o estéricamente. Por otro lado, los polisacáridos al ser de naturaleza hidrofílica en la naturaleza, generalmente permanecen en la fase acuosa controlando la reología como espesante, gelificante y agente estabilizador. La formación y deformación de los complejos proteína-polisacáridos y su solubilidad depende de varios factores como carga y naturaleza de biopolímeros, pH, fuerza iónica, temperatura e incluso de la presencia de un surfactante en el medio (Gosh y Bandyopadhyay, 2011). Si el pH del medio es reducido por debajo del punto isoeléctrico (pI) de la proteína presente, entonces la red positivamente cargada de la proteína interacciona con los polisacáridos negativamente cargados para formar complejos electrostáticos estables. Similarmente, si el pH de la solución se incrementa sobre el pI de la proteína, la carga negativa de la red tendera a formar complejos con los polisacáridos positivamente cargados (Xia y Dubin, 1994). Los autores han encontrado que la máxima interacción en un sistema proteína-almidón ocurre a un pH de 6.5, en donde se observa la

formación de complejos estables de alto peso molecular debido a la agregación de los carbohidratos a la proteína (Heertje, 1993), sin embargo a concentraciones altas, los polímeros similarmente cargados se repelen entre si lo que ocasiona un sistema inestable (separado en dos fases) conocido como un sistema termodinámicamente incompatible (Tolstoguzov, 1998).

a) Interacciones proteína – polisacárido en emulsiones O/W

Generalmente, el carácter anfifílico de los emulsionantes permite que estos se adsorban en a interfase de los glóbulos dispersos, lo cual proviene la separación de las dos fases inmiscibles. Es posible obtener emulsiones estables utilizando agentes activos como bio polímeros (proteínas y polisacáridos). La estabilidad de dichas emulsiones es regida principalmente por las fuerzas repulsivas entre dos glóbulos de aceite aproximados, un mayor grado de repulsión entre dos glóbulos cercanos resultara en una mayor estabilidad, la fuerza de repulsión creada depende del espesor de la película adsorbida de emulsionante en la interfase, en el siguiente orden: hidrocoloides (5-10 nm) > proteínas (1-5 nm) > surfactantes (0.5-1 nm) (Figura 12) (Tcholakova y col., 2008).

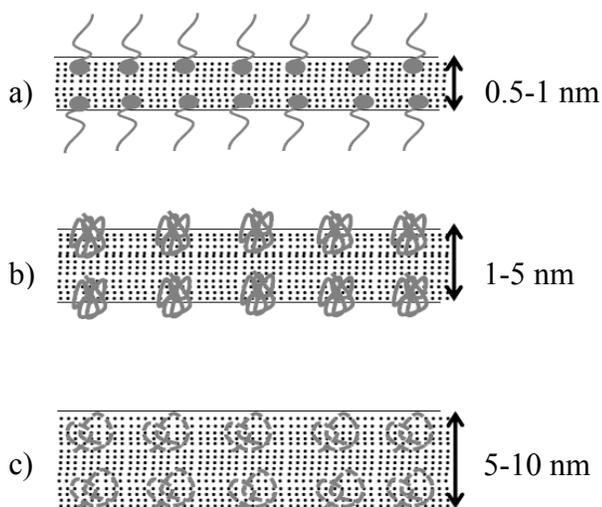


Figura 12. Espesor relativo de la película entre dos glóbulos de aceite dispersos, estabilizados por a) Surfactante, b) Proteína, c) Hidrocoloides proteína-polisacárido (Tcholakova y col., 2008).

Es posible obtener emulsiones estabilizadas por complejos proteína-polisacárido de dos maneras; la primera llamada “capa por capa” donde se lleva a cabo la adición de solución de polisacáridos a la emulsión primaria ya conteniendo proteínas para formar un recubrimiento de bi-capas. Tal mecanismo resulta ser inestable ya que los glóbulos tienden a sufrir fenómenos de desestabilización como:

- a) Floculación por puenteo: Toma lugar a concentraciones bajas de polisacáridos, donde las colisiones de glóbulos ocurren antes de que las capas de polisacáridos puedan saturar la interfase.
- b) Floculación por depleción: Ocurre a altas concentraciones de polisacáridos cuando que no se adsorben en la interfase alcanzan valores y se da una sobresaturación en la interfase.

Por tal motivo, resulta conveniente preparar emulsiones de otra forma llamada “emulsión mezclada”, donde primero se agrega la mezcla de proteína-polisacárido a la fase acuosa y posteriormente el sistema se somete a una homogeneización (Camino y col, 2011) (Figura 13). Los complejos covalentes proteína-polisacárido actúan como emulsionantes que forman membranas interfaciales gruesas, en las que las macromoléculas del polisacárido se extienden hacia la fase continua de emulsiones O/W, impartiendo estabilidad mediante fuertes repulsiones estéricas. Estas emulsiones requieren una menor concentración total de biopolímeros y presentan un comportamiento mejorado frente a variables como cambios de temperatura, presión, pH (McClements, 2004b). La comparación experimental entre las dos técnicas ha demostrado que la “emulsión mezclada” da como resultado emulsiones más estables (Camino y col., 2011).

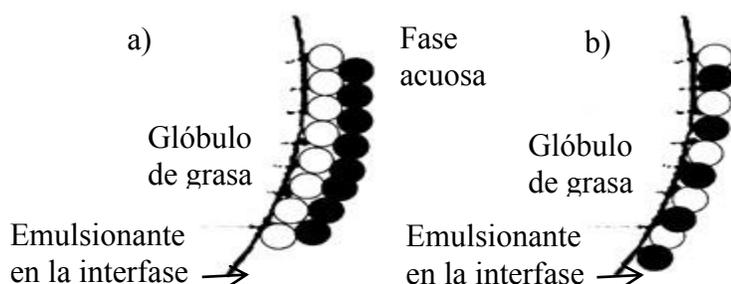


Figura 13. Organización de proteínas (○) y polisacáridos (●) en una emulsión a) capa por capa y b) mezclada (Camino y col., 2011).

1.11 Lípidos

Son grupos de compuestos generalmente constituidos por carbono, hidrógeno y oxígeno, que integran cadenas hidrocarbonadas alifáticas o aromáticas (Badui, 1990). Constituyen un grupo diverso de compuestos, generalmente solubles en disolventes orgánicos pero con escasa solubilidad en agua. Los lípidos en los alimentos, exhiben propiedades físicas y químicas singulares. Su composición, estructura cristalina, propiedades de fusión y capacidad de asociación con el agua y otras moléculas no lipídicas ofrecen especial importancia en relación con sus propiedades funcionales en numerosos alimentos. Durante el procesado, almacenamiento y manipulación de los alimentos, los lípidos sufren complejos cambios químicos favorables y desfavorables para los alimentos. Muchas aplicaciones técnicas de los lípidos, dependen de la actividad superficial, solubilidad, comportamiento a la fusión u otras propiedades físicas otorgadas por largas cadenas, ya que los lípidos están principalmente compuestos por ácidos grasos formando triacilgliceroles, los cuales determinan las características físicas de las grasas y aceites (Fennema, 2000).

1.11.1 Ácidos grasos

Son ácidos carboxílicos con cadenas hidrocarbonadas largas (de 4 a 24 átomos de carbono) no ramificadas. En las plantas y en los animales se le encuentra como ácidos grasos no ramificados de cadena larga entre 16 a 18 átomos de carbono, por ejemplo el ácido palmítico y el ácido esteárico. Con frecuencia los ácidos grasos contienen una o más dobles ligaduras aisladas, es decir, pueden ser saturados o insaturados (Koolman, 2004).

- Insaturados (Figura 14a). Debido a la presencia de insaturaciones, estos compuestos tienen una gran reactividad química ya que están propensos a transformaciones oxidativas y de isomerización. Su temperatura de fusión disminuye con el aumento de las dobles ligaduras (Badui, 1990).
- Saturados (Figura 14b). Son compuestos constituidos principalmente por ácidos de 4 a 24 átomos de carbono; su temperatura o punto de fusión aumenta con el peso molecular o el tamaño de molécula; así, los de C₄ a C₈ son líquidos a 25°C, mientras que los de C₁₀ (ácido palmítico tiene 16 carbonos) en adelante son sólidos (Badui, 1990).

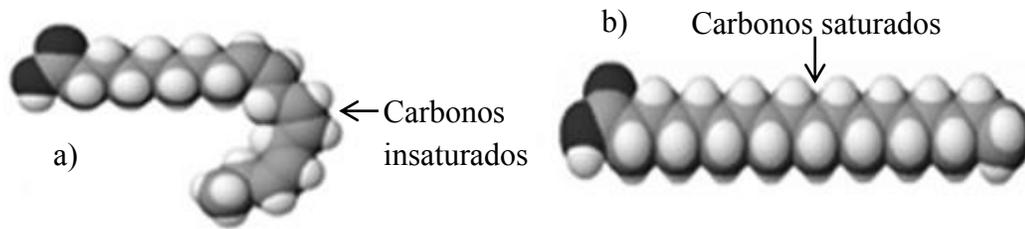


Figura 14. Molécula del a) ácido linoléico (insaturado), y b) ácido esteárico (saturado) (Koolman, 2004).

1.11.2 Triacilglicéridos

Los acilglicéridos son lípidos neutros o sin carga, productos derivados de la reacción de esterificación entre el glicerol (Figura 15) y una, dos o tres moléculas de ácidos grasos (Badui, 1990). Un triglicérido puede considerarse formado por la condensación de una molécula de glicerol con tres de ácidos grasos, para dar tres moléculas de agua y una de un triglicérido (Bailey, 1984).

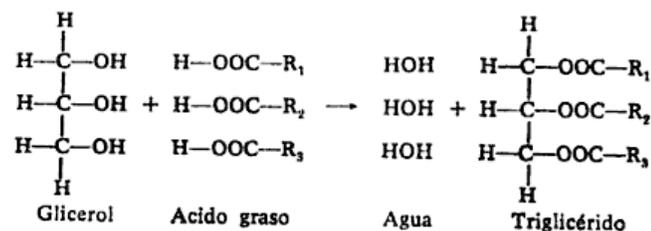


Figura 15. Obtención de un triglicérido por esterificación con acilglicéridos (Bailey, 1984).

Si los tres ácidos grasos son idénticos, se obtiene un triglicérido simple y si son diferentes uno mixto. Cuando un triglicérido mixto contiene tres radicales ácido (OOC-R), presenta tres formas isoméricas posibles, según sea el radical ácido que ocupe la posición central de la molécula (C₂), y los que ocupen las dos posiciones extremas (C₁ y C₃). Cuando tiene solamente dos radicales ácidos diferentes tendrá, de forma análoga, dos isómeros posibles (Bailey, 1984). En los aceites de origen vegetal, se observa que los ácidos insaturados normalmente se ubican en la posición C₂, mientras que los saturados se distribuyen entre C₁ y C₃.

Las grasas típicamente utilizadas para elaboración de cremas incluyen grasa butírica, aceites de coco y palma, aceites vegetales parcial o totalmente hidrogenados y sus mezclas. Se debe tener en mente el perfil de sólidos grasos, que es una tendencia gráfica “porcentaje

de grasa sólida en función de temperatura” de diferentes triacilglicéridos, donde al tener $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ de temperatura, se provoca una solidificación completa, y a medida que se calienta, se induce la formación de una mezcla de lípidos que se encuentran en estado líquido y sólido, cuya relación depende de la temperatura final que alcance (Badui, 1990). En la Figura 16 se observa que la grasa de girasol y de cacahuete tienen un % de grasa líquida muy alto a temperaturas bajas (-20 a $5\text{ }^{\circ}\text{C}$), sin embargo grasas como la butírica, de coco, palmiste y palma son consideradas grasas con un alto punto de fusión ya que estas se funden completamente hasta temperaturas superiores a los $35\text{ }^{\circ}\text{C}$. Debido a esta diferencia entre tipos de grasas se debe tener en cuenta si la grasa a utilizar es de alto punto de fusión, pues de esto depende que la textura en la crema sea demasiado dura y al ser consumida deje residuos de grasa sólida en el paladar lo que resulta desagradable (Vega y col., 2006).

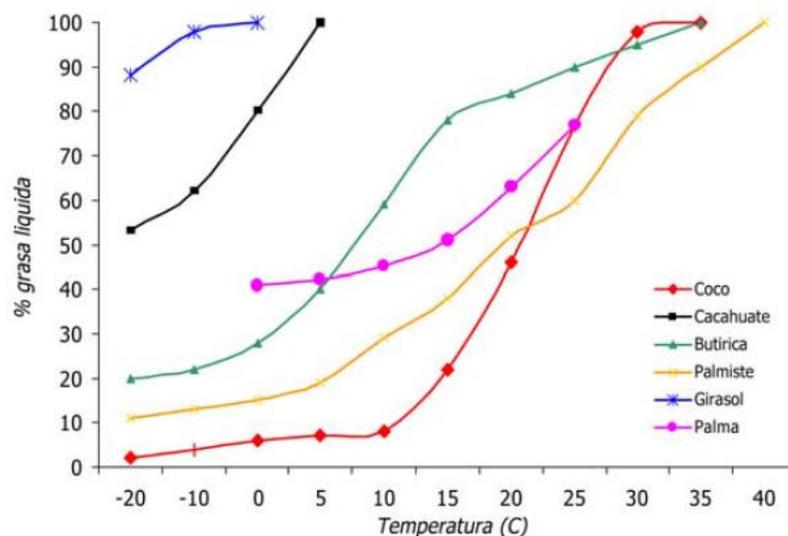


Figura 16. Perfil de sólidos grasos en función de temperatura para diferentes fuentes de grasa (Vega y col., 2006).

a) Aceite de palma

Es extraído de la pulpa de la fruta de palma y es único sobre los demás aceites vegetales por su gran porcentaje (10-15%) de ácidos grasos saturados en posición C_2 . A temperatura ambiente es semisólido ya que contiene un 5% de ácidos grasos libres que juegan un rol importante en la dureza de la grasa, donde su consistencia y punto de fusión dependen en gran parte de su contenido de ácidos libres puesto que tienen puntos de fusión elevados (Hidalgo y Zamora, 2006), los cuales han sido identificados como seis grandes grupos de

esteres (Cuadro 1) que se pueden fraccionar con un buen manejo de la temperatura que favorezca la cristalización de cada uno de ellos (Badui, 1990).

Cuadro 1. Triacilgliceridos del aceite de palma (Badui, 1990).

Grupo	Temperatura de fusión (°C)
Tripalmitina	65
Dipalmitoestearina	63
Dipalmitoleina	34.5
Oleopalmitoestearina	31
Palmitodioleina	18
Oleina y linoleina	15

1.11.3 Cristalización de la grasa

Como ocurre con otras sustancias, cuando los aceites y las grasas se enfrían por debajo de su punto de fusión son capaces de adquirir varias estructuras tridimensionales o cristales; éstos tienen la misma composición química, pero presentan propiedades físicas muy diferentes entre sí, sobre todo en relación con el tamaño de cristal y con su temperatura de fusión (Badui, 1990). Las propiedades físicas de las grasas y productos que contienen grasa, se deben en gran medida a su cristalización, es decir, la estructura de la red cristalina presente (Tang y Maragoni, 2006).

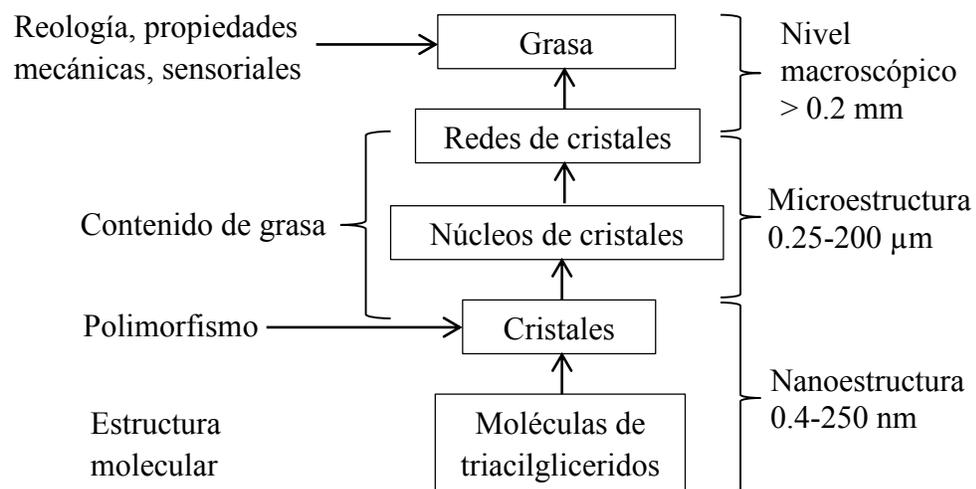


Figura 17. Jerarquía en la estructura que se presenta la grasa cristalizada (Tang y Maragoni, 2006).

La cristalización de la grasa, comienza con un sobre enfriamiento de la grasa fundida, a temperatura inferior a la de fusión se inicia la formación de núcleos, estos se deshacen y se vuelven a formar repitiéndose hasta que alcanzan un tamaño crítico, los núcleos al crecer forman una superficie, debido a la agregación de aglomerados y puentes entre los núcleos se formará finalmente la red de cristales (Figura 17) (Tang y Maragoni, 2006), en donde la forma final que ésta adquiera tendrá un gran efecto que se verá reflejado en el trabajo mecánico, ya que, las grasa cristalizadas suelen ser tixotrópicas; es decir, disminuyen su dureza tras una agitación intensa y solo gradualmente recuperan su dureza original cuando dejan de agitarse. Si una grasa fundida se agita durante el proceso de solidificación resultará notablemente más blanda que si se permite que solidifique en reposo. Si solidifica en reposo, el crecimiento de los cristales formará estructuras de resistencia relativamente grande. El trabajo mecánico puede deformar esas estructuras (Fennema, 2000).

1.11.4 Coalescencia parcial

Se conocen muchos procesos donde la estabilidad de una emulsión es influenciada por la presencia de cristales de grasa, por ejemplo, el proceso para elaborar mantequilla o helado el cual sería imposible sin la presencia de cristales en la fase oleosa. Durante el almacenamiento y transporte, por otro lado, las emulsiones deben permanecer estables. Por lo tanto es necesario controlar la agregación de la fase oleosa para saber hasta dónde es requerida una desestabilización dada por los cristales de grasa. Labuschagne en 1963 estudió la posibilidad de que se diera coalescencia parcial en ausencia de aire. Darling en 1982 investigó la inestabilidad en cremas. Van Boekel en 1981 investigó la influencia que tienen los cristales de la fase oleosa sobre la estabilidad de emulsiones de parafina líquida resultando ser estables en ausencia de cristales de grasa. Recientemente McClements (2004a) reportó el comportamiento de emulsiones hidrocarbonadas conteniendo una mezcla de glóbulos sólidos.

Las investigaciones arriba mencionadas, claramente muestran que el proceso de agregación y la magnitud en que la coalescencia parcial ocurre, depende del tipo de emulsión y los cristales presentes en la grasa.

Como ya se ha visto, una emulsión O/W es una dispersión de glóbulos de grasa en una solución acuosa. Uno de los fenómenos que pueden ocurrir en tal sistema es la ruptura de la

interfase entre dos glóbulos que se aproximen entre sí resultando en la fusión de estos, dicho proceso es llamado “coalescencia”, y puede minimizarse con la reducción de tamaño de gota (McClements, 2004a). Pero cuando hay cristales presentes en la fase oleosa, la coalescencia puede quedar inconclusa debido a que los glóbulos no se fusionan por completo porque una estructura en forma de cristal lo previene, y en lugar de fusionarse, se forman agregados de tamaño y forma irregulares. Este fenómeno es llamado coalescencia parcial, el cual aumenta la fracción volumétrica aparente del material disperso y, si el gradiente de velocidad aplicado al sistema es relativamente pequeño, se puede formar una red sólida o similar a un gel de agregados irregulares formados por coalescencia parcial (Boode, 1992).

La coalescencia parcial muestra diferencias comparada con la coalescencia de glóbulos de líquido (Boode, 1992), las cuales son:

- Debido a la forma irregular de los agregados, la viscosidad de la emulsión puede aumentar.
- La agregación puede continuar hasta que una red continua se forma, dando así propiedades sólidas al producto.
- La velocidad de agregación depende en gran medida de la agitación.

Bajo muchas condiciones (en cremado, durante el flujo o agitación) la estabilidad para la coalescencia parcial es de menor magnitud que para la coalescencia (glóbulos que no contienen cristales). La explicación más probable es que los cristales, los cuales sobresalen de la interfase O/W, perforan la delgada película de los glóbulos subyacentes. La película, que habría permanecido estable en ausencia de cristales, se rompe y los glóbulos coalescen parcialmente (Boode, 1992).

1.11.4.1 Mecanismo de la coalescencia parcial

Cuando dos glóbulos de grasa se aproximan entre sí, una delgada película de agua usualmente permanece entre ellos debido a fuerzas de repulsión. Entre más fuerte sea la repulsión, más gruesa será la película de agua.

Van Boekel y Walstra en 1981 plantearon que el mecanismo de la coalescencia parcial se debe a que los cristales en la interfase sobresalen del glóbulo (Figura 18a), y la distancia a

la que lo hacen depende del tamaño del cristal, de sus propiedades de humectación y ángulo de contacto. Cuando un segundo glóbulo se acerca puede perforar la delgada película de agua si los cristales sobresalen lo suficiente (Figura 18b). Si los glóbulos orbitan cerca unos de otros, como frecuentemente ocurre en flujo laminar, la probabilidad de que los cristales sobresalientes perforen la película entre otros glóbulos se potencializa. Tan pronto los cristales tocan otro glóbulo, la coalescencia parcial es inevitable, ya que el cristal es mejor humectado por aceite que por agua formando una especie de puente que une los glóbulos y formando de esta manera los agregados (Figura 18c).

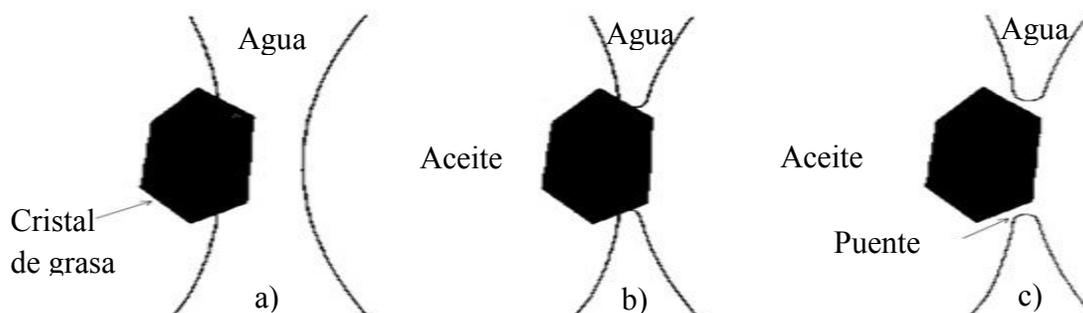


Figura 18. Ruptura de la película interfacial por la protuberancia de cristales de grasa entre dos glóbulos (Boode, 1992).

Otro factor que puede influenciar la coalescencia parcial es la orientación de los cristales en los glóbulos de grasa. Se han reportado cuatro diferentes tipos de cristalización como se muestra en la Figura 19, donde se puede tener el tipo (O) donde hay ausencia de cristales o son demasiado pequeños para ser visibles. En los del tipo (N1 y N2), estos parecen tener la forma de agujas alargadas. Los del tipo (L) que están tangencialmente orientados a la interfase. O los del tipo (M) que son combinaciones del tipo L y N1, N2. De acuerdo a estas formaciones, la coalescencia parcial solo ocurre siempre y cuando los cristales estén orientados tangencialmente a la interfase como se muestran en los tipos L y M (Boode, 1992) y los glóbulos de grasa estén en contacto directo. Esto se favorece cuando se ven sometidas fuerzas de cizalla, surfactantes, entre otras variables (Fennema, 2000).

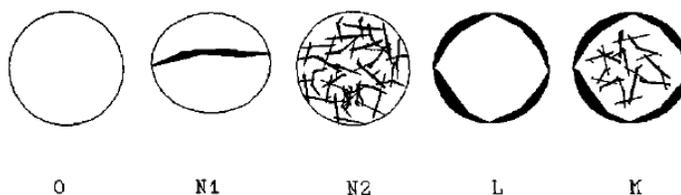


Figura 19. Tipos de cristales de grasa (Boode, 1992).

1.11.4.2 Influencia de variables en la coalescencia parcial

La cinética de la coalescencia de partículas es compleja y variada, debido a las numerosas variables que afectan. En muchas emulsiones, los glóbulos de grasa de mayor tamaño (agregados irregulares) son más propensas a la coalescencia parcial que los más pequeños, lo que resulta en una autoaceleración del proceso que genera enseguida grandes agregados.

Los factores más importantes que afectan la velocidad de coalescencia parcial suelen ser (a) influencia de la velocidad de deformación “ G ”; (b) de la fracción volumétrica de grasa dispersa “ Φ ”; (c) de la proporción de la grasa sólida “ ψ ”; (d) del diámetro medio del glóbulo de grasa “ d ”; e) de la carga superficial de la proteína “ T ” y (f) de la concentración de un surfactante de pequeño peso molecular “ c ” (Figura 20) (Fennema, 2000):

- a) El gradiente de velocidad (Figura 19a): Los glóbulos, en virtud de la acción cizallante, colisionan y tienden a rodar unos sobre otros incrementando considerablemente la posibilidad de que un cristal perfora la película que los separa. La velocidad de colisión entre partículas es proporcional al gradiente de velocidad.
- b) Cuanto mayor sea la cantidad de glóbulos de grasa dispersos (Figura 19b), es decir cuando aumente la concentración de grasa, la coalescencia parcial será mayor.
- c) La proporción de grasa sólida (Figura 19c): A valores de ψ altos, la velocidad de coalescencia parcial aumenta. La relación entre la fracción de sólido y la velocidad de coalescencia parcial es variable. Esta variabilidad se debe fundamentalmente a la diversidad del tamaño y la naturaleza del cristal. Cabe decir que los cristales tienen que formar en el glóbulo una red que soporte el cristal que atraviesa la película.
- d) El diámetro del glóbulo de grasa (Figura 19d): El efecto del diámetro del glóbulo es debido a que a mayor diámetro, mayor es la intensidad del cizallamiento al que se ven sometidos, y mayor es el área de la película que los separa. Además de que existe una relación proporcional entre el tamaño de los glóbulos y el tamaño de los cristales.
- e) El tipo y concentración del surfactante (Figura 19e y 19f): Determina el ángulo de contacto aceite-cristal-agua y, por tanto, afecta a la distancia a la que un determinado cristal puede sobresalir. Esta variable determina la intensidad de la repulsión entre los glóbulos, y cuanto más débil sea la repulsión, más fácil será que dos glóbulos de aproximen, incrementando así la posibilidad de que un cristal perfora la película que las

separa. Cabe agregar que la repulsión, junto con el tamaño de los glóbulos, determinará el gradiente de velocidad mínimo necesario para la coalescencia parcial (Fennema, 2000).

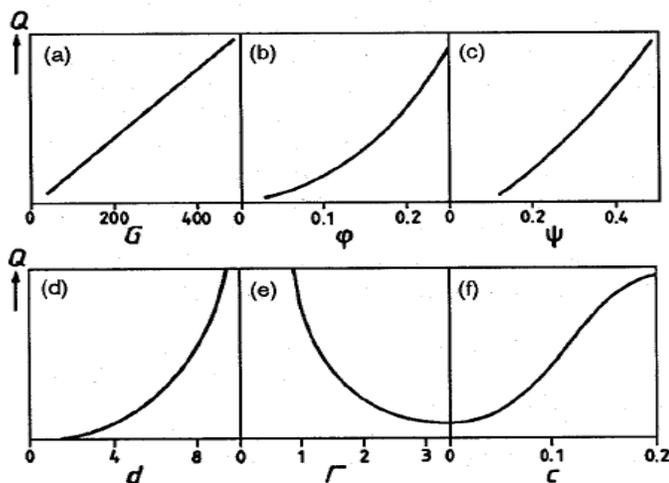


Figura 20. Velocidad de la coalescencia parcial “Q” en emulsiones estabilizadas por proteínas actuando como surfactantes (Fennema, 2000).

1.11.4.3 Naturaleza de los agregados

Cuándo una dispersión de cristales de grasa en aceite se pone en contacto con una solución acuosa de un surfactante, se puede observar que, en algunos casos, los cristales se separan del aceite. La aplicación industrial de esta técnica de separación fue patentada como proceso Lanza (Lanza, 1905). Quien primeramente reportó el uso de un surfactante en soluciones acuosas para separar sólidos de líquidos. Una solución de dodecil sulfato de sodio (SDS) puede inducir este efecto si se presenta en concentraciones lo suficientemente altas (mayor a 0.05 mM). La coalescencia parcial se describe como un proceso irreversible, pero se sabe que esto no siempre ocurre sino hasta que transcurren 4 horas después de dicho fenómeno. El cambio en las propiedades de humectación poco después de la coalescencia parcial para que los cristales sean mejor humectados por la fase acuosa, trae como consecuencia una dispersión de agregados en glóbulos de tamaño original. Lo anterior quiere decir que, directamente después de que ocurre la coalescencia parcial, los agregados se mantienen juntos por medio de un puente hecho de aceite que recubre a los cristales que forman el puente dentro del glóbulo, después de la adición de SDS, los cristales de grasa migran a la fase acuosa. El puente de aceite entre los agregados que servía

para proteger a los cristales de grasa, se rompe, y como consecuencia los agregados se separan. Sin embargo, se puede revertir el fenómeno de coalescencia parcial conservando el tamaño de los agregados formados durante éste, el mecanismo es el mismo, solamente que la solución de SDS se agrega tras una incubación de 4 horas. Los cristales de grasa migran a la fase acuosa y se obtiene un glóbulo de grasa del tamaño original del agregado (Figura 21) (Boode, 1992).

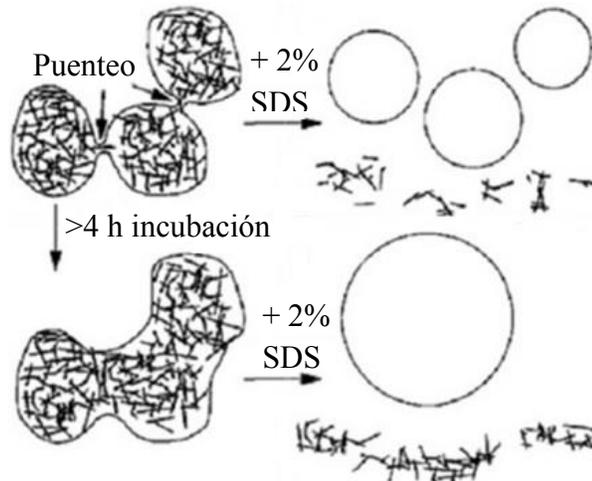


Figura 21. Naturaleza de los agregados parcialmente coalescidos inmediatamente después y 4 horas tras la incubación agregando solución de SDS (Boode, 1992).

1.12 Reología

La reología es la ciencia de la deformación y flujo de la materia. Lleva a cabo el estudio de cómo responden los materiales al esfuerzo o deformación (Stefee, 1996). La reología estudia la relación entre las fuerzas ejercidas sobre un material y la deformación resultante como una función del tiempo.

1.12.1 Comportamiento reológico de materiales

Un sólido elástico ideal es el material que al retirarle el esfuerzo aplicado, recupera su forma original y un líquido viscoso puro disipa toda su energía mecánica en forma de calor. De acuerdo a estas características, los materiales pueden clasificarse en elástico, viscoso y viscoelástico (Figura 22), donde se muestran las diferencias entre un sólido elástico ideal (sólido de Hooke), un líquido ideal (fluido Newtoniano) y un material viscoelástico el cual combina ambas propiedades (Bourne, 2002):

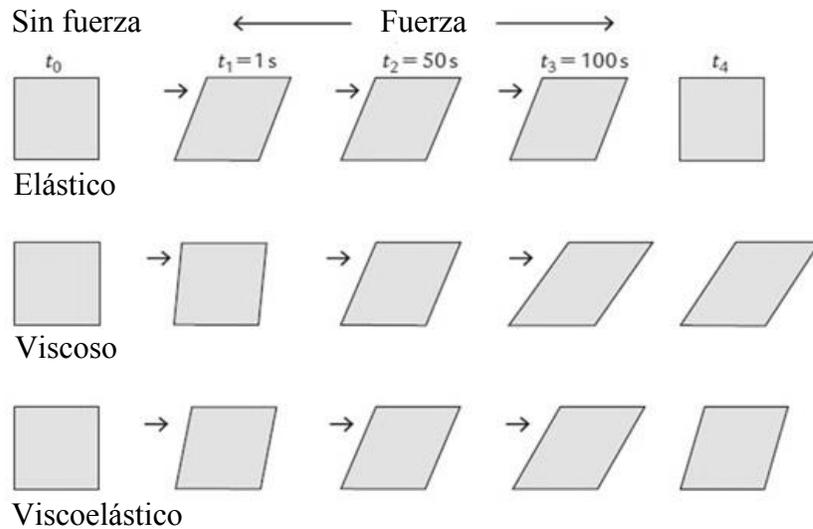


Figura 22. Representación esquemática de la respuesta de material elástico, viscoso y viscoelástico al aplicar y retirar una fuerza (Bourne, 2002).

- Sólido de Hooke (sólido elástico ideal). Existe una deformación instantánea al aplicar una fuerza de deformación, y cuando la fuerza se retira, el material sólido regresa a su forma original.
- Fluido newtoniano (líquido ideal). El material comienza a fluir tan pronto se aplica una fuerza de deformación y continuará fluyendo mientras la fuerza se siga aplicando. No hay recuperación de forma cuando se retira la fuerza.
- Material viscoelástico. Existe una deformación instantánea cuando se aplica una fuerza, y el material se continuará deformando mientras se siga aplicando fuerza, cuando ésta es retirada, existe una ligera recuperación de su forma original (componente elástico) pero no completa (componente viscoso).

Casos típicos de fluidos viscoelásticos son suspensiones de partículas sólidas en un líquido, puesto que frente a la deformación por el flujo de la fase líquida que rodea a las partículas, la energía se almacena en sólidos como deformación elástica (Hermida, 2000). Existen efectos que se manifiestan principalmente en experimentos en los que el fluido es sometido a esfuerzos dependientes del tiempo, tales como relajación y oscilación (Darby, 1976).

1.12.2 Viscoelasticidad

En todos los líquidos estructurados existe una condición de reposo que representa el estado mínimo de energía en el sistema. Cuando estos líquidos son deformados, las fuerzas

termodinámicas entran en juego para restaurar el estado de reposo, este tipo de energía es el origen de la elasticidad en líquidos estructurados, algunos ejemplos que dan lugar a un estado de reposo son:

- Polímeros con rizos y cadenas aisladas unidas a la interfase.
- Cadenas de polímeros no extendidas.
- La distribución de partículas en el reposo.
- Partículas no deformadas en una emulsión no cizallada.

Inicialmente, al aplicar una fuerza el material sale de su estado de reposo y las fuerzas elásticas son representadas por el “módulo de almacenamiento”, para cuando las propiedades elásticas se hacen notables, la microestructura del material ha cambiado radicalmente y este comienza a tratar de regresar a su estado estable disipando la energía aplicada mediante las fuerzas viscosas representadas por el “módulo de pérdida”.

De esta forma se produce la viscoelasticidad, y dado que el cambio en la microestructura antes mencionado en líquidos estructurados sólo se presenta en un cierto período de tiempo sin cambio, tales sistemas se evalúan dentro de la zona de viscoelasticidad lineal (Barnes, 2000).

- **Pruebas para determinar el comportamiento viscoelástico de materiales**

Existen varias formas de medir la respuesta viscoelástica. Una de las más simples es la aplicación de un esfuerzo constante al material, donde se monitorea la deformación de este antes y después de haber sido aplicada la fuerza, este método es llamado prueba de creep (Figura 23a). Otro método es sometiendo el material a una deformación constante para monitorear el esfuerzo que éste sufre, el cual decrece con el tiempo, tal método se conoce como prueba de relajación de esfuerzo (Figura 23b). Estas dos pruebas son conocidas también como métodos estáticos.

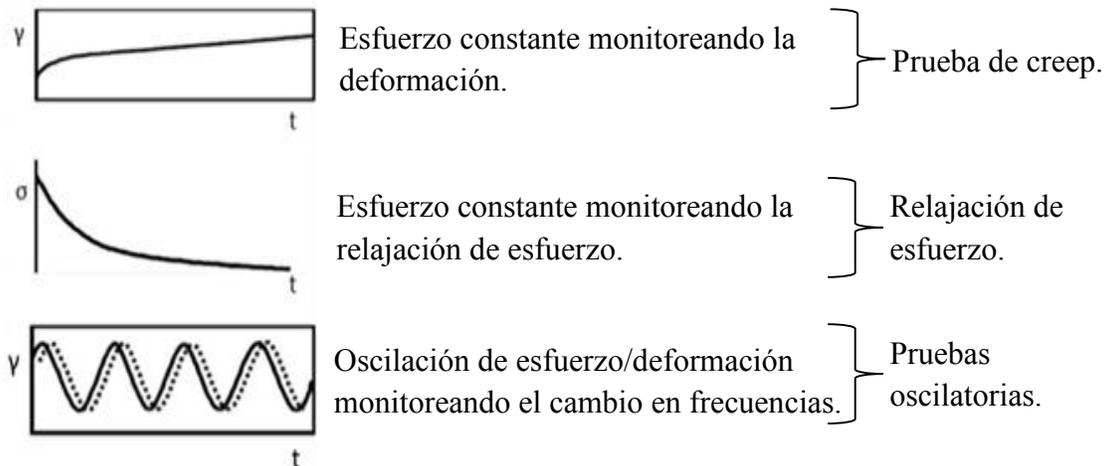


Figura 23 Pruebas para medir la zona de viscoelástica lineal (Barnes, 2000).

Pero el método más frecuentemente utilizado es una prueba oscilatoria a baja amplitud o también conocido como prueba dinámica (Figura 23d), donde la muestra es sometida a deformación o cizalla oscilatoria en ciclos con movimientos sinusoidales, aplicando un esfuerzo al fluido se obtiene como respuesta la deformación o viceversa (Barnes, 2000). En tal método, la región viscoelástica lineal está definida por el intervalo de esfuerzos en el cual el módulo de almacenamiento y pérdida permanecen constantes y no dependen de otros parámetros como el esfuerzo o deformación, bajo un esfuerzo la muestra es deformada hasta el punto en el que los enlaces temporales entre las moléculas o agregados son destruidos, entrando en la zona de flujo (Moreno, 2005).

1.12.3 Ensayos de oscilación a baja amplitud

Los ensayos de oscilación a baja amplitud, o también llamados pruebas dinámicas, pueden ser utilizados para determinar las propiedades viscoelásticas de los alimentos. En tales ensayos, un esfuerzo (cizalla sinusoidal) y deformación (en intervalos controlados) oscilatorio es aplicado al material con una frecuencia ω , en la cual se tienen dos placas paralelas entre sí, donde una placa puede rotar y la otra esta estática, se coloca la muestra entre ellas para medir la diferencia de fase entre la deformación y el esfuerzo, así como la amplitud (Rao, 2007) lo que supone una ligera perturbación de la estructura con respecto a la que tenía reposo, pero no su destrucción. Por lo tanto, la respuesta está íntimamente relacionada con la estructura del material, lo que permite correlacionar la medida de propiedades reológicas con interacciones entre partículas (Stefee, 1996).

La muestra es sometida a una pequeña deformación y esfuerzo sinusoidal $\gamma(t)$ en función del tiempo de acuerdo a la ecuación 1.

$$\gamma(t) = \gamma_0 \sin(\omega t) \quad (1)$$

Donde, γ_0 es la amplitud de deformación y ω es la frecuencia angular. El esfuerzo aplicado genera dos componentes de tensión en el material viscoelástico: un componente elástico en fase con la deformación, y un componente viscoso 90° fuera de fase, el cual es evaluado a $\pi/2$ radianes fuera de fase con la deformación representando el intervalo de deformación $\dot{\gamma}(t)$ (ecuación 2).

$$\dot{\gamma}(t) = \gamma_0 \omega \cos(\omega t) \quad (2)$$

Para la deformación dentro de intervalo viscoelástico, la ecuación 3 expresa el esfuerzo generado (σ_0) en términos del módulo de almacenamiento o elástico G' y del módulo viscoso o de pérdida G'' .

$$\sigma_0 = G' \gamma_0 \sin(\omega t) + G'' \gamma_0 \cos(\omega t) \quad (3)$$

Para un material viscoelástico el esfuerzo resultante es sinusoidal pero muestra un ángulo de desfase de δ radianes comparado con la deformación. El ángulo de desfase δ cubre un rango de 0 a $\pi/2$ radianes cuando el componente viscoso aumenta. La ecuación 4 expresa la variación sinusoidal del esfuerzo resultante.

$$\sigma(t) = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta) \quad (4)$$

Las siguientes expresiones definen el comportamiento viscoelástico.

$$G' = \left[\frac{\sigma_0}{\gamma_0} \right] \cos \delta \quad (5)$$

$$G'' = \left[\frac{\sigma_0}{\gamma_0} \right] \sin \delta \quad (6)$$

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \quad (7)$$

Donde, G' (Pa) es el módulo de almacenamiento, G'' (Pa) es el módulo de pérdida, y la $\tan \delta$ es la tangente de pérdida.

El módulo de almacenamiento G' expresa la magnitud de la energía que es almacenada en el material o recuperable por ciclo de deformación. G'' es una medida de la energía que es perdida en la disipación por ciclo de deformación. Por lo tanto, para un sólido perfectamente elástico, toda la energía es almacenada, por lo que G'' es cero y el esfuerzo y deformación estarán en fase (Figura 24a). En contraste, para un líquido que no posee propiedades elásticas, toda la energía es disipada como calor, lo que significa que G' es cero y el esfuerzo y deformación estarán fuera de fase por 90° (Figura 24b). Para alimentos en específico, las magnitudes de G' y G'' son influenciadas por la frecuencia, temperatura y deformación, y esta última se encontrará entre 0° a 90° (Figura 24c). De esta forma, si G' es mayor que G'' , el material tendrá un comportamiento sólido, y las deformaciones serán elásticas o recuperables. Sin embargo, si G'' es mayor que G' la energía utilizada para deformar el material es disipada en forma de calor y el material tendrá el comportamiento de un líquido (Rao, 2007).

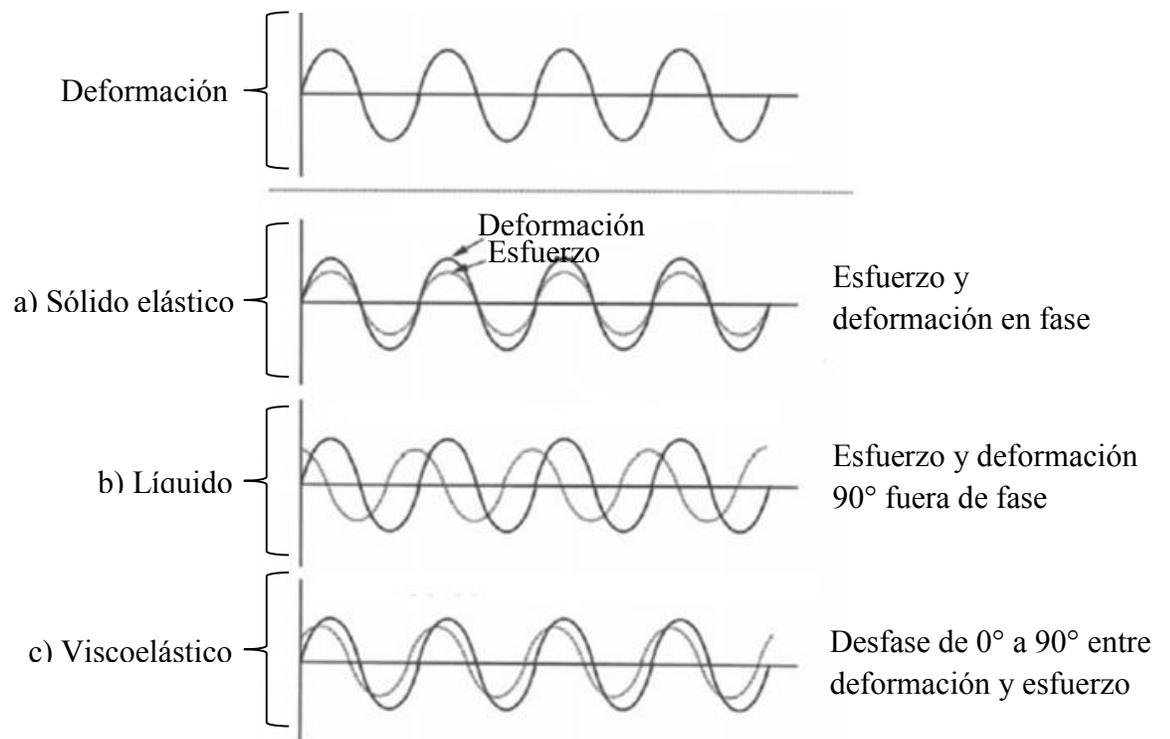


Figura 24. Respuesta esfuerzo en función de la deformación de un a) sólido elástico, b) fluido newtoniano y c) material viscoelástico (Rao, 2007).

a) Barrido de esfuerzo

Se debe enfatizar que en los ensayos de oscilatorios de baja amplitud, se utiliza una amplitud que permanezca dentro de un régimen viscoelástico lineal. El cual puede ser determinado con un barrido de esfuerzo o deformación a un valor determinado de frecuencia, donde al incrementar la amplitud de oscilación y marcando la amplitud de desfase y rango de amplitud, los límites de la zona de viscoelasticidad lineal pueden ser detectados hasta donde las propiedades reológicas (G' y G'') cambian bruscamente de sus valores constantes (Rao, 2007) (Figura 25). Una vez que la región viscoelástica lineal ha sido establecida, se pueden llevar a cabo tres diferentes tipos pruebas dinámicas, como son barrido de temperatura, barrido de tiempo y barrido de frecuencia.

b) Barrido de frecuencia

El barrido de frecuencia es probablemente el método más común de una prueba oscilatoria, ya que muestra como el comportamiento elástico y viscoso del material cambia cuando se le aplica una deformación ó un esfuerzo. En donde se estudian los valores de G' y G'' en función de un amplio intervalo de frecuencias (ω) la cual aumenta mientras que la amplitud (Figura 26) y temperatura se mantienen constantes (Rao, 2007).

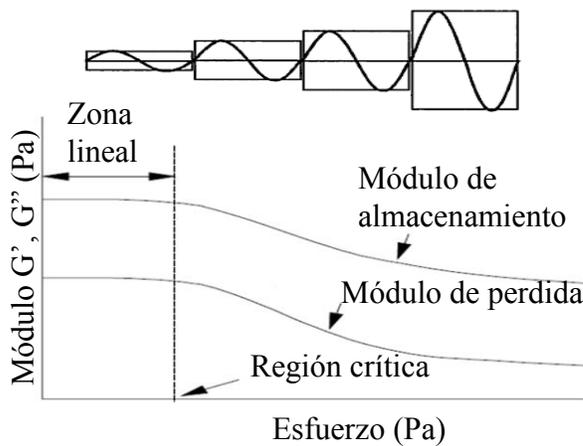


Figura 25. Respuesta típica en un barrido de esfuerzo (Stefee, 1996; Moreno, 2005).

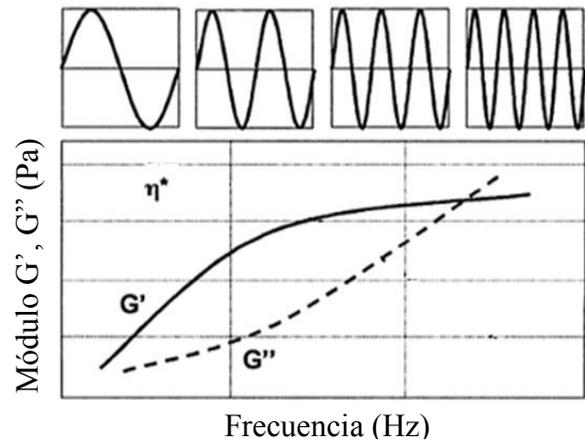


Figura 26. Respuesta gráfica en un barrido de frecuencia (Moreno, 2005).

Este tipo de pruebas de barrido de frecuencia se usan como diagnóstico para distinguir de manera no ambigua los; geles verdaderos y geles débiles de las soluciones macromoleculares, la Figura 27, nos muestra los espectros mecánicos característicos de diferentes materiales viscoelásticos sometidos a un barrido de frecuencia mostrando que no presentan el mismo perfil de los módulos dinámicos (G' y G'') con la frecuencia (Mezger, 1991):

- a) Materiales de bajo peso molecular y distribución cerrada de pesos moleculares. Son sustancias que tienen presentes moléculas lineales de cadena corta, con pocos entrecruzamientos físicos. A frecuencias bajas $G'' > G'$ y se invierte el comportamiento a frecuencias altas (Figura 27).

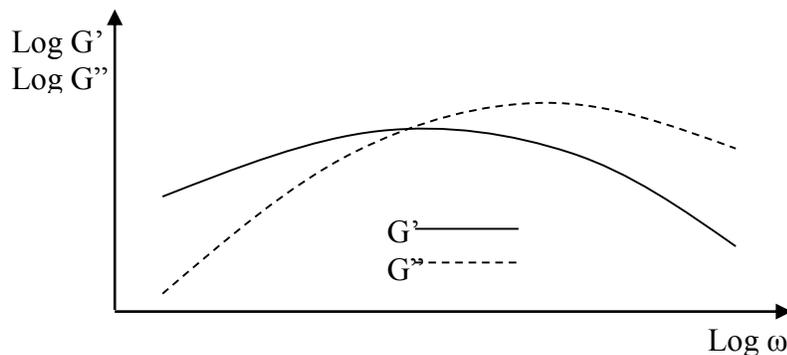


Figura 27. Espectro mecánico de materiales de bajo peso molecular (Mezger, 1991).

- b) Materiales con alto peso molecular y distribución amplia de pesos moleculares. En este tipo de materiales además de estar presentes moléculas de cadena corta se encuentran moléculas de cadena larga lineal y ramificada que se pueden entrecruzar y formar redes temporales. Pueden ser enlaces secundarios (fuerzas de interacción físicas que dan lugar a los entrecruzamientos) y enlaces químicos fijos. En el barrido de frecuencia G' presenta una meseta, que indica una interacción de dos o más fuerzas entre macromoléculas largas; un aumento de G'' a frecuencias bajas indica mayor tiempo de relajación del material. Por lo cual un desplazamiento de la curva a frecuencias altas indica macromoléculas poco ramificadas. Un aumento de G' con pendiente pronunciada describe una distribución cerrada del peso molecular y al ser mayor la distribución de moléculas de cadena larga y mayor porción de

pesos moleculares bajos, mayor es la dispersión de tiempos de relajación (Mezger, 1991) (Figura 28).

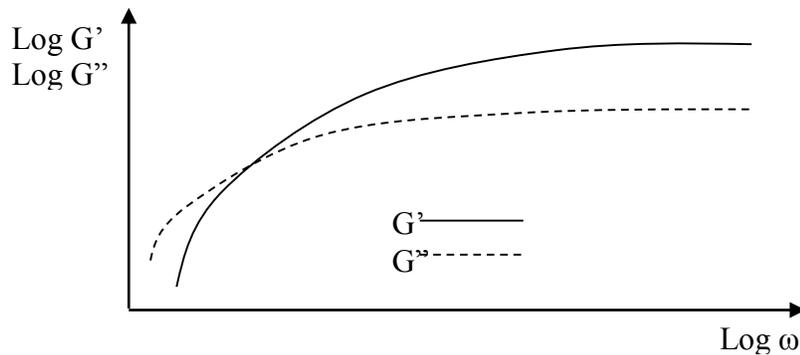


Figura 28. Espectro mecánico de soluciones macromoleculares (Mezger, 1991).

1.12.4 Viscoelasticidad de emulsiones

Las características viscoelásticas de los productos varían desde los líquidos viscosos con propiedades elásticas a las de sólidos con propiedades viscosas. Estas características elásticas se favorecen si los materiales están constituidos por moléculas de cadena larga cuyos enlaces pueden rotar libremente, si ofrecen fuerzas intermoleculares débiles y si poseen en unos cuantos puntos de la cadena molecular fuertes enlaces cruzados intermoleculares. Con esto el resultado es una red tridimensional. Es frecuente en los alimentos que la recuperación luego de una deformación, sea solo parcial al desintegrarse la red tridimensional elástica por efecto de la tensión aplicada. Mientras más compleja y resistente sea esta red mayor la viscoelasticidad. Cuanto más fácilmente se desintegre esta red, mayor el comportamiento viscoso (Moreno, 2005).

Muchas emulsiones están constituidas estructuralmente por una red tridimensional, originada por un proceso de floculación extensiva de gotas. Cuando se someten a un esfuerzo de cizalla suficientemente elevado, tiene lugar una ruptura de su estructura interna. Las respuestas reológicas realizadas bajo estas condiciones corresponden a respuesta no lineales. Con el objeto de obtener información estructural de interés, es útil realizar medidas en la región lineal, donde el esfuerzo es tan pequeño que no se produce una ruptura estructural (Bengoechea, 2006). Los autores que han realizado ensayos oscilatorios demostraron que la evolución de los módulos de pérdida y de almacenamiento con la

frecuencia es extremadamente dependiente del porcentaje de grasa en la emulsión, condiciones de procesado y naturaleza del emulsionante empleado (Gallegos y col., 2004).

En las emulsiones O/W se ha encontrado que el módulo de almacenamiento presenta valores mayores que el de pérdida en un amplio intervalo de frecuencias, sin embargo a frecuencias intermedias, este último tiene valores mínimos (Figura 29a). Este comportamiento corresponde a emulsiones extensamente floculadas, donde las interacciones entre los glóbulos de la fase dispersa conducen a la formación de una red estructural. Debido a las interacciones entre las moléculas de emulsionante en la interfase se crea una zona de respuesta constante no alterada por la cizalla y con un estado de equilibrio en la estructura microscópica soportada y contenida por cadenas poliméricas (Wu, 1989). Por el contrario, en emulsiones aceite en agua no floculadas o débilmente floculadas, se ha demostrado que incluso en sistemas concentrados el módulo de pérdida presenta valores superiores al de almacenamiento hasta frecuencias cercanas a 2 Hz o 10 rad/s (Figura 29b) (Bower y col., 1999). Lo que indica que, a pequeñas fracciones de fase dispersa, la separación entre gotas es mayor que el doble del espesor de la capa adsorbida y por lo tanto las interacciones repulsivas entre éstas son relativamente débiles, por lo que la emulsión muestra un carácter predominantemente viscoso. A mayores fracciones de fase dispersa, la separación entre gotas es menor, por lo que las capas adsorbidas se comprimen, conduciendo a fuertes repulsiones estéricas, mostrando la emulsión una respuesta predominantemente elástica (Tadros, 1994).

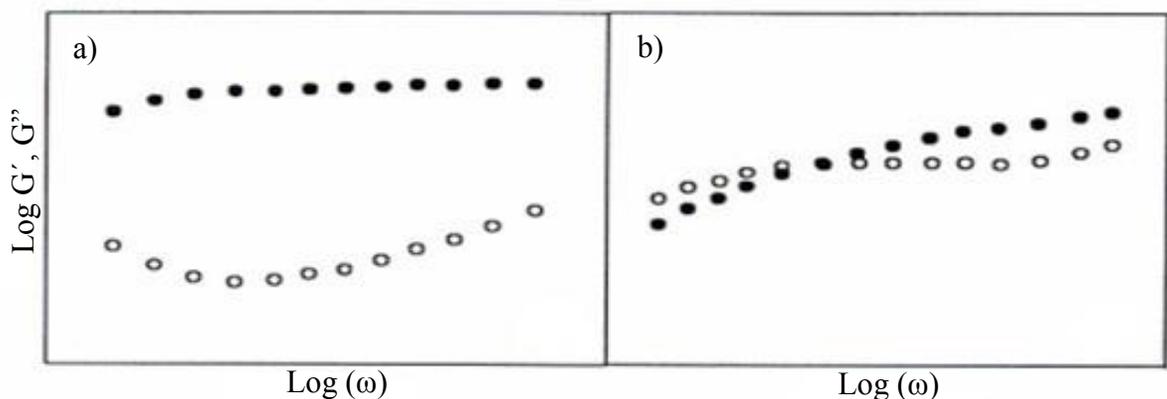


Figura 29. Espectro mecánico de emulsiones a) floculadas y b) no floculadas o débilmente floculadas G' (•), G'' (◦) (Tadros, 1994).

1.13 Textura y propiedades texturales

En 1975 de Man, definió la textura como la forma en la cual varios elementos constituyentes y estructurales de los alimentos son ordenados en micro-macro estructuras manifestándose en términos de flujo y deformación. La Organización de Estándares Británicos describe a la textura como el atributo resultante de una combinación de propiedades físicas percibidas por los sentidos quinesésicos, tales propiedades pueden incluir tamaño, forma, número, naturaleza y conformación de los elementos estructurales.

De acuerdo a lo anterior, ya que la textura consiste en varias sensaciones físicas, es preferible hablar de “propiedades texturales” en lugar de referirse al termino *textura*, dándose cuenta que dicho termino es un grupo de propiedades multifacéticas. Esto lleva a una definición la cual enuncia que las propiedades texturales de los alimentos son un grupo de características físicas que se derivan de los elementos estructurales del alimento, son primeramente sensadas por el tacto, son relacionadas a la deformación, desintegración, y flujo bajo una fuerza, y son medidas objetivamente por funciones de masa, tiempo y distancia (Bourne, 2002). Entre tales propiedades pueden citarse algunas:

- Adhesividad: La adhesividad es la fuerza requerida para remover el material que se adhiere a la boca (generalmente al paladar) durante el proceso normal de degustación.
- Cohesividad: Es el grado al cual la muestra se deforma antes de la ruptura.
- Fracturabilidad: Es la fuerza a la cual la muestra colapsa o se rompe. Los alimentos que exhiben este parámetro son productos que poseen baja cohesividad y algún grado de dureza.
- Dureza: Describe la resistencia substancial del producto a la ruptura o deformación.

En las emulsiones, las moléculas lipídicas pueden formar diferentes tipos de estructuras cristalinas capaces de manifestar el fenómeno de polimorfismo (fenómeno mediante el cual las grasas cambian de tipo de cristal hasta llegar al que es termodinámicamente más estable), donde se forman redes cristalinas tridimensionales al enfriar las grasas por debajo de su punto de fusión y éstas generalmente se presentan en 3 tipos (Maragoni, A. y Hartel, R., 1998):

- α : Tiene simetría hexagonal y se forma a baja temperatura y altas velocidades de enfriamiento. Tiene una corta duración (10 s a 2 h).
- β' : Es la forma meta-estable y por su forma ortorrómbica, da lugar a propiedades óptimas texturales.
- β : Es la forma más estable formando grandes placas de cristales y texturas más duras.

La capacidad de formación de agregados cristalinos posee una gran importancia funcional relacionada con la textura y el comportamiento durante la fusión de los cristales lo cual influye directamente en la energía superficial, que se define como la energía necesaria para romper los enlaces intermoleculares dando lugar a una superficie. Los atributos de textura ya anteriormente descritos, responden a las características geométricas de la fase dispersa, en las que importa el tamaño de las partículas, su forma u orientación, granulosidad, fibrosidad, aspecto cristalino, humectabilidad, entre otros, y de las cuales dependerá si el líquido se extiende en la superficie como una película continua, o se retrae como una o varias gotas (Bello, 2000).

Una humectabilidad completa ocurrirá cuando la energía de la superficie a la que se adhiere, sea mayor a la de la muestra, lo anterior es debido a que, materiales de baja energía se adsorben fuertemente a los de alta energía superficial para disminuir la energía total del sistema. En general, los materiales inorgánicos, tienen alta energía superficial, mientras que materiales orgánicos y polímeros tienen baja energía superficial (Kilcast y Roberts, 1997).

1.14 Caracterización del tamaño de gota

La determinación del diámetro de partícula disperso y de la distribución de tamaño que se presenta en un sistema disperso es de gran importancia para su caracterización. Un sistema es raramente isodiamétrico (con diámetros iguales), por lo tanto, existe una dispersión de tamaños de partícula que viene caracterizado fundamentalmente por el diámetro medio y su margen de dispersión. La distribución de los tamaños de partículas es de gran importancia para los sistemas polidispersos que constituyen las emulsiones, ya que se puede dar el caso de emulsiones con el mismo diámetro medio con comportamientos distintos, debido a la distribución de los diámetros existentes en el sistema. Existen muchas propiedades físicas y

químicas que son controladas por el tamaño de partícula y la distribución de tamaño (Carrión, 1992).

La medida del tamaño de las partículas y la distribución de tamaños es una de las tareas más necesarias para la caracterización de materiales en polvo o en una dispersión de un sólido en un líquido (emulsión). La dificultad de conocer tales características de los materiales, especialmente en lo que se refiere a las partículas que lo constituyen como tamaño, distribución, morfología, entre otros, hizo que se desarrollaran métodos y técnicas instrumentales como la espectrometría de difracción por rayos laser, donde es posible verificar la relación entre los valores hallados en los análisis granulométricos y las propiedades de los materiales (Frias y col., 1988).

1.14.1 Espectrometría de difracción por rayos laser

Teniendo en cuenta que la luz dispersada está formada por tres componentes: refracción, reflexión y difracción. Esta última es la luz que se desvía tangencialmente al incidir sobre la superficie de la partícula y se dispersa siempre hacia adelante respecto de la fuente, formando anillos concéntricos (Figura 30).

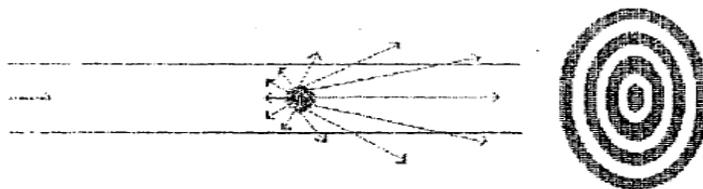


Figura 30. Difracción de luz en anillos concéntricos (Carrión, 1992).

La luz difractada es recogida por unos sensores que están dispuestos simétricamente para captar esta luz a distintos ángulos según sea el tamaño de las partículas. Los sistemas de difracción laser se basan en el principio de Fraunhofer, por el cual pequeñas partículas difractan el rayo a ángulos elevados mientras que partículas grandes lo difractan a ángulos menores (Figura 31). Mediante el modelo de difracción que se tenga, es posible deducir la distribución de tamaños de la mezcla de partículas que provocan la dispersión del rayo de luz monocromática. Esta técnica es aplicable a partículas por encima de 1 μm , pudiendo extrapolar hasta 0.5 μm . El límite superior de tamaño de partícula llega hasta 2 mm. Por lo tanto es útil en general para partículas sedimentables con el tiempo (Carrión, 1992).

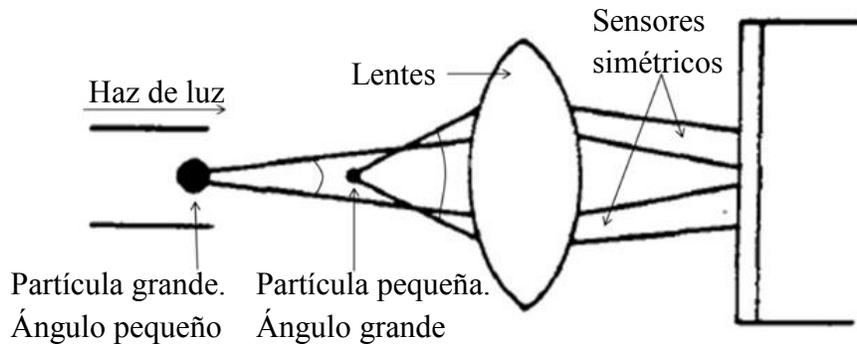


Figura 31. Esquema de la teoría de difracción de Fraunhofer (Carrión, 1992).

El rayo procedente de un láser de helio-neón de bajo poder es expandido en una dirección con objeto de cubrir un amplio campo de partículas, pasando a través de la muestra dispersa. Esta muestra está dispuesta en un sistema de recirculación en el caso de suspensiones o emulsiones. El rayo dispersado por la muestra es recogido en un sistema de lentes de transformación de Fourier dispuesto de tal manera que los rayos recogidos inciden en un detector compuesto de fotodiodos semicirculares de silicona, permite medir la intensidad de rayo dispersado a varios ángulos según el rayo incidente. Por la selección de diferentes longitudes focales recibidas por las lentes es posible variar el intervalo de tamaños de partícula que puede ser medido (Carrión, 1992) (Figura 32).

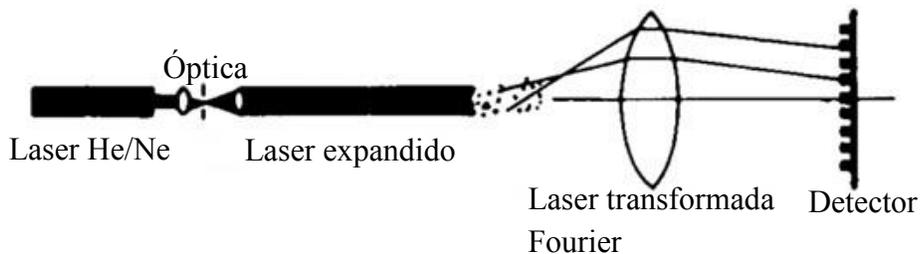


Figura 32. Esquema del aparato comercial de difracción laser (Carrión, 1992).

Los resultados de esta técnica o medida son normalmente dados como: tamaño medio o medida de la distribución en peso o volumen y también transformaciones a número, longitud y superficie. Esto va acompañado del grado de dispersión de la campana de Gauss resultante y de la mediana al 50% y otros porcentajes. La distribución se muestra en frecuencia y acumulada y otros parámetros derivados (Carrión, 1992).

1.14.2 Tamaño y distribución de partícula

En las emulsiones ordinarias se habla a veces de diámetro promedio de las gotas. Sin embargo, las propiedades de la emulsión no depende sólo del diámetro promedio, y la única forma de describir la geometría de una emulsión es por su distribución de tamaño de gotas en histogramas (Figura 33).

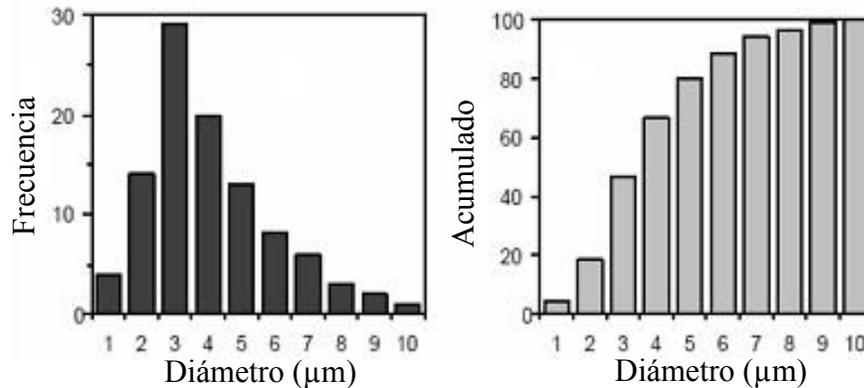


Figura 33. Histogramas diferencial (a) y acumulativo (b) de una distribución de tamaño de partícula (Fernández, 2006).

El tamaño y la distribución de tamaño de las gotas tiene influencia en las propiedades de las emulsiones, como la velocidad de degradación, la estabilidad a grandes tiempos, la resistencia al cremado (McClements, 2004a), y la textura y la apariencia óptica (Fernández, 2006). Una vez que una emulsión ha sido formada usando homogeneización u otros métodos, es necesario caracterizarla, específicamente en términos de su tamaño y distribución (McClements, 2004a). Una forma habitual de caracterizar la distribución de tamaños de las emulsiones es el uso de parámetros que indiquen su dispersión, como el tamaño de gota medio (Polat y col., 1999) y el diámetro sauter (Sajjad y col., 2002).

La distribución de tamaños de gota informa sobre la cantidad de gotas de cada tamaño que tiene la muestra de la emulsión medida. Las distribuciones se pueden expresar como porcentaje del número de gotas de un determinado tamaño, porcentaje del volumen de gotas de un tamaño o porcentaje del área interfacial en función del tamaño de gota. Al mismo tiempo se pueden representar funciones acumuladas o diferenciales (Fernández, 2006).

1.15 Estabilidad de sistemas dispersos por transmisión y retrodispersión de luz

La luz se propaga en línea recta con intensidad constante hasta que encuentra un obstáculo. Cuando esto ocurre dos posibles situaciones pueden darse: la luz es absorbida (la intensidad deja de ser constante) o es dispersada (la dirección de propagación cambia). Si la luz encuentra más de un obstáculo en su propagación a través de un medio tenemos que en el medio se produce dispersión múltiple de luz y si el medio pierde su transparencia debido a la dispersión múltiple se dice que el medio es turbio. Un concepto fundamental en la descripción de la dispersión múltiple de luz es el recorrido libre medio, el cual es la longitud característica que describe el proceso de dispersión y es definido como la distancia promedio que recorre la luz entre dos dispersiones consecutivas. Cuando la luz isótropa se propaga en semejante medio lo hace siguiendo trayectorias aleatorias. Que la dispersión sea isótropa significa que la luz pierde información sobre su dirección de procedencia tras cada dispersión. Si iluminamos con un onda plana una muestra que contiene pequeñas partículas, la luz se propaga siguiendo diferentes trayectorias, tal y como se muestra en la Figura 34 y esto varía dependiendo el estado de dispersión de la muestra (Gómez, 1999).

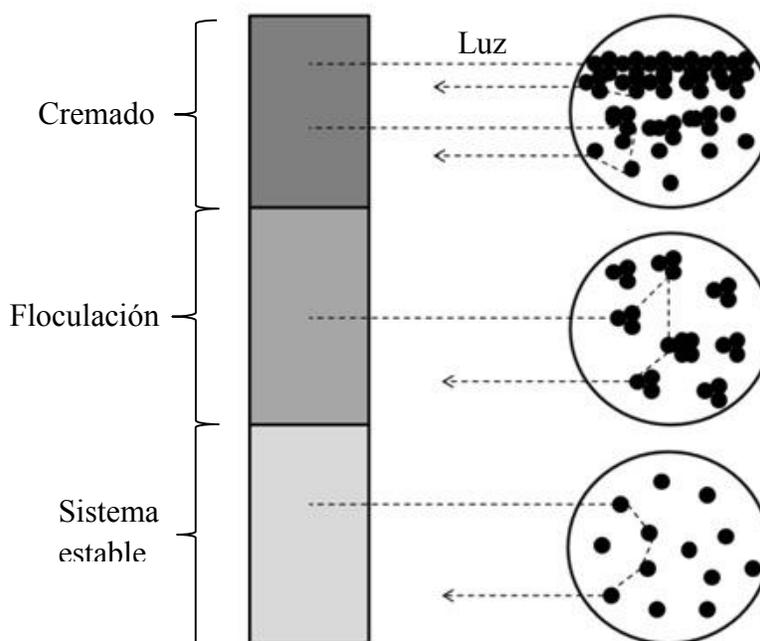


Figura 34. Variaciones en la retrodispersión de la luz a través de una emulsión.

Los fenómenos de desestabilización más importantes que afectan la homogeneidad de las emulsiones son la variación del tamaño de partícula por agregación (coalescencia, floculación) y posteriormente la migración de partículas (cremado). Las técnicas comúnmente usadas para detectar la desestabilización física, son mediante la vista ó con instrumentos analíticos más precisos y confiables, sin embargo, muchos sistemas dispersos tienden a ser concentrados, opacos y turbios por lo que no es posible realizar buenas mediciones de estabilidad. Nuevos instrumentos se basan en la retrodispersión (Figura 35a) y transmisión (Figura 35b) de luz donde la señal es primeramente tratada por el instrumento y pasada a través de un convertidor de voltaje. Un microprocesador lleva acabo la adquisición de datos en una conversión análoga a digital hasta ser mostrada y almacenada como resultado final (Mengual y col., 1999).

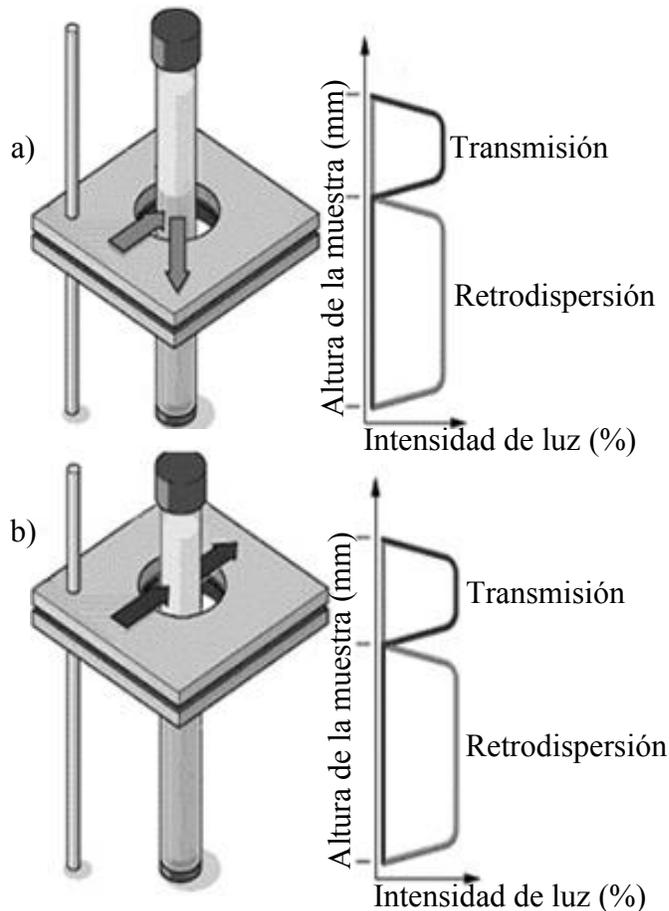


Figura 35. a) Luz retrodispersada y b) Luz transmitida en un sistema (Formulation, 2009).

II. METODOLOGÍA

2.1 Objetivos

- Objetivo general

Evaluar el efecto de la agitación mecánica controlada y la composición en las propiedades reológicas, texturales y estabilidad de cremas vegetales.

- Objetivo particular 1

Evaluar el efecto de la agitación mecánica controlada en crema vegetal a diferentes concentraciones de grasa vegetal, realizando pruebas de cizalla oscilatoria, de tamaño de partícula, estabilidad y texturales.

- Objetivo particular 2

Evaluar el efecto de la agitación mecánica controlada en crema vegetal a diferentes concentraciones de leche descremada, realizando pruebas de cizalla oscilatoria, de tamaño de partícula, estabilidad y texturales.

- Objetivo particular 3

Evaluar el efecto de la agitación mecánica controlada en crema vegetal a diferentes concentraciones de almidón lipofílico, realizando pruebas de cizalla oscilatoria, de tamaño de partícula, estabilidad y texturales.

2.2 Diseño experimental

En el Cuadro 2 se muestran los niveles de variación para las diferentes formulaciones de crema vegetal.

Cuadro 2. Tabla de niveles de variación, por objetivo.

Objetivo	Almidón lipofílico(%)(AL)	Leche descremada(%)(LD)	Grasa vegetal(%)(GV)
1	12	5	15, 18, 20
2	12	0, 5, 7.5	20
3	8, 10, 12	5	20

Para el análisis estadístico se calculó promedio, desviación estándar y coeficiente de variación de cada una de las propiedades evaluadas, posteriormente se aplicó una prueba de

Tukey en cada objetivo para corroborar si es que existe diferencia significativa entre los resultados, por efecto de las variables manejadas.

2.3 Materiales

- **Almidón Lipofílico**

Está elaborado a partir de almidón de maíz waxy (maíz ceroso) el cual contiene prácticamente 100% de amilopectina (estructura ramificada del almidón). Ha sido tratado para que pueda ser disuelto en agua fría y proporcione relativa baja viscosidad a altas concentraciones. Además tiene la modificación química con el n-anhidro octenil succínico OSAN (por sus siglas en inglés) lo que le confiere sus propiedades emulsificantes.

Compañía: CARGILL DE MEXICO

Denominación comercial: EMCAP 12633 MODIFIED FOOD STARCH

Humedad 8.17%

pH: 3.91

- **Leche Descremada**

Es el producto obtenido por deshidratación de leche pasteurizada, que se presenta como un polvo uniforme, sin grumos, de color blanco amarillento. Contiene todos los componentes naturales de la leche normal.

Denominación comercial: LAMESA

Humedad: 5.2%

- **Grasa vegetal**

Se obtiene a partir de aceite neutro blanqueado sometido a un proceso de hidrogenación donde se tiene lugar un cambio químico a nivel molecular, que tiene como objetivo estabilizar los aceites y proveer de la consistencia adecuada a las materias grasas para su aplicación final, a diferente temperatura se puede obtener una cantidad de sólidos variable dependiendo lo que se desee obtener y conocer a que temperatura los sólidos de encuentran totalmente fundidos (Cuadro 3).

Descripción: Producto elaborado a partir del mesocarpio carnoso del fruto de la palma de aceite (*Elaeis guineensis*), el cual es sometido a los procesos de refinación física, blanqueado y deodorización al alto vacío.

Ingredientes y aditivos: Aceite de palma RBD 100%

Proveedor: Industrial aceitera MARAVILLA

Nombre comercial: MANTECA COLON 5P

Cuadro 3. Perfil de temperatura del aceite de palma.

Temperatura °C	Contenido de sólidos	
	Mínimo	Máximo
10	42	50
15	31	37.5
20	20	25
30	6	9
35	3	6
40	0	2

2.4 Elaboración de crema vegetal

Para preparar la crema vegetal se siguió el diagrama mostrado en la Figura 36. La grasa se fundió completamente por calentamiento en una parrilla eléctrica a $T=45^{\circ}\text{C}$ durante 10 minutos. Para la preparación de la fase continua, primeramente se mezclaron los polvos (AL y LD) con ayuda de una espátula, en seco de manera que quedo una mezcla homogénea, posteriormente se dispersaron en agua utilizando un agitador de propelas IKA RW20 a 800 RPM hasta lograr la homogeneidad del sistema. Finalmente la emulsión se preparó homogeneizando las dos fases mediante un homogeneizador SILVERSON a velocidad de 2300 RPM (entre marcas 6 y 7 de la perilla del homogeneizador) durante un tiempo de 3 minutos. Agregando la materia grasa en forma de hilo a la fase continua.

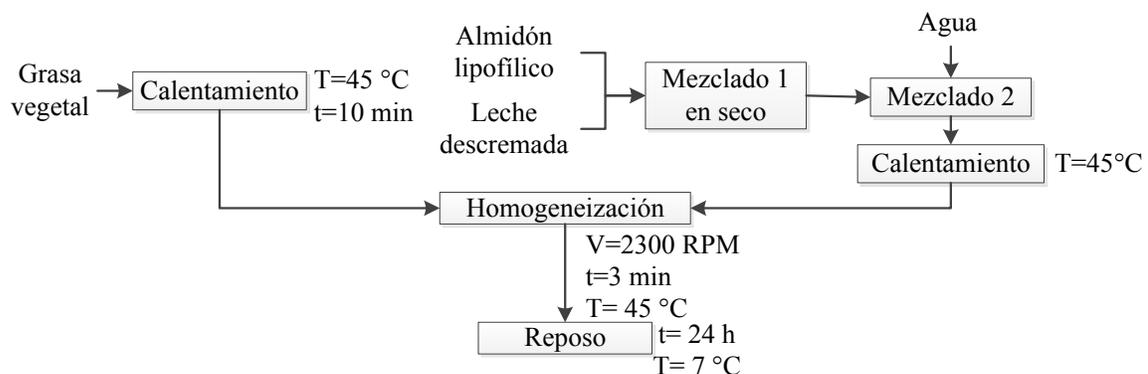


Figura 36. Diagrama de elaboración para las cremas vegetales.

2.5 Métodos de evaluación

Se estableció la referencia para “agitación mecánica controlada” con las iniciales AMC. Las pruebas se realizaron a las cremas antes y después de la AMC. Cada método de evaluación y secuencia de cálculo se describen a continuación.

2.5.1 Agitación mecánica controlada (AMC)

La agitación mecánica controlada fué un proceso crucial en el presente proyecto, puesto que se estudió cual es la influencia que ésta tiene en la cinética de desestabilización, textura, viscoelasticidad y tamaño de partícula de las cremas vegetales. Después de que la crema vegetal alcanzo la temperatura de refrigeración (7°C), la AMC se realizó en un viscosímetro rotacional marca HAAKE modelo VT550 utilizando la geometría MV3 de cilindro. Cada muestra se colocó en un vaso de vidrio de 500 ml enchaquetado adaptado al baño de agua del viscosímetro, con la finalidad de controlar la temperatura mediante la recirculación de agua por el espacio anular del vaso como se muestra en la Figura 37.



Figura 37. Representación del arreglo para el experimento de cizalla estacionaria.

La AMC se realizó mediante la interfaz de usuario del programa RheoWin Job manager del viscosímetro, en donde fueron establecidas las condiciones de prueba, propuestas a partir de actividades preliminares realizadas; la velocidad de cizalla que se utilizó fue de 50 s^{-1} durante 30 minutos a una temperatura de operación 15°C . Durante el cizallamiento controlado, se capturaron datos de torque en función del tiempo (Figura 38), un incremento en el torque está relacionado con un incremento en la consistencia de las cremas.

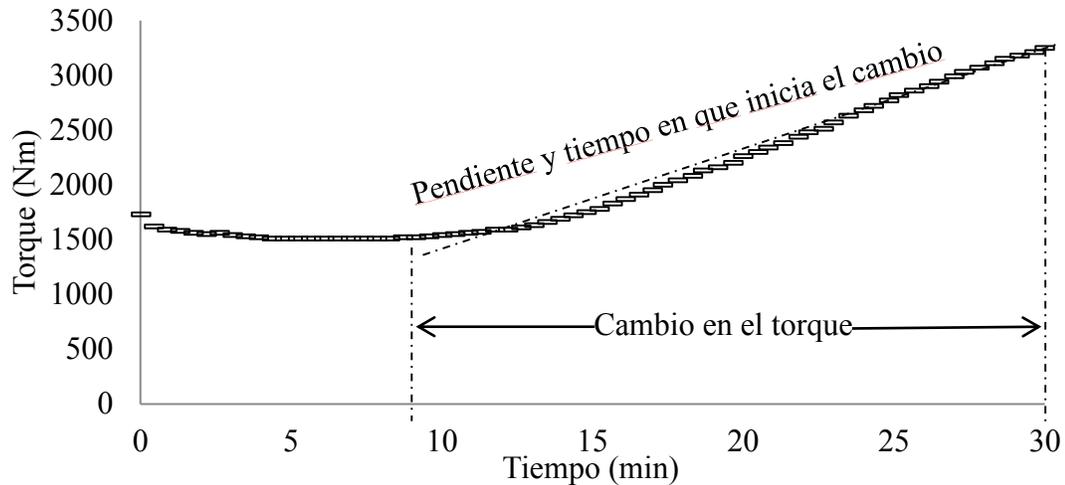


Figura 38. Seguimiento gráfico durante el cizallamiento.

De la curva de torque en función del tiempo se obtuvo el tiempo de inicio de incremento del torque y la pendiente de la curva a partir de este tiempo, lo que permitió calcular la velocidad (Nm/min) de cambio de la consistencia de la crema.

2.5.2 Estabilidad

Se utilizó el equipo Turbiscan modelo MA2000 (Formulaction, Francia), el cual consiste en sensores sincronizados emitiendo pulsos infrarrojos que se mueve a lo largo de una celda plana para escanear la altura de la muestra. En un tubo de borosilicato se introdujeron máximo 6 milímetros de muestra, asegurándose con los taponos y empaque de éstos, que no se filtre la muestra (tomar los tubos por los extremos). Con mucho cuidado, se insertó la muestra en el Turbiscan MA 2000, poniendo especial atención en que la muesca del tapón se ajuste y el tubo quede inmóvil.

Se realizaron repeticiones a temperatura de $23\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ cada 4 horas, de 3 a 4 veces al día hasta que la muestra se había separado completamente y el perfil ya no mostraba cambios, entre las cuales los tubos con muestra fueron almacenados a una temperatura de $7\text{ }^{\circ}\text{C}$. Cada repetición de muestra se realizó en el mismo gráfico correspondiente a manera de superponer las curvas y de este modo observar el efecto.

- **Análisis de la cinética de desestabilización**

El Turbiscan MA 2000, presenta los resultados a modo de gráficos de transmisión y retrodispersión de luz en función de la distancia del tubo cada 40 μm a lo largo del tubo de la muestra de máximo 80 mm de longitud. Realizando un ajuste en modo referencia dentro del programa se realiza una superposición de las curvas para poder percibir las variaciones. De esta forma, un sistema estable, será descrito por una superposición de curvas de transmisión y retrodispersión (Figura 39).

Mientras que en la Figura 40a se muestra que la retrodispersión decrece en el fondo de la muestra debido a la migración de glóbulos de grasa hacia la superficie (cremado) del tubo y por lo tanto se da lugar a un fenómeno de clarificación en el fondo, donde al no existir partículas que impidan el paso de la luz la transmisión aumenta (Figura 40b).

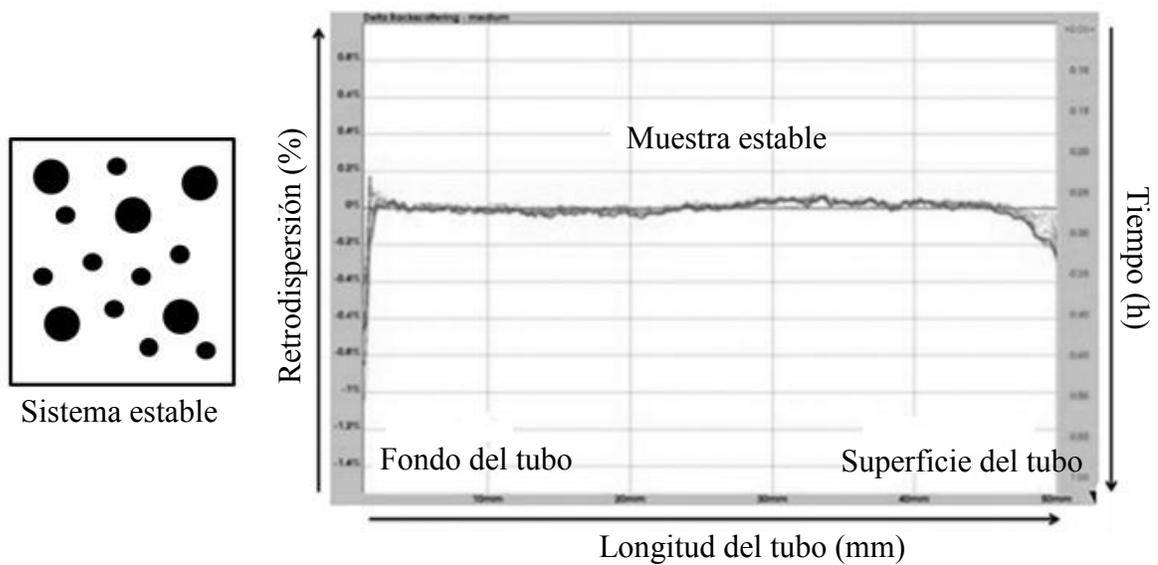


Figura 39. Curva característica de un sistema estable.

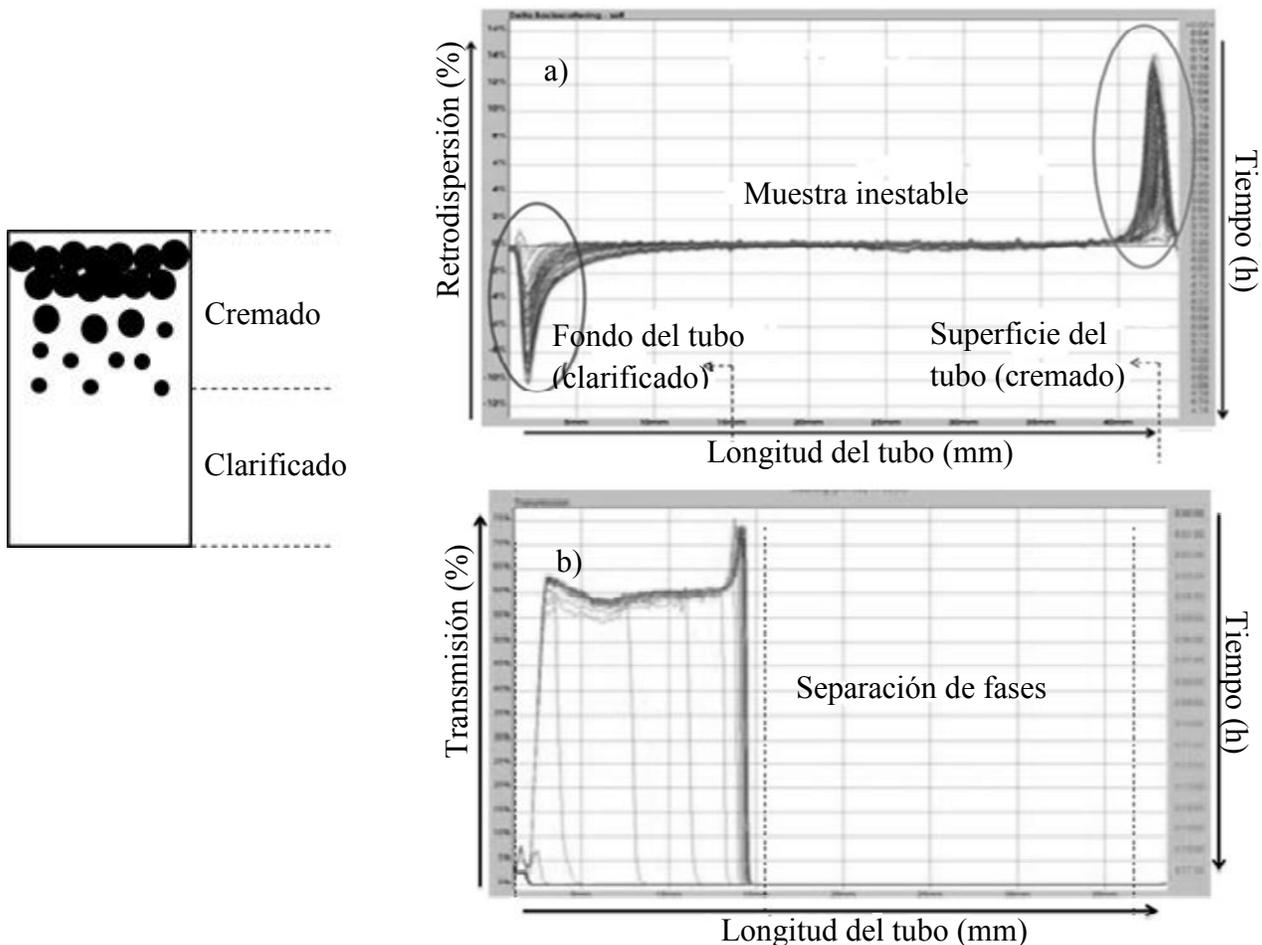


Figura 40. Gráfico de a) retrodispersión y b) transmisión para una muestra inestable mostrando los fenómenos de cremado y clarificado.

Una vez que se ha identificado cada fenómeno de desestabilización en la muestra, se ajusta la cinética al modelo sigmoideal (Figura 41) a través del programa matemático “Curve Expert” con la finalidad de calcular la progresión temporal del espesor de drenado desde el inicio hasta acercarse a un máximo en cierto tiempo pasando por una región característica intermedia (Figura 28). De este modo se pueden conocer las constantes que describen los fenómenos ocurridos en los espesores del tubo en función del tiempo, dados por la ecuación:

$$y = \frac{ax^b}{c^b + x^b} \quad (8)$$

Donde y es el espesor de drenado (mm), a es el volumen máximo de drenado (mm), b es el ajuste al comportamiento sigmoideal, c es el tiempo requerido para drenar la mitad del volumen máximo (hr).

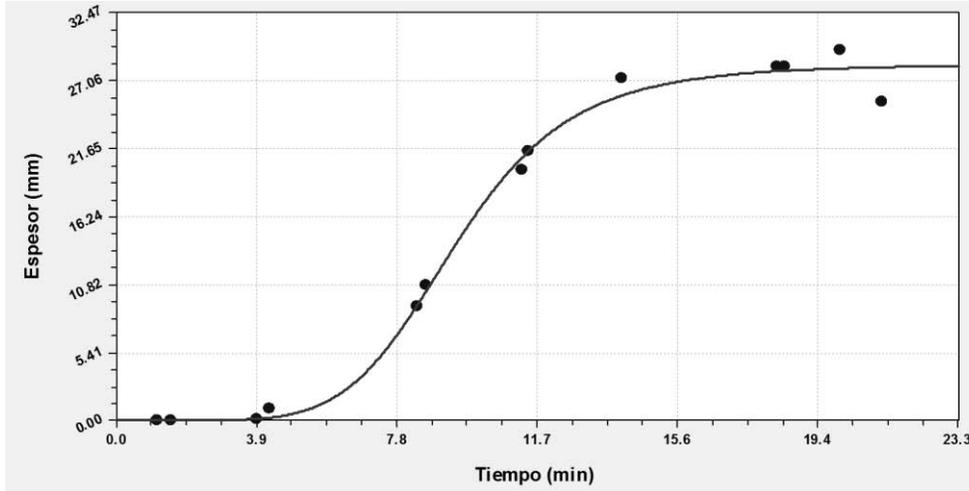


Figura 41. Gráfico modelo de un comportamiento sigmoideal.

2.5.3 Distribución de tamaño de partícula

Para la determinación de distribución de tamaño de partícula, se utilizó el granulómetro Cilas 930e (Cilas, Francia), en donde la muestra, es transportada mediante la dispersión en medio líquido o gaseoso, pasa entre un rayo láser monocromático. La luz se difracta en diferentes ángulos por las partículas y se mide usando un detector multicanal de silicón (Figura 42) el cual es conectado a un ordenador (CILAS, 2012).

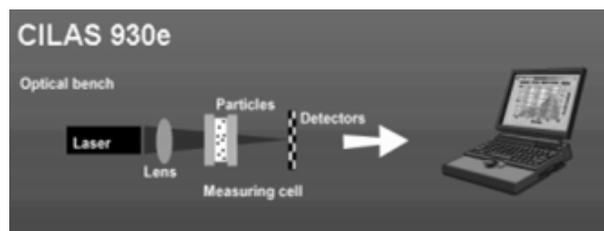


Figura 42. Funcionamiento del analizador de partículas Cilas 930e (CILAS, 2012).

Para las mediciones después del cizallamiento, se calentó un gramo de muestra a temperatura de 60 °C con la finalidad de fundir los agregados generados por la coalescencia parcial, y posteriormente mezclar con 10 ml de solución de dodecil sulfato de sodio al 0.5% a la misma temperatura, el cual actuó como un surfactante, esto con la finalidad de aislar a los agregados de grasa unidos por puentes (Boode, 1992) (ver sección 1.11.3), para las

mediciones antes del cizallamiento, se realizó el mismo procedimiento de mezclado, pero sin aplicar un calentamiento previo. Se agregaron los mL de muestra necesarias para mantener una obscuración de entre 9% a 11% durante la prueba. Cabe agregar que las pruebas se realizaron con y sin ultrasonido.

- **Análisis del gráfico acumulativo**

En el software del analizador de partículas “Size Expert” se muestran gráficos del tipo presentado en la Figura 43. En donde se lee el histograma % en volumen de partículas de diferente tamaño y valores acumulativos.

Dependiendo de las características de la muestra, se pueden obtener gráficos que presenten dominios modales, bimodales o multimodales, a partir de esto se obtiene el diámetro promedio predominante y la curva de distribución.

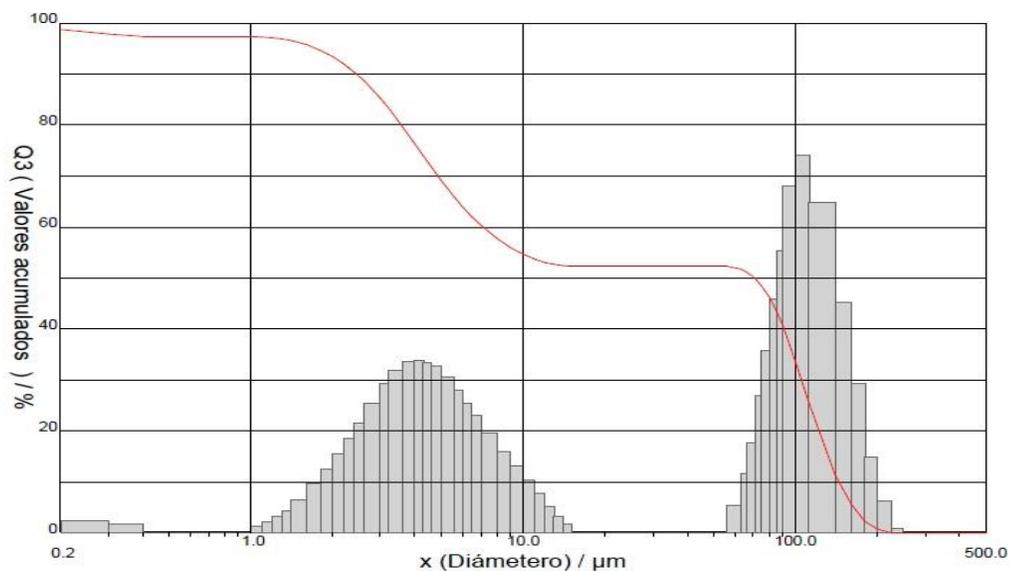


Figura 43. Curva de distribución diferencial y acumulativa de tamaño de partícula (CILAS, 2012).

2.5.4 Propiedades adhesivas

Se utilizó el texturómetro Texture Analyzer TAX-T2 (Stable Micro Systems, Inglaterra), el cual es un instrumento computarizado que puede medir y/o controlar fuerza, distancia y tiempo, mediante una deformación a velocidad controlada, imitando las acciones del consumidor con los alimentos (compresión, masticación, corte, entre muchos otros). La prueba consiste en un ciclo de penetración y retirada para evaluar la consistencia y

propiedades adhesivas de la crema vegetal. La muestra se colocó en caja Petri de 5 cm de diámetro llenándola hasta el ras. Utilizando como dispositivo un cilindro de acrílico de 1 in de diámetro, se penetró la muestra a una velocidad de 2 mm/s, una distancia de 8 mm, retirando el dispositivo con una velocidad de 10 mm/s y una temperatura de 7 °C.

- **Análisis de la curva de adhesividad**

Al realizar la prueba de adhesividad, mediante el programa Texture Expert se obtuvo un gráfico fuerza en función del tiempo como se muestra en la Figura 44 y se pueden obtener los siguientes parámetros:

- Dureza (D): Fuerza máxima durante la penetración (N).
- Fuerza adhesiva (FA): Fuerza máxima durante la retirada (N).
- Trabajo adhesivo (TA): Área bajo la curva de retirada antes de la fuerza máxima (N).
- Trabajo cohesivo (TC): Área bajo la curva de retirada después de la fuerza máxima (N).
- Adhesividad: TA+TC (N).
- Estiramiento (E): Distancia entre el inicio de la curva retirada y el momento en que la fuerza cae a cero o a un valor constante (mm).

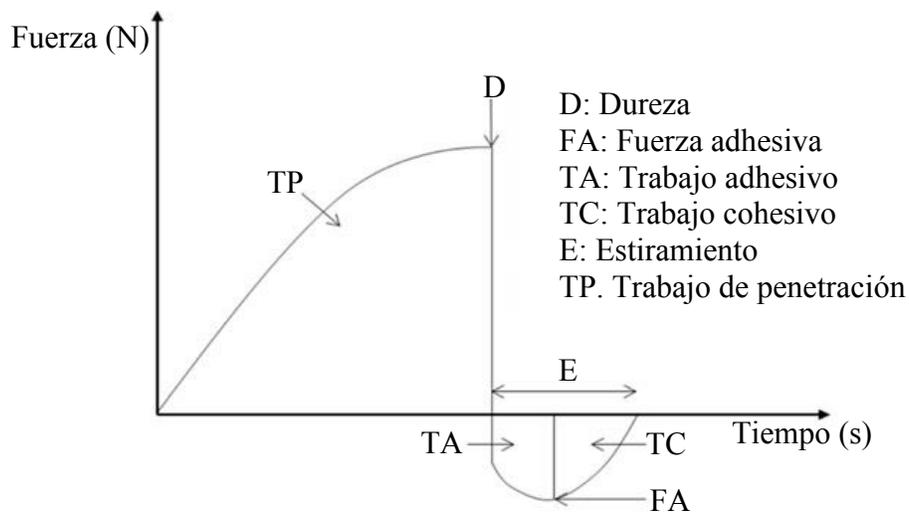


Figura 44. Curva de adhesividad (fuerza vs tiempo) y parámetros representados.

2.5.5 Propiedades viscoelásticas

Se utilizó un reómetro Physica MCR 301 (Anton Paar, Austria), con una geometría de cono de 75 mm, 1°. La temperatura antes de colocar la muestra se fijó a 7°C durante todas las pruebas, puesto que es la temperatura de almacenamiento, este control se realizó a través de un sistema Peltier adaptado al reómetro.

Se realizó primeramente un barrido de esfuerzo (sección 1.14.3) a frecuencia constante (1Hz) en un intervalo de esfuerzo de 0.01 Pa – 10 Pa con la finalidad de identificar en que intervalo de esfuerzo se encuentra la zona de viscoelasticidad lineal, en la cual los módulos elástico (G') y viscoso (G'') son independientes del esfuerzo. Posteriormente se realizó un barrido de frecuencia (sección 1.14.4) dentro del intervalo de frecuencia (0.05 Hz – 10 Hz), manteniendo constante el esfuerzo determinado en el barrido de esfuerzo, de este modo se obtendrá el espectro mecánico de la crema vegetal.

- **Análisis de barrido de esfuerzo y frecuencia**

Como se muestra en la figura 45 primeramente se obtuvo el gráfico del barrido de esfuerzo donde se muestra G' y G'' en función del esfuerzo.

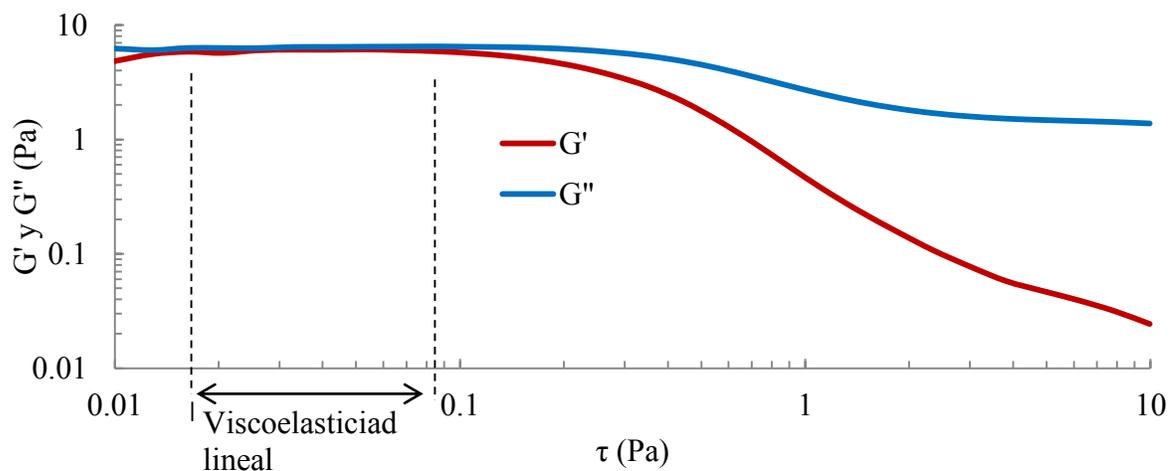


Figura 45. Gráfico de barrido de esfuerzo delimitando la zona de viscoelasticidad lineal.

Se observan los valores de esfuerzo donde los módulos G' y G'' son independientes del esfuerzo, se encuentran en el intervalo entre 0.01 a 0.1 Pa, por lo que el valor constante de esfuerzo seleccionado para realizar el barrido de frecuencia fue de 0.05 Pa. Una vez establecido el valor de esfuerzo donde se encontró la zona de viscoelasticidad lineal, se

realizará un barrido de frecuencia, en donde gráficamente se muestra G' y G'' en función de la frecuencia, como se representa en la Figura 46.

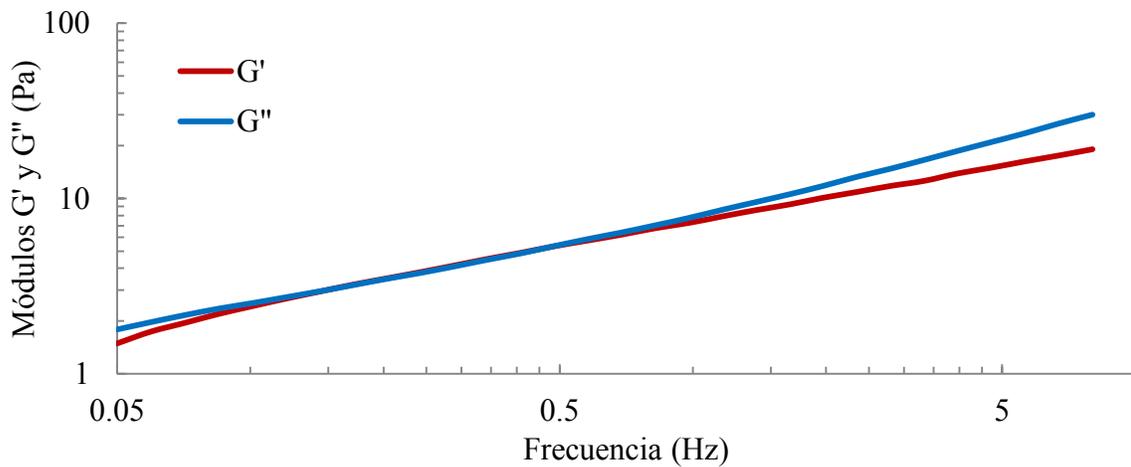


Figura 46. Gráfico modelo de un barrido de frecuencia en donde se muestra el predominio del módulo viscoso.

Posteriormente se realizará una interpretación gráfica de los resultados, juzgando el comportamiento y predominio de los módulos elástico y viscoso, según sea su tendencia en el gráfico y realizando un ajuste de las curvas al modelo de la potencia.

$$G' = a' f^{b'} \quad (\text{ec } 9)$$

$$G'' = a'' f^{b''} \quad (\text{ec } 10)$$

Donde el valor de b representa la dependencia de G' y G'' con la frecuencia y a indica el valor que tomaría G' y G'' a frecuencia cero, tiempo de observación infinito. A mayor valor de a , mayor es la contribución del módulo en cuestión al comportamiento del material en tiempo infinito.

III. ANÁLISIS DE RESULTADOS

3.1 Efecto de la grasa vegetal

3.1.1 Agitación mecánica controlada

En la Figura 47 se muestra el seguimiento de torque en función del tiempo durante la AMC variando la concentración de grasa vegetal en las cremas, se observa que a una concentración alta de GV, el cambio en la consistencia resultó ser muy marcado a diferencia de las otras dos concentraciones donde se tuvo una tendencia constante y no se observa cambio. Lo que resultó más representativo es que de concentración baja (15%) a media (18%), el torque se duplicó (de 500 a 1000 Nm) y a la máxima concentración (20%) aumentó aún más (1700 Nm), lo cual indica que; desde antes de comenzar a aplicar una fuerza mecánica, la alta cantidad de grasa promovió la consistencia de las cremas, y formó más agregados por coalescencia parcial otorgando una resistencia relativamente alta durante el reposo.

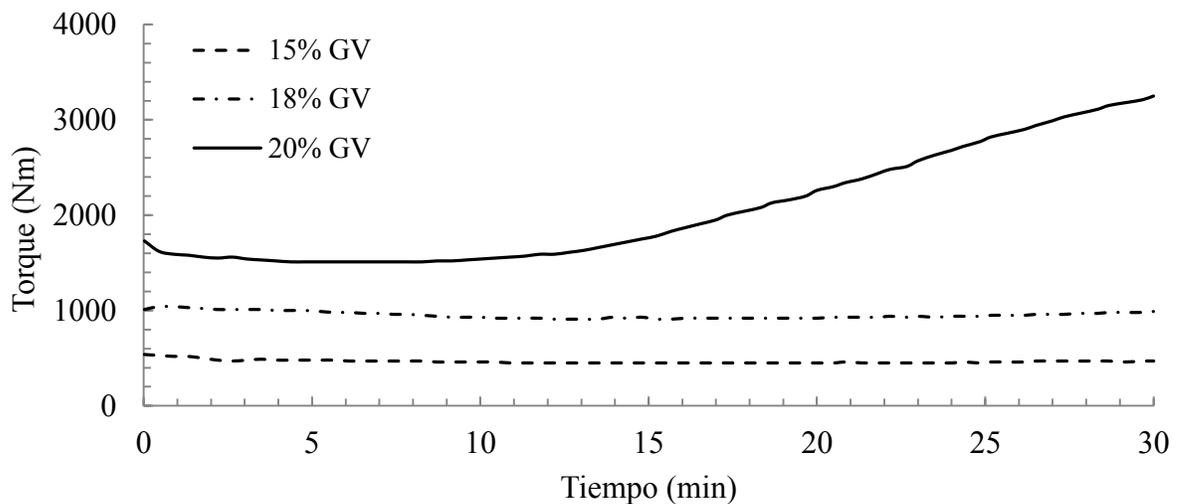


Figura 47. Torque en función del tiempo al variar el porcentaje de GV.

Tomando en cuenta la pendiente y tiempo de inicio del aumento de consistencia como se muestra en el Cuadro 4, se observa que al tener más grasa dispersada en el sistema (>18%), las velocidades de cambio aumentan y por consiguiente se requerirá un tiempo de agitación menor (12 minutos) para modificar la consistencia de las cremas. Ya que la cantidad de grasa presente en el sistema es mayor, la AMC forma redes de cristales y agregados por

coalescencia parcial en un menor tiempo de agitación (Fennema, 2000), lo cual modifica rápidamente la consistencia de la crema vegetal.

Cuadro 4. Velocidades de cambio de torque al variar el porcentaje de GV.

%GV	Pendiente (Nm/min)	Tiempo de inicio del aumento de consistencia (min)
15	2.98	24
18	3.84	15
20	98.83	12

3.1.2 Distribución de tamaño de partícula

Como se observa en la Figura 48, antes de aplicar una agitación mecánica controlada, se tienen curvas con distribución bimodal, el aumento en la concentración de GV (de 15 a 20%) ocasiono un aumento en un 2% de la densidad de población de los glóbulos de grasa, y el diámetro modal de los glóbulos pequeños aumento significativamente (zona 1); después de que la crema vegetal fue sometida a una fuerza de cizalla, el incremento del diámetro modal no presentó diferencia significativa (Cuadro 5), sin embargo al manejar concentraciones de grasa de 18 y 20% (Figura 45b y 45c) las distribuciones de tamaño cambiaron, de tal forma que la acción cizallante dio lugar a la coalescencia parcial por rozamiento de los glóbulos de tamaño pequeño (2 – 4 μm en la zona 1) con los de tamaño grande (100 – 200 μm en la zona 2) disminuyendo su densidad de población de 1 a 3%, esto resultó en la formación de glóbulos de un nuevo tamaño (10 – 40 μm en la zona 3) con densidad cercana a un 3% resultando en curvas de distribución multimodales, y si bien el diámetro medio, el cual decrece con diferencia significativa a medida que se aumenta el porcentaje de GV, la densidad de población de los agregados va en aumento, lo cual indica que el efecto de la grasa sólida tiene una relación proporcional entre la concentración de grasa vegetal y la formación de nuevos agregados por coalescencia parcial (Fennema, 2000).

Cuadro 5. Diámetro modal de partícula al variar el porcentaje de GV y AMC.

Variable de estudio	Zona 1	Zona 2	Zona 3	
%GV	15	4.0a	126.0a	0
	18	3.6b	120.0a	0
	20	3.2c	112.0a	0
AMC	Antes	3.6a	130.6a	0
	Después	3.6a	108.0a	30.0a

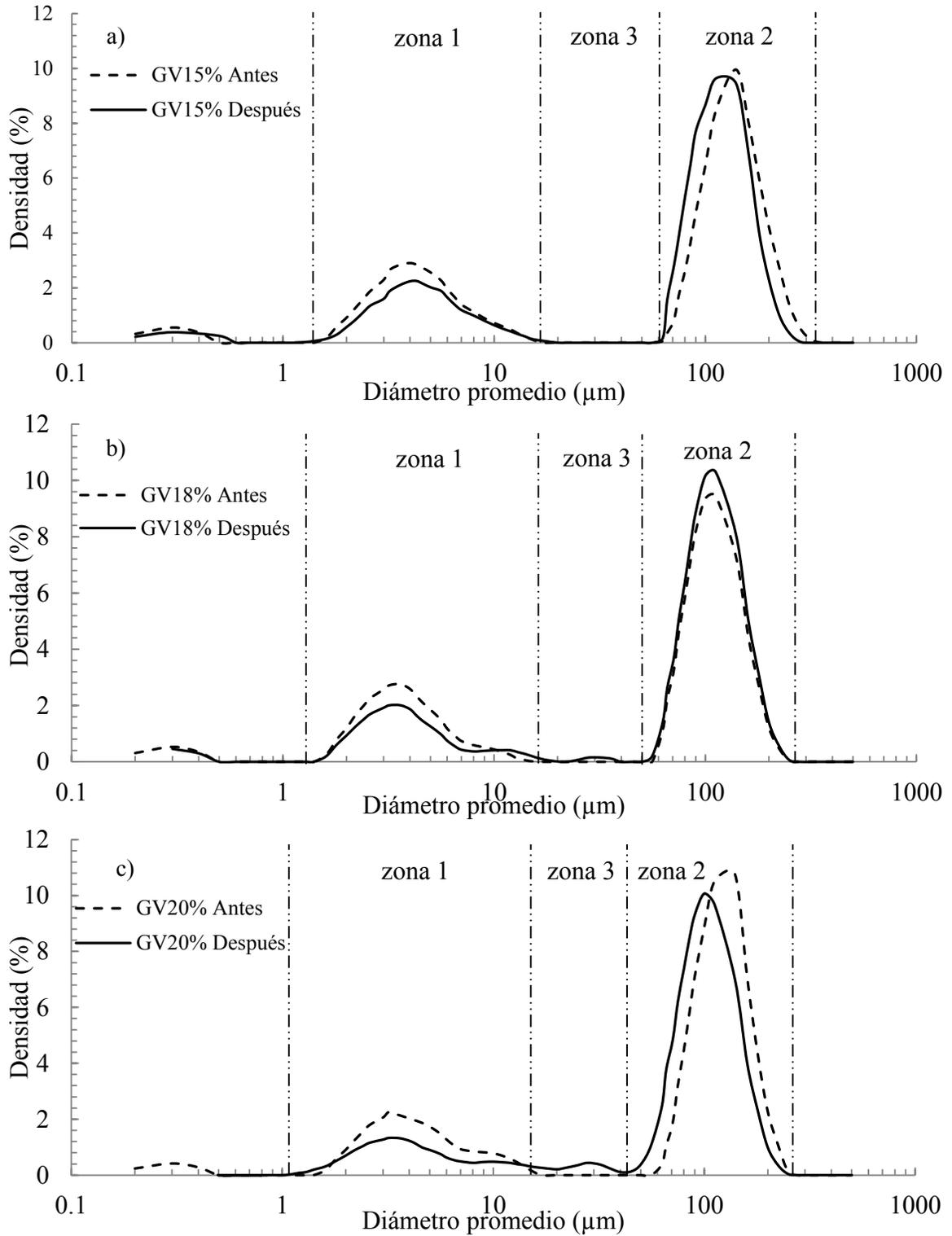


Figura 48. Distribución de tamaño a (a) 15%, (b) 18%, (c) 20% de GV antes y después de la AMC.

3.1.3 Cizalla oscilatoria

En el Cuadro 6 se muestran los valores determinados gráficamente en el barrido de esfuerzo, los cuales representan el intervalo de viscoelasticidad lineal donde G' y G'' son independientes del esfuerzo. Los resultados no presentan gran variación, puesto que antes del cizallamiento se encontraron entre 0.04 – 0.05 Pa y después de cizallar entre 0.04 – 0.06 Pa, el ligero aumento del intervalo indica que con el cizallamiento se obtienen cremas con una mayor consistencia puesto que el esfuerzo máximo a aplicar aumenta y por lo tanto la zona de viscoelasticidad lineal se encuentra en un intervalo más amplio de esfuerzo.

Cuadro 6. Zona de viscoelasticidad lineal al variar el porcentaje GV.

%GV	Zona de viscoelasticidad lineal (Pa)	
	Antes de la AMC	Después de la AMC
15	0.04	0.04
18	0.05	0.05
20	0.04	0.06

En la Figura 49a-c se puede observar un punto de cruce entre G' y G'' para las tres concentraciones de GV, donde la frecuencia a la que ocurre el cruce varía a medida que se tiene un porcentaje más alto de sólidos grasos.

En el cuadro 8 se observa que el cambio de concentración baja a media de GV no ocasiona diferencia significativa en el comportamiento elástico de la crema. El comportamiento viscoso aumenta (Cuadro 7) a frecuencias altas indicando que a 15% de GV (figura 49a) se tiene una crema con estructura de bajo peso molecular de acuerdo al comportamiento descrito por Mezger en 1991, y que a medida que se aumenta la concentración (figura 49b y 49c), el comportamiento elástico resulta predominante en un intervalo más amplio de frecuencias, es decir, el punto de cruce se da a frecuencias mayores ($f > 1.5$ Hz). Si bien la AMC no causa diferencia significativa en los módulos (Cuadro 8), a 20% de GV el sistema tiene un comportamiento predominantemente sólido propio de una floculación extensiva de glóbulos entre los sólidos grasos (Bower y col., 1999), los cuales al ser almacenados y tratados a baja temperatura tienen una mayor resistencia al trabajo mecánico aplicado.

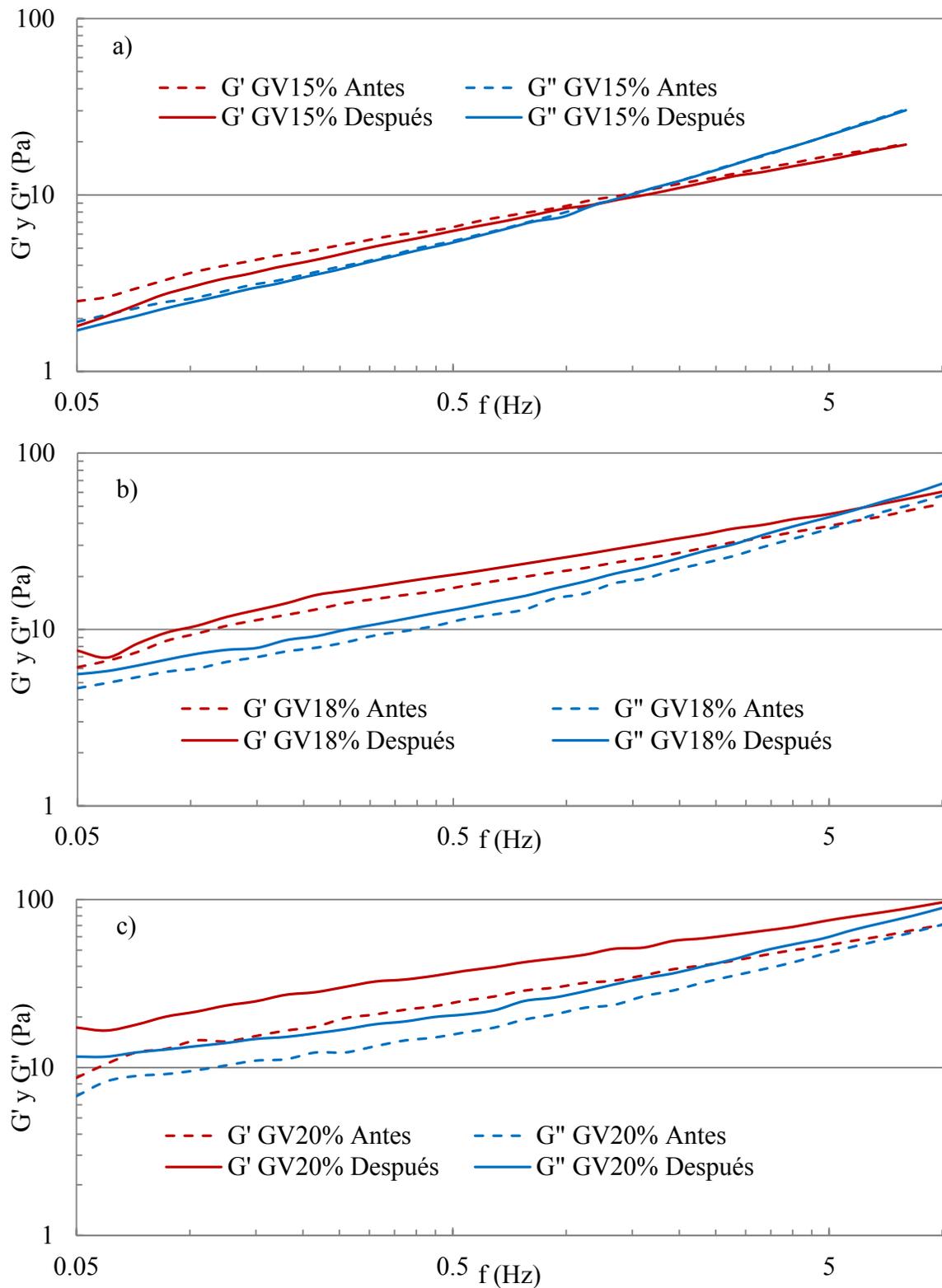


Figura 49. Espectro mecánico de la crema vegetal a (a), 18% (b) y 20% (c) de GV antes y después de la AMC.

Cuadro 7. Dependencia de los módulos G' y G'' con la frecuencia al variar el porcentaje de GV y AMC.

Antes de la AMC				
% GV	a' (Pa)	b'	a'' (Pa)	b''
15	8.755	0.397	8.616	0.538
18	21.616	0.374	16.732	0.469
20	30.498	0.361	23.296	0.418
Después de la AMC				
% GV	a' (Pa)	b'	a'' (Pa)	b''
15	8.110	0.441	8.437	0.556
18	25.406	0.383	19.46	0.466
20	45.216	0.324	30.32	0.388

Cuadro 8. Efecto del porcentaje de GV y AMC sobre los módulos G' y G'' con la frecuencia.

Variable de estudio		a' (Pa)	b'	a'' (Pa)	b''
%GV	15	8.433b	0.419a	8.526b	0.447a
	18	23.51ab	0.378a	18.1ab	0.467b
	20	37.86a	0.343a	26.82a	0.403c
AMC	Antes	20.29a	0.377a	16.21a	0.475a
	Después	26.2a	0.383a	19.41a	0.470a

3.1.4 Prueba de adhesividad

En la figura 50 se muestra que a 18% y 20% de GV no hay diferencia significativa en la dureza, fuerza adhesiva, adhesividad y estiramiento (Cuadro 10), sin embargo la adhesividad disminuye (Cuadro 9) debido a que el incremento en la cantidad de sólidos grasos en el sistema da como resultado la formación de estructuras cristalinas termodinámicamente más estables pero menos cohesivas (Maragoni y Hartel, 1998) reduciendo el estiramiento durante el almacenamiento a baja temperatura.

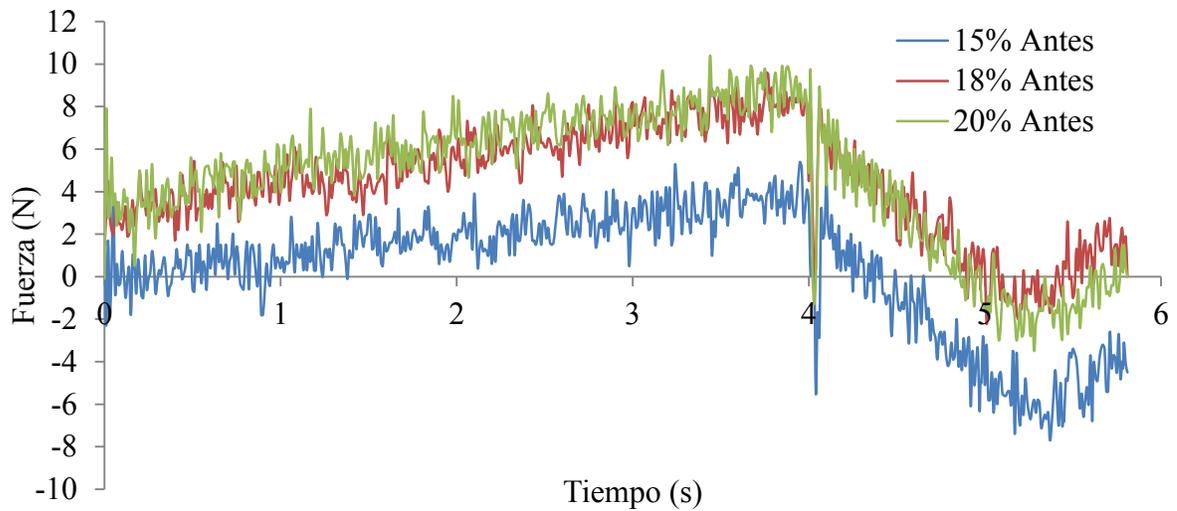


Figura 50. Curvas de adhesividad antes de la AMC al variar el porcentaje de GV.

En la Figura 51 se presentan tendencias similares superpuestas de las curvas de adhesividad, y si bien, la dureza, fuerza adhesiva, adhesividad y estiramiento no presentan diferencia significativa después de la AMC (Cuadro 10), el cizallamiento a baja temperatura da como resultado solidos coalescidos parcialmente de forma irregular que aumentan la dureza y disminuyen la adhesividad de las cremas, y físicamente ocasionando que la red de cristales de grasa se retraiga separándose la fase continua de la dispersa (Kilcast y Roberts, 1997).

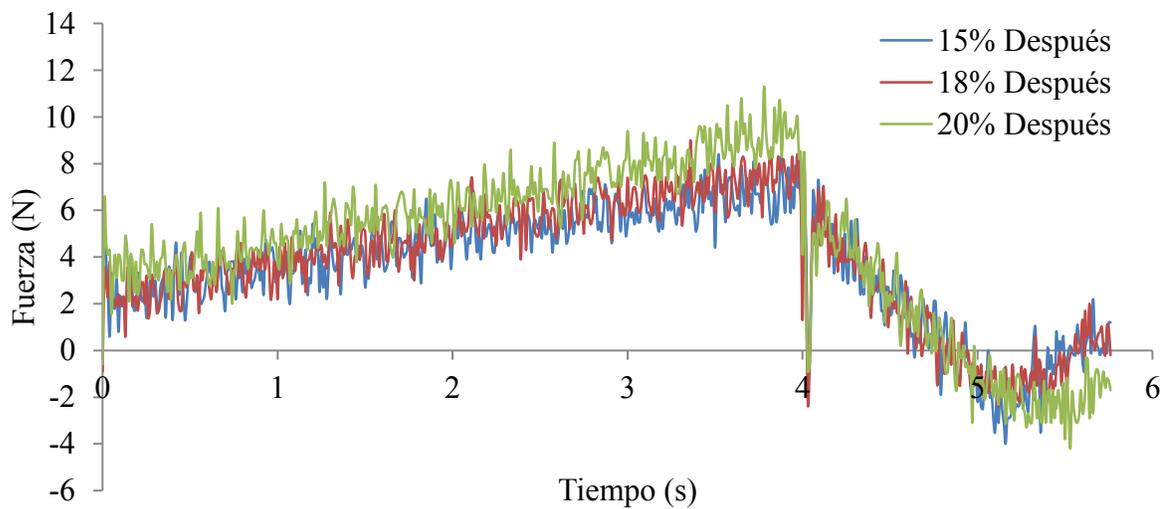


Figura 51. Curvas de adhesividad después de la AMC al variar el % de GV.

Cuadro 9. Parámetros texturales al variar el porcentaje de GV antes y después de la AMC.

AMC	% GV	Dureza (N)	Adhesividad (N*s)	Fuerza adhesiva (N)	Estiramiento (mm)
Antes	15	0.068	-0.053	-0.076	10.053
	18	0.094	-0.002	-0.038	6.869
	20	0.097	-0.002	-0.029	2.802
Después	15	0.082	-0.007	-0.039	4.803
	18	0.103	-0.007	-0.037	4.43
	20	0.117	-0.006	-0.03	4.302

Cuadro 10. Efecto del porcentaje de GV y AMC sobre los parámetros texturales.

Variable de estudio		Dureza (N)	Fuerza Adhesiva (N)	Adhesividad (N*s)	Estiramiento (mm)
% GV	15	0.075a	-0.057a	-0.030a	6.93a
	18	0.098b	-0.037ab	-0.005a	5.649a
	20	0.107b	-0.029b	-0.004a	3.552a
AMC	Antes	0.086a	-0.047a	-0.019a	6.57a
	Después	0.100a	-0.035a	-0.007a	4.178a

3.1.5 Cinética de desestabilización

En la Figura 50 se muestra el perfil de transmisión (Figura 52a) y retrodispersión (Figura 52b) en función de la longitud del tubo que contenía la muestra a diferentes tiempos de observación (0 – 283 h) cuando se tiene 20% de GV antes de la AMC (Figura 48). Las curvas presentan gran variación con respecto al tiempo, lo que indica que la emulsión es cinéticamente inestable. En la parte inferior del tubo, se observa un aumento de más del 80% en la transmisión de luz hasta los 22 mm (zona 1), lo que indica que se tiene una separación de fases ocasionando un clarificado. La floculación es apreciable en el espacio intermedio del tubo (zona 2 entre 30 mm – 50 mm) y finalmente la coalescencia de las gotas de grasa ocasionó un cremado en la parte superior del tubo (zona 3 entre 50 mm - 60 mm) (McClements, 2004b) donde se pudo identificar una capa oleosa que aumentaba de espesor conforme al tiempo.

Después de la AMC, las cinéticas de transmisión y retrodispersión presentaron gran variación con respecto al tiempo, cuando se tiene 20% de GV (figura 52) en la parte inferior del tubo (zona 1) identificó el fenómeno de clarificado, el cual presentó un espesor de 23 mm (1 mm más que antes de cizallar). En la zona 2, de 30 mm a 55 mm la

retrodispersión decrece hasta alcanzar un -20% lo que indica que se presentó el fenómeno de coalescencia para posteriormente formar un cremado en la parte superior del tubo (zona 3), el cual fue mínimo con un espesor de solo 12 mm. Al tener menos cantidad de GV (18% y 15%) los fenómenos de desestabilización son los ya mencionados, solamente que al decrecer el % de sólidos grasos, el tiempo para drenar el mismo volumen de clarificado aumenta (Figura 52b).

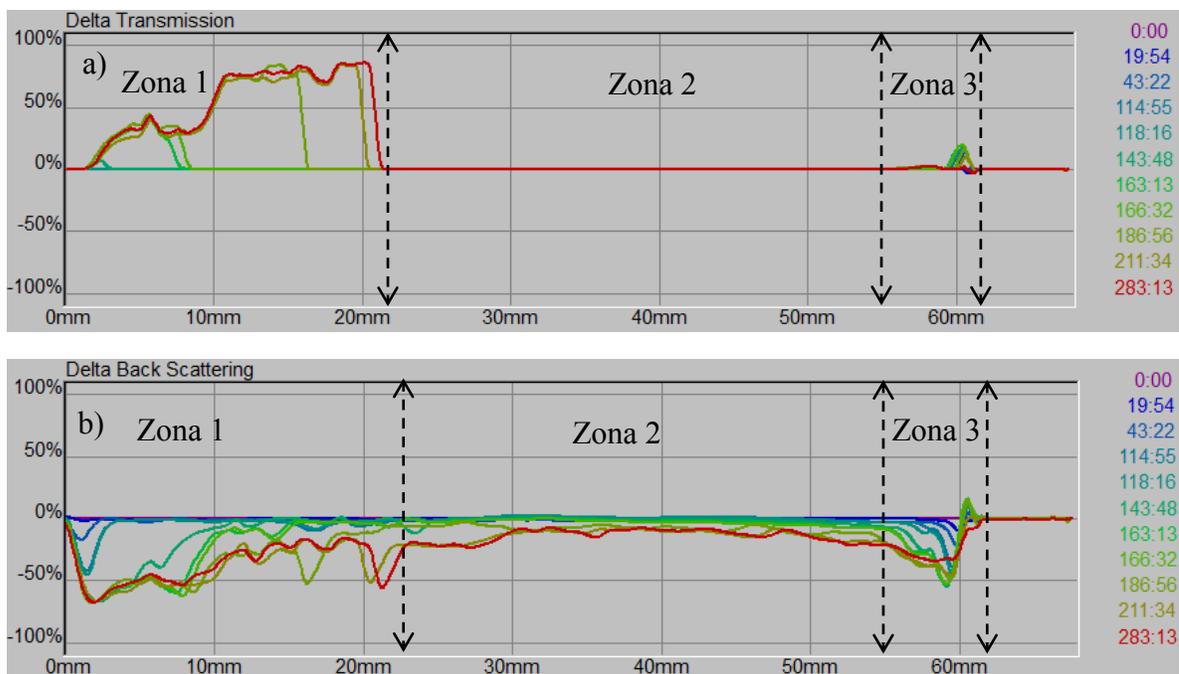


Figura 52. Curvas de transmisión (a) y retrodispersión (b) en función del tiempo a 20% de GV antes de la AMC.

Los fenómenos de desestabilización se dieron de forma similar en las otras dos concentraciones (15% y 18% de GV). A pesar de que la variación de GV no presenta diferencia significativa (cuadro 12), en las curvas de espesor (Figura 53) se observa que el clarificado aumentó hasta casi 30 mm de espesor en un tiempo menor (0 – 209 h), y a 15% y 20% de GV se sigue casi la misma tendencia, con la diferencia que entre más sólidos grasos se tenga en el sistema, la velocidad de drenado disminuye por lo que se requiere un tiempo mayor para drenar el mismo espesor de clarificado (30 mm) (Cuadro 11).

Después de la AMC el tiempo requerido para drenar la mitad del volumen máximo se duplica y el cizallamiento provoca una diferencia significativa (Cuadro 11) en dicho

parámetro, lo cual concuerda con lo observado en la Figura 51, en donde después del cizallamiento la velocidad de drenado disminuye y se requiere un tiempo más grande para obtener un espesor de clarificado mayor, lo que indica que la cantidad de grasa solidificada por coalescencia parcial restringe las interacciones entre glóbulos de grasa y por lo tanto el movimiento de la fase continua, implicando mayor estabilidad de la emulsión durante el reposo (Miñones, 2002).

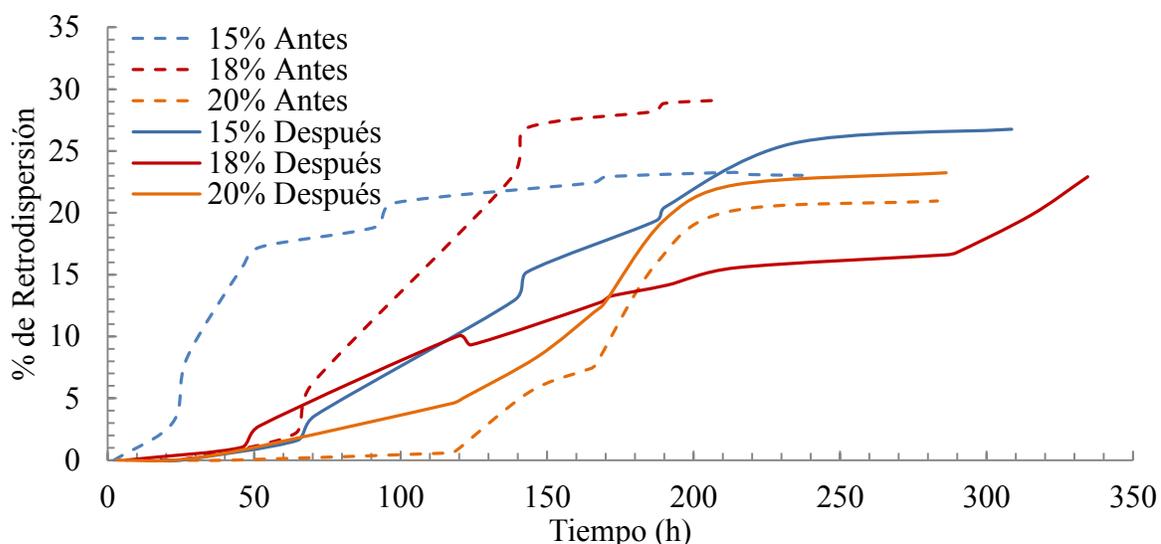


Figura 53. Cinética de desestabilización de la crema al variar el porcentaje de GV antes y después de la AMC.

Cuadro 11. Variables de desestabilización al variar el porcentaje de GV y AMC.

AMC	% GV	Volumen máximo de drenado(mm)	Tiempo medio de drenado (hr)	Velocidad de drenado (mm/hr)
Antes	15	22.92	36.49	0.63
	18	22.55	86.78	0.26
	20	20.61	115.95	0.18
Después	15	29.87	154.91	0.19
	18	24.2	149.47	0.16
	20	23.58	157.44	0.15

Cuadro 12. Efecto del porcentaje de GV y AMC sobre las variables de desestabilización.

Variable	Nivel de variación	Volumen máximo de drenado(mm)	Tiempo medio de drenado (hr)	Velocidad de drenado (mm/hr)
% GV	15	26.4a	95.7a	0.41a
	18	24.4a	118.1a	0.21a
	20	22.3a	136.7a	0.16a
AMC	Antes	22.7a	79.7b	0.35a
	Después	26.0a	153.9a	0.16a

3.2 Efecto de la leche descremada

3.2.1 Agitación mecánica controlada

En la Figura 54 se muestra el efecto de la AMC en las cremas con diferente concentración de LD. Se observa que al no tener LD en el sistema el comportamiento de la curva es prácticamente constante con un torque relativamente bajo (380 a 600 Nm) durante todo el tiempo de cizallamiento.

Al incorporar concentraciones de 5% y 7.5% de LD al sistema, el torque se eleva a valores mayores a 1500 Nm desde el inicio del cizallamiento, cabe resaltar que ninguna de estas dos concentraciones presenta un cambio notable en el torque sino hasta después de 8 minutos de aplicar AMC, lo que indica que las cremas contaban con una estabilidad inicial proporcionada por las proteínas globulares en cierta medida (Hill, 1998), para después comenzar con un aumento en el torque y presentar cambio en la consistencia.

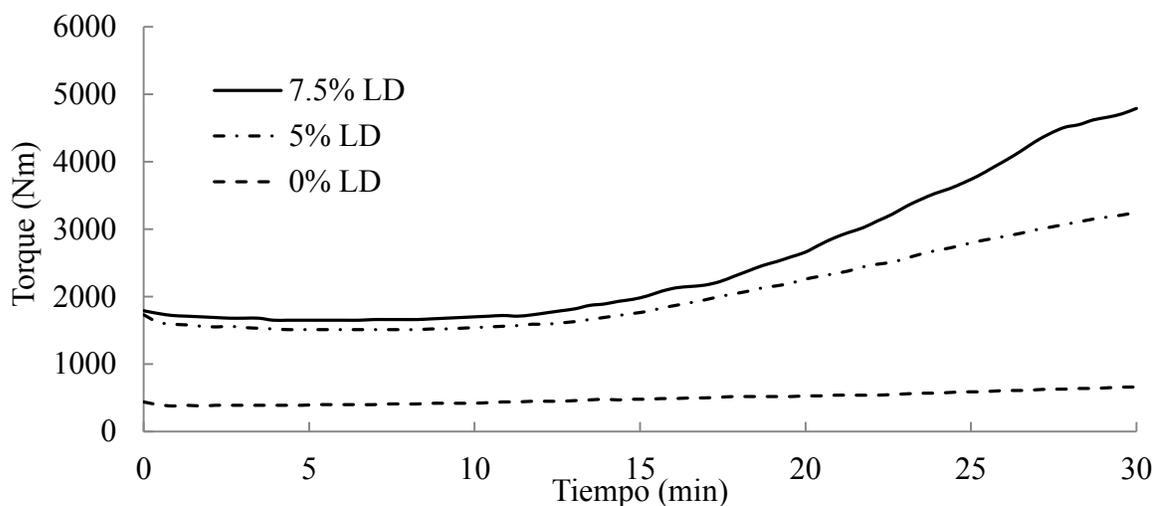


Figura 54. Torque en función del tiempo al variar el porcentaje de LD.

El Cuadro 13 muestra que al aumentar la concentración de LD, el cambio en la consistencia de las cremas es más rápido, pues la velocidad de cambio más alta se da a una concentración de 7.5% de LD, sin embargo, utilizando 5% de LD, el sistema tiende a mantenerse uniforme, es decir, se requiere más tiempo de agitación para modificar su consistencia, lo que representa que las caseínas adsorbidas en un principio en la interfase de los glóbulos de grasa, no son capaces de mantener un sistema estable al cambiar las propiedades físicas de las micelas con el cizallamiento y hasta cierto punto el sistema

evoluciona a agregados por coalescencia parcial (Romero y Mestres, 2004) cuando se aplica AMC a baja temperatura.

Cuadro 13. Velocidades de cambio de torque al variar el porcentaje de LD.

%LD	Pendiente (Nm/min)	Tiempo de inicio de aumento de consistencia (min)
0	11.04	6
5	98.83	12
7.5	175.5	8

3.2.2 Distribución de tamaño de partícula

Cuando no se tiene LD (Figura 55a) en el sistema, el cambio de tamaño de partícula resulta ser mínimo teniendo variaciones inferiores al 1% de densidad de población, puesto que las proteínas de leche no están presentes en la interfase de los glóbulos de grasa y el contacto interfase-polímero (Zapata y col., 2005) solo es regido por el almidón lipofílico presente en el sistema.

En el Cuadro 14 se observa que a 5% y 7.5% de LD no hay diferencia significativa en los diámetros modales, sin embargo la densidad de población de los glóbulos aumenta, lo que indica que pasando la concentración micelar crítica, en este caso 5% de LD, y al tener 7.5% de LD el exceso de proteínas interacciona con la interfase y causa repulsiones estéricas con mayor intensidad entre los glóbulos de grasa haciéndolos inestables a la agitación mecánica, como consecuencia se forman agregados de tamaño medio (20 - 40 μm en zona 3) a expensas de la disminución de los de tamaño pequeño (1 - 10 μm en zona 1) y grande (100 - 250 μm en zona 2) (Figura 55a-c), indicando que la LD forma multicapas de proteína alrededor de las micelas de grasa otorgando estabilidad inicial al sistema (Hill, 1998), y que una vez aplicada la AMC, el sistema tiende a la desestabilización.

Cuadro 14. Diámetro modal de partícula al variar el porcentaje de LD y AMC.

Variable de estudio		Zona 1	Zona 2	Zona 3
%LD	0	4.5a	150.0a	0
	5	3.6a	120.0a	0
	7.5	3.1a	120.0a	0
AMC	Antes	3.8a	133.3a	0
	Después	3.6a	126.6a	32.0a

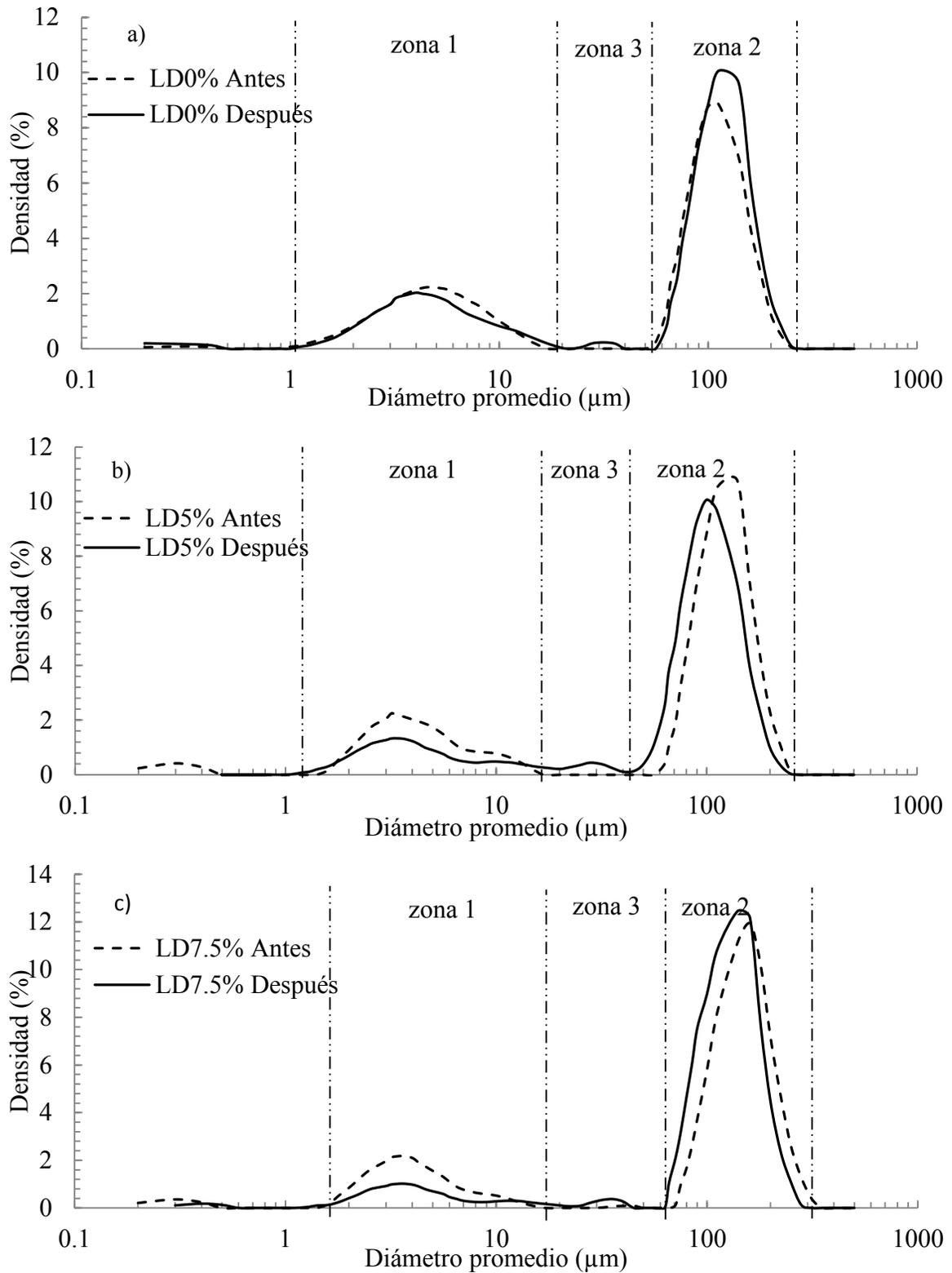


Figura 55. Distribución de tamaño a (a) 0%, (b) 5%, (c) 7.5% de LD antes y después de la AMC.

3.2.3 Cizalla oscilatoria

En la figura 56a-c se observa que al aumentar el porcentaje de LD es necesario aplicar un mayor esfuerzo para entrar en la zona en la zona viscoelástica lineal, donde las interacciones entre las moléculas del sistema son independientes del esfuerzo aplicado, tal intervalo oscila entre 0.01 – 0.09 Pa de acuerdo al Cuadro 15. El intervalo más amplio se presentó a 7.5% de LD, indicado que a tal concentración se tiene una crema más tolerable al cizallamiento puesto que se tiene un intervalo más amplio de frecuencias donde G' y G'' permanecen constantes.

Cuadro 15. Zona de viscoelasticidad lineal al variar el porcentaje LD.

%LD	Zona de viscoelasticidad lineal (Pa)	
	Antes de la cizalla	Después de la cizalla
0	0.01	0.01
5	0.04	0.06
7.5	0.09	0.09

La Figura 56a muestra que cuando no se utiliza LD, el sistema pasa de ser una emulsión no floculada a una débilmente floculada (Tadros, 1994) a frecuencias bajas ($f < 0.5$ Hz) y se cuenta con una emulsión de carácter predominantemente viscoso, ya que el módulo de pérdida presenta valores mayores (0.5 – 10 Pa) que el módulo de almacenamiento (0.1 – 2 Pa) (Cuadro 16) en un amplio intervalo de frecuencias (0.05 – 8 Hz).

Cuando se adiciona 5% de LD al sistema (figura 56b), los valores de G' y G'' se encuentran en un intervalo más grande (8 – 70 Pa), y se tiene un comportamiento predominante elástico ya que la dependencia del módulo viscoso con la frecuencia se reduce (Cuadro 17). Un 7.5% (figura 56c) de LD no causó cambio significativo en ambos módulos, inclusive se tiene un comportamiento similar presentando un punto de cruce a 7 Hz, lo cual indica que la adición de proteínas lácteas al sistema da como resultado interacciones estéricas en la interfase de los glóbulos resultando en espacios más estrechos entre la fase dispersa y por consiguiente una floculación extensiva de la emulsión durante el reposo a baja temperatura (Bower y col., 1999).

A 5% y 7.5% de LD no hay diferencia significativa entre G' y G'' (Cuadro 16), sin embargo cabe resaltar que al momento de comenzar la AMC, los flóculos formados durante el

reposo de las cremas comenzaron a coalescer parcialmente, formando de este modo redes de cristales más resistentes y aumentando el valor que tomaría G' a frecuencia cero (Cuadro 17) otorgando un comportamiento predominantemente elástico. Por lo anterior, la leche descremada favorece la formación de agregados por coalescencia parcial a frecuencias altas (van Aken, 2003) (Romero y Mestres, 2004).

Cuadro 16. Dependencia de los módulos G' y G'' con la frecuencia al variar el porcentaje de LD y AMC.

Variable de estudio		a' (Pa)	b'	a'' (Pa)	b''
%LD	0	0.795b	0.439a	1.529b	0.728a
	5	37.85a	0.338a	26.81a	0.403b
	7.5	57a	0.355a	38.74a	0.409b
AMC	Antes	28.9a	0.395a	19.35a	0.53a
	Después	34.8a	0.359a	25.4a	0.490a

Cuadro 17. Efecto del porcentaje de LD y AMC sobre los módulos G' y G'' con la frecuencia.

Antes				
%LD	a' (Pa)	b'	a'' (Pa)	b''
0	0.452	0.499	1.2194	0.774
5	30.498	0.361	23.296	0.418
7.5	55.854	0.327	33.538	0.418
Después				
%LD	a' (Pa)	b'	a'' (Pa)	b''
0	1.137	0.379	1.839	0.681
5	45.216	0.314	30.322	0.388
7.5	58.144	0.384	43.943	0.400

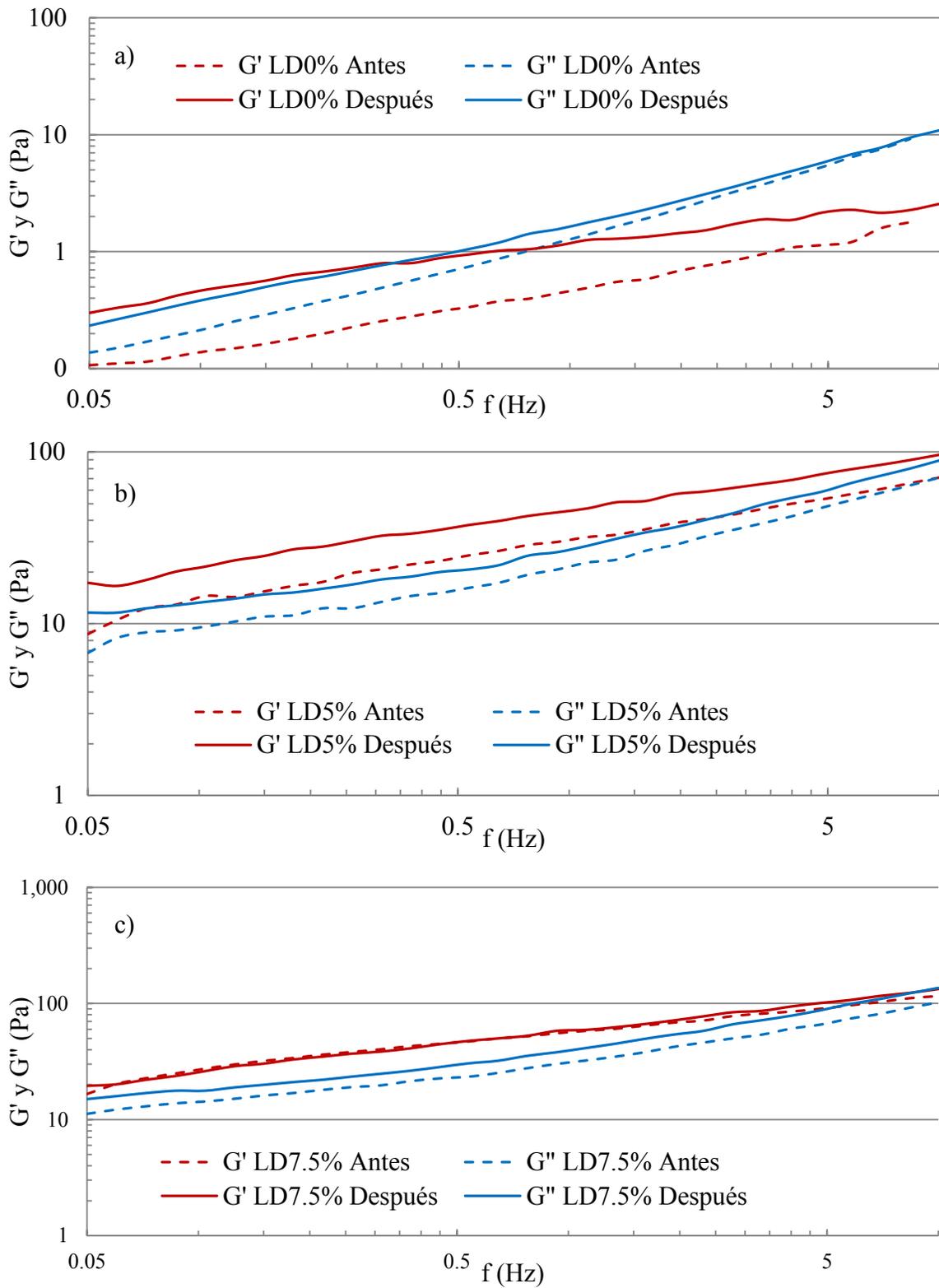


Figura 56. Espectro mecánico de la crema vegetal a (a) 0%, (b) 5% y 7.5% (c) de LD antes y después de la AMC.

3.2.4 Prueba de adhesividad

El Cuadro 19 muestra que al no utilizar LD, la adhesividad presenta un valor muy bajo (-0.000507 N) En contraste en la Figura 57 se observa que antes de la AMC la adhesividad y fuerza adhesiva aumentan al doble y al triple al agregar 5% y 7.5% de LD respectivamente. Ya que se tienen cremas más adhesivas, y el estiramiento aumenta significativamente a concentraciones elevadas de LD, se dice que la formación de multicapas de proteínas alrededor de la interfase, mejora la estabilidad física de la crema durante el almacenamiento a baja temperatura (Hill, 1998).

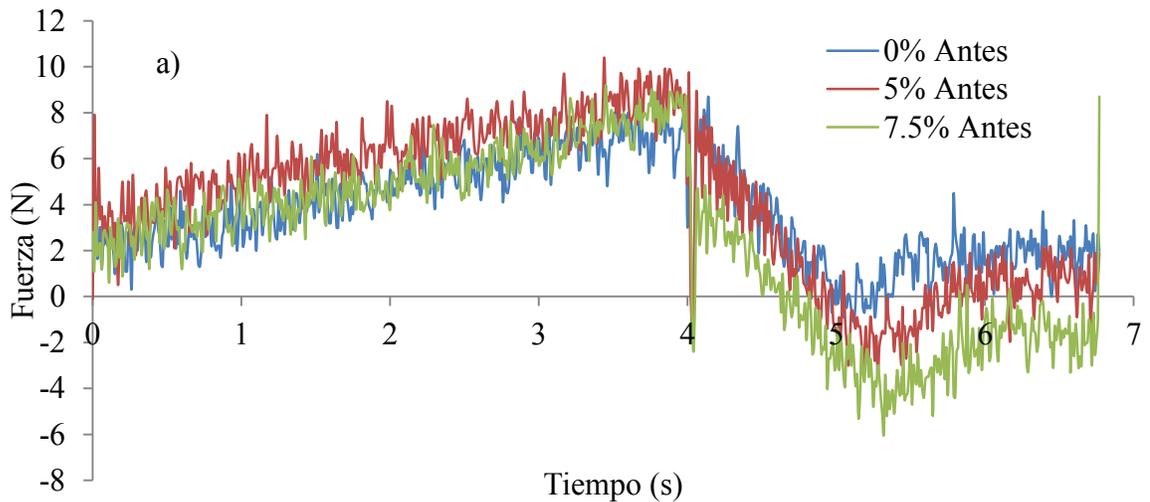


Figura 57. Curva de adhesividad antes de la AMC al variar el porcentaje de LD.

Las tendencias de las curvas presentadas en la Figura 58 no presentan diferencia significativa después de la AMC, sin embargo, la dureza y el estiramiento disminuyen (Cuadro 18). Si bien antes de aplicar un cizallamiento, la LD otorga una estabilidad inicial, la agitación a baja temperatura obliga a las proteínas más grandes y voluminosas situadas en la interfase a impartir una repulsión estérica (Camino y col., 2011) entre los glóbulos de grasa, creando atracción y agregación de partículas de la fase dispersa (van Aken, 2003), dicho mecanismo surte mayor efecto a concentraciones elevadas de proteína dispersa, y ocasiona la pérdida de propiedades elásticas, conduciendo a la desestabilización parcial de la crema (Romero y Mestres, 2004).

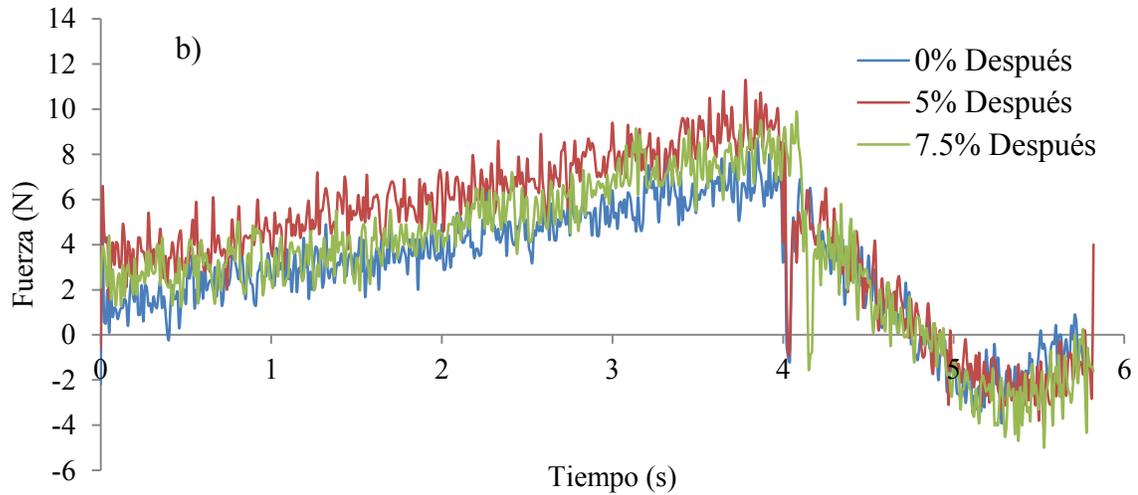


Figura 58. Curva de adhesividad después de la AMC al variar el porcentaje de LD.

Cuadro 18. Parámetros texturales al variar el porcentaje de AL antes y después de la AMC.

Variable de estudio		Dureza (N)	Fuerza Adhesiva (N)	Adhesividad (Ns)	Estiramiento (mm)
%LD	0	0.084a	-0.033a	-0.006a	3.8a
	5	0.107b	-0.036a	-0.009b	4.1a
	7.5	0.110b	-0.047b	-0.019c	6.55b
AMC	Antes	0.102a	-0.034a	-0.009a	5a
	Después	0.094a	-0.041a	-0.011a	4.644a

Cuadro 19. Efecto del porcentaje de LD y AMC sobre los parámetros texturales.

AMC	%LD	Dureza(N)	Adhesividad (Ns)	Fuerza adhesiva (N)	Estiramiento (mm)
Antes	0	0.086	-0.0005	-0.015	0.9
	5	0.097	-0.002	-0.029	3.802
	7.5	0.099	-0.032	-0.059	10.3
Después	0	0.082	-0.012	-0.052	6.703
	5	0.103	-0.007	-0.037	4.43
	7.5	0.122	-0.007	-0.036	2.8

3.2.5 Cinética de desestabilización

El no tener LD en el sistema da como resultado una emulsión más estable, ya que el tiempo para drenar la mitad del volumen máximo tiene un valor muy alto (703.4 horas) y un volumen máximo de drenado muy pequeño (5.95 mm) (Cuadro 21), lo que se ve reflejado en la Figura 58 donde en la zona 1 se presentó fenómeno de clarificado, sin embargo en la mayor parte del tubo (15 mm – 50 mm) la TR (Figura 59a) y RD (Figura 59b) permanecen constantes, y en la zona 3 la variación de RD incide que se presentó el fenómeno de cremado.

Las curvas mostradas en la Figura 60 presentan gran variación al tener 7.5% de LD en la crema vegetal. Las repulsiones estéricas entre proteínas lácteas otorgan al sistema cierta inestabilidad (Hill, 1998) durante el almacenamiento a baja temperatura, dando como resultado fenómenos de clarificado (Zona 1) y floculación (Zona 2) para posteriormente ocasionar cremado (Zona 3). A 5% se tiene un comportamiento similar

Cuadro 20. Variables de desestabilización al variar el porcentaje de LD y AMC.

Variable	Nivel de variación	Volumen máximo de drenado(mm)	Tiempo medio de drenado (hr)	Velocidad de drenado (mm/hr)
%LD	0	8.1b	1091.3a	0.01a
	5	22.3a	137.2b	2.9a
	7.5	30.3a	303.7b	0.1a
AMC	Antes	18.9a	365.2a	0.1a
	Después	21.6a	656.2a	1.91a

Cuadro 21. Efecto del porcentaje de LD y AMC sobre las variables de desestabilización.

AMC	%LD	Volumen máximo de drenado (mm)	Tiempo medio de drenado (hr)	Velocidad de drenado (mm/hr)
Antes	0	5.94	703.44	0.01
	5	20.61	115.95	0.18
	7.5	30.16	276.16	0.11
Después	0	10.18	1479.06	0.01
	5	24.06	4.27	5.63
	7.5	30.42	331.23	0.09

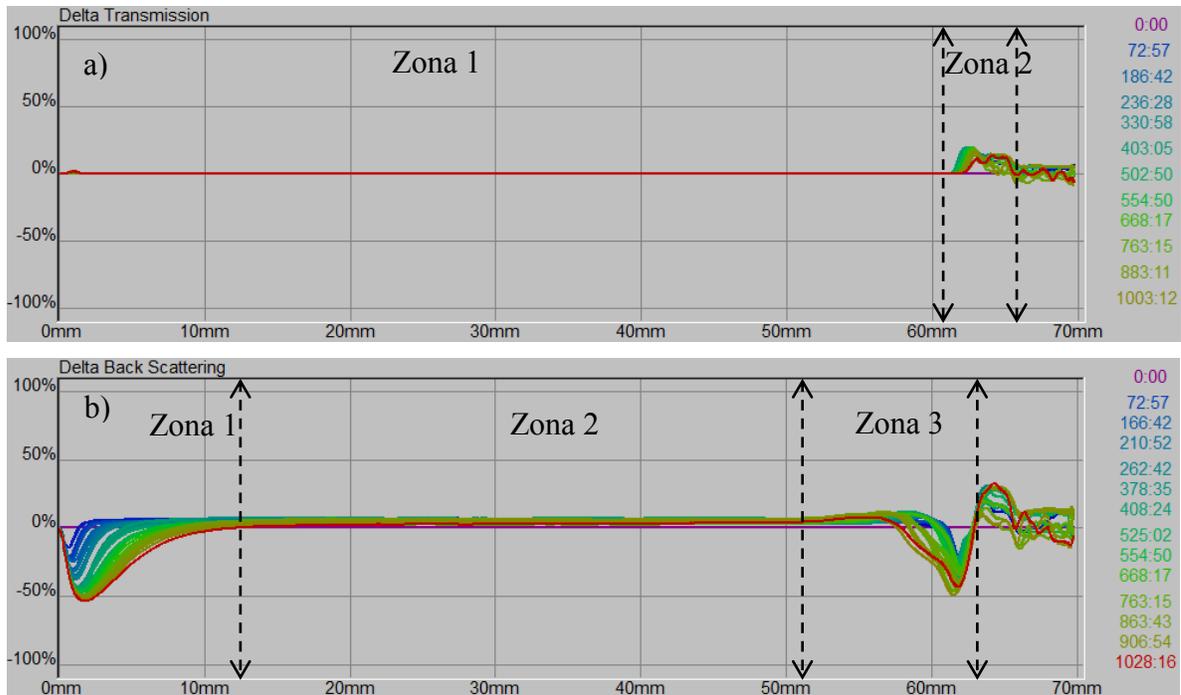


Figura 59. Curvas de a) transmisión y b) retrodispersión en función del tiempo antes de la AMC a 0% de LD.

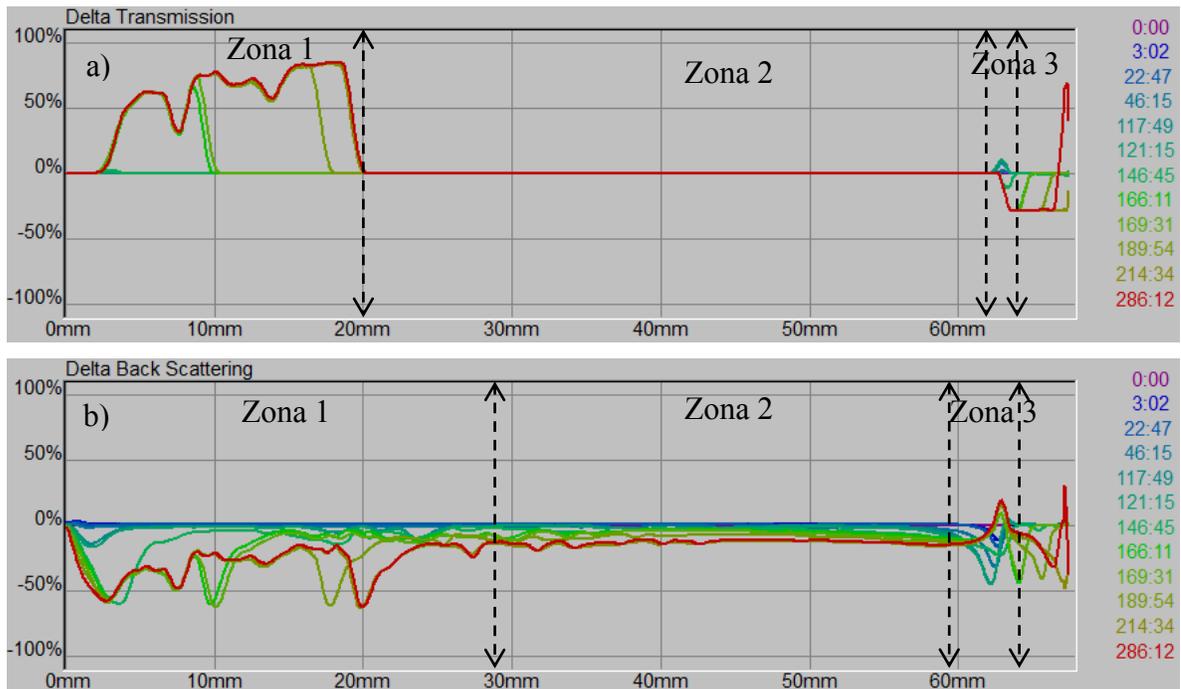


Figura 60. Curvas de a) transmisión y b) retrodispersión en función del tiempo antes de la AMC a 7.5% de LD.

A pesar de que la velocidad de drenado aumento considerablemente al tener 5% de LD (Cuadro 21), los gráficos de TR y RD presentan tendencias similares a las mostradas en la Figura 60, y las velocidades promedio no presentan diferencia significativa (Cuadro 20), sin embargo cabe resaltar que a 7.5% de LD el tiempo medio y el espesor de drenado son mayores que a 5% de LD, esto se observa en la Figura 61, donde desde el inicio del reposo a baja temperatura, debe transcurrir menos tiempo para que la crema comience a separarse. En contraste, a 0% se clarifica una mínima parte (4 mm) de espesor en un tiempo significativamente diferente (1000 h) a las otras dos concentraciones.

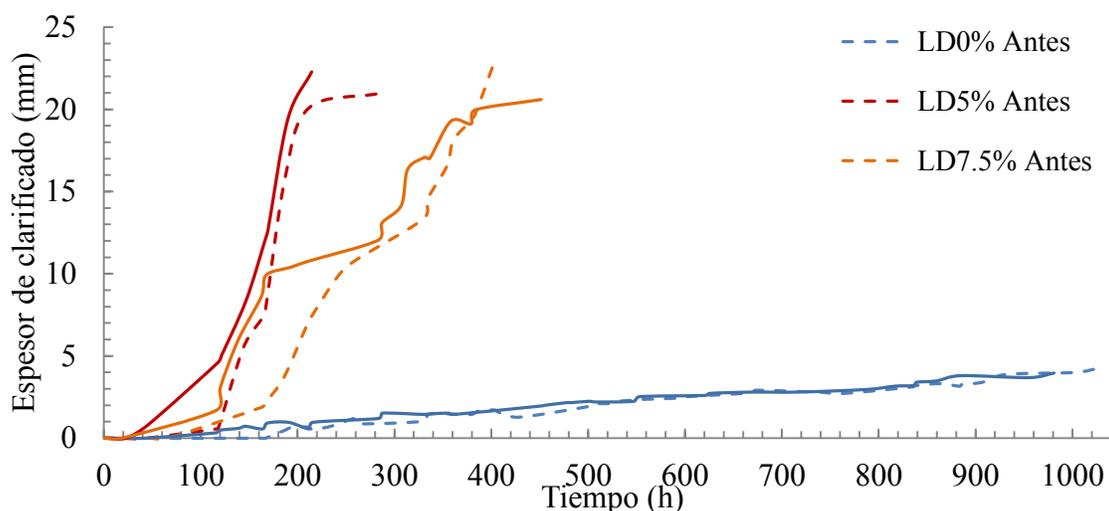


Figura 61. Cinética de desestabilización de la crema al variar el porcentaje de LD antes y después de la AMC.

Después de la AMC, a 0% y 7.5% de LD (Figura 62 y 63 respectivamente), se siguen teniendo los mismos fenómenos de desestabilización que antes, pero más marcados. En la Zona 1 se presenta clarificado, en Zona 2 se tienen fenómenos de floculación que si bien no son muy notorios, se ven reflejados en la Zona 3 donde se forma coalescencia y cremado. El cizallamiento de la crema no presentó diferencia significativa (Cuadro 20) en el tiempo medio y espesor máximo de drenado, y en la figura se observa una tendencia similar a la que se tenía durante el almacenamiento en frío. Sin embargo, cabe mencionar que a 7.5% de LD, las interacciones estéricas entre proteínas (Camino y Col., 2011), dan origen a agregados de coalescencia parcial, que si bien aumentan el tiempo medio de drenado, también los hacen con el volumen, por lo que entre mayor porcentaje de proteínas lácteas exista el sistema, se requerirá más tiempo para drenar un espesor similar de clarificado.

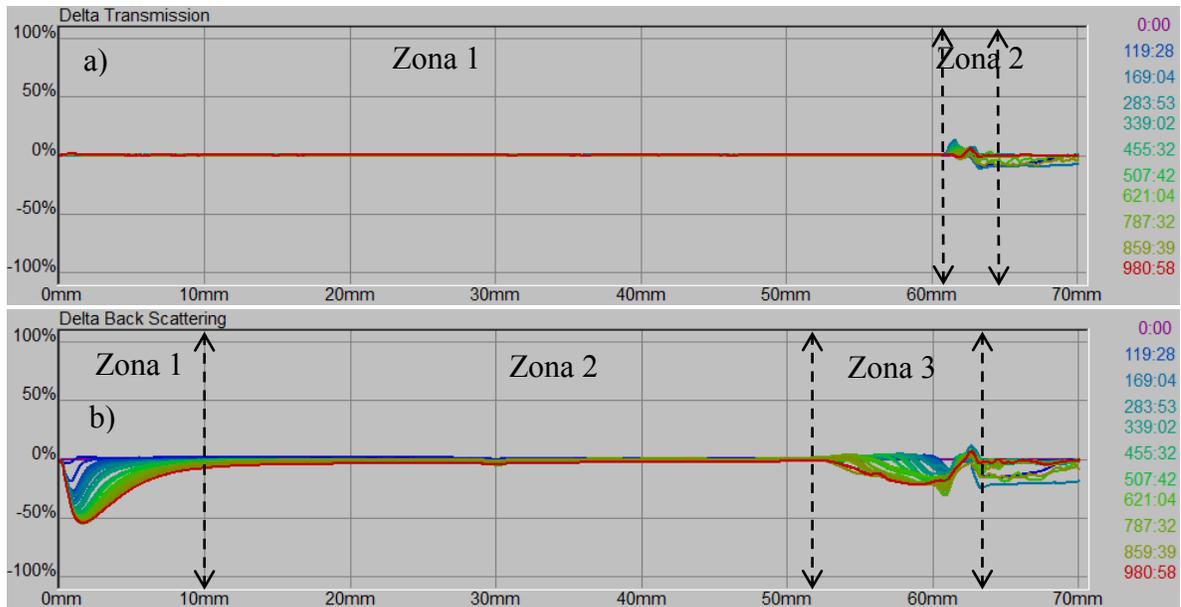


Figura 62. Curvas de a) transmisión y b) retrodispersión en función del tiempo después de la AMC 0% de LD.

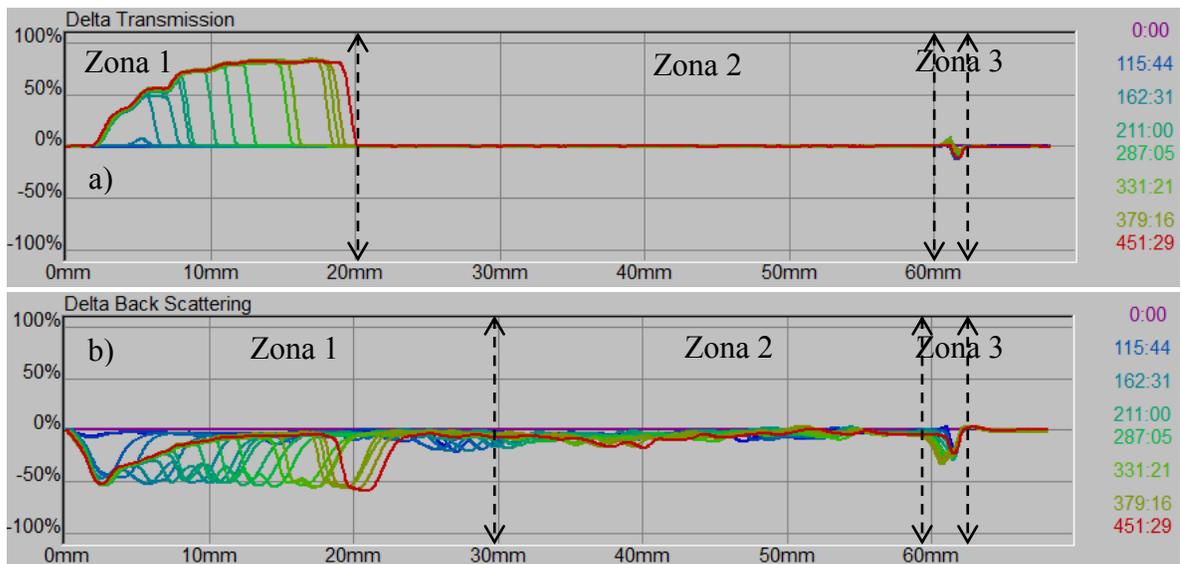


Figura 63. Curvas de a) transmisión y b) retrodispersión en función del tiempo después de la AMC 7.5% de LD.

3.3 Efecto del almidón lipofílico

3.3.1 Agitación mecánica controlada

En la figura 64 se observa que a 12% AL se modifica en gran medida la consistencia de la crema vegetal al momento de aplicar AMC. A 8% y 10% de AL el cambio de torque presenta una velocidad de cambio (1 – 4 Nm/min) y un torque (300 – 600 Nm) relativamente bajos, a estas dos concentraciones la crema vegetal no sufre cambio en su consistencia en todo el cizallamiento. El AL favorece el cambio en la consistencia cuando se utiliza a concentración alta (12%), ya que el torque inicial es muy grande (1600 Nm) y este aumenta 12 minutos después de comenzar a agitar, según el Cuadro 22 presentan una constante de cambio alta (98.83 Nm/min) respecto a las dos concentraciones anteriormente descritas. Esto indica que el almidón lipofílico otorga estabilidad ante el cambio en la consistencia de la crema vegetal y un mayor porcentaje de AL promueve la formación de agregados por coalescencia parcial (Varona y col., 2009).

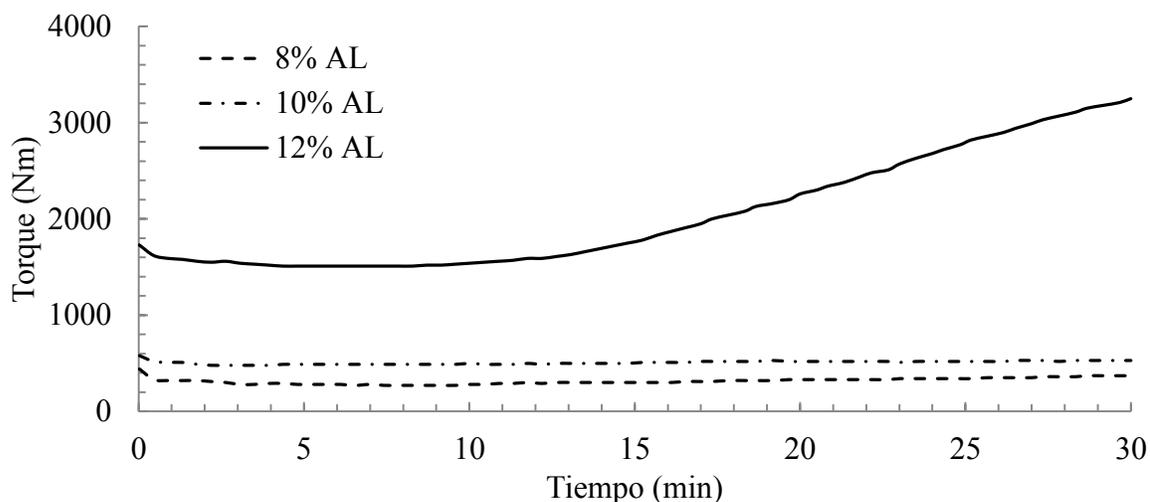


Figura 64. Torque en función del tiempo al variar el porcentaje de AL.

Cuadro 22. Velocidades de cambio de torque al variar el porcentaje de AL.

% AL	Pendiente (Nm/min)	t de inicio de aumento de consistencia (min)
8	4.23	10
10	1.01	11
12	98.83	12

3.3.2 Distribución de tamaño de partícula

En las figuras 65a y 65b se presentan tendencias bimodales al tener 8% y 10% de AL y se observa un diámetro modal predominantemente grande (106 - 120 μm). Los glóbulos de tamaño pequeño son más susceptibles a la aglomeración del almidón (Varona y Col., 2009), lo cual se refleja al utilizar 10% de AL ya que se tiende a tener más densidad de población de glóbulos pequeños (1 - 20 μm).

Si bien el porcentaje de AL y la AMC no presentan diferencia significativa en el cambio de diámetro modal, a medida que aumenta el porcentaje de AL, la densidad de partículas aumenta, y a 12% el diámetro modal se reduce, y después de la AMC se forman agregados de tamaño medio (zona 3) a causa de la coalescencia parcial. Ya que este comportamiento no se presentó a 8% ni 10% se puede decir que antes de la AMC, los glóbulos de grasa otorgan una mayor estabilidad inicial durante el almacenamiento de forma homogénea.

Cuadro 23. Diámetro modal de partícula al variar el porcentaje de AL y AMC.

Variable de estudio		Zona 1	Zona 2	Zona 3
%AL	8	5.6a	120.0a	0
	10	4.6a	106.0a	0
	12	3.4a	106.0a	0
AMC	Antes	4.9a	117.3a	0
	Después	4.1a	104.0a	30.6a

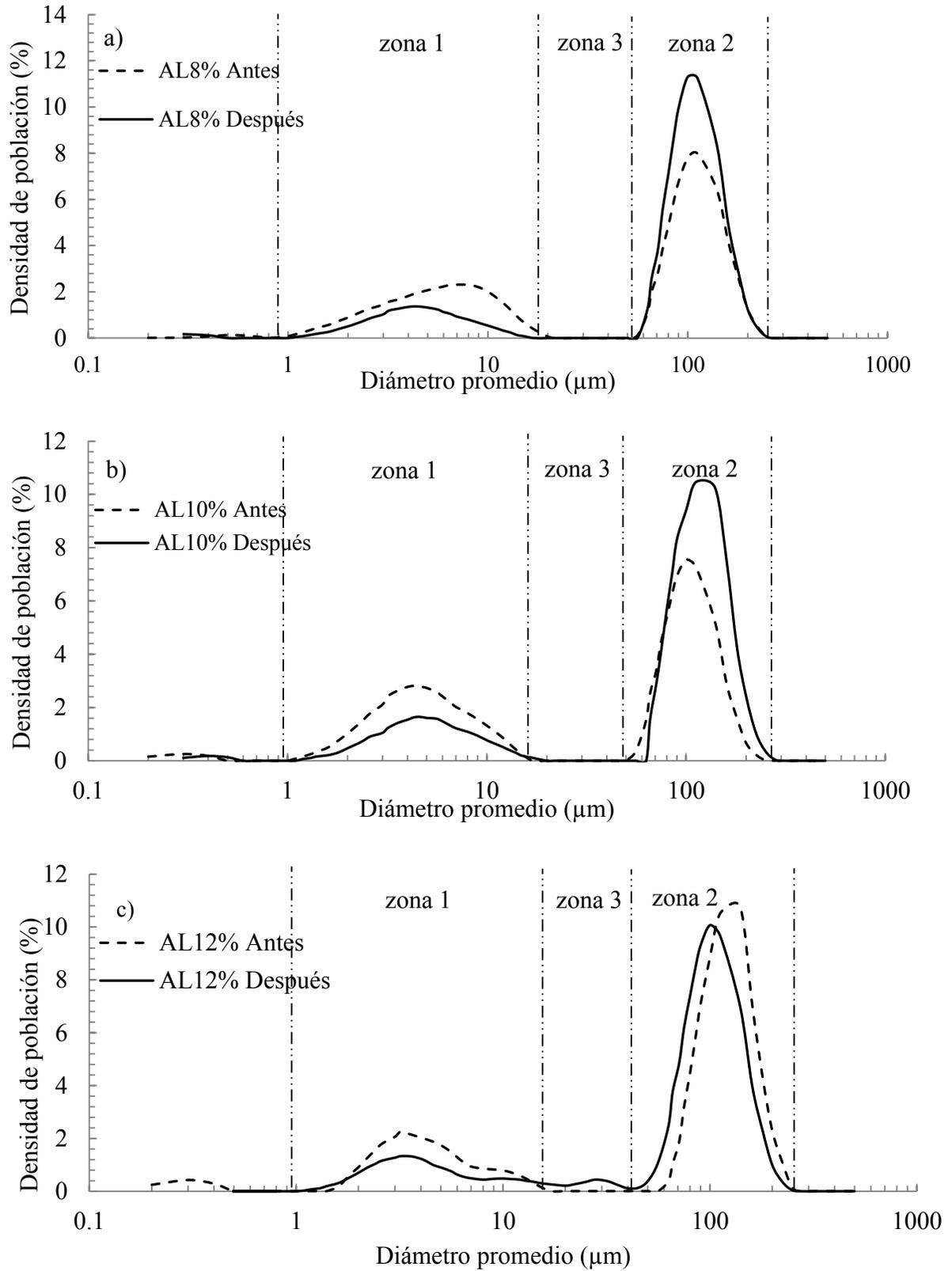


Figura 65. Distribución de tamaño a (a) 8%, (b) 10%, (c) 12% de LD antes y después de la AMC.

3.3.3 Cizalla oscilatoria

En el Cuadro 24 se observa que a medida que se aumenta el porcentaje de AL, se tiene que aplicar un esfuerzo mayor para entrar en dicha zona, lo mismo sucedió con la AMC, pues los valores aumentan en 0.02 Pa después de la agitación para concentraciones de 10% y 12% de AL.

Cuadro 24. Zona de viscoelasticidad lineal al variar el porcentaje AL.

% AL	Zona de viscoelasticidad lineal (Pa)	
	Antes de la cizalla	Después de la cizalla
8	0.015	0.02
10	0.02	0.04
12	0.04	0.06

En las tendencias mostradas en la Figura 66a – 66c, el módulo elástico predomina sobre el viscoso en un amplio intervalo de frecuencias (0.05 – 3.5 Hz), para posteriormente tener lugar a un punto de cruce, donde dicho comportamiento se invierte indicando que para concentraciones de 10% (Figura 66b) 12% (Figura 66c) el AL otorga características de un sistema macromolecular que aumenta su comportamiento elástico (Cuadro 26) con la concentración de sólidos agregados, y desintegra dicho sistema a frecuencias altas (> 4 Hz). Sin embargo, cuando se utiliza una concentración de 8% (Figura 66a) de AL, el sistema tiende a tener propiedades de una emulsión débilmente floculada ya que muestra un comportamiento predominantemente viscoso.

La AMC no causa diferencia significativa entre los módulos a concentraciones bajas, sin embargo, al utilizar 12% de AL, el valor que toma G' a frecuencia cero aumenta (Cuadro 25) indicando que el sistema tiene un comportamiento predominantemente elástico en todo el intervalo de frecuencias (0.05 – 10Hz), esto trae como consecuencia la formación de una red elástica de agregados donde el AL favorece la desestabilización del sistema desplazando la proteína que protege las micelas de grasa y haciéndolas coalescer parcialmente al estar en contacto directo a baja temperatura (Dahle y Montgomery, 1975).

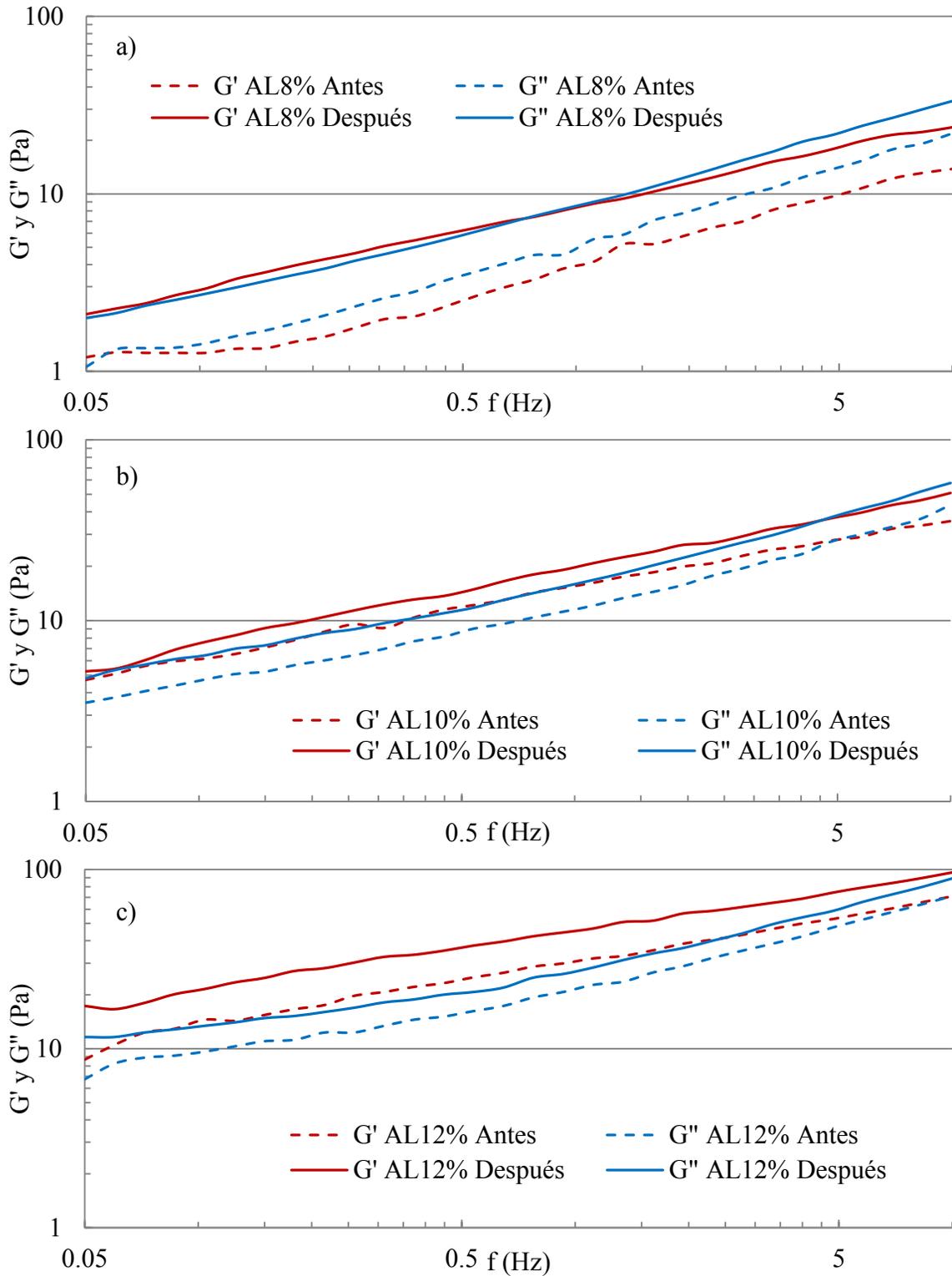


Figura 66. Espectro mecánico de la crema vegetal a (a) 8%, (b) 10% y 12% (c) de AL antes y después de la AMC.

Cuadro 25. Dependencia de los módulos G' y G'' con la frecuencia al variar el porcentaje de AL y AMC.

Variable de estudio		a' (Pa)	b'	a'' (Pa)	b''
%AL	8	6.34b	0.476a	7.13b	0.564a
	10	17.27ab	0.428a	14.94ab	0.458b
	12	37.86a	0.343a	26.81a	0.403b
AMC	Antes	16.58a	0.420a	13.74a	0.484a
	Después	24.4a	0.411a	18.84a	0.466a

Cuadro 26. Efecto del porcentaje de AL y AMC sobre los módulos G' y G'' con la frecuencia.

Antes				
% AL	a' (Pa)	b'	a'' (Pa)	b''
8	4.114	0.502	5.381	0.576
10	15.132	0.396	12.544	0.458
12	30.498	0.361	23.296	0.418
Después				
% AL	a' (Pa)	b'	a'' (Pa)	b''
8	8.567	0.450	8.877	0.553
10	19.418	0.460	17.329	0.457
12	45.216	0.324	30.322	0.388

3.3.4 Prueba de adhesividad

En la Figura 67 se observa que a 10% y 12% de AL se presentan cremas menos adhesivas a diferencia de 8%. La tendencia de estas dos concentraciones es similar, sin embargo, a medida que se aumenta la concentración de polisacáridos en el sistema, se da el fenómeno de floculación por depleción (McClements, 2004) debido a la saturación de la interfase por el almidón lipofílico, el cual induce la desestabilización durante el almacenamiento a baja temperatura dando como resultado cremas más duras y con menos estiramiento (Cuadro 27) a causa del cremado de cristales de grasa sólida (Camino y col, 2011).

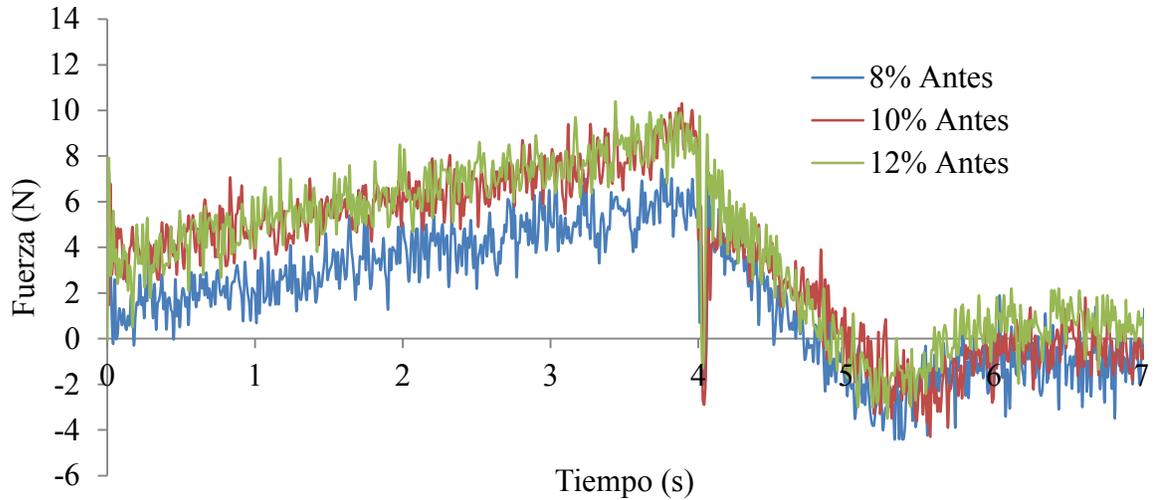


Figura 67. Curvas de adhesividad antes de la AMC al variar el porcentaje de AL.

La Figura 68 muestra tendencias similares después de la AMC, donde las ligeras variaciones son observadas al tener 8% de AL. A pesar de que no se tiene diferencia significativa en la dureza, adhesividad, fuerza adhesiva y estiramiento (Cuadro 28), cabe mencionar que la sobresaturación del sistema a causa de la elevada cantidad de AL (12%), da pie a que el sistema sea susceptible a la desestabilización por coalescencia parcial al momento de aplicar cizalla a baja temperatura. Como consecuencia, la dureza y estiramiento aumentaron (Cuadro 27), siendo esto indicador de que se tiene una red de cristales extensamente floculados que otorgan elasticidad y dureza al sistema, pero que reducen su adhesividad a causa de la separación de fases (Kilcast y Roberts, 1997).

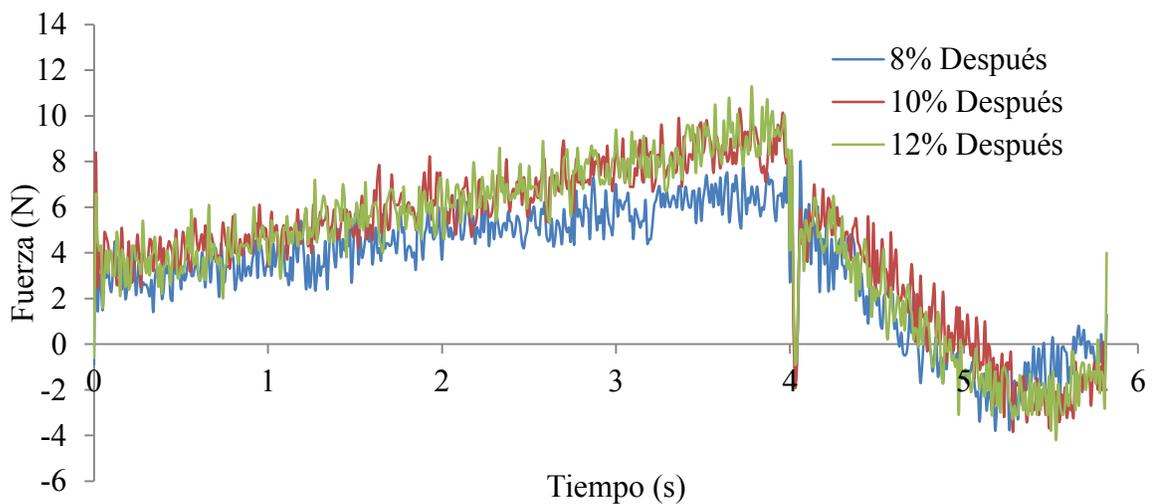


Figura 68. Curvas de adhesividad después de la AMC al variar el porcentaje de AL.

Cuadro 27. Parámetros texturales al variar el porcentaje de AL antes y después de la AMC.

AMC	%AL	Dureza(N)	Adhesividad (Ns)	Fuerza adhesiva (N)	Estiramiento (mm)
Antes	8	0.079	-0.013	-0.048	5.602
	10	0.088	-0.012	-0.042	3.743
	12	0.097	-0.002	-0.029	2.802
Después	8	0.087	-0.015	-0.041	8.7
	10	0.101	-0.011	-0.038	5
	12	0.117	-0.006	-0.03	4.302

Cuadro 28. Efecto del porcentaje de AL y AMC sobre los parámetros texturales.

Variable de estudio		Dureza (N)	Fuerza adhesiva (N)	Adhesividad (Ns)	Estiramiento (mm)
%AL	8	0.083a	-0.014a	-0.044a	7.151a
	10	0.094ab	-0.011a	-0.04a	5.665ab
	12	0.107b	-0.004b	-0.029b	3.552b
AMC	Antes	0.088a	-0.009a	-0.039a	4.911a
	Después	0.101a	-0.011a	-0.036a	6.001a

3.3.5 Cinética de desestabilización

Al tener 8% de AL se presentó un gran volumen (30 mm) de clarificado en el fondo del tubo permitiendo que el 70% de la luz se transmitiera en la zona 1, y si bien en la zona 2 la TR y RD (30 – 50 mm) parecen ser constantes, se puede observar que se presentó floculación ya que en la superficie (Zona 3), se identifica la disminución en la RD (Figura 69a) y aumento en la TR (Figura 69b) de luz ocasionados por la formación de una capa de agregados de grasa formada por cremado. Se puede observar que a 10% de AL, se tienen los mismos fenómenos pero estos son más representativos, ya que los porcentajes de TR (Figura 70a) y RD (Figura 70b) aumentan sugiriendo que se tienen más agregados causados por la desestabilización del sistema durante el almacenamiento a baja temperatura.

A pesar de que el tiempo medio y espesor máximo de drenado no tienen diferencia significativa (Cuadro 30). En la Figura 71 se observa que; a 12% de AL el espesor de clarificado resultó ser menor que a bajas concentraciones, la RD es de -20% en la zona 2 del tubo indicando que existen fenómenos de floculación y cremado, y que al disminuir la velocidad de drenado (Cuadro 29), deberá transcurrir más tiempo para que dichos fenómenos desestabilicen el sistema.

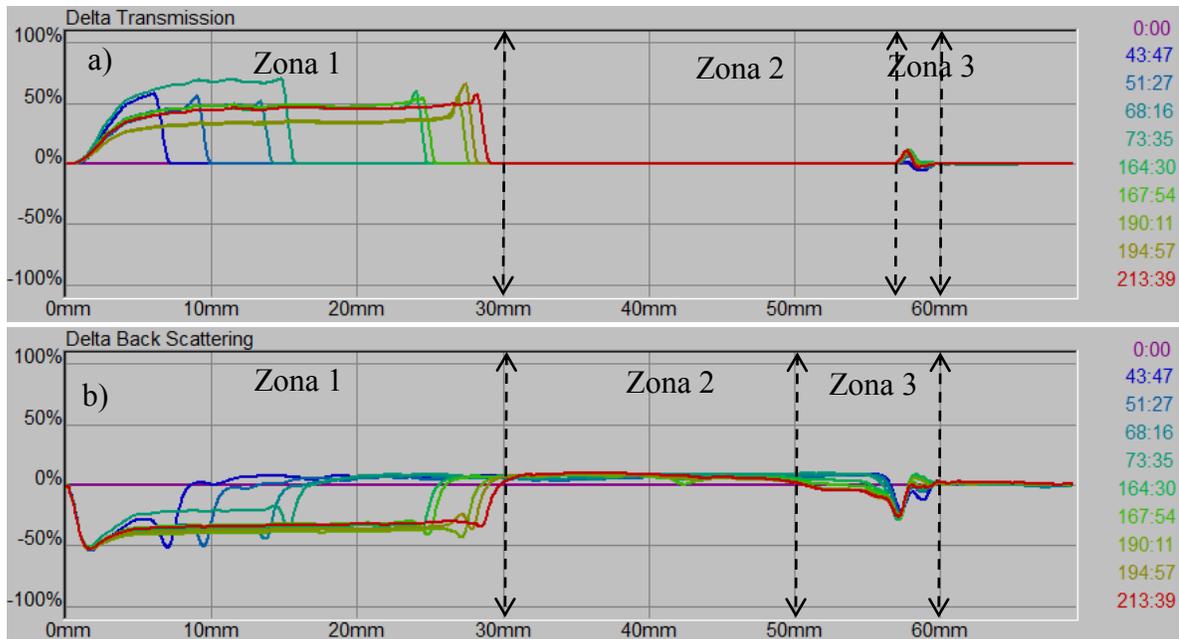


Figura 69. Curvas de a) transmisión y b) retrodispersión en función del tiempo antes de la AMC a 8% de AL.

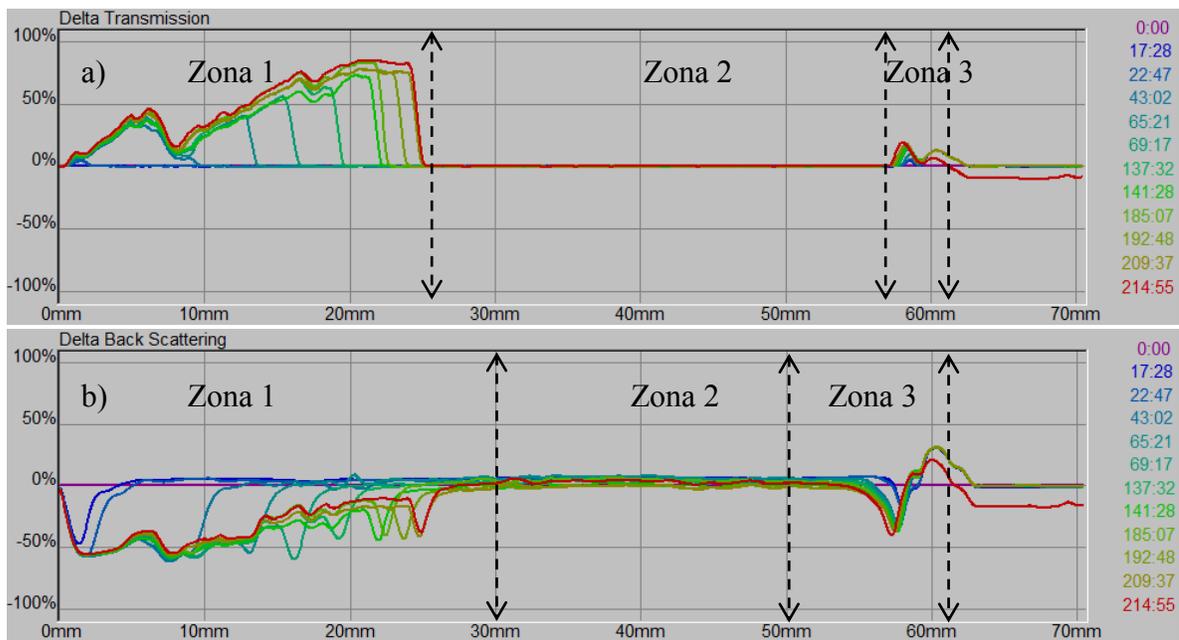


Figura 70. Curvas de a) transmisión y b) retrodispersión en función del tiempo antes de la AMC a 10% de AL.

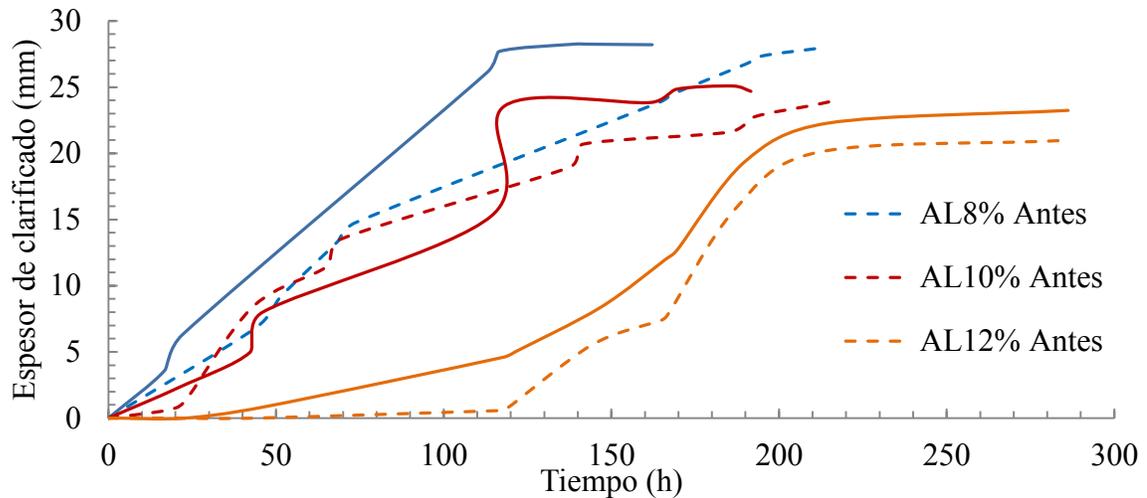


Figura 71. Cinética de desestabilización de la crema al variar el porcentaje de LD antes y después de la AMC.

Cuadro 29. Variables de desestabilización al variar el porcentaje de AL y AMC.

AMC	% AL	Volumen máximo de drenado (mm)	Tiempo medio de drenado (hr)	Velocidad de drenado (mm/hr)
Antes	8	34.88	81.1	0.43
	10	52.1	256.65	0.20
	12	20.61	115.95	0.18
Después	8	30.65	43.49	0.70
	10	42.54	165.2	0.26
	12	20.04	157.44	0.13

Cuadro 30. Efecto del porcentaje de AL y AMC sobre las variables de desestabilización.

Variable	Nivel de variación	Volumen máximo de drenado (mm)	Tiempo medio de Drenado (hr)	Velocidad de drenado (mm/hr)
% AL	8	32.8a	62.3a	0.56a
	10	47.3a	210.9a	0.23a
	12	22.3a	136.7a	0.15a
AMC	Antes	35.9a	151.2a	0.36a
	Después	32.4a	122.0a	0.27a

Después de la AMC, se tienen sistemas muy inestables formados por coalescencia parcial, ya que la RD tiene gran variación con respecto al tiempo. En la zona 1 se tiene clarificado, cuyo espesor aumenta en 3mm al pasar de 8% (Figura 72a-b) a 10% de AL (Figura 73a-b), en la zona 2 la variación de la RD indica que se están formando flóculos entre los agregados, los cuales ocasionan el cremado en la superficie (Zona 3). Aunque el Cuadro 21 no presenta diferencia significativa después de la AMC, la disminución de la velocidad

media de drenado, indica que la formación de agregados disminuye la cantidad del volumen máximo de drenado (de 35.9 – 32.4 mm) y al ser menor, el tiempo para drenar la mitad de dicho volumen también disminuye (de 151.2 – 122 hr) por lo que la presencia del almidón lipofílico modifica las propiedades de la fase dispersa formando agregados más grandes no solamente de grasa por coalescencia parcial sino también micelas de emulsionante (Varona y Col., 2009).

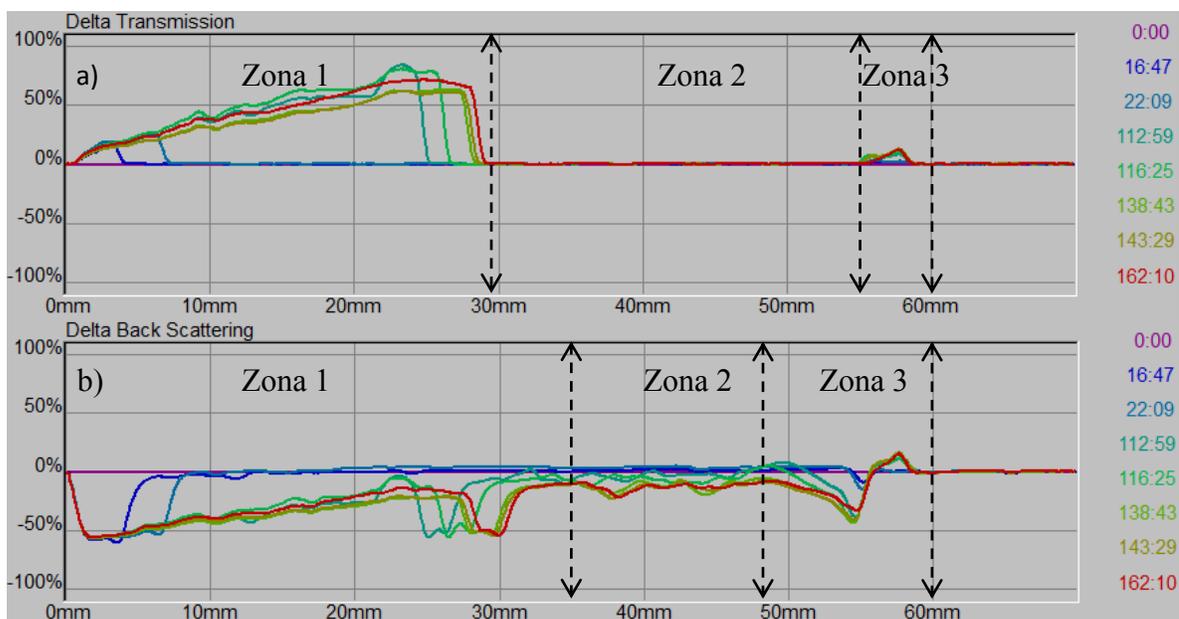


Figura 72. Curvas de a) transmisión y b) retrodispersión en función del tiempo después de la AMC a 8% de AL.

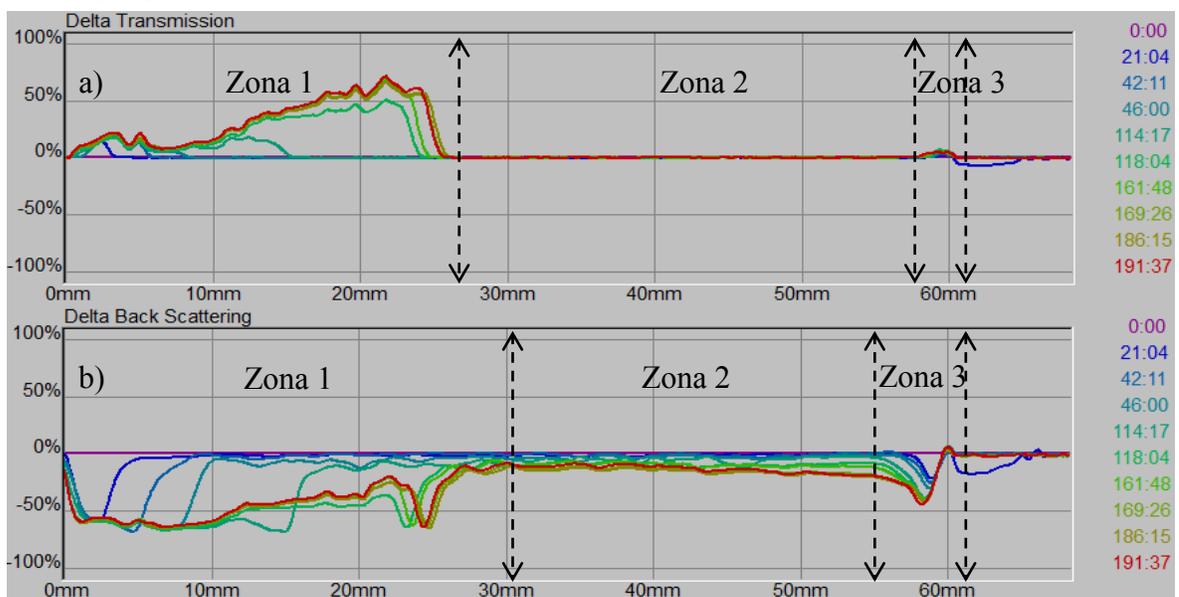


Figura 73. Curvas de a) transmisión y b) retrodispersión en función del tiempo después de la AMC a 10% de AL.

CONCLUSIONES

La elevada cantidad de sólidos dispersos en el sistema aumento la velocidad de cambio en el torque de las cremas al cizallar, y por lo tanto se tiene un cambio más rápido en su consistencia que se ve reflejado en el incremento significativo del módulo elástico y viscoso. Después de la AMC se produjo un incremento en la densidad de población de partículas grandes (100 – 300 μm) y la formación de agregados de tamaño medio (10 – 40 μm) a expensas de las más pequeñas (1 – 10 μm) obteniendo curvas de distribución multimodales con tres diferentes promedios en el tamaño de partícula ya mencionados, tales cambios son atribuidos a la coalescencia parcial, pues la creación de agregados de nuevo tamaño es un indicador de la formación de redes estructurales de cristales de grasa sólida, y si bien el cizallamiento a baja temperatura no tiene diferencia significativa en el cambio textural de las cremas, estas si resultan ser más duras y menos adhesivas.

Tales resultados indican que el utilizar un emulsionante de naturaleza proteica (proteínas de la leche) y un hidrocoloide lipofílico (almidón lipofílico) trae como consecuencia una estabilización de tipo competitivo, donde al momento de estar variando la concentración de estos dos emulsionantes, entra en juego la estabilidad del sistema, impartida en gran parte también por la cantidad de sólidos grasos presentes en la emulsión, ya que si las concentraciones de estos tres constituyentes son elevadas (GV20%, LD7.5% y AL12%), se tendrá lugar una crema estable por un periodo de tiempo relativamente grande, y si alguno de los componentes se reduce en porcentaje, la crema tendera a desestabilizarse más rápidamente.

Dicho comportamiento se observó durante el almacenamiento a baja temperatura presentándose fenómenos de floculación, coalescencia y cremado. A 7.5% de leche descremada, la interfase de los glóbulos de grasa llega a una sobresaturación, ocasionando floculación por depleción y la consiguiente desestabilización del sistema en gran medida, ya que el volumen máximo y tiempo medio de drenado aumentan significativamente; por otro lado, entre mayor es la cantidad de almidón lipofílico (12%), la estabilidad que imparte a la interfase como emulsionante y a la fase continua como estabilizante, tiende a formar cremas estables por periodos de tiempo relativamente más largos (12 días) al reducir el volumen máximo y tiempo medio de drenado.

Los resultados indican que la coalescencia parcial puede ser controlada utilizando almidón lipofílico para impartir estabilidad ante la agregación de cristales de grasa, y de este modo prolongar la vida útil durante el almacenamiento a baja temperatura, o por el contrario, puede ser inducida por las proteínas lácteas para promover la susceptibilidad al cambio en la consistencia de la crema vegetal al momento de aplicar una agitación mecánica controlada. Lo que proporciona herramientas y puntos de partida en la elaboración de cremas vegetales para dar un perfil untable con estabilidad relativamente alta ante el almacenamiento a baja temperatura, o por el contrario, para proporcionar una fácil desestabilización del sistema al aplicar agitación y elaborar cremas batidas o helados.

BIBLIOGRAFÍA

- Badui, S. (1990). *Química de los alimentos*. Mexico: Pearson.
- Bailey, A. (1984). *Aceites y grasas vegetales*. España: Reverte.
- Banks, W., & Muir, D. (1988). Stability of alcohol containing emulsions. En E. Dickinson, & G. Stainsby, *Advances in Food Emulsions and Foams*. Londres: Elsevier applied science.
- Barnes A., H. (2000). *Handbook of elementary rheology*. England: University Of Wales.
- Bello, J. (2000). *Ciencia bromatológica*. España: Díaz de Santos.
- Bengoechea, C. (2006). *Estudio reológico de emulsiones alimentarias estabilizadas con proteínas vegetales*. Sevilla: Universidad de Sevilla.
- Bergenstahl , B., & Claesson, P. (1997). *Surface forces in emulsions*. En S. Friberg, & K. Larsson, *Food emulsions* (pág. 141). New York: M. Dekker.
- Blijdenstein, T., van Winden, A., van Vliet, T., van der Linden, E., & van Aken, G. (2004). Serum Separation and Structure of Depletion- and Bridging Flocculated Emulsions: A Comparison. *Colloids and Surfaces Vol. 245(1-3), 41-48*.
- Boode, K. (1992). *Partial coalescence in oil in water emulsions*. Wageninge, Ger.
- Boode, K., & Walstra, P. (1993). Kinetics of partial coalescence in O/W emulsions: Effect of some variables. En K. Boode, *Partial coalescence in oil water emulsions* (págs. 126-148). Wageningen, Ger.: Universidad de Wageningen.
- Bourne, M. (2002). *Food texture and viscosity concept and measurement*. Florida: Academic Press.
- Bower, C., Gallegos , C., Mackley , M., & Madiedo , J. (1999). The Rheological and Microstructural Characterization of the Non Linear Flow Behaviour of Concentrated Oil in Water Emulsions. *Rheological Acta Vol. 38(2), 145-159*.
- Camino, N., Carrera, C., Rodriguez, P., & Pilosof, M. (2011). Hydroxypropylmethylcellulose at the Oil-Water Interface. *Food Hydrocolloids Vol. 25, 1-11*.
- Cao, Y., Dickinson, E., & Wedlock, D. (1990). Creaming and Flocculation in Emulsions Containing Polysaccharide. *Food Hydrocolloids Vol. 4(3), 185-195*.
- Carrión F., J. (1992). *Caracterización del diámetro de los sistemas dispersos*. Bol. Intexter No. 101, 49-59.

- Chanamai R., & McClements J., D. (2001). Depletion Flocculation of Beverage Emulsions by Gum Arabic and Modified Starch. *Journal of Food and Science Vol. 66*, 457-463.
- CILAS. (2012). *Measure the Size of Cement Particles Using CILAS 930 e*. Francia, Orleand (France).
- Cuamatzi, M. y. (2007). *Bioquímica de los procesos metabólicos*. México: Reverte .
- Dahle, L., & Montgomery, K. (1975). Wheat Protein - Starch Interaction II: Comparative Abilities of Wheat and Soy Proteins to Bind Starch. *Cereal Chemistry Vol. 52 (2)*, 706-714.
- Damodaran, S. (1989). *Interrelationship of molecular and functional properties of food proteins*. En J. Kinsella, & W. Soucie, Food Proteins (pág. Cap3). Illinois: American Chemical Society.
- Darby, R. (1976). *Viscoelastic fluids: An introduction to their properties and behaviour*. New York: Marcell Dekker.
- Darling, D. (1982). Recent Advances in Destabilization of Dairy Emulsions. *Journal of Dairy Research Vol. (49)*, 695-712.
- de Man J., M. (1975). *Texture of foods*. Lebensm.
- Dickinson, E. (1989). Food Colloids an Overview. *Colloids and Surfaces Vol. 4 (1)*, 191-204.
- Dickinson, E. (1995). *Emulsions stabilization by polysaccharides and protein-polysaccharides*. En A. Stephen, Food polysaccharides and their applications (págs. 501-515). New York: M. Dekker.
- Dickinson, E., & McClements, D. (1995). Advances in Food Colloids. *Food Hydrocolloids Vol. 40 (3)*, 160-161.
- Dickinson, E., & Stainsby, G. (1987). Progress in the Formulation of Food Emulsions and Foams. *Food Technology Vol. 41(9)*, 75-116.
- Dickinson, E., & Stainsby, J. (1982). *Colloids in foods*. London: Applied Science Publishers.
- Fennema, O. R. (2000). *Química de los alimentos*. España: Acribia.
- Fernández, A. (2006). *Preparación, caracterización y estabilidad de emulsiones y microemulsiones O/W*. Granada: Universidad de Granada.

- Fernandez, P., Andre, V., Rieger, J., & Kuhnle, A. (2004). *Nano-emulsions formation by emulsion phase inversion*. *Colloid Surfaces A: Physicochem. Eng.*, 251: 53-58.
- Formulacion. (2009). *Turbiscan MA 2000 Principle*.
- Franco , J., Partal, P., Márquez, R., & Conde , B. (2000). Influence of pH and Protein Thermal Treatment on the Rheology of Pea Protein-Stabilized Emulsions. *Oil Chemistry Society Vol. 77*, 975-983.
- Frias , P., De Luxan, M., & Sanchez, I. (1988). Espectrometría de Difracción por Rayos Laser. *Materiales de Construcción Vol. 38 (112)*, 37-52.
- Gallegos, C., Franco J. M., & Partal, P. (2004). *Rheology of Food Dispersions*. En C. Gallegos, *Rheology Reviews* (págs. 19-65). Huelva: España.
- Gil, A. (2010). *Tratado de nutrición composición y calidad nutritiva de los alimentos*. España: Panamericana.
- Goff, H. (2007). *Ice cream technology*. Ontario, Canadá: University of Guelph.
- Gómez, R. (1999). Propagación de la Luz en Medios Turbios. *Revista de Física*, 26-61.
- Gosh, A., & Bandyopadhyay, P. (2011). A simple strategy for charge selective biopolymer sensing. *Chemical Communications Vol. 47 (31)*, 8937-8939.
- Gunning, P., Hennok, M., & Howe, A. (1986). Stability of Oil in Water Emulsions: The Effect of Disperse Phase and Polysaccharide on Creaming. *Colloids and Surfaces Vol. 20 (1-2)*, 65-80.
- Heertje, I. (1993). Structure and Function of Food Products a Review. *Food Structure Vol. 12(13)*, 343-364.
- Hermida, J. (2000). *Fundamentos de Ingeniería de Procesos Agroalimentarios*. España: Mundi Prensa.
- Hidalgo J., F., & Zamora, R. (2006). Fats: Physical properties. En Y. Hui H., *Handbook of food science, technology and engineering* (págs. 9-1). Florida: CRC Press.
- Hill, S. (1998). Emulsions and foams. En S. Hill, *Functional properties of food macromolecules* (pág. 302). Gaithersburg: Aspen Publishers.
- Hoseney, R. (1991). *Principle of cereal science and technology*. España: Acirbia.
- Kilcast, D., & Roberts, C. (1997). Perception and Stickiness in Sugar-Rich Foods. *Journal of Texture Studies Vol.29 (1)*, 81-100.
- Koolman, J. (2004). *Bioquímica texto y atlas*. España: Panamericana.

- Krog, N. (1997). Food emulsifiers. En F. Gunstone, & F. Padley. *Lipid technologies and applications* (págs. 521-534). New York: Marcel Dekker.
- Labuschagne, J. (1963). *Churning in the absence of air*. Wageningen: Agricultural University.
- Lanza, F. (1905). Patente nº 191.238. Alemania.
- Ledevit. (2006). Batiendo ideas. Batiendo Ideas Vol. 6 (2), 6.
- Lee, S., Lefevre, T., Subirade, M., & Paquin, P. (2009). Effects of Ultra-High Pressure Homogenization on the Properties and Structure of Interfacial Protein Layer in Whey protein-stabilized emulsion. *Food Chemistry*, 113 (1), 191-195.
- Levine N., I. (2004). *Fisicoquímica*. España: McGraw Hill.
- Lips, A., Campbell, I., & Pelan, E. (1991). Aggregation mechanisms in food colloids and the role of biopolymers. En E. Dickinson, *Food polymers, gels and colloids*. Cambridge: Royal Society of Chemistry.
- Maragoni, A., G., & Hartel, R., W. (1998). Visualization and Structural Analysis of Fat Cristal Networks. *Food Technology Vol. 52*, 46-51.
- Márquez, A., Palazolo, G., & Wagner, J. (2005). Emulsiones Tipo Crema Preparadas a base de leche de Soya 2: Efecto de la Agitación Controlada Sobre la Reología de las Cremas. *Grasas y Aceites Vol. 56(2)*, 89-95.
- McClements. (1999). *Food emulsions principles, practice and techniques*. United States: CRC Press LLC.
- McClements, D. (2004a). *Food emulsions principles, practice and techniques*. Florida: CRC Press.
- McClements, D. (2004b). Role of hydrocolloids as emulsifiers in foods. En P. Williams, & G. Phillips, *Gums & stabilizers for the food industry*. Cambridge: Royal Society of Chemistry.
- McClements, D., & Dickinson, E. (1990). Crystallization in Hydrocarbon-in-Water Emulsions Containing a Mixture of Solid and Liquid Droplets. *Chemical Physics Letters Vol. (172)*, 449-452.
- Melik, D., & Folger, H. (1988). Fundamentals of Colloidal Stability in Quiescent Media. En P. Becher, & D. Marcel, *Encyclopedia of emulsion technology Vol. 3(Ch. 1)*. New York: Marcel Dekker.

- Mengual, O., Meunier, G., Cayre, I., Puech, K., & Snabre, P. (1999). Characterization of Instability of Concentrated Dispersions by a Mew Optical Analyzer: The TURBISCAN MA 1000. *Colloids and Surfaces Vol. 152(1-2)*, 111-123.
- Mezger, T. (1991). *A little course in rheology part 2 oscillation*. Germany: Physica.
- Miñones, J. (2002). *La interfase aire/agua: Monocapas de extensión*. España: Real Academia de Farmacia.
- Moore, C., Tuschhoff, J., Hastings, C., & Schanefelt, R. (1984). Applications of starches in foods. En R. Whistler, *Starch: Chemistry and Technology* (pág. 575). New York: Academic Press.
- Moreno, B. R. (2005). *Reología de suspensiones ceramicas*. España: Consejo Superior de Investigaciones Científicas.
- Mulder, H., & Walstra, P. (1974). *The milk fat globule*. Wageningen: Universidad de Wageningen.
- Munro, E. (1994). Corn refining: A Classic Value-Added Success Story. *Cereal Foods World Vol. 38(9)*, 552-555.
- Muñoz, J., & Alfaro, M. (2000). Rheological and Phase Behaviour of Amphiphilic Lipids. *Grasas y Aceites Vol. 51(1-2)*, 6-25.
- Muñoz, J., Alfaro, M., & Zapata, I. (2007). Avances en la Formulación de Emulsiones. *Grasas y Aceites Vol. 58(1)*, 64-71.
- Nilsson, S., & Bergenstahl, B. (2007). Adsorption of Hydrophobically Modified Anionic Starch at Oppositely Charge Oil/Water Interfaces. *Journal of Colloid and Interface Science Vol. 308(2)*, 508-513.
- Park W., P., & Goins E., R. (1995). Determination of 2-(2'-Octenyl) Succinic Acid in Lipophilic Modified Starch by Gas Chromatography-Mass Spectrometry. *Journal Agricol Food Chemistry Vol. 43*, 2580-2584.
- Pasquali y Bregni,. (2006). Emulsiones Líquida-Cristalinas Estabilizadas con Estearato de Tritenolamina y Ácido Esteárico, Influencia del Método de Preparación en las Propiedades y en la Formación de Gotas Aecundarias. *Ars. Pharmacy Vol. 47(2)*, 219-237.
- Peñaranda, C., Perilla, P., & Algecira, E. (2008). Revisión de la Modificación Química del Almidón con Ácidos Orgánicos. *Redalyc: Ingeniería e Investigación Vol. 28(3)*, 46-52.

- Polat, H., Polat, M., & Chander, S. (1999). Kinetics of Oil Dispersion in the Absence and Presence of Block Copolymers. *Chemican Engineers Journal*, 1866-1874.
- PROFECO. (2011). Estudio de calidad de cremas. El laboratorio PROFECO reporta, 52-63.
- Rao, M. (2007). *Rheology of fluid and semisolid foods: Principles and applications*. New York: Springer.
- Raymundo, A., Empis, J., & Sousa, I. (2001). Influencia de la Relación Proteína del Altramuz/Tensioactivo en las Propiedades de Flujo y Texturales de Emulsiones Aceite en Agua. *Grasas y Aceites Vol. 52(3-4)*, 235-240.
- Romero, R., & Mestres, J. (2004). *Productos lácteos, Tecnología*. Barcelona: Ediciones UPC.
- Ruiz, M., Lermada, P., & Padilla, R. (2002). Drop Size Distribution in a Batch Mixer Under Breakage Conditions. *Hydrometallurgy Vol. 63(1)*, 65-74.
- Sajjadj, S., Zerfa, M., & Brooks, B. (2002). Dynamic Behavior of Drops in Oil/Water/Oil Dispersions. *Chemical Engineering Science Vol. 57(4)*, 663-675.
- Schmidt, H. (1990). *Aditivos alimentarios y la reglamentación de los alimentos*. Chile: Fundación Chile.
- Schmidt, K., & Smith, D. (1992). Milk Reactivity of Gum and Milk Protein Solutions. *Journal of Dairy Science Vol. 75*, 3290-3295.
- Secretaría de Salud. (19 de Mayo de 2000). NORMA Oficial Mexicana NOM-185-SSA1-2002, productos y servicios. Mantequilla, cremas, producto lácteo condensado azucarado, productos lácteos fermentados y acidificados, dulces a base de leche. Especificaciones sanitarias. México, Estado de México.
- Secretaría de Salud. (s.f.). <http://www.salud.gob.mx/>. Recuperado el 12 de Junio de 2013, de <http://www.salud.gob.mx/unidades/cdi/nom/185ssa12.html>
- Shrogen, R., Viswanathan, A., Felker, F., & Gross, R. (2000). Distribution of Octenyl Succinate Groups in Octenyl Succinic Anhydride Modified Waxy Maize Starch. *Starch Vol. 52*, 196-204.
- Smalligan W., J., Kelly V., J., & Enad E., G. (1977). Preparation of a stabilized precooked baby food formulation thickened with modified tapioca starch. U.S., U.S.: patent 4,013,799.
- Stauffer, C. (2005). Emulsifiers for the food industry. En F. Shahidi, *Bailey's industrial oil and fat products* (págs. 229-267). US: Wiley Interscience.

- Stefee, J. (1996). *Rheological methods in food process engineering*. Michigan: Freeman Press.
- Tadros, T. (1994). Fundamental Principles of Emulsion Rheology and Their Applications. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and engineering aspects Vol. 98(3)*, 39-55.
- Tang, D., & Maragoni A., G. (2006). Microstructure and Fractal Analysis of Fat Crystal Network. *American Oil Chemist's Society. Vol. 83(5)*, 377-378.
- Taylor, P. (1998). Ostwald Ripening in Emulsions. *Colloids and Surfaces Vol. 75 (2)*, 107-163.
- Tcholakova, S., Denkov, N., & Lips, A. (2008). Comparison of Solid Particles, Globular Proteins and Surfactants as Emulsifiers. *Physical Chemistry Chemical Physics Vol. 10*, 1608-1627.
- Tesch, S., Gerhards, C., & Schubert, H. (2002). Stabilization of Emulsions by OSA Starches. *Journal of Food Engineering Vol. 54(2)*, 167-174.
- Thomas, D., & Atwell, W. (1999). *Starches: Eagan press handbook series*. The American Association of Cereal Chemists, 1-29.
- Tolstoguzov, Y. (1998). Functional properties of protein polysaccharide mixtures. En S. Hill, D. Ledward, & J. Mitchell, *Functional properties of food macromolecules* (pág. 252). Gaithersburg: Aspen Publishers.
- van Aken, G. (2003). Competitive Adsorption of Protein and Surfactants in Highly Concentrated Emulsions: Effect on Coalescence Mechanisms. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical engineering aspects Vol. 213(2-3)*, 209-219.
- van Boekel, M., & Walstra, P. (1981). Stability of Oil-in-Water Emulsions With Crystals in the Disperse Phase. *Colloids and Surfaces Vol. 3(2)*, 109-118.
- Vanapalli, S., & Coupland, J. (2001). Emulsions Under Shear - the Formation and Properties of Partially Coalesced Lipid Structures. *Food Hydrocolloids Vol. 15 (4-6)*, 507-512.
- Varona, S., Martin, A., & Cocero, M. J. (2009). Formulation of a Natural Biocide Based on Lavandine Essential oil by Emulsification Using Modified Starches. *Chemical Engineering and Processing, Vol. 40(6)*, 1121-1128.
- Vega, C., Goff, H., & Ross, Y. (2006). *The effect of casein molecular conformation, lactose and trehalose on the encapsulation of anhydrous milk fat by means of spray drying*. International Dairy Journal, In press.

- Walstra, P. (1996). Disperse systems: Basic considerations. En O. Fennema, *Food chemistry*. New York: Marcel Dekker.
- Wu, S. (1989). Chain Structure and Entanglements. *Polymer Science Vol. 27*, 723-741.
- Xia, J., & Dubin, P. (1994). *Macromolecular complexes in chemistry and biology*. Berlin: Springer-Verlag.
- Ye, A. (2008). Interfasial Composition and Stability of Emulsions Made With Mixtures of Commercial Sodium Caseinate and Whey Protein Concentrate. *Food Chemistry*, 110, 946-952.
- Yusoff, A., & Murray, B. S. (2010). Modified Starch Granules as Particle-Stabilizers of Oil-in-Water Emulsions. *Food Hydrocolloids Vol. 25(1)*, 42-55.
- Zapata, I., Ramos, D., & Alfaro M.C. (2005). Del emulsionante a la formulacion y procesado de emulsiones alimentarias aceite en agua concentradas. En M. Velazquez, & M. Merchan, *Coloides e Interfases* (pág. 351). Salamanca.