



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO**

**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTITLÁN**

**EFEECTO DEL CONCENTRADO DE SUERO DE
LECHE EN LA ESTABILIDAD Y REOLOGÍA DE
EMULSIONES ACEITE EN AGUA CON GOMA
TRAGACANTO**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
INGENIERA EN ALIMENTOS**

PRESENTA:

SULIANI MARTÍNEZ TREJO

ASESORAS:

DRA. LAURA PATRICIA MARTÍNEZ PADILLA

M.C. JULIETA GONZÁLEZ SÁNCHEZ

CUAUTITLÁN IZCALLI, EDO. DE MEX.

2016.



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

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

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

M. en C. JORGE ALFREDO CUÉLLAR ORDAZ
DIRECTOR DE LA FES CUAUTITLAN
PRESENTE

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



DEPARTAMENTO DE
EXÁMENES PROFESIONALES

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 concentrado de suero de leche en la estabilidad y reología de emulsiones aceite en agua con goma Tragacanto.

Que presenta la pasante: Suliani Martínez Trejo
Con número de cuenta: 408081382 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 Izcalli, Méx. a 03 de Noviembre de 2015.

PROFESORES QUE INTEGRAN EL JURADO

	NOMBRE	FIRMA
PRESIDENTE	I.B.Q. Norma Beatriz Casas Alencaster	
VOCAL	Dra. Laura Patricia Martínez Padilla	
SECRETARIO	Dra. Martha Elvia Rosas Mendoza	
1er. SUPLENTE	I.A. Fátima Abigail Galván Ballesteros	
2do. SUPLENTE	I.A. Maritza Rocandio Pineda	

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

*Con todo mi amor y cariño para aquellas
personas que forman parte de mi historia,
... A quien están,
A quienes estuvieron,
A los que se suman,
Y a los que aun espero.*

*“Si crees que eres demasiado
pequeño para marcar una diferencia,
intenta dormir con un mosquito”
Dalai Lama*

*“Hay una fuerza motriz más
poderosa que el vapor, la
electricidad y la energía atómica: la
voluntad”*

Albert Einstein

*“Cada (tic-tac) es un segundo de la
vida que pasa, huye, y no se repite. Y
hay en ella tanta intensidad, tanto
interés, que el problema es sólo
saberla vivir. Que cada uno resuelva
como pueda”*

Frida Kahlo

Un profundo agradecimiento...

A mi madre Juanita Trejo Martínez por todos los cuidados, todo el cariño y todos los sacrificios que has hecho por mí, por preparaste para enfrentar los obstáculos de la vida. La mejor enseñanza que me das es a través de tu ejemplo pues tú nunca dejas que ninguna adversidad te robe tu alegría. Eres y siempre serás mi modelo a seguir.

A mi padre José Antonio Martínez Ramos por aquellas cosas que me has enseñado, valores que has inculcado en mi vida que ha hecho de mí una mejor mujer.

A mi hermano José Antonio Martínez Trejo por el simple hecho de ponerle sabor a mi vida.

Agradezco de manera muy especial a la Dra. Laura Patricia Martínez Padilla y a M.C. Julieta González Sánchez, por su gran apoyo y dedicación a la mejora del presente trabajo siendo un ejemplo a seguir.

A la DGAPA-UNNAM, Programa de apoyo para la innovación y mejoramiento de la enseñanza, PAPIME PE101313 “Fortalecimiento de la enseñanza en la determinación de estabilidad de sistemas dispersos en el Taller Multidisciplinario de Reología y Textura en Alimentos”, por el apoyo de la beca recibida para el desarrollo de esta tesis.

ÍNDICE

Índice de cuadros y figuras	iii
Resumen	1
Introducción	2
Capítulo I. Antecedentes	4
1.1 Emulsiones	4
1.2 Estabilidad de emulsiones	6
1.3 Emulsificantes	9
1.4 Reología de emulsiones	11
1.5 Proteínas	14
1.5.1 Proteínas lácteas	16
1.5.2 Proteínas del suero	17
1.5.2.1 Concentrado de suero de leche	19
1.6 Carbohidratos	20
1.6.1 Polisacáridos	21
1.6.1.1 Goma tragacanto	22
1.6.1.2 Interacción polisacárido- proteínas	27
Capítulo II. Metodología	29
2.1 Objetivos	29
2.1.1 General	29
2.1.2 Particulares	29
2.2 Materiales	29
2.3 Métodos	30
2.3.1 Preparación de la fase continua	30
2.3.2 Preparación de la emulsión	30
2.3.3 Diámetro de glóbulo en emulsiones	31

2.3.4 Estabilidad de las emulsiones en función al tiempo de almacenamiento	31
2.3.5 Pruebas de flujo bajo cizalla estacionaria en emulsiones	32
2.3.6 Pruebas de flujo bajo cizalla oscilatoria en emulsiones	35
Capítulo III. Resultados y Análisis	37
3.1 Diámetro de partícula de las emulsiones	37
3.2 Estabilidad de las emulsiones en función al tiempo de almacenamiento	47
3.3 Propiedades de flujo bajo cizalla estacionaria	57
3.4 Propiedades viscoelásticas bajo cizalla oscilatoria	72
Conclusiones	76
Referencias Bibliográficas	79

ÍNDICE DE CUADROS Y FIGURAS

CUADROS

1.1 Propiedades funcionales de las proteínas empleadas en alimentos (Badui, 2006)	15
1.2. Clasificación de las proteínas lácteas (Bylund, 2003).	17
1.3 Punto isoeléctrico de las proteínas del suero de la leche (Badui, 2006).	19
1.4 Características estructurales de los polisacáridos (Badui, 2006).	21
1.5 Usos de los polisacáridos en alimentos (Badui, 2006).	22
1.6 Principales usos de la goma tragacanto en la industria de alimentos (Balaghi y col., 2011).	24
2.1. Factores y niveles de variación	30
2.2 Ejemplo de modelos reológicos (Steffe, 1996; Méndez- Sánchez y col., 2010; Samavati y col., 2011)	34
3.1 Valores de las modas obtenidas en la distribución de tamaño de partícula de emulsiones con goma tragacanto (T) o concentrado de suero de leche (CSL), con 30 y 50% de aceite (A).	44
3.2 Valores de las modas obtenidas en la distribución de tamaño de partícula de emulsiones en mezcla de goma tragacanto (T) y concentrado de suero de leche (CSL), en concentración de aceite (A) de 30% y 50%.	46
3.3 Desestabilización y velocidad de clarificado de las diferentes emulsiones.	56
3.4. Parámetros reológicos de las emulsiones con goma tragacanto (T) al 0.5%, aceite (A) al 30% así como al 50%.	60
3.5 Viscosidad de las emulsiones con concentrado de suero de leche (CLS) 2, 3 y 4% y aceite (A) al 30% y 50%.	66

3.6. Parámetros reológicos de las emulsiones con mezcla de goma tragacanto y concentrado de suero de leche al 2, 3 y 4%, en concentración de aceite al 30% y 50%.

FIGURAS

1.1 Homogenización primaria y secundaria en una emulsión (McClements, 2005).	4
1.2 Procesos primarios de inestabilidad en emulsiones (Mc Clements, 2005).	8
1.3 Curvas de flujo de diferentes comportamientos reológicos (Steffe, 1996; Méndez- Sánchez y col., 2010).	13
1.4 Estructura química de los componentes principales de la goma tragacanto a) arabinogalactano, b) ácido tragacántico (Khajavi y col., 2007).	23
1.5 Interacciones proteína-polisacárido (Rodríguez-Patiño y Pilosof, 2011).	27
2.1 Curvas de flujo de diferentes comportamientos (a) y viscosidad en función a la velocidad de cizalla para fluidos con una viscosidad inicial constante y que siguen el modelo de Carreau (b) (Steffe, 1996; Schramm, 2005).	34
2.2 Módulo elástico (G') y viscoso (G'') en función de la deformación (γ), para identificar la zona viscoelástica lineal.	36
2.3 Ejemplo de espectro mecánico obtenido en un reómetro.	36
3.1 Curva de distribución de tamaño de partícula de las emulsiones con goma tragacanto (T), aceite (A) al 30 y 50%, sin ultrasonido.	38

3.2 Curva de distribución de partícula de las emulsiones con goma tragacanto (T), aceite (A) al 30 y 50%, con ultrasonido (*).	38
3.3 Curva de distribución de tamaño de partícula de las emulsiones con concentrado de suero de leche (CSL), aceite (A) al 30%, sin ultrasonido.	39
3.4 Curva de distribución de tamaño de partícula de las emulsiones con concentrado de suero de leche (CSL), aceite (A) al 30%, con ultrasonido (*).	39
3.5 Curva de distribución de tamaño de partícula de las emulsiones con concentrado de suero de leche (CSL), aceite (A) al 50%, sin ultrasonido.	40
3.6 Curva de distribución de tamaño de partícula de las emulsiones con concentrado de suero de leche (CSL), aceite (A) al 50%, con ultrasonido (*).	40
3.7 Curva de distribución de tamaño de partícula de las emulsiones en mezcla de T y CLS, aceite (A) al 30%, sin ultrasonido.	41
3.8 Curva de distribución de tamaño de partícula de las emulsiones en mezcla de T y CLS, aceite (A) al 30%, con ultrasonido (*).	42
3.9 Curva de distribución de tamaño de partícula de las emulsiones en mezcla de T y CLS, aceite (A) al 50%, sin ultrasonido.	42
3.10 Curva de distribución de tamaño de partícula de las emulsiones en mezcla de T y CLS, aceite (A) al 50%, con ultrasonido (*).	43
3.11 Tubo especial, forma de escaneo y registro, para el análisis de la estabilidad de la emulsión en el instrumento Turbiscan.	47
3.12 Escaneos típicos de transmisión retrodispersión de luz en modo normal (a) y en modo referencia (b), en función de la longitud del tubo.	48

3.13 Escaneo de luz retrodispersa en modo de referencia a diferentes tiempos para emulsiones al 30% (a) y de 50%, de aceite (b) con goma tragacanto al 0.5%.	49
3.14 Fotografía de las emulsiones de estudio después de su desestabilización.	50
3.15 Escaneo de luz retrodispersión en modo de referencia a diferentes tiempos de caracterización para las emulsiones con CSL 4% y A 30% (a) y CSL 4% y A 50% (b).	51
3.16 Escaneo de luz retrodispersa en modo de referencia a diferentes tiempos de caracterización, para las emulsiones en mezcla de T 0.5%, CSL 4% y A 30% (a) y T 0.5%, CSL 4% y A 50% (b).	52
3.17 Cinética de desestabilización de la emulsión de goma tragacanto (T) y aceite (A) al 30% así como al 50%, zona de análisis parte inferior del tubo (zona de clarificado).	54
3.18 Cinética de desestabilización de la emulsión de concentrado de suero de leche (CSL) y aceite (A) al 30% así como al 50%.	55
3.19 Cinética de la emulsión en mezcla de goma tragacanto (T) y concentrado de suero de leche (CSL) en concentración de aceite (A) al 30% así como al 50%.	55
3.20 Curva de flujo de la emulsión al 30% de aceite con goma tragacanto 0.5%, 1, 2 y 3 corresponde a cada segmento del programa aplicado.	58
3.21 Repetibilidad en la curva de flujo de la emulsión al 50% de aceite con goma tragacanto al 0.5%.	59
3.22 Curva de flujo independiente del tiempo de cizallamiento de la emulsión con aceite al 30 y 50 % de aceite y goma tragacanto al 0.5%.	61
3.23 Viscosidad en función a la velocidad de cizalla correspondientes a la emulsión con aceite al 30 y 50 % y goma tragacanto al 0.5%.	61

3.24 Repetibilidad en la curva de flujo de las emulsiones con aceite (A) al 30 y 50% y concentrado de suero de leche (CSL) al 2, 3 y 4%.	63
3.25 Repetibilidad en la curva de flujo de las emulsiones con aceite (A) al 30% y 50% y concentrado de suero de leche (CSL) al 3%.	63
3.26 Curva de equilibrio (independiente del tiempo de cizallamiento) y de ajuste de las emulsión con concentrado de suero de leche (CSL) al 2, 3 y 4% y aceite (A) al 30 y 50%.	64
3.27 Viscosidad en función a la velocidad de cizalla de las emulsiones con concentrado de suero de leche (CLS) 2, 3, 4% y aceite (A) al 30 como al 50%.	65
3.28 Comparativo de la viscosidad en función a la velocidad de cizalla de las emulsiones conteniendo cada biopolímeros por separado a las tres concentraciones de concentrado de suero de leche (CSL), y goma tragacanto (T) a dos concentraciones de aceite (A).	67
3.29 Curva de flujo de la emulsión de 30% y 50% de aceite (A) con mezcla de goma tragacanto (T) al 0.5% y concentrado de suero de leche (CSL) 3%.	68
3.30 Curva de equilibrio de la emulsión con mezcla de goma tragacanto (T) 0.5% y CSL 2% en concentración de aceite (A) del 30 y 50%.	70
3.31 Curva de viscosidad en función a la velocidad de cizalla.	72
3.32 Curva de G' y G'' en función a la deformación.	73
3.33 Curva de G' y G'' en función a la frecuencia (espectro mecánico).	74
3.34 Curva de $\tan \delta$ (G''/G') en función a la frecuencia.	75

RESUMEN

Se estudió la estabilidad y el comportamiento reológico de emulsiones con 30 y 50% de aceite, empleando concentrado de suero de leche (2, 3 y 4%) y goma tragacanto (0.5%), solas y en mezcla. Se determinó, diámetro de partícula de las emulsiones mediante un granulómetro de rayo láser, estabilidad en función al tiempo de almacenamiento de las emulsiones por medio de transmisión y retrodispersión de luz, para las pruebas de flujo bajo cizalla estacionaria y oscilatoria se empleó un reómetro. Las emulsiones que contenían la mezcla de concentrado de suero de leche y goma tragacanto presentaron el menor diámetro de partícula, al compararlo con las emulsiones que sólo contenían el biopolímero individual. La disminución del tamaño de partícula al aplicar ultrasonido indicó la existencia de agregados (flóculos). Las emulsiones que contenían la mezcla de concentrado de suero de leche y goma tragacanto y con un contenido de aceite del 50% presentaron el mayor tiempo de estabilidad. Las emulsiones con goma tragacanto presentaron un comportamiento reológico tipo Herschel-Bulkley, mientras que las emulsiones con concentrado de suero de leche presentaron comportamiento newtoniano. Las emulsiones con goma tragacanto presentaron mayor viscosidad que las de concentrado de suero de leche, además de que fueron fluidificantes a la cizalla. La reología de las emulsiones con la mezcla de concentrado de suero de leche y goma tragacanto revelaron un comportamiento similar al de las emulsiones que sólo contenían goma tragacanto. Las emulsiones con mayor concentración de aceite presentaron la mayor consistencia. El comportamiento reológico de las emulsiones con mezcla de goma tragacanto y concentrado de suero de leche, fue regido por la reología de la goma tragacanto (Herschel-Bulkley). Las emulsiones con 50% de aceite presentaron comportamiento viscoelástico, el módulo elástico se encontró por arriba del módulo viscoso, lo que indica que predomina el comportamiento sólido del material.

INTRODUCCIÓN

Una emulsión es un sistema termodinámicamente inestable que está constituido por dos o más líquidos inmiscibles, normalmente de naturaleza no polar y polar, en el que la fase discontinua se encuentra en forma de pequeños glóbulos, entre 0.1 y 100 μm , distribuidos en la fase continua rodeadas de una pequeña película en la interfase (Muñoz y col., 2007; McClements, 2005). Según la concentración del aceite y del agua, las emulsiones pueden ser aceite en agua como la leche, salsas, aderezos y mayonesas o agua en aceite como las margarinas, mantequillas y mantecas (Samavati y col., 2011). El término estabilidad en una emulsión se refiere a la capacidad de la emulsión para resistir cambios en sus propiedades a través del tiempo, resultado físico de inestabilidad es la alteración en la organización estructural de las fases que la componen (Huck y col., 2011). Los procesos de inestabilidad que puede sufrir una emulsión aceite en agua, son la floculación, la formación de crema o cremado y la coalescencia del glóbulo. La floculación consiste en la adhesión de los glóbulos sin fusionarse, que se encuentran generalmente separados por una capa de polímero o tensoactivo (Aranberri y col., 2006). El cremado es otro proceso de inestabilidad, puede ocurrir sin que los glóbulos entren en contacto o estén formando pequeños flóculos, se presenta cuando existe diferencia de densidad entre la fase continua y la fase discontinua (Robins, 2000). La coalescencia se genera por el contacto íntimo entre los glóbulos y la ruptura de la película en la interfase, dando origen a la formación de un glóbulo de mayor tamaño (Fennema, 2000).

Con el fin de aumentar la estabilidad de la emulsión se han utilizado proteínas de origen vegetal y animal que actúan principalmente como emulsificantes y polisacáridos de origen vegetal por su actividad espesante o gelificante denominados estabilizantes. Estos biopolímeros conjuntamente controlan la estabilidad, consistencia y la textura del producto, son de hecho, los compuestos responsables de la estructura de las emulsiones, junto con los glóbulos de aceite. La estabilidad de estas emulsiones se consigue generalmente mediante el reforzamiento de la película

en la interfase de protección alrededor de los glóbulos de aceite. Las propiedades de esta película se rigen por la composición y la estructura del material adsorbido (Rodríguez-Patiño y Pilosof, 2011). Esta capa en la interfase puede estar compuesta por los emulsificantes o moléculas tensoactivas que se adsorben en la interfase agua-aceite alrededor del glóbulo, disminuyendo la tensión en la interfase y evitando la floculación del glóbulo (Jiménez-Islas y col., 2010). Las proteínas lácteas han sido utilizadas ampliamente como emulsificantes, entre las que se encuentran las proteínas del suero de leche (Ye y Singh, 2006). Pero no sólo las proteínas actúan como tensoactivo, existen polisacáridos que además de tener propiedades estabilizantes por aumentar la viscosidad de la fase continua y con ello retardan el movimiento de los glóbulos, poseen también propiedades tensoactivas como en el caso de la goma tragacanto (Gavlighi y col., 2012). Este tipo de gomas también migran a la interfase agua-aceite y se adsorben en el glóbulo, disminuyendo la floculación y la coalescencia. Aunado a ello, estos polisacáridos pueden interactuar con las proteínas mediante fuerzas electrostáticas formando complejos o repeliéndose por lo que la estabilidad de la emulsión se deberá a las fuerzas de repulsión electrostáticas y estéricas que existan entre ambos (Samavati y col., 2011); razón por la cual el presente estudio se realizó con la aplicación de goma tragacanto, ya que esta goma es un polisacárido bifuncional por tener la capacidad de facilitar la emulsificación, así como proporcionar la estabilización después de su formación incrementando la viscosidad de la fase continua (Gavlighi y col., 2012). Mientras que el concentrado de proteína de suero de leche se contempla debido a que es un producto con alto potencial en la industria de alimentos y con propiedades emulsificantes que favorecen la estabilidad de las emulsiones.

El propósito de este estudio fue evaluar el efecto de las propiedades emulsificantes y estabilizantes de la mezcla de concentrado del suero de leche y goma tragacanto en la estabilidad y en la reología de una emulsión concentrada (30 y 50% de aceite p/p).

CAPITULO I. ANTECEDENTES

1.1. Emulsiones

Una emulsión es un sistema termodinámicamente inestable que está constituido por dos o más líquidos inmiscibles, normalmente de naturaleza no polar y polar (McClements, 2005), en el que la fase discontinua se encuentra en forma de pequeños glóbulos entre 0.1 y 100 μm distribuidos en la fase continua (Muñoz y col, 2007; McClements, 2005). Existen principalmente dos tipos de emulsiones: agua en aceite, en donde pequeñas gotas de agua están dispersas en una fase continua oleosa y aceite en agua, en donde el aceite se encuentra en forma de pequeñas gotas como fase discontinua y el agua en la fase continua como agente dispersante.

En la industria de los alimentos son más comunes las emulsiones del tipo aceite en agua: mayonesa, aderezos, leche y crema. Los ejemplos más representativos de las emulsiones agua en aceite son la mantequilla, margarina y manteca (Samavati y col., 2011). Estas emulsiones se producen por la homogenización de la fase oleosa y acuosa junto con la presencia de uno o más emulsificantes, con el fin de aumentar la estabilidad (McClements, 2005). La creación de una emulsión en particular puede involucrar una homogeneización primaria, secundaria o una combinación de ambas (Figura 1). En la homogenización primaria se parte de dos fases líquidas separadas, mientras que el proceso de reducir el tamaño de los glóbulos en una emulsión ya existente o preemulsión se denomina homogenización secundaria (McClements, 2005).

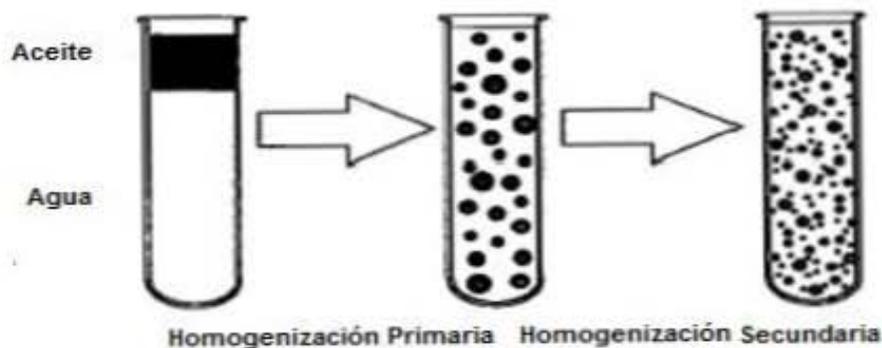


Figura 1.1 Homogenización primaria y secundaria en una emulsión (McClements, 2005).

Existen diversos dispositivos para llevar a cabo la homogenización del sistema como: batidoras, molinos coloidales, homogenizadores a presión o aparatos ultrasónicos. Independientemente del dispositivo empleado hay que tener precaución con el incremento de temperatura que puede ocurrir debido a la alta fricción presente entre la emulsión y el equipo, así como la posible introducción de aire y espumado de la emulsión (Badui, 2006).

Las emulsiones por ser materiales microheterogéneos, varían en su composición y propiedades de región a región cuando son examinadas en escala del orden de nanómetros o micrómetros. La mayoría de las emulsiones alimenticias para que sean estables, como se reporta en Damoran y Paraf (1997) deben convencionalmente estar constituidas por tres distintas regiones que tienen diferentes propiedades fisicoquímicas:

1. Fase continua
2. Interfase
3. Fase discontinua

Las moléculas se distribuyen entre estas tres regiones de acuerdo con su concentración y polaridad. Las moléculas no polares tienden a localizarse principalmente en la fase discontinua (aceite), las moléculas polares en la fase continua (agua) y las moléculas anfifílicas en la interfase (emulsificantes), en la cual se localiza la energía libre procedente de la desigualdad en la fuerza de cohesión (tensión interfacial) y cuanto mayor es esta tensión entre las fases continua y discontinua, más difícil es formar la emulsión y más inestable tiende a ser ésta (Fellows, 2008).

La mayoría de las emulsiones alimenticias son más complejas que la simple composición de tres ingredientes (agua, aceite y un emulsificante), ya que pueden contener partículas sólidas y burbujas de aire (Badui, 2006). En la región de la interfase se puede encontrar una mezcla de varios componentes como lo son las proteínas y polisacáridos o emulsificantes de bajo peso molecular; la fase continua suele componerse de una variedad de ingredientes solubles en agua (sustancias

hidrófilas) y la fase discontinua usualmente puede contener una mezcla compleja de componentes lípidos (sustancias hidrófobas) (Braverman, 1980; McClements, 2005).

1.2 Estabilidad de las emulsiones

El termino estabilidad de una emulsión se refiere a la capacidad de una emulsión para resistir cambios en sus propiedades a través del tiempo. Una emulsión puede volverse inestable debido a diferentes procesos físicos y químicos. Los resultados físicos de la inestabilidad es su alteración de la distribución espacial o en la organización estructural de las moléculas mientras que la inestabilidad química resulta en una modificación en la estructura química de las moléculas. Ejemplo de la inestabilidad física son el cremado, la floculación y coalescencia. La oxidación y la hidrólisis son ejemplo de inestabilidad química. En la práctica dos o más de estos procesos pueden ocurrir en conjunto (Huck y col., 2011).

Teóricamente la estabilidad de una emulsión involucra un balance entre las fuerzas atractivas y repulsivas de los glóbulos, ya que las fuerzas de atracción como las de Van der Waals tienden hacia la inestabilidad de la emulsión, mientras que las de repulsión la estabilizan al mantener separados a los glóbulos (Charalambous y Doxastakis, 1989).

En la estabilidad de las emulsiones es importante distinguir entre su estabilidad termodinámica y su estabilidad cinética (Dickinson, 1992). La inestabilidad termodinámica se puede demostrar cuando se agita una mezcla de aceite y agua contenidos en un recipiente, la emulsión blanquecina y ópticamente opaca que se forma inicialmente por la agitación, rápidamente se separa hasta que una capa de aceite se forma en la superficie del agua por diferencia de densidades (McClements, 2005).

La formación de una emulsión es un proceso termodinámicamente desfavorable, debido al incremento del área en la interfase. El cambio en la energía libre determina si una emulsión es termodinámicamente estable o no, pero no proporciona ninguna información sobre la velocidad a la cual las propiedades de una emulsión cambian con

el tiempo, el tipo de cambios que ocurren o los mecanismos físicos responsables de dichos cambios. De esta forma se vuelve importante considerar la estabilidad cinética de una emulsión (McClements, 2005). La importancia de los efectos cinéticos se destaca al comparar la estabilidad a lo largo del tiempo, de emulsiones con la misma composición, pero con diferente tamaño de glóbulo. Una emulsión que contiene glóbulos pequeños, generalmente tiene mayor estabilidad cinética (mayor vida de anaquel) que aquella que contiene glóbulos más grandes, incluso si ésta es termodinámicamente más inestable (Sosa-Herrera, 2008).

En la mayoría de los casos la energía libre de una emulsión es mayor que la energía de las fases separadas, debido a la energía asociada con la interfase entre los líquidos. Por esta razón, se requiere para formar una emulsión un aporte de energía, y cuando se forma, ésta es inestable (Hill, 1996). Aunque las emulsiones alimenticias son termodinámicamente inestables, muchas de ellas permanecen cinéticamente estables (metaestables) por meses e incluso años (McClements, 2005).

Los procesos de inestabilidad que puede sufrir una emulsión debido a una inestabilidad cinética (Figura 1.2a), son la floculación, cremado y la coalescencia de los glóbulos. La Figura 1.2a, esquematiza el estado metaestable de la emulsión antes de que ocurra cualquier proceso de inestabilidad. Los glóbulos pueden ser polidispersos y su movimiento se genera por cambios térmicos en la fase continua, movimiento browniano y gravedad.

La floculación (Figura 1.2b) se da cuando existe una fuerza atractiva entre los glóbulos, la cual es lo suficientemente fuerte para vencer la agitación térmica y provocar la adhesión de los glóbulos sin fusionarse. Mientras los glóbulos permanecen adheridos, éstos no entran en contacto íntimo, generalmente se encuentran separados por una capa de polímero o tensoactivo. Es un proceso reversible tras el aporte de energía en menor cantidad que la requerida para dispersar los glóbulos en la emulsión inicial (Aranberri y col., 2006).

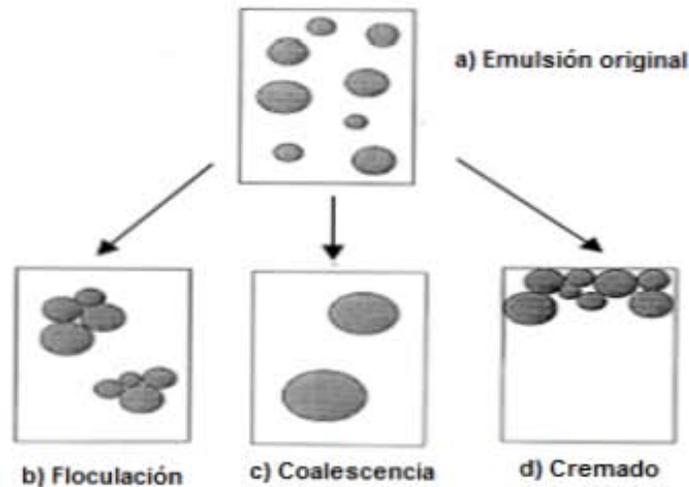


Figura 1.2 Procesos primarios de inestabilidad en emulsiones (McClements, 2005).

Si la película fina de tensoactivo o polímero que separa los glóbulos de grasa se rompe, generando un contacto íntimo entre los glóbulos de grasa, se da origen a la formación de un glóbulo de mayor tamaño. A este proceso se le conoce como coalescencia (Figura 1.2c) y su velocidad de evolución depende de la velocidad de encuentro entre los glóbulos, la fracción volumétrica constituida por los glóbulos, el diámetro de los glóbulos, entre otros (Fennema, 2000).

El cremado (Figura 1.2d) es otro proceso de inestabilidad, puede ocurrir sin que los glóbulos de grasa entren en contacto o estén formando pequeños flóculos, se presenta cuando existe diferencia de densidad entre la fase continua y la fase discontinua, por acción de la gravedad la fase más densa (continua) se reúne en el fondo y la fase menos densa en la superficie (discontinua) (Robins, 2000).

Por lo anterior, se ha tenido la necesidad de incluir dentro de la formulación de las emulsiones, emulsificantes de bajo peso molecular por ejemplo polisorbatos y alto peso molecular como las proteínas, así como polisacáridos estabilizantes, estos últimos son biopolímeros que conjuntamente controlan la consistencia y la textura del producto. Todos ellos responsables de la estructura de las emulsiones junto con los glóbulos de la fase discontinua. La estabilidad de estas emulsiones se consigue generalmente mediante el reforzamiento de la película en la interfase de protección alrededor de los glóbulos de la fase discontinua. Las propiedades de esta película en

la interfase se rigen por la composición y la estructura del material adsorbido (Rodríguez -Patiño y Pilosof, 2011).

1.3 Emulsificantes

Los emulsificantes de bajo peso molecular, son moléculas tensoactivas anfifílicas, es decir, se encuentran formadas por una cabeza hidrófila y una o varias colas hidrófobas. Debido a esta propiedad, los tensoactivos se ubican en la interfase aceite-agua, tienden a adsorberse mediante la disposición de las colas hidrófobas dentro de la fase oleosa, y la cabeza hidrófila en la fase acuosa (Pugnaroni y col., 2004).

El uso de emulsificantes retarda los procesos de inestabilidad descritos anteriormente en las emulsiones el mayor tiempo posible, esto es debido a que el emulsificante forma la película protectora molecular semirrígida alrededor de los glóbulos, reduciendo la tensión de la interfase (Jiménez-Islas y col., 2010), es decir, disminuyen la fuerza que hay que ejercer para conseguir la dispersión de un líquido en otro; además puede proporcionar a las partículas cargas eléctricas de igual signo para favorecer la repulsión entre ellas. Los emulsificantes de tipo iónico deben aportar cargas eléctricas del mismo signo a la fase discontinua, de este modo sobrepasa la fuerza atractiva de Van der Waals y las colisiones debidas al movimiento browniano (Cubero y col., 2002).

La eficiencia de un emulsificante está gobernada por varias características, incluyendo la mínima cantidad necesaria para producir una emulsión estable, su habilidad para prevenir la agregación de los glóbulos, la velocidad a la cual se adsorbe sobre la superficie del glóbulo durante la homogenización, la tensión de interfase, así como el espesor y la viscoelasticidad de la película en la interfase formada. Todas estas características dependen del alimento en el cual el emulsificante será empleado y de las condiciones de almacenamiento (pH, fuerza iónica, tipo de aceite, interacción entre los ingredientes, temperatura y agitación mecánica) (McClements, 2005).

Como ejemplo de emulsificantes de bajo peso molecular se pueden citar, lípidos polares y glicolípidos, tales como la lecitina de soya y la yema de huevo. Dentro de

los emulsificantes de alto peso molecular, se puede encontrar a las proteínas, lipoproteínas, algunos polisacáridos exudados como la goma arábiga y la goma tragacanto (Jiménez-Islas y col., 2010). En el campo de las emulsiones alimentarias es evidente el predominio de las proteínas como emulsificantes macromoleculares, debido a que están presentes en cantidades significativas en materias primas naturales comestibles.

Las proteínas para ejercer su función emulsificante 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 (Hill, 1996).

En muchos productos alimentarios están presentes varios emulsificantes simultáneamente. En estos casos se han descrito tres tipos de mecanismos de adsorción en la interfase (Muñoz y col., 2007):

- a) Competitiva: la interfase consiste en una monocapa homogénea formada por el emulsificante que disminuye en mayor medida la tensión en la interfase, 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 emulsificante en la interfase es diferente a la existente en la fase continua. La siguiente secuencia muestra la actividad interfacial comparada de algunos emulsificantes alimentarios de referencia: emulsificantes de bajo peso molecular > proteínas flexibles y grandes (β -caseína) > proteínas globulares pequeñas (lactoglobulina) > polisacáridos.
- b) Asociativa: la interfase está formada por una monocapa compuesta por varios emulsificantes, que por tanto es de naturaleza heterogénea. Las forman frecuentemente mezclas de emulsificantes naturales y sintéticos, como el huevo, donde existen mezclas de lipoproteínas y fosfolípidos.
- c) Secuencial: se forman multicapas por adsorción una capa de emulsificante sobre otra de un emulsificante distinto. Éste sería el caso de la adsorción de

polisacáridos sobre la interfase de los glóbulos de aceite recubiertos por el emulsificante.

1.4 Reología de emulsiones

Las emulsiones alimenticias son materiales complejos en estructura y composición que pueden presentarse en un amplio intervalo de diferentes comportamientos y propiedades reológicas, desde un fluido de baja viscosidad, materiales viscoelásticos, semisólidos y sólidos. El comportamiento reológico de un alimento en particular depende del tipo y de la concentración de los ingredientes que contiene, así como del proceso y las condiciones de almacenamiento a las cuales se somete (McClements, 2005).

El estudio de las propiedades reológicas bajo pequeñas deformaciones puede aportar información sobre la estructura de la emulsión, el estado de agregación de los glóbulos y la fuerza de interacción de los glóbulos. A un nivel comercial o industrial, la medición de estas propiedades es utilizada para describir algunas propiedades texturales y también para diseñar operaciones de proceso que dependen de la forma de los productos tales como el mezclado y el bombeo.

Como se había mencionado anteriormente, la reología de la emulsión se ve influenciada por los ingredientes que la componen como son los emulsificantes y estabilizantes; otro de los factores es la fracción volumen o concentración de aceite. Las curvas de flujo más simples son las de las emulsiones diluidas (5 y 10% p/p de aceite) que generalmente presentan un comportamiento newtoniano, ya que al trazar un gráfico del esfuerzo de cizalla (σ) en función de la velocidad de cizalla ($\dot{\gamma}$), se obtienen una relación lineal (Figura 1.3), cuya pendiente corresponde a la viscosidad (η) y se define por la siguiente expresión (Steffe, 1996; Méndez-Sánchez y col., 2010):

$$\sigma = \eta \dot{\gamma}$$

Al incrementar un poco la concentración de la fase discontinua (oleosa) aproximadamente a 15% p/p de aceite, ya no se tiene un comportamiento newtoniano, aunque si se obtiene una respuesta lineal (Figura 1.3). Este es el comportamiento de Bingham, caracterizado por la presencia de un esfuerzo de cedencia (σ_0) (Steffe, 1996; Méndez-Sánchez y col., 2010):

$$\sigma = \sigma_0 + \eta\dot{\gamma}$$

En emulsiones concentradas, a partir aproximadamente del 30% de aceite (p/p), el comportamiento reológico comienza a cambiar. Leal-Calderon y col. (2007) describieron las propiedades reológicas de emulsiones concentradas y pudieron observar que los glóbulos de aceite de las emulsiones se encuentran aglomerados o densamente empacados, que se rompen o deforman con mucha facilidad al aplicar una fuerza. Este comportamiento es descrito por la ley de la potencia, expresado por la siguiente ecuación (Steffe, 1996; Méndez-Sánchez y col., 2010):

$$\sigma = k\dot{\gamma}^n$$

Donde k representa el índice de consistencia, n el índice de comportamiento al flujo. Cuando $n < 1$ este modelo corresponde a un fluido adelgazante a la cizalla (Figura 1.3), mientras que si $n > 1$ este modelo se refiere a un fluido espesante a la cizalla (Figura 1.3) (Steffe, 1996; Méndez-Sánchez y col., 2010).

Las emulsiones son sistemas comprendidos por fluidos, pero a concentraciones muy altas de glóbulos de aceite se vuelven notoriamente rígidos y llegan a parecer a un semí sólido viscoelástico que fluye después de sobrepasar un esfuerzo. Estas características se describen mediante el modelo de Herschel-Bulkley:

$$\sigma = \sigma_0 + k\dot{\gamma}^n$$

En donde σ_0 es el esfuerzo de cedencia, k y n tienen el mismo significado descrito en la ley de la potencia.

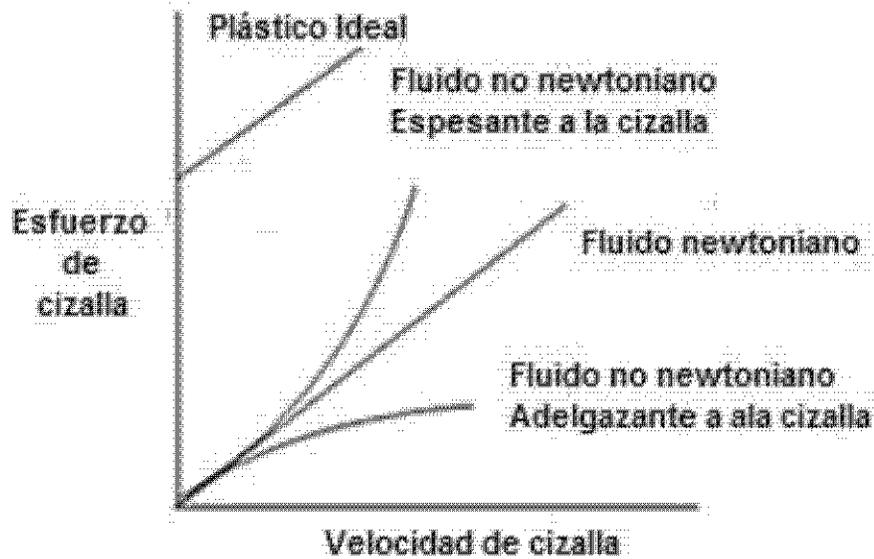


Figura 1.3 Curvas de flujo de diferentes comportamientos reológicos (Steffe, 1996; Méndez-Sánchez y col., 2010).

El comportamiento reológico de algunas emulsiones es mucho más complejo de lo que se ha explicado anteriormente, por lo que se puede utilizar modelos generalizados como el de Carreau que describe la curva de viscosidad de materiales con zonas newtonianas a bajas y altas velocidades de cizalla, y un comportamiento adelgazante a la cizalla a velocidades de cizalla intermedias (Steffe, 1996; Méndez-Sánchez y col., 2010). Se expresa con la siguiente ecuación:

$$\frac{\eta(\dot{\gamma}) - \eta_{\infty}}{\eta_0 - \eta_{\infty}} = \frac{1}{((1 + (t_c \cdot \dot{\gamma})^2)^p)}$$

Donde, η_0 representa la viscosidad en la zona newtoniana a baja velocidad de cizalla, η_{∞} representa la viscosidad en la zona newtoniana a alta velocidad de cizalla, t_c el tiempo característico, p representa el índice de fluidez (adimensional).

Otro modelo que puede ser utilizado para la caracterización reológica de las emulsiones es el modelo de Ellis, el cual está regido por la siguiente expresión (Steffe, 1996; Samavati y col., 2011):

$$\eta(\sigma) = \eta_{\infty} + \frac{\eta_0 - \eta_{\infty}}{1 + \left(\frac{\sigma}{\sigma_c}\right)^m}$$

Donde, η_0 y η_{∞} se definen de igual manera que la ecuación de Carreau, a bajos y altos esfuerzos de cizalla (σ) y σ_c es el esfuerzo de cizalla crítico, que se obtiene gráficamente al finalizar la zona newtoniana, bajo esfuerzo de cizalla.

Otro comportamiento que se puede observar en emulsiones concentradas, es el tixotrópico, en donde la viscosidad depende tanto de la velocidad de cizalla como del tiempo de cizalla. Este comportamiento se evidencia en las curvas de flujo, cuando al incrementar y disminuir la velocidad de cizalla, el esfuerzo de cizalla no coincide, presentando una separación entre ambas, a mayor separación mayor tixotropía. Una manera de cuantificar las propiedades de la emulsión, es ajustando la curva de flujo a un modelo reológico de los antes mencionados, cuando ya no existe dependencia con el tiempo de cizallamiento.

1.5. Proteínas

Las proteínas poseen propiedades funcionales, las cuales se definen como cualquier propiedad fisicoquímica de los polímeros que afecta y modifica algunas características de un alimento y que contribuye a la calidad final del producto. Las propiedades funcionales de las proteínas permiten su utilización como ingredientes en alimentos para resaltar sus cualidades organolépticas, como textura, sabor, color y apariencia (Badui, 2006).

En el Cuadro 1.1, se muestran las propiedades funcionales más importantes que se presentan cuando los polipéptidos interaccionan entre sí, o entre los demás constituyentes de los alimentos, principalmente con el agua, carbohidratos, lípidos y sales (Badui, 2006).

Cuadro 1.1 Propiedades funcionales de las proteínas empleadas en alimentos (Badui, 2006).

Propiedad	Función
Hidratación	Solubilidad, dispersión, absorción de agua, espesante, gelificantes, viscosidad, formación de masas y propiedades reológicas en general.
Estructural y reológica	Elasticidad, cohesión, formación de redes tridimensionales, formación de fibras, viscosidad, agregación, gelificación.
Sensorial	Color, sabor, olor, textura, turbidez, arenosidad, entre otros.
Superficie	Emulsificación, espumante, estabilización, formación de complejos lípido-proteínicos.
Otras	Compatibilidad con los aditivos, acción enzimática y modificación de propiedades de los alimentos.

La funcionalidad de las proteínas depende fundamentalmente de factores intrínsecos propios de la molécula (conformación, disposición de aminoácidos, hidrofobicidad, ionización, carga eléctrica, forma, peso molecular, entre otros), así como de factores extrínsecos del medio que los rodea, y que en ocasiones pueden modificarse (pH, fuerza iónica, temperatura, entre otros). A menudo las propiedades funcionales se ven afectadas por la solubilidad de la proteína. La solubilidad de una proteína es la manifestación termodinámica del equilibrio entre las interacciones proteína-proteína y solvente-proteína, que a su vez dependen de la hidrofobicidad y naturaleza iónica de las mismas (Fennema, 2000).

Las proteínas son utilizadas en las emulsiones debido principalmente a su propiedad funcional de hidratación y por su acción emulsificante. Por ser sustancias polares, las proteínas se hidratan en solución acuosa. Las moléculas de agua se unen a diferentes grupos en las proteínas, como son los grupos cargados mediante interacciones ión-dipolo. Es por esto que la humectabilidad, el hinchamiento, la solubilidad, el aumento de viscosidad, la capacidad de atrapar agua, la gelación, la coagulación, la emulsificación y el espumado, dependen todas de las interacciones proteína-agua (Fennema, 2000).

En alimentos como las emulsiones, las proteínas al ser moléculas anfifílicas, pueden llevar acabo la estabilización al migrar espontáneamente a la interfase agua-aceite, puesto que su energía libre es menor en la interfase que en la zona acuosa. En la interfase forman películas altamente viscoelásticas por que se concentran en esa zona y confieren resistencia a la coalescencia de los glóbulos de grasa durante el manejo. Estas propiedades dependen de la conformación de la proteína, donde se debe considerar la relación de la estabilidad/flexibilidad de la cadena polipeptídica, la adaptabilidad a los cambios en el medio ambiente, así como los patrones de distribución de los grupos hidrofílicos e hidrofóbicos en la superficie de la proteína. Si se desnaturaliza parcialmente una proteína sin llegar a la insolubilización, se logra una mejora en la propiedades emulsificantes pues se incrementa la flexibilidad molecular y la hidrofobicidad superficial (Badui, 2006).

Las emulsiones que son estabilizadas por proteínas se ven afectadas tanto por las propias características moleculares de la proteína como por factores intrínsecos, como el pH, la fuerza iónica, la temperatura, la presencia de surfactantes de bajo peso molecular, el volumen de las fase oleosa, el tipo de proteína, el punto de fusión del aceite empleado, así como de factores extrínsecos, como el tipo de equipo utilizado para formar la emulsión, la velocidad de incorporación del aceite y el nivel de agitación (Badui, 2006).

Dentro de las proteínas que más se utilizan en la formulación de alimentos, por su acción emulsificante son las proteínas lácteas, proteínas de huevo, proteínas de soya, entre otras.

1.5.1 Proteínas lácteas

Las proteínas lácteas en general se agrupan en dos conjuntos: las caseínas (80%) y las proteínas del suero o solubles (20%).

Cuadro 1.2. Clasificación de las proteínas lácteas (Bylund, 2003)

Proteína	% de proteína total (p/p)
Caseínas	
α_{s1} – Caseína	30.6
α_{s2} – Caseína	8.0
β – Caseína	30.8
κ – Caseína	10.1
Total caseína	79.5
Seroproteínas	
β – Lactoglobulina	9.8
α – Lactoglobulina	3.7
Albumina sérica	1.2
Inmunoglobulinas	2.1
Otras (incluyendo peptona proteasa)	2.4
Total seroproteínas	19.3
Proteínas de la membrana del glóbulo de grasa	1.2
Proteína total	100

En el Cuadro 1.2, se muestra la clasificación de las proteínas lácteas, el conjunto de las caseínas lo forma la α_{s1} – caseína, α_{s2} – caseína, β – caseína, κ – caseína y β – lactoglobulina, α – lactoglobulina, albúmina sérica y la inmunoglobulina G1, G2, A7 y M al conjunto de las proteínas del suero (Bylund, 2003).

1.5.2 Proteínas del suero

Son moléculas compactas, globulares, con un peso molecular que varía entre 14,000 y 1,000,000 Da y son solubles en un intervalo de pH muy amplio, incluso pH ácido.

En estado natural no se asocian con las caseínas, pero en las leches tratadas térmicamente y homogeneizadas, hay una fracción que sí lo hace (Badui, 2006).

El suero de leche está constituido de 8 fracciones diferentes, entre las cuales destacan la β -lactoglobulina, la α -lactalbúmina, las inmunoglobulinas, la albúmina bovina y la proteasa peptona. Son en general muy sensibles a temperaturas altas, debido a su hidratación y baja carga eléctrica externa, además contienen un alto valor nutritivo. Las proteínas del suero de leche son claramente sensibles al calor, su desnaturalización comienza a 65 °C y casi se completa cuando las proteínas se

calientan a 90 °C durante cinco minutos. La desnaturalización por calor de estas proteínas es una reacción de tipo irreversible (Bylund, 2003).

Por orden de importancia la β -lactoglobulina es la primera, la cual suma aproximadamente el 45% del total de las proteínas del suero. Es de bajo peso molecular, aproximadamente 18,300 Da, tiene una gran solubilidad y es de naturaleza holoproteínica (este término se usa para referirse a la proteína completa, en el caso de aquellas proteínas constituidas por una parte polipeptídica y uno o varios grupos no peptídicos) (Alais, 1985). Sus aminoácidos hidrófilos y los ionizables se encuentran distribuidos de manera homogénea provocando que los apolares, establezcan una alta hidrofobicidad en el centro de la molécula; esta característica hace que se hidrate fuertemente en el exterior y que no se pueda unir entre ellas en forma hidrófoba (Badui, 2006). La β -lactoglobulina es comúnmente utilizada como estabilizante debido a sus propiedades tensoactivas (Almécija y col., 2007).

La α -lactalbúmina tiene un bajo peso molecular y una secuencia de aminoácidos parecida a la lisozima del huevo. Tiene una estructura globular compacta con cuatro disulfuros y se desnaturaliza a 63°C, pero vuelve a su estado natural con el enfriamiento. Al igual que la β -lactoglobulina se insolubiliza por calor antes de los 100 °C (Romero del Castillo-Shelty y Mestres-Laganuga, 2004).

Las inmunoglobulinas suman el 10 % del suero, y son moléculas de glucoproteínas con un alto contenido de grupos azufrados y con una actividad biológica de anticuerpo. Su peso molecular es cercano a 180,000 Da. Son componentes importantes de la membrana del glóbulo de grasa y promotoras del cremado, además de que contribuyen a las propiedades antibacterianas naturales de la leche. Las globulinas son las primeras en desnaturalizarse durante el calentamiento (Alais, 1985; Badui, 2006).

El balance y distribución de los aminoácidos polares y no polares en las proteínas del suero de leche, da lugar a su estructura globular, provocando una buena adsorción en la interfase, en donde, los hidrófilos quedan en la superficie, y los apolares establecen una alta hidrofobicidad en el centro de la molécula, por lo que son muy solubles; esta

solubilidad se da en un intervalo amplio de pH debido a que en la superficie contiene más aminoácidos hidrófilos que hidrófobos. El punto isoeléctrico de las proteínas del suero de leche se presenta en el Cuadro 1.3. Además las proteínas del suero de leche son termosensibles. Las propiedades reológicas de las proteínas del suero de la leche proveen baja viscosidad (Badui, 2006).

Cuadro 1.3 Punto isoeléctrico de las proteínas del suero de la leche (Badui, 2006).

Proteína	Punto isoeléctrico
β - Lactoglobulina	5.13
α - Lactoglobulina	4.2-5.5
Albúmina sérica	4.7- 4.9
Inmunoglobulina G1	5.5- 6.8
Inmunoglobulina G2	7.5- 8.3
Lactoferrina	8.81

Los productos comerciales más importantes derivados del suero de leche son los concentrados de suero de leche (CSL) con contenidos de proteína entre el 34 y 80% y el aislado de proteína de suero de leche (ASL) con concentrados de proteína mayor que 85% (Lucena y col., 2006).

1.5.2.1 Concentrado de suero de leche

Los concentrados de suero de leche (CSL) son elaborados por la ultrafiltración que consiste de una membrana semipermeable, la cual selectivamente permite pasar materiales de bajo peso molecular como agua, iones y lactosa, mientras retiene materiales de peso molecular alto como las proteínas. El retenido es así concentrado por evaporación y liofilizado (Parra-Huertas, 2009; Muñoz y col., 2005). Su concentración de proteína (en base seca) varía entre 35% y 80% (Lucena y col., 2006). Los concentrados de suero de leche con concentración ~35% de proteína son elaborados como sustitutos de leche descremada, y son utilizados en la elaboración de yogurt, queso procesado, en varias aplicaciones de bebidas, salsas, fideos, galletas, helados, pasteles (Muñi y col., 2005), panadería, carne y productos de formulaciones

infantiles debido a las propiedades funcionales excelentes de sus proteínas y sus beneficios nutricionales (Díaz y col., 2004; Parra-Huertas, 2009), resaltando que los concentrados de suero de leche que contienen un 80% de proteína, son formulados para aplicaciones como gelificación, emulsificantes y formación de espuma (Parra-Huertas, 2009). Estas proteínas solubles y dispersas son altamente valoradas como ingredientes alimenticios por tener excelentes propiedades tensoactivas y características para estabilizar coloides (González y col., 2007). Su propiedad estabilizante en emulsiones es atribuida a su capacidad para adsorberse en la interfase aceite-agua; esto induce la formación de películas viscoelásticas de proteínas (Mustapha y col., 2012).

Estudios realizados en emulsiones estabilizadas con concentrado de suero de leche, han demostrado que no son estables a largo plazo; sin embargo el uso de éste en mezcla con un polisacárido como estabilizante, como lo es la goma xantana y goma guar, crean emulsiones estables a largo plazo (Lizarraga y col. 2008).

Ramos y Crivaro (1999) en su estudio de emulsiones a base de concentrado de suero de leche y yema de huevo, demostraron que el concentrado de suero de leche funciona como un buen emulsificante y al aumentar la concentración de éste produce una disminución en el tamaño de partícula. Resultados similares obtuvieron Lizarraga y col. (2008) en una investigación de emulsiones estabilizadas con concentrado de suero de leche. Estas emulsiones muestran buena estabilidad, la cual es mejorada con la adición de goma xantana y goma guar.

1.6 Carbohidratos

En la industria de los alimentos son utilizados para elaborar un sin número de alimentos como fibras y gomas. La estructura química de los carbohidratos determina su funcionalidad y características, mismas que repercuten de diferente manera en los alimentos, principalmente en el sabor, la viscosidad, la estructura y el color. Su principal clasificaciones en monosacáridos, oligosacáridos y polisacáridos (Badui, 2006), siendo estos últimos los más utilizados en la industria de los alimentos.

1.6.1 Polisacáridos

Los polisacáridos son polímeros constituidos por más de 10 monosacáridos unidos por distintos enlaces glucosídicos. La gran mayoría de los polisacáridos naturales contienen cientos de monómeros y en ocasiones, varios miles. No producen verdaderas soluciones, sino más bien soluciones de tamaño coloidal; no tienen color, aroma o sabor. Su peso molecular, puede llegar a ser hasta de millones, puesto que las moléculas no son iguales (Braverman, 1980). Se encuentran como cadenas lineales, o bien, ramificadas, que a su vez pueden estar integradas por un solo tipo de monosacárido (homopolisacárido), como el almidón y la celulosa, o también por varios tipos de monosacáridos (heteropolisacárido), como lo es el caso de la mayoría de las gomas. Las gomas, son polisacáridos solubles en agua de alto peso molecular derivados de una variedad de fuentes tales como bacterias y plantas. Las diferencias en la composición, el peso molecular y la estructura de la goma, le confieren a cada una propiedades únicas para aplicaciones de alimentos diferentes.

La elección de la goma depende de su capacidad para interactuar con otros componentes alimenticios (Walsh y col., 2008); principalmente los polisacáridos son utilizados en los alimentos por sus características estructurales (Cuadro 1.4) (Badui, 2006).

Cuadro 1.4 Características estructurales de los polisacáridos (Badui, 2006).

- | |
|--|
| <ul style="list-style-type: none">- Forman puentes de hidrógeno intermoleculares muy fuertes.- Producen fibras muy rígidas.- Insolubles en agua.- Enlaces glucosídicos generalmente β.- Muy resistentes a enzimas, microorganismos y agentes químicos.- Sus soluciones son de alta viscosidad. |
|--|

Cuadro 1.5 Usos de los polisacáridos en alimentos (Badui, 2006).

<ul style="list-style-type: none"> - Estabilizadores a través de sus interacciones con agua. - Emulsificantes. - Gelificantes. - Estabilizan o forman espumas - Mejoran la textura, dándole cuerpo al alimento. - Espesantes y agentes de viscosidad - Encapsulación de sabores artificiales, fijación de sabores. - Estabilizan sistemas donde hay ciclos de congelamiento y descongelamiento - Fibra dietética. - Protectores de coloides. - Inhibidores de sinéresis. 	<ul style="list-style-type: none"> - Controlan la cristalización de azúcares, sales y agua. - Forman películas resistentes. - Agentes de suspensión de sólidos en líquidos. - Agentes espesantes en alimentos dietéticos bajos en calorías. - Agentes adhesivos. - Crioprotectores de alimentos sometidos a congelación. - Sustitutos de grasa. - Aumenta la viscosidad/mejora la sensación de cuerpo en la boca - Estabilizantes de proteínas. - Agentes que mantienen la suspensión.
---	--

Los polisacáridos se encuentran en forma natural en muchos alimentos, pero en algunas ocasiones se añaden a otros para obtener la formulación adecuada, como en el caso del almidón, carragenina, tragacanto y pectinas, que se utilizan por sus propiedades funcionales, por su gran capacidad de retener agua, producen partículas coloidales muy hidratadas, razón por la cual se les da el nombre de hidrocoloides (Badui, 2006).

1.6.1.1 Goma tragacanto

La goma tragacanto es el exudado seco de la corteza de un arbusto del género *Astragalus gummifer*, una leguminosa perenne originaria de Asia menor y de las regiones montañosas y semidesérticas del Irán, Siria y Turquía. Es un polisacárido heterogéneo aniónico muy complejo de alto peso molecular de aproximadamente 840000 Da (Gavlighi y col., 2012; Pasquel, 2001).

Se compone entre el 60 y 70% de ácido tragacántico (Figura 1.4 b), que es insoluble en agua y responsable por la propiedad de adsorbente de agua en la goma, tiene la capacidad de hincharse y formar un gel (Gavlighi y col., 2012). Es la fracción de carácter ácido, posiblemente un complejo de ácidos polimetoxilados, que tiene mayor

influencia en las propiedades de la goma tragacanto por ser el componente mayoritario. Esta fracción tiene peso molecular alto y forma de vara (Stephen y Churms, 1995).

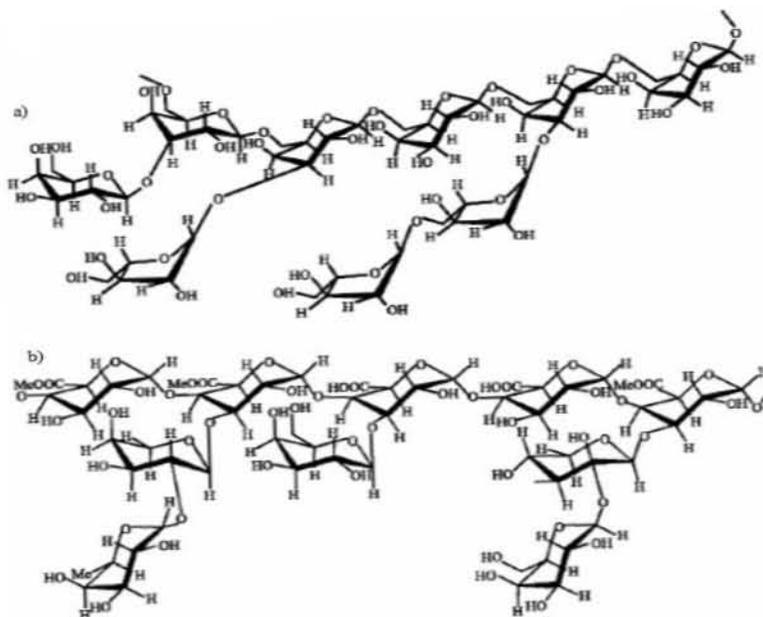


Figura 1.4 Estructura química de los componentes principales de la goma tragacanto a) arabinogalactano, b) ácido tragacántico (Khajavi y col., 2007).

La fracción soluble, designada tragacantina es una mezcla compleja de polisacáridos entre ellos un polímero neutro denominado arabinogalactano (Figura 1.4 a) (Davidson, 1980; Tischer y col., 2002). Se ha sugerido que la estructura de la tragacantina es de un núcleo compuesto por unidades de D-galactosa enlazadas 1,6- y 1,3- con cadenas enlazadas 1,2-, 1,3- y 1,5- de L-arabinosa (Mohammadifar y col., 2006; Phillips y Williams, 2000). Se ha reportado que la mayoría de residuos de ácido D-galacturónico en la goma tragacanto contienen cadenas laterales de xilosa enlazadas a través de uniones C-3 (Kiumarsi, 1998).

La relación entre las dos fracciones puede variar significativamente en las diferentes especies (Verbeken y col., 2003), desde 9:1 a 1:1 (Nussinovitch, 2009) y puede contener pequeñas cantidades de material proteínico presentes en ambas fracciones (3 hasta el 6%).

La goma tragacanto produce la viscosidad más alta de todos los hidrocoloides extraídos de plantas y produce soles coloidales viscosos con textura similar a geles

blandos. Es soluble en agua fría, estable al calor y al ácido (debajo de pH 2) y es buen emulsificante (Pasquel, 2001). Por sus propiedades (Cuadro 1.6) es utilizada en la industria de alimentos en aderezos para ensaladas, condimentos, salsas, emulsiones de panadería, coberturas y rellenos de confitería, postres y helados, entre otros (Balaghi y col., 2011); ya que se ha indicado que es bifuncional, es decir, tiene propiedades emulsificantes lo que le da la capacidad de facilitar la emulsión, así como proporcionar la estabilización de la emulsión después de su formación (Gavlighi y col., 2012).

Cuadro 1.6 Principales usos de la goma tragacanto en la industria de alimentos (Balaghi y col., 2011).

<ul style="list-style-type: none"> - Emulsificante. - Agentes de suspensiones. - Espesante por su alta viscosidad a baja concentración. 	<ul style="list-style-type: none"> - Estabilizante por su estabilidad inusual a temperaturas altas y medios ácidos. - Resaltador de sabores.
--	--

La goma tragacanto sufre un proceso de hidratación o hinchamiento rápido tanto en agua fría como caliente formando soluciones coloidales de alta viscosidad. La viscosidad de las soluciones de goma tragacanto depende de la concentración de goma utilizada. Se ha reportado que la viscosidad de una dispersión al 1 % p/p de goma tragacanto está en un intervalo de 0.1 a 3.5 Pa.s, medida con un viscosímetro Brookfield a 20 rpm y que estas soluciones de tragacanto a una temperatura de 25°C tiene un comportamiento adelgazante a la cizalla, también pueden formar estados semisólidos los cuales actúan como coloides protectores o agentes estabilizantes (Chenlo y col., 2010).

La solubilidad de la goma está dada por la presencia de grupos carboxilos en su molécula. La goma tragacanto es insoluble en alcohol y en otros solventes orgánicos, puede tolerar bajas concentraciones de alcohol o de glicoles cuando se encuentra en soluciones acuosas (Pasquel, 2001).

La goma tragacanto es compatible con otros hidrocoloides de plantas y también con carbohidratos, proteínas, con soluciones salinas concentradas y con la mayoría de

gomas naturales y sintéticas. La adición de algunos minerales y ácidos orgánicos fuertes pueden provocar una caída de la viscosidad en soluciones de goma tragacanto (Balaghi y col., 2011).

En estudios realizados por Samavati y col., (2011) de emulsiones con goma tragacanto a concentraciones de 0.5 y 1 % (p/p) y aislado de proteína suero de leche (\approx 90% proteína) a concentraciones de 2 y 4 % (p/p) en concentraciones de aceite del 5 y 10 % (p/p), observaron que las emulsiones que contenían aislado de proteína suero de leche y goma tragacanto por separado tenían un tamaño de glóbulo grande, mientras que en las emulsiones que contenían una mezcla de aislado de proteína suero de leche y goma tragacanto el tamaño de glóbulo era menor. Observaron también que el aumento de la concentración de goma tragacanto en las emulsiones disminuye el tamaño del glóbulo. Además, a mayor concentración de aceite, el diámetro medio del glóbulo fue mayor que a una concentración menor de aceite. Esto debido a que al aumentar la concentración de aceite, la proteína que se encuentra en el aislado de proteína suero de leche no fue suficiente para cubrir los glóbulos de aceite limitando los beneficios de estabilización de las proteínas, lo que favoreció la coalescencia y por lo tanto, un aumento en el diámetro promedio del glóbulo.

Se reportó que al aumentar la concentración de aislado de proteína suero de leche en la mezcla se mejora la estabilidad de la emulsión contra la floculación y el cremado. Además observaron diferentes capas en la emulsión; una capa opaca blanca en la parte superior, una capa turbia en la parte media o inferior, y/o una capa transparente en la parte inferior. La capa opaca probablemente se componía de glóbulos floculados que formaban un cremado rápidamente, mientras la capa turbia consistía en glóbulos no floculados que formaban el cremado más lentamente.

Dentro de los resultados obtenidos por Samavati y col. (2011) destacan, que el aumento de la concentración de goma tragacanto disminuye la formación del cremado, las emulsiones que contenían la mayor concentración de goma tragacanto presentaron estabilidad durante 7 días. Ellos atribuyen la estabilidad de estas emulsiones, al aumento de la viscosidad de fase continua que rodea a los glóbulos,

restringiendo el movimiento de éstos y a la adsorción de la goma tragacanto en la interfase aceite-agua que causa una reducción en la tensión en la interfase. En el caso de las emulsiones estabilizadas con aislado de proteína suero de leche sin goma tragacanto, no obtuvieron emulsiones estables a ninguna concentración de aceite, se desestabilizaron en un plazo de 2 días. Se menciona que al aumentar la concentración de aislado de proteína suero de leche a una concentración de goma tragacanto constante, el índice de cremado disminuyó y se retrasó el período de presencia de precipitados visibles. Independientemente de la goma tragacanto y la concentración de aislado de proteína suero de leche, al aumentar la concentración de aceite da como resultado la disminución en el índice de cremado. Además reportan que las curvas de flujo de las emulsiones fueron ajustadas al modelo de la potencia y al de Ellis. De acuerdo con sus investigaciones el modelo reológico que presenta una menor desviación estándar y los más altos coeficientes de determinación fue el modelo de Ellis. Reportan que la viscosidad aumenta con la concentración creciente del glóbulo; que en las emulsiones con baja concentración de aceite la viscosidad era independiente del esfuerzo de cizalla en comparación con las emulsiones con concentración de aceite alta, donde la viscosidad disminuye con el esfuerzo de cizalla aplicado, estos resultados fueron similares a los obtenidos por Gavlighi y col. (2012). Reportan que el valor de índice de consistencia (k) en el modelo de la potencia aumentó con el incremento de la concentración de aceite y la concentración de la goma tragacanto y que la concentración de aislado de proteína suero de leche no tiene efecto significativo sobre la consistencia de las emulsiones. El índice de comportamiento al flujo (n) disminuyó cuando la concentración de aceite aumentó. Lo que indica un adelgazamiento a la cizalla debido primordialmente a la goma tragacanto, el valor de n fue menor a 1, lo que confirma el comportamiento adelgazante a la cizalla de las emulsiones, estos resultados fueron similares a los obtenidos por Gavlighi y col. (2012). También reportan que el aislado de proteína suero de leche no tiene un efecto significativo en el índice de comportamiento.

Al aumentar la concentración de aceite y goma tragacanto, aumentó la viscosidad de las emulsiones por lo que las curvas de flujo se desplazan hacia arriba. Lo que no ocurrió al aumentar la concentración de aislado de proteína suero de leche.

1.6.1.2 Interacción polisacáridos-proteínas

Las proteínas y polisacáridos presentes en la formulación de emulsiones pueden interactuar de forma diferente según sus respectivas estructuras químicas, temperatura y el resto de la composición. Estas interacciones pueden ser atractivas o repulsivas, débiles o fuertes específicas o no específicas. Es frecuente que los sistemas proteína-polisacáridos presenten separaciones de fases a nivel macroscópico e incluso a nivel microscopio (Muñoz y col., 2007).

Cuando las proteínas y polisacáridos se mezclan en una solución, tres principales comportamientos pueden existir (Figura 1.5). Para soluciones muy diluidas, la mezcla de proteína y polisacárido es estable dado que la entropía del mezclado domina y la proteína y el polisacárido son co-solubles (Figura 1.5a).

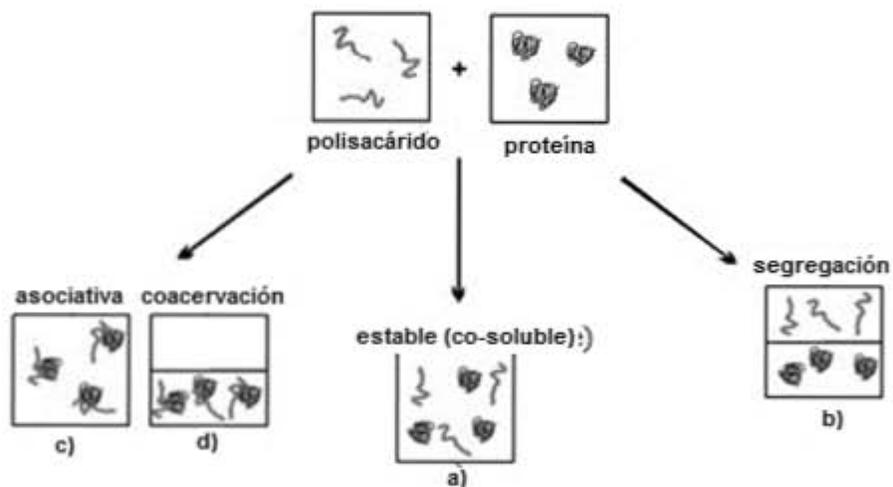


Figura 1.5 Interacciones proteína-polisacárido (Rodríguez-Patiño y Pilosof, 2011).

Al aumentar la concentración de los biopolímeros en la solución, el sistema puede volverse inestable. Si la proteína y el polisacárido tienen la misma carga se repelen entre sí y las macromoléculas tienden a sufrir separación de fases segregativa,

resultando dos fases (Figura 1.5 b). La interacción puede también ser asociativa o de coacervación, lo que significa que las macromoléculas se atraen entre sí y forman complejos macromoleculares eléctricamente neutralizados, que pueden ser solubles (Figura 1.5 c) o insoluble, en el último caso, precipitan en una fase de coacervado que contiene a ambos polímeros (Figura 1.5 d) (Rodríguez-Patiño y Pilosof, 2011; Magnusson y Nilsson, 2010).

Las moléculas de proteína y polisacárido pueden unirse mediante enlaces covalentes dando un vínculo específico, fuerte y permanente esencialmente “conjugado”. Por otro lado la unión de estos biopolímeros se puede dar por interacciones físicas no covalentes (interacciones electroestáticas e hidrofóbicas, enlaces de hidrógeno, entre otros) que tienen implicaciones para las características interfaciales de las películas adsorbidas y para la formación y estabilidad de la dispersión (Rodríguez-Patiño y Pilosof, 2011). Las interacciones electroestáticas son esperadas en mezcla proteína-polisacárido no iónico o proteína-polisacárido aniónico, a pH superior al punto isoeléctrico de la proteína, cuando está cargada negativamente. La existencia de interacciones proteína-polisacárido fuertes requiere de enlaces covalentes o interacciones electroestáticas atractivas. Éstas se dan entre proteínas cargadas positivamente a pH menores de su punto isoeléctrico y entre polisacáridos aniónicos (Muñoz y col., 2007).

CAPÍTULO II. METODOLOGÍA

2.1 Objetivos

2.1.1 General

Evaluar el efecto del concentrado de suero de leche sobre la reología y estabilidad de emulsiones aceite en agua con goma tragacanto, a dos concentraciones de aceite, con la finalidad de proponer alternativas para la estabilización de emulsiones.

2.1.2 Particulares

1. Determinar el efecto del concentrado de suero de leche sobre el tamaño de partícula de emulsiones aceite en agua con goma tragacanto a dos concentraciones de aceite, mediante la distribución de tamaño de partícula obtenida en un granulómetro láser.
2. Evaluar el efecto del concentrado de suero de leche sobre la estabilidad de emulsiones aceite en agua a dos concentraciones de aceite, a través de pruebas de transmisión-retrodispersión de luz con la finalidad que se obtenga cinéticas de desestabilización y así obtener la o las emulsiones con mayor estabilidad.
3. Determinar el efecto del concentrado de suero de leche sobre las propiedades reológicas bajo cizalla estacionaria y oscilatoria de emulsiones aceite en agua con goma tragacanto a dos concentraciones de aceite.

2.2 Materiales

Para la preparación de la fase continua, se utilizaron agua purificada (E Pura, Pepsi), goma tragacanto pura (Cedrosa, Central de Drogas, S. A. de C. V. Mexico, con una humedad de $9.52\% \pm 0.1$); concentrado de suero de leche (Hegart de México S.A. de C.V. México), con una humedad $3.84\% \pm 0.1$ y contenido de proteína entre 33-35% y azida de sodio (Quimicos Meyer, México, grado analítico), como conservador y aceite de cártamo (Oleico, Coral Internacional, S.A. de C.V, Mexico).

2.3 Métodos

2.3.1 Preparación de la fase continua

Se disolvió el concentrado de suero de leche a las concentraciones de 2, 3, 4% en agua purificada con agitación constante de 1300 rpm en un agitador de propela (RW 20, IKA, Alemania), a una temperatura de 25 °C por 20 minutos. Por separado se disolvió la goma tragacanto a una concentración de 0.5% en agua purificada, con agitación constante de 1300 rpm, a una temperatura de 40 °C por 30 minutos. Se adicionó azida de sodio a las disoluciones a una concentración de 0.05% como conservador. Las disoluciones se dejaron reposar por 24 horas en refrigeración, para su completa hidratación. Para la mezcla de los biopolímeros se prepararon las disoluciones de cada uno por separado a las mismas condiciones que anteriormente se describieron, sólo que al doble de concentración, de manera que al mezclarse por partes iguales se tuvo la concentración requerida. Las mezclas se realizaron después de un tiempo de reposo de 24 horas con agitación magnética a una temperatura de 25 °C por 10 minutos.

2.3.2 Preparación de la emulsión

Se elaboraron emulsiones a concentraciones de aceite de 30 y 50 %, con las disoluciones de concentrado de suero de leche, goma tragacanto y las mezclas de éstos, en un homogenizador (L4R, Silverson, Inglaterra) a 6295 rpm media durante 1 minuto y posteriormente a 10348 rpm durante 1 minuto, a una temperatura de 25 °C.

Se aplicó un diseño, de dos factores con tres y dos niveles respectivamente, como se muestra en el Cuadro 2.1.

Cuadro 2.1 Factores y niveles de variación

Factores	Niveles
Concentración de CSL	2%, 3%, 4%
Concentración de aceite	30%, 50%

2.3.3 Diámetro de glóbulo en emulsiones

La determinación del tamaño de partícula en las emulsiones se realizó en un Granulómetro de rayo láser (930 LD, CILAS, Francia), en el cual se determina la distribución de tamaño de un volumen de partículas relacionando las propiedades ópticas de las partículas en un modelo. El análisis de tamaño de partícula utilizando difracción de luz está basado en la teoría de Fraunhofer, la cual establece que un rayo láser monocromático es dispersado por una partícula esférica a través de un ángulo dado, el ángulo de difracción es inversamente proporcional al tamaño de partícula, y la intensidad de la luz difractada es directamente proporcional al tamaño de las partículas. Un rayo láser monocromático pasa a través de una suspensión en movimiento que contiene partículas y la luz difractada es enfocada en un detector. El modelo de Fraunhofer asume que el rayo láser es normal al detector y que la distancia es muy grande con relación al tamaño de las partículas. El sistema detecta la distribución angular del patrón de difracción resultante que proporciona la intensidad de la luz difractada (Frias y col., 1988). Para la determinación de tamaño de partícula en las emulsiones se colocó la cantidad de muestra necesaria para alcanzar la oscuración del 10%. La prueba se realizó sin y con la aplicación de ultrasonido (55 kHz < 1 min.). La finalidad de usar el ultrasonido fue romper los flóculos o agregados formados. Por medio del programa del instrumento se obtuvo la curva de distribución de tamaño de partícula y el diámetro medio o moda para cada población de partícula en la emulsión.

2.3.4 Estabilidad de emulsiones en función al tiempo de almacenamiento

El estudio y seguimiento de estabilidad de las emulsiones se determinó con el Turbiscan (MA2000, Francia), que es un analizador de barrido vertical que mide la transmisión y retrodispersión de la luz en una celda de medición que contiene la muestra. El cabezal de lectura se compone de una fuente de luz en el infrarrojo cercano y dos lectores sincrónicos. En función a la concentración y el tamaño de las partículas,

la luz incidente sufre una serie de cambios. Algunos fotones sufren un gran número de acontecimientos de dispersión antes de abandonar el medio, proceso al que se le llama retrodispersión y otros fotones sufren pocos acontecimientos de dispersión, proceso conocido como transmisión (Huck y col., 2011).

La muestra a una temperatura de 25 °C, se colocó en la celda de medición, cuidando que su altura no sea mayor a los 6.5 cm, la celda fue cerrada y colocada en el Turbiscan. El seguimiento de las muestras dependía de que tan rápido se separaran las fases. Para las muestras que contenían concentrado de suero de leche, goma tragacanto por separado se dio seguimiento cada 20 minutos durante 7 horas. En las muestras que se encontraban en mezcla a una concentración de aceite 30% el seguimiento fue por día, durante 14 días y para las muestras en mezcla con una concentración de aceite del 50% se realizó por día, durante 21 días; lo que permitió obtener gráficos de % transmisión y retrodispersión de luz en función de la longitud del tubo a través del tiempo y a su vez las cinéticas de desestabilización, que se ajustaron a un modelo matemático para describir el comportamiento experimental.

2.3.5 Pruebas de flujo bajo cizalla estacionaria en emulsiones

Para las muestras muy fluidas se utilizó un reómetro (LS-100, Paar-Physica, EUA), con baño de temperatura Julabo F20 para mantener una temperatura constante de 25°C, con un sistema de medida de cilindros concéntricos de doble espacio anular (DG1, diámetro externo 50 mm, diámetro interno 48 mm, longitud 36 mm y relación de radio 1.047) y para las menos fluidas se utilizó un reómetro (MCR-301, Paar-Physica, Austria) con un sistema de medida cono-placa (CP 75-1 diámetro 75 mm y 1°).

El principio de medición de los reómetros es transferir cantidad de movimiento en la muestra contenida entre dos cilindros, o entre el cono y la placa, desde el cilindro que gira a una velocidad de rotación, hasta la parte del cilindro que contiene la muestra o desde el cono que gira y la placa que contiene la muestra (régimen laminar). Para los dos reómetros se mide el par de torsión o torque del motor, requerido para mover el

rotor y se transforma en esfuerzo de cizalla por una constante. La velocidad de rotación se transforma en velocidad de cizalla con una constante de proporcionalidad respectiva, que también depende de las dimensiones de la geometría utilizada. La viscosidad se calcula a través del cociente del esfuerzo de cizalla entre la velocidad de cizalla (que es una medida de la resistencia a transferir cantidad de movimiento). Los instrumentos permiten también, controlar el esfuerzo de cizalla y medir la velocidad de cizalla respectiva, que se recomienda utilizar en el caso de que el material fluido requiera un esfuerzo de cizalla inicial para comenzar a fluir (Martínez-Padilla, 2012).

Para las emulsiones en las que se utilizó el reómetro LS-100, se colocaron 8 mL de la muestra a una temperatura 25°C. Las condiciones de prueba con el dispositivo DG1, se programaron controlando el esfuerzo de cizalla (σ) y se obtuvo la velocidad cizalla ($\dot{\gamma}$). Para este reómetro se estableció un programa, en el cual consistía de 25 puntos de ascenso y 25 puntos de descenso en un intervalo de torque de 0.1-0.001 ó 1-0.001 mNm, dependiendo de la muestra. Para los fluidos que fueron dependientes con respecto del tiempo de cizallamiento, se realizó un segundo ascenso para determinar si no existía dependencia con el tiempo de cizallamiento.

Para el reómetro MRC 301, se colocaron 2 ml de muestra aproximadamente a una temperatura de 25 °C, se utilizó un dispositivo CP 75-1. El programa que se utilizó para este equipo fue 25 puntos para el ascenso y 25 puntos para el descenso, un intervalo de velocidad de cizalla de 0.1 a 500 s⁻¹, cizalla constante a una velocidad de 500 s⁻¹ durante 5 minutos antes del descenso. Después del descenso se realizó un segundo ascenso a las mismas condiciones que el primero para verificar si existía dependencia con el tiempo de cizallamiento.

La curva de flujo donde no existe dependencia con el tiempo de cizallamiento, se elaboró trazando un gráfico del esfuerzo de cizalla (σ) (Figura 2.1a) o viscosidad (η) (Figura 2.1b) en función de la velocidad de cizalla ($\dot{\gamma}$) para cada una de las emulsiones. Las curvas fueron ajustadas al modelo reológico que proporcionó el mejor ajuste Cuadro 2.2, para así obtener los parámetros reológicos correspondientes.

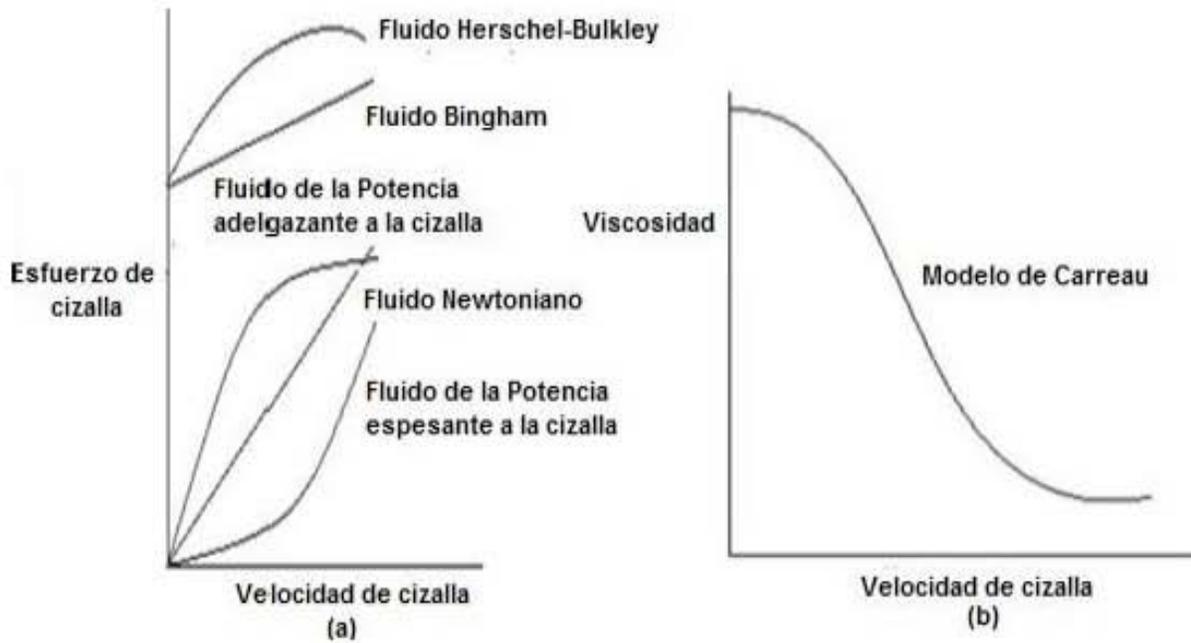


Figura 2.1 Curvas de flujo de diferentes comportamientos (a) y viscosidad en función a la velocidad de cizalla para fluidos con una viscosidad inicial constante y que siguen el modelo de Carreau (b) (Steffe, 1996; Schramm, 2005).

Cuadro 2.2 Ejemplo de modelos reológicos (Steffe, 1996; Méndez- Sánchez y col., 2010; Samavati y col., 2011)

Tipo de Fluido	Modelo	Ecuación
Newtoniano	Newtoniano	$\sigma = \eta \dot{\gamma}$
Plástico Ideal	Bingham	$\sigma = \sigma_0 + \eta \dot{\gamma}$
Adelgazante a la cizalla	Potencia	$\sigma = K \dot{\gamma}^n ; 0 < n < 1$
	Herschel-Bulkley	$\sigma = \sigma_0 + K \dot{\gamma}^n ; 0 < n < 1$
	Carreau	$\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{1}{(1 + (t_c \cdot \dot{\gamma})^2)^p}$
	Ellis	$\eta = \eta_\infty + \frac{\eta_0 - \eta_\infty}{1 + \left(\frac{\sigma}{\sigma_c}\right)^m}$
Espesante a la cizalla	Potencia	$\sigma = K \dot{\gamma}^n ; 1 < n < \infty$
	Herschel-Bulkley	$\sigma = \sigma_0 + K \dot{\gamma}^n ; 0 < n < \infty$

2.3.6 Pruebas de flujo bajo cizalla oscilatoria en emulsiones

Para las pruebas de cizalla oscilatoria se utilizó el reómetro Physica (MCR 301) con un sistema de medida cono-placa (CP 75-1).

Para la determinación de propiedades viscoelásticas, es necesario determinar inicialmente la zona de viscoelasticidad lineal, por lo que se realiza un barrido de deformación entre 0.1 y 5%, a una frecuencia constante (1Hz ó 10 rad/s), en forma sinusoidal y se mide el esfuerzo de cizalla resultante. La zona de viscosidad lineal se delimita en donde los módulos elásticos (G') y viscoso (G'') no son dependientes de la deformación aplicada (Martínez-Padilla, 2012) (Figura 2.2).

Las pruebas de cizalla oscilatoria se realizan manteniendo una deformación constante (dentro de la zona de viscoelasticidad lineal) en forma sinusoidal, variando la frecuencia de oscilación midiendo el esfuerzo de cizalla resultante. Dependiendo del ángulo de desfase (δ) entre las curvas sinusoidales del esfuerzo de cizalla oscilatorio y la respectiva deformación de cizalla oscilatoria medida, el material presentará un comportamiento puramente elástico si no se desfasa ($\delta = 0^\circ$); si se desfasa 90° , el comportamiento es un líquido puro ($\delta = \pi/2$) o intermedio entre ambos, el material es viscoelástico ($0 < \delta < \pi/2$). El programa del reómetro proporcionará directamente los valores de los módulos elástico (G'), módulo viscoso (G''), módulo complejo (G^*), viscosidad compleja (η^*), viscosidad dinámica (η') y viscosidad fuera de fase de la viscosidad compleja (η'') (Martínez-Padilla, 2012).

Se utilizó una muestra de 2 mL aproximadamente a una temperatura de 25°C . Para la determinación de la zona de viscoelasticidad lineal, se realizó un barrido de deformación (γ) entre 0.1 y 0.7 %, a una frecuencia constante 1 Hz (Figura 2.2). Para obtener el espectro mecánico se realizó un barrido de frecuencia de oscilación, manteniendo una deformación constante del 0.4 %.

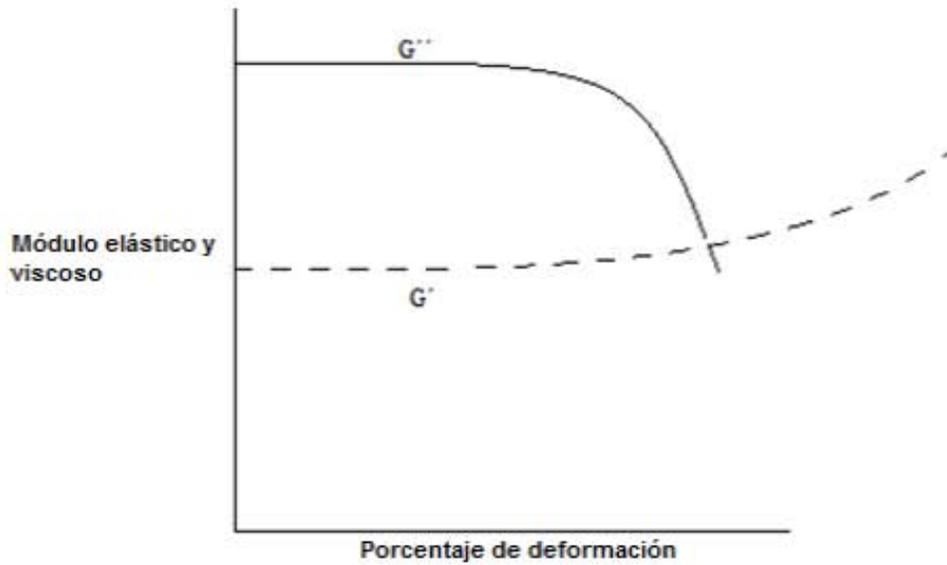


Figura 2.2 Módulo elástico (G') y viscoso (G'') en función de la deformación (γ), para identificar la zona viscoelástica lineal.

Con los datos obtenidos de G' y G'' se realizó el gráfico G' y G'' en función a la frecuencia (Figura 2.3) para obtener el espectro mecánico, estas curvas fueron ajustadas a un modelo matemático.

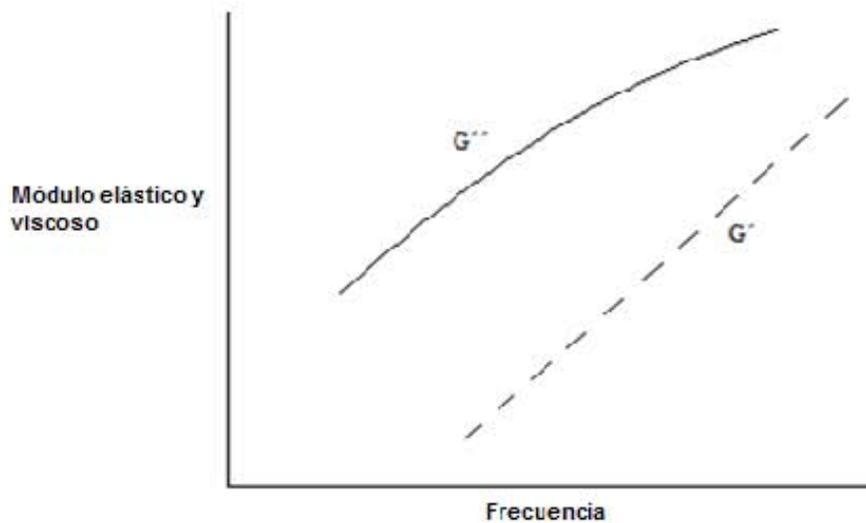


Figura 2.3 Ejemplo de espectro mecánico obtenido en un reómetro.

CAPÍTULO III. RESULTADOS Y ANÁLISIS

3.1 Diámetro de partícula de las emulsiones

Se determinó la distribución del diámetro de partícula inicial de las emulsiones. La medición se realizó por triplicado sin la aplicación de ultrasonido y con ultrasonido (55 kHz < 1 min). Se obtuvo el promedio del diámetro de partícula de mayor proporción de cada población (moda) en la curva de distribución y su respectiva desviación estándar y el porcentaje de coeficiente de variación (Cuadro 3.1, 3.2 y 3.3). En las Figuras 3.1 a la 3.6 se presentan las curvas representativas correspondientes de la distribución de población en función al diámetro de partícula de las emulsiones, sin y con ultrasonido.

Emulsiones con goma tragacanto

En la Figura 3.1 que corresponde a la curva sin ultrasonido, se observa que la emulsión con goma tragacanto y aceite al 30% presentó una curva multimodal, ya que ésta presentó tres poblaciones de partículas, mientras que la emulsión que contiene aceite al 50% fue bimodal.

A estas muestras al aplicarle ultrasonido (Figura 3.2), la curva que era multimodal pasó a ser bimodal y la bimodal pasó a ser multimodal, al presentarse un nuevo grupo de partículas. En ambas muestras al aplicarles ultrasonido se desaparece el grupo de partículas que tenía mayor tamaño, lo que implica la presencia de flóculos o agregados en la muestra, que al someterla al ultrasonido, se disgregan.

Emulsiones con concentrado de suero de leche

En las Figuras 3.3 y 3.5 se muestran las curvas de distribución de tamaño sin ultrasonido, de las emulsiones que contienen sólo concentrado de suero de leche y aceite al 30% y 50%, respectivamente, en las cuales se observan curvas multimodales, ya que las curvas presentaron tres poblaciones de partícula, esta tendencia fue independiente de la concentración de concentrado de suero de leche, así como de la

concentración de aceite. Al aplicar ultrasonido estas muestras pasaron de ser multimodales a bimodales, presentando sólo dos poblaciones (Figura 3.4 y 3.6). Para ambas concentraciones de aceite, el grupo de partículas de mayor tamaño se eliminó con el ultrasonido.

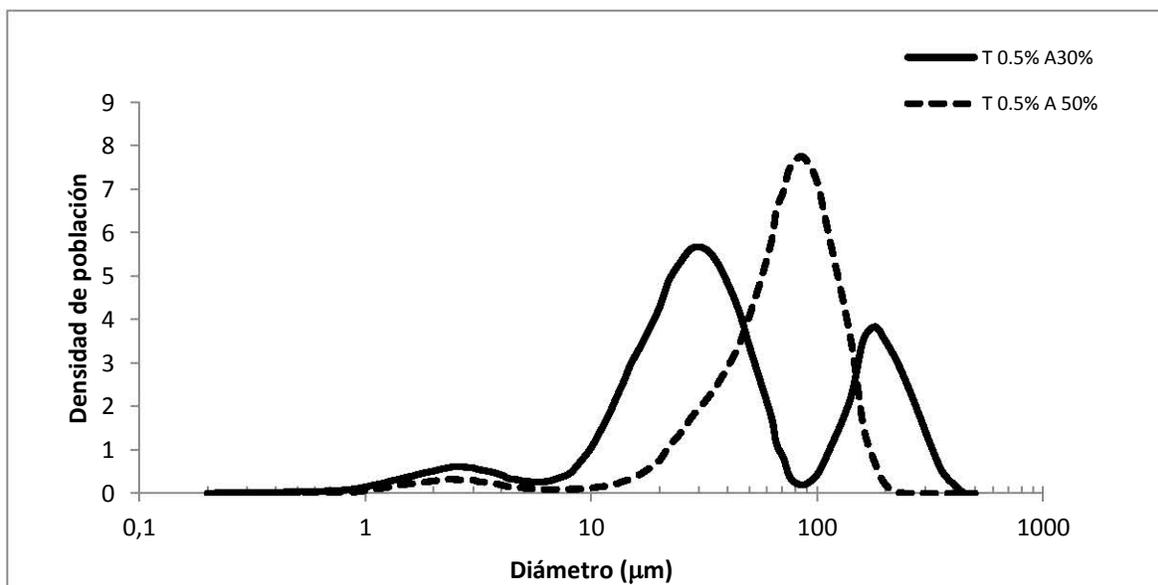


Figura 3.1 Curva de distribución de tamaño de partícula de las emulsiones con goma tragacanto (T), aceite (A) al 30 y 50%, sin ultrasonido.

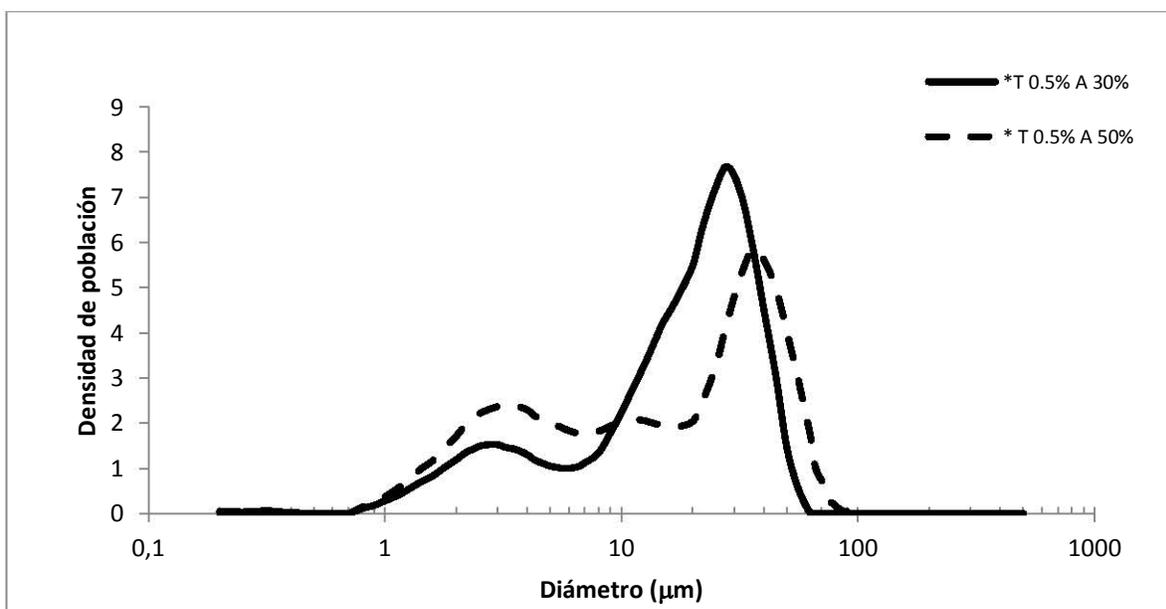


Figura 3.2 Curva de distribución de partícula de las emulsiones con goma tragacanto (T), aceite (A) al 30 y 50%, con ultrasonido (*).

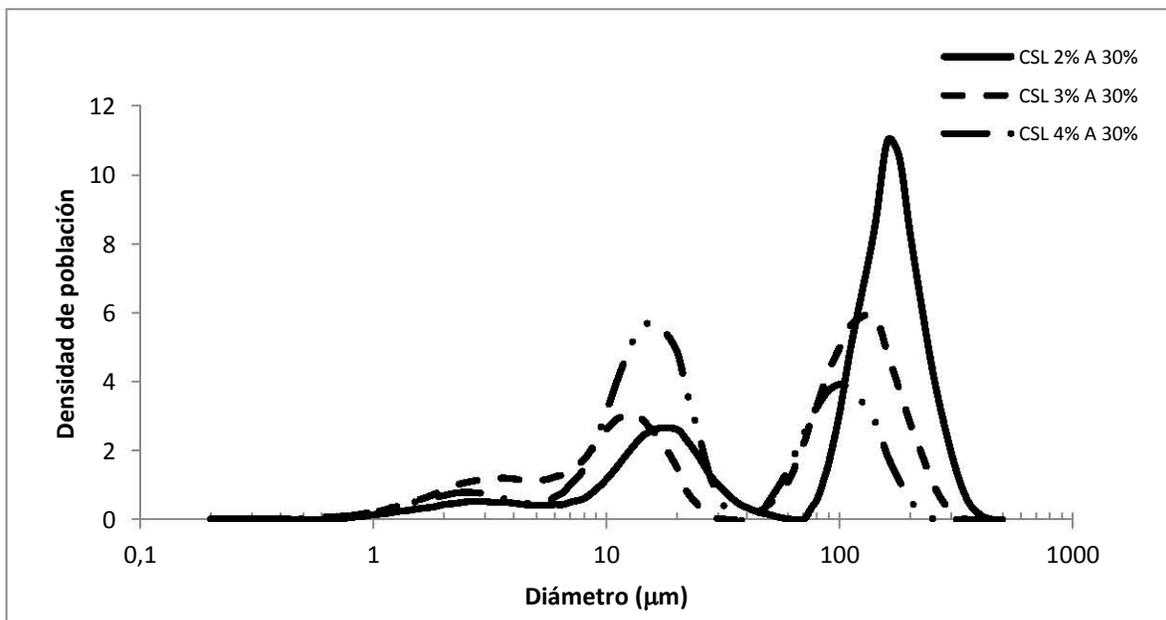


Figura 3.3 Curva de distribución de tamaño de partícula de las emulsiones con concentrado de suero de leche (CSL), aceite (A) al 30%, sin ultrasonido.

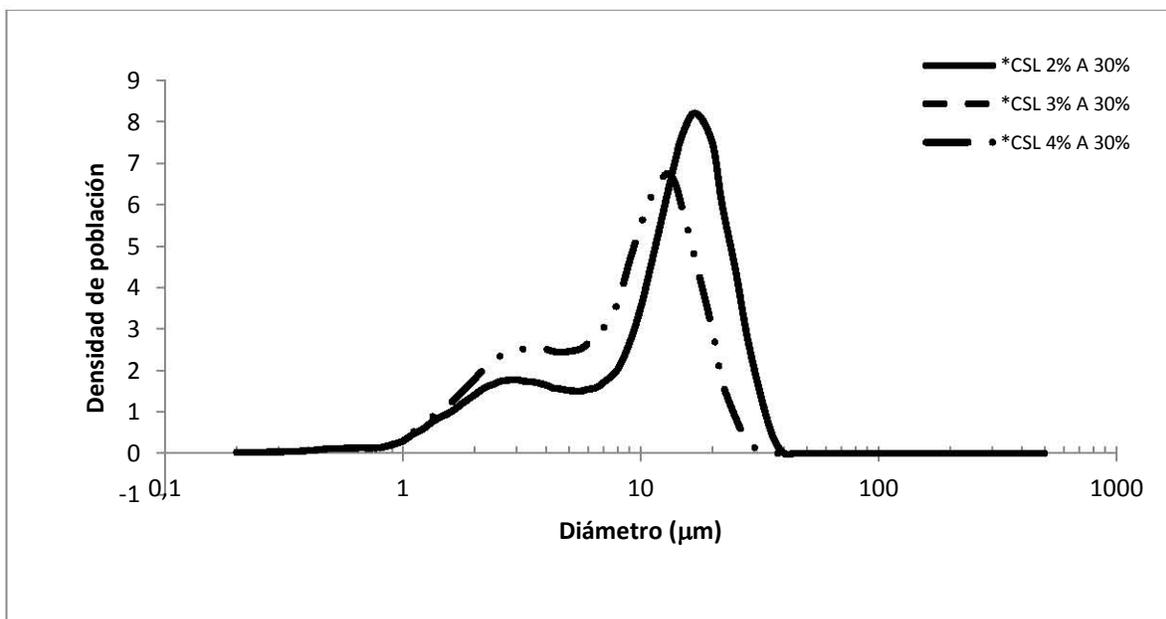


Figura 3.4 Curva de distribución de tamaño de partícula de las emulsiones con concentrado de suero de leche (CSL), aceite (A) al 30%, con ultrasonido (*).

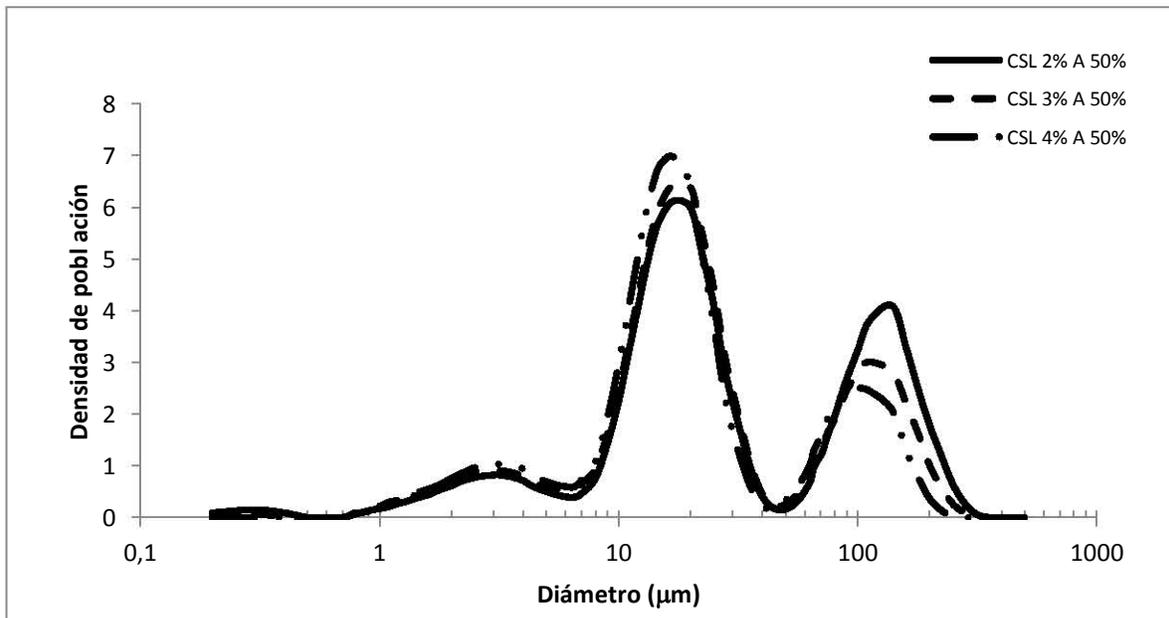


Figura 3.5 Curva de distribución de tamaño de partícula de las emulsiones con concentrado de suero de leche (CSL), aceite (A) al 50%, sin ultrasonido.

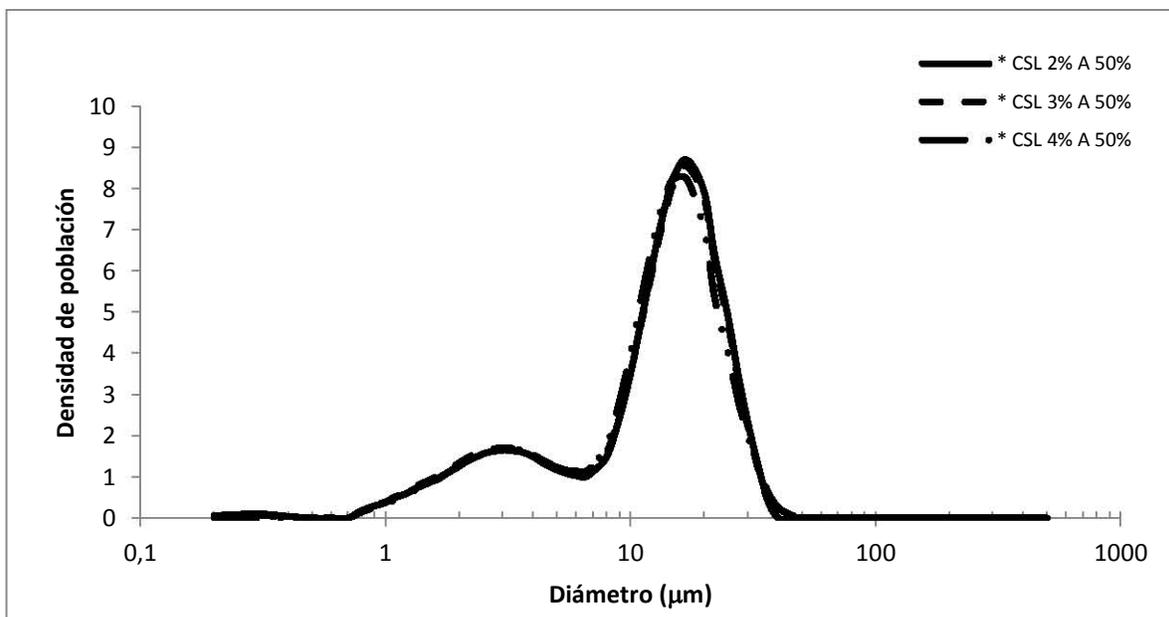


Figura 3.6 Curva de distribución de tamaño de partícula de las emulsiones con concentrado de suero de leche (CSL), aceite (A) al 50%, con ultrasonido (*).

Como se observa en las Figuras 3.4 y 3.6 correspondiente a las curvas con ultrasonido, existe una similitud entre las formas de las curvas de las emulsiones a las diferentes concentraciones de aceite, así como del concentrado de suero de leche, lo cual no se pudo observar en las curvas sin ultrasonido (Figura 3.3 y 3.5).

Emulsiones con mezcla de goma tragacanto y concentrado de suero de leche

Las curvas de las emulsiones en mezcla de goma tragacanto y concentrado de suero de leche sin ultrasonido se muestran en las Figuras 3.7 y 3.9 y con ultrasonido en las Figuras 3.8 y 3.10.

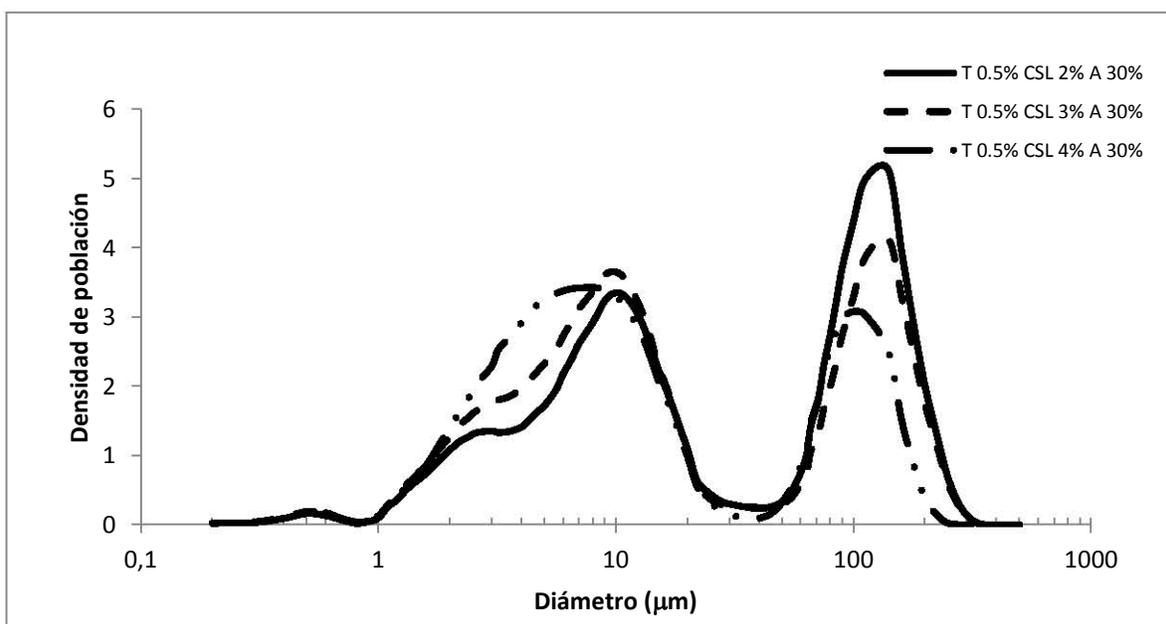


Figura 3.7 Curva de distribución de tamaño de partícula de las emulsiones en mezcla de T y CLS, aceite (A) al 30%, sin ultrasonido.

Las emulsiones con la mezcla de goma tragacanto y concentrado de suero de leche, al 30% de aceite así como al 50%, sin ultrasonido (Figura 3.7 y 3.9) presentaron curvas multimodales de cuatro a tres poblaciones, las fluctuación entre el número de poblaciones se debe a que en algunas emulsiones apareció un pequeño grupo de partículas de tamaño pequeño y baja densidad de población de, 0,5 µm de diámetro

aproximadamente, el cual no se presentó en las emulsiones que contenían goma tragacanto o concentrado de suero de leche por separado.

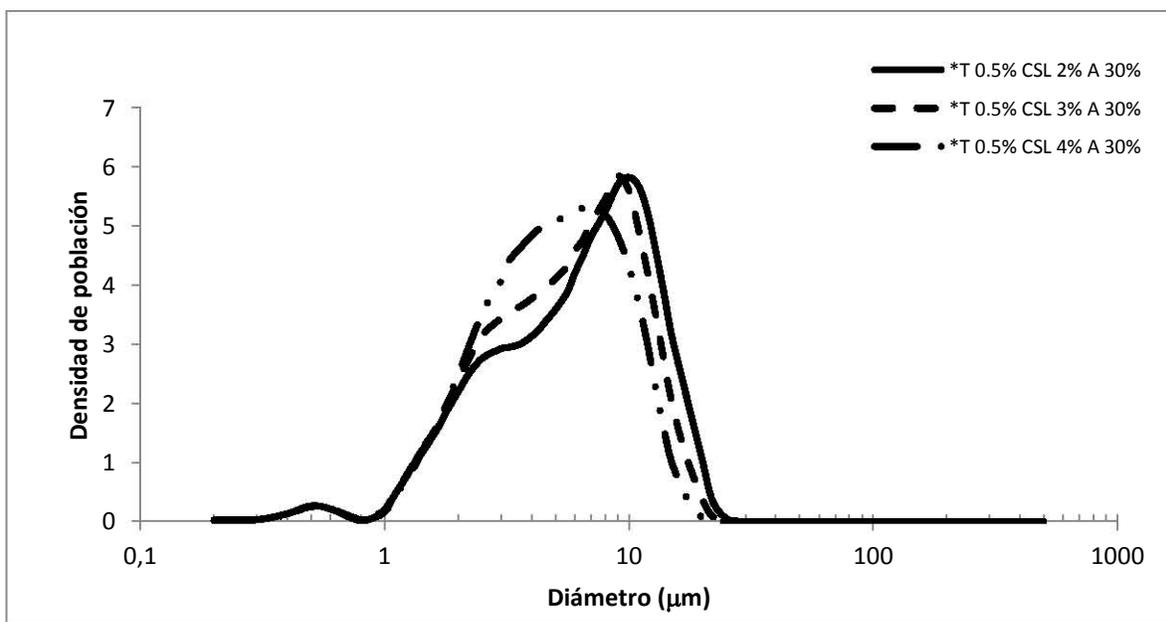


Figura 3.8 Curva de distribución de tamaño de partícula de las emulsiones en mezcla de T y CLS, aceite (A) al 30%, con ultrasonido (*).

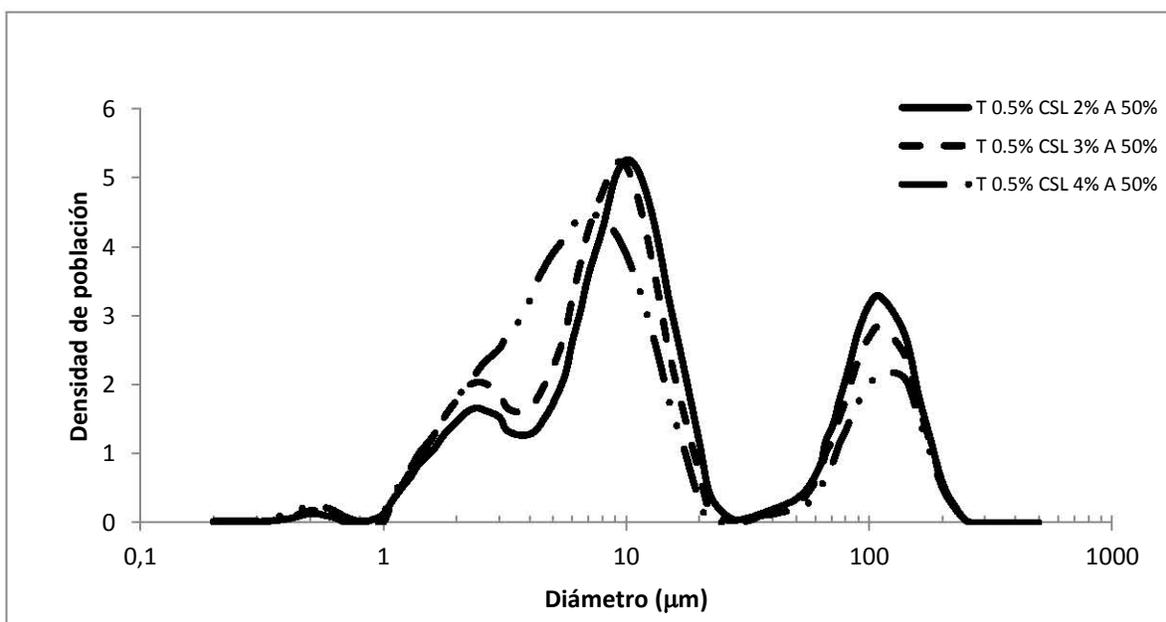


Figura 3.9 Curva de distribución de tamaño de partícula de las emulsiones en mezcla de T y CLS, aceite (A) al 50%, sin ultrasonido.

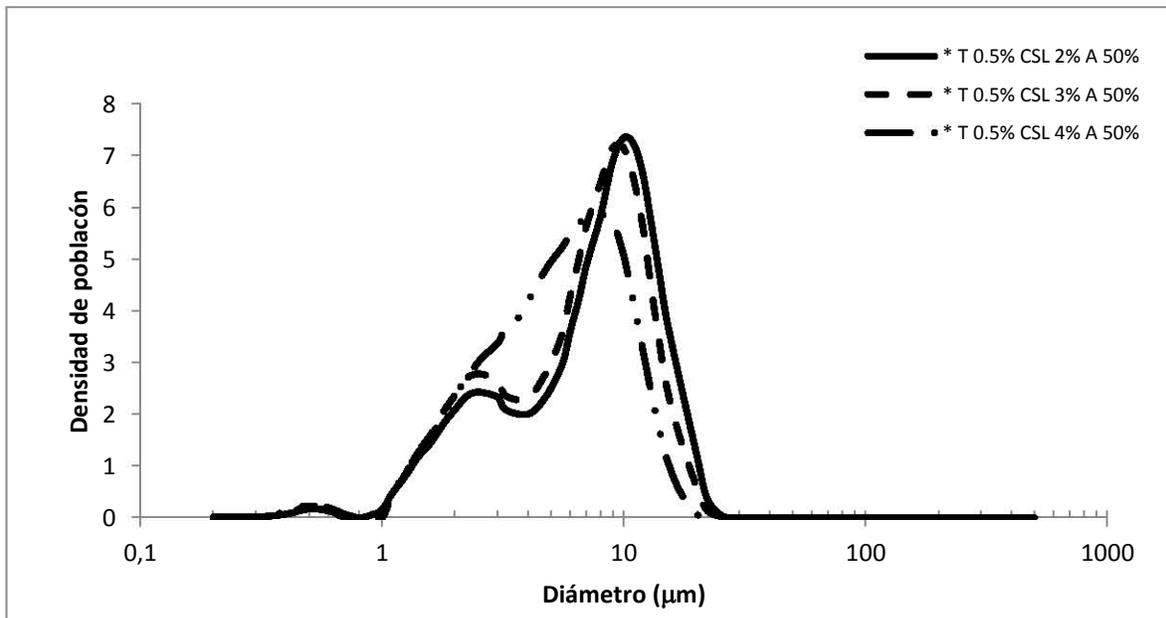


Figura 3.10 Curva de distribución de tamaño de partícula de las emulsiones en mezcla de T y CLS, aceite (A) al 50%, con ultrasonido (*).

En las curvas de las Figura 3.7 y 3.9 se observa que las emulsiones que contenían la mezcla de biopolímeros a una concentración de aceite del 30% presentaron mayor población en el diámetro de partícula de mayor tamaño, al compararlas con las emulsiones en mezcla a una concentración de aceite del 50%. Por el contrario las emulsiones con la mezcla a concentración de aceite del 50% presentaron mayor población en los diámetros de menor tamaño. Las emulsiones con la mezcla y un contenido de aceite del 30%, al aplicarles ultrasonido presentaron curvas bimodales (Figura 3.8). Las emulsiones en mezcla con contenido de aceite del 50% con ultrasonido presentaron curvas multimodales (Figura 3.10), con tres poblaciones de partículas para la mayoría. De igual manera que las emulsiones con solo tragacanto o concentrado de suero de leche, la población de partículas de mayor tamaño se eliminó al aplicar ultrasonido, para ambas concentraciones de aceite.

En los Cuadros 3.1 y 3.2 se muestran los valores de las modas que se presentaron en las diferentes curvas sin y con ultrasonido, de las emulsiones que contenían un solo

biopolímero o bien una mezcla de ambos biopolímeros con contenido de aceite del 30% y 50%.

Cuadro 3.1 Valores de las modas obtenidas en la distribución de tamaño de partícula de emulsiones con goma tragacanto (T) o concentrado de suero de leche (CSL), con 30 y 50% de aceite (A).

Muestra		Sin Ultrasonido			Con Ultrasonido		
		Promedio de diámetro (µm)	Desviación estándar	Coficiente de Variación (%)	Promedio de diámetro (µm)	Desviación Estándar	Coficiente de Variación (%)
T 0.5% y A 30%	p 1	2.9	0.2	8.1	3	0	0
	p 2	27	1.7	6.4	29	2.3	7.9
	p 3	186	11.5	6.2	-	-	-
T 0.5% y A 50%	p 1	2.5	2.9	4.6	3	0	0
	p 2	87	2.5	3.3	12	0.6	4.9
	p 3	-	-	-	36	0	0
CSL 2% y A 30%	p 1	3	0	0	3	0	0
	p 2	17	0	0	17	0	0
	p 3	160	0	0	-	-	-
CSL 3% y A 30%	p 1	3.3	0.2	6.9	3.3	0.2	6.9
	p 2	13.3	0.6	4.3	13	0	0
	p 3	140	0	0	-	-	-
CSL 4% y A 30%	p 1	3.3	0.2	6.9	4	0	6.9
	p 2	16.7	0.6	3.5	13	0	3
	p 3	100	0	0	-	-	-
CSL 2% y A 50%	p 1	3	0	0	3	0	0
	p 2	17	0	0	17	0	0
	p 3	140	0	0	-	-	-
CSL 3% y A 50%	p 1	3	0	0	3	0	0
	p 2	17	0	0	17	0	0
	p 3	112	0	0	-	-	-
CSL 4% y A 50%	p 1	3	0	0	3	0	0
	p 2	17	0	0	15	0	0
	p 3	108	7	6	-	-	-

En el Cuadro 3.1, se muestra que con el aumento del 20% en la concentración de aceite disminuyó el diámetro de partícula para las emulsiones que contienen sólo goma tragacanto, ya que las partículas de mayor tamaño fueron las de 87 µm sin ultrasonido y de 12 µm con ultrasonido con 50% de aceite. Así mismo se puede observar que en las emulsiones que contenían sólo concentrado de suero de leche, el

diámetro de las partículas de mayor tamaño disminuyó conforme aumentó la concentración de suero de leche de 160 μm a 100 μm en 30% de aceite y de 140 μm a 108 μm en la de 50% de aceite. La misma tendencia se presentó con el aumento de la concentración de aceite, para la mayoría de las muestras.

Se confirma también en las emulsiones que contenían un sólo biopolímero, al aplicar ultrasonido, el diámetro de partícula disminuía para todos los casos, corroborando con esto la presencia de flóculos o agregados en estas emulsiones.

El tamaño de las partículas que se encontraban en mayor proporción en cada población osciló entre 3 y 4 μm en las de menor tamaño y entre 13 y 17 μm las de mayor tamaño. Estos resultados concuerdan con lo reportado por Samavati y col. (2011), quienes indicaron que las emulsiones con goma tragacanto sin aislado de suero de leche presentaban un diámetro de partícula mayor, mientras que la emulsiones a las cuales se les adicionó aislado de suero de leche presentaron una reducción en el tamaño de partícula.

En el Cuadro 3.2 se presenta el promedio de los diámetros de las diferentes modas obtenidas en las curvas sin ultrasonido, de las emulsiones que contenían la mezcla de biopolímeros, en las cuales se observa la influencia que tiene el aumento de la concentración de aceite sobre el tamaño de diámetro de partícula, ya que éste disminuyó con el aumento en la concentración de aceite, en la población de mayor tamaño, disminuyendo de 140 μm a 112 μm . Las partículas pequeñas de 0.5 μm fueron detectadas en todas las emulsiones que contenían la mezcla de biopolímeros.

En cuanto al efecto de la concentración de suero de leche no se observa una influencia o dependencia definida sobre el tamaño de partícula, ya que éste permanece constante conforme aumentó la concentración de suero de leche.

En los resultados de las pruebas con ultrasonido de las emulsiones con la mezcla de biopolímeros, se observó que el tamaño de diámetro de partícula disminuye notablemente al aplicar ultrasonido a las muestras, desapareciendo con ello el grupo de partículas de mayor tamaño. Contrario a lo obtenido en las muestras sin ultrasonido, se observó una influencia por el aumento de concentración del suero de

leche sobre el diámetro de partícula, ya que éste disminuyó conforme aumentó el porcentaje de suero de leche. En este caso no se observó influencia por el incremento de la concentración de aceite sobre el tamaño de diámetro de partícula.

Cuadro 3.2 Valores de las modas obtenidas en la distribución de tamaño de partícula de emulsiones en mezcla de goma tragacanto (T) y concentrado de suero de leche (CSL), en concentración de aceite (A) de 30% y 50%.

Muestra		Sin Ultrasonido			Con Ultrasonido		
		Promedio de diámetro (µm)	Desviación estándar	Coficiente de Variación (%)	Promedio de diámetro (µm)	Desviación estándar	Coficiente de Variación (%)
T 0.5%, CSL 2% y A 30%	p 1	0.5	0	0	0.5	0	0
	p 2	3	0	0	10	0	0
	p 3	10	0	0	-	-	-
	p 4	140	0	0	-	-	.
T 0.5%, CSL 3% y A 30%	p 1	0.5	0	0	0.5	0	0
	p 2	10	0	0	9	0	0
	p 3	140	0	0	-	-	-
T 0.5%, CSL 4% y A 30%	p 1	0.5	0	0	0.5	0	0
	p 2	7	0	0	7	0	0
	p 3	138	1	0.7	-	-	-
T 0.5%, CSL 2% y A 50%	p 1	0.5	0	6	0.5	0	0
	p 2	2	0	0	3	0	0
	p 3	10	0	0	10	0	0
	p 4	112	0	0	-	-	-
T 0.5%, CSL 3% y A 50%	p 1	0.5	0	0	0.5	0	0
	p 2	2	0	0	2	0	0
	p 3	10	1	6	9	1	6
	p 4	112	0	0	-	-	-
T 0.5%, CSL 4% y A 50%	p 1	0.5	0	0	0.5	0	0
	p 2	7	0	0	8	0	0
	p 3	112	0	0	-	-	-

Comparando los resultados de las pruebas con ultrasonido de las emulsiones que contenía un sólo biopolímero, con las emulsiones con mezcla de estos dos biopolímeros, se observó que las emulsiones con la mezcla presentaron un menor diámetro de partícula, que la emulsiones con un solo biopolímero. Esto pudo atribuirse a la sinergia que existió entre la goma tragacanto y el concentrado de suero de leche, según investigadores los cuales informaron que el uso de gomas en las emulsiones

puede mejorar la adsorción de la proteína sobre los glóbulos de aceite, aumentando con ello el contacto entre la proteína y la superficie del aceite y por lo tanto reduciendo el tamaño del glóbulo (Samavati y col., 2011; Papalamprou y col., 2005). La disminución evidente del tamaño de diámetro de partícula en las emulsiones de estudio al aplicar ultrasonido, indicó la existencia de agregados, los cuales se desintegraron al aplicar ultrasonido, con lo que se confirmó la presencia de flóculos.

3.2 Estabilidad en función del tiempo de almacenamiento

Para las pruebas de estabilidad resultado de la trasmisión retrodispersión de la luz en la muestra, se utilizó el programa del instrumento Turbiscan, en el cual se visualiza el tubo de la muestra de forma horizontal, pero en el equipo se coloca de manera vertical como se muestra en la Figura 3.11. Los escaneos se realizan de abajo hacia arriba, quedando en la parte inferior el empaque del tubo y en la parte superior el tapón, visto de forma horizontal los escaneos se visualizan de izquierda a derecha, los datos obtenidos de estos escaneos se reportan tanto en trasmisión de luz, los cuales se ven en la parte superior del gráfico, como en retrodispersión de luz, mostrados en la parte inferior del mismo gráfico.



Figura 3.11 Tubo especial, forma de escaneo y registro, para el análisis de la estabilidad de la emulsión en el instrumento Turbiscan.

Los escaneos obtenidos a los diferentes tiempos de prueba se pueden manejar en modo normal (Figura 3.12a) o en modo de referencia (Figura 3.12b), para mayor facilidad de análisis se decidió trabajar en modo de referencia, es decir, se compararon con la primera lectura (tiempo cero). Las muestras presentaron mayor cambio en el gráfico de retrodispersión que en el de transmisión de luz, debido a las características (muestra opaca) y a los procesos de inestabilidad física (Huck y col., 2011) que se presentan en estos sistemas, razón por la cual el análisis se basa en la sección del gráfico de retrodispersión de luz.

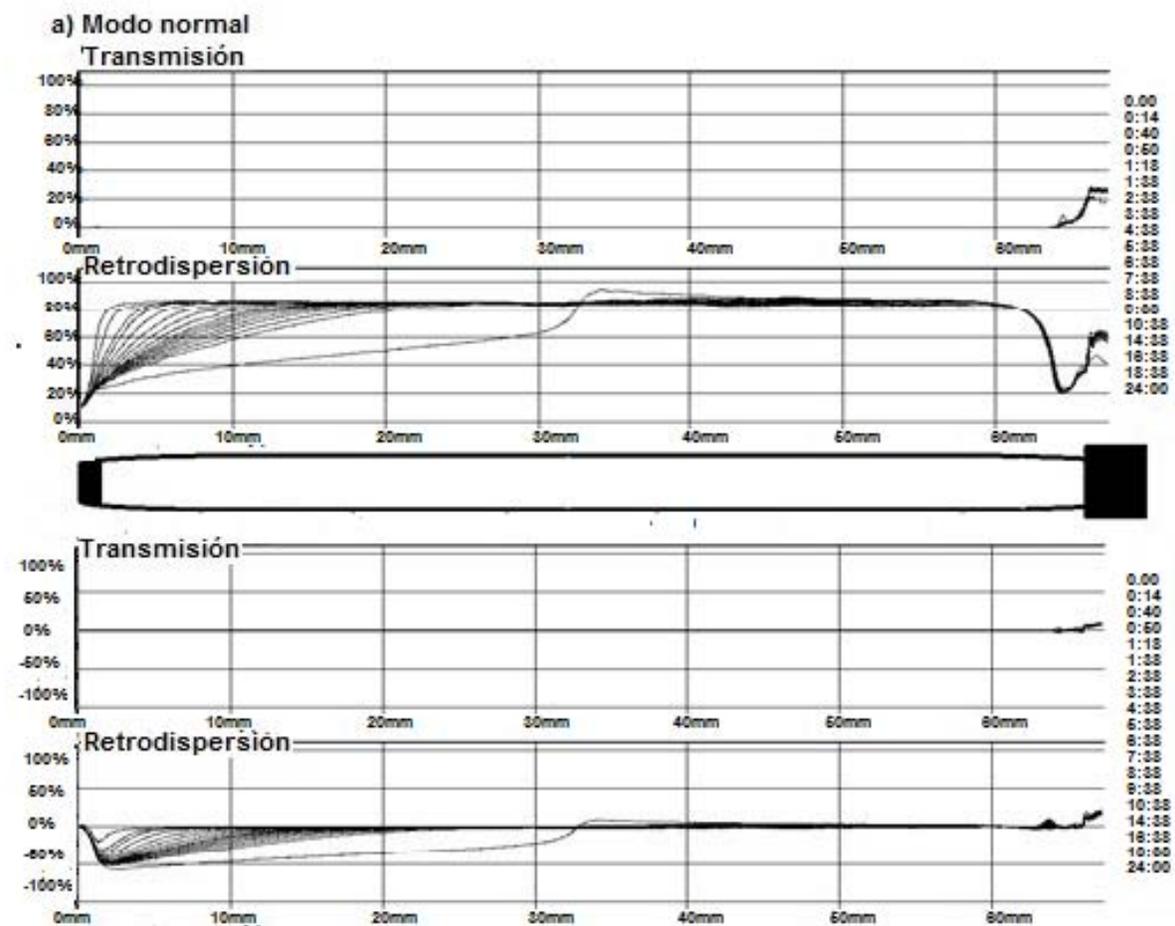


Figura 3.12 Escaneos típicos de transmisión retrodispersión de luz en modo normal (a) y en modo referencia (b), en función de la longitud del tubo.

En las Figuras 3.13, 3.15 y 3.16 se presentan los gráficos representativos de las diferentes muestras estudiadas en porcentaje de luz retrodispersa, en función de la

longitud del tubo. Con base en las curvas obtenidas en el seguimiento de las muestras se delimita una zona principal en donde ocurre un cambio importante por ejemplo un pico negativo. En las emulsiones de estudió este cambio se localizó en la zona baja del tubo, en donde se reflejó la inestabilidad progresiva tipo clarificado de las emulsiones en función a la luz retrodispersa.

En la Figura 3.13 se presentan los escaneos para la emulsión con goma tragacanto al 30% y 50% de aceite, se puede observar que ambas muestras presentan la mismas forma en cuanto a las curvas generadas por los escaneos, sin embargo existe diferencia en cuanto al porcentaje de luz retro-dispersa y el tamaño de los picos en la parte baja del tubo.

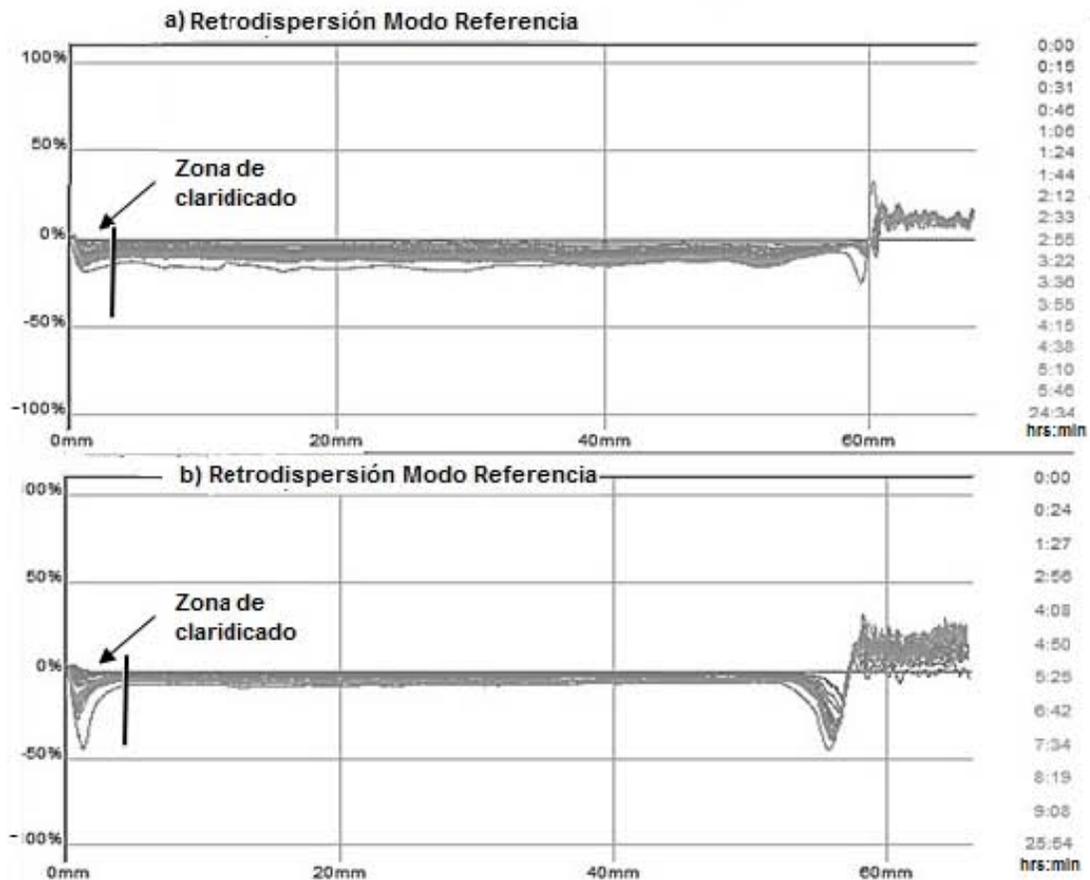


Figura 3.13 Escaneo de luz retrodispersa en modo de referencia a diferentes tiempos de almacenamiento para emulsiones al 30% (a) y de 50%, de aceite (b) con goma tragacanto al 0.5%.

La muestra con contenido de aceite del 30% (Figura 3.13a), presentó una mayor espesor de luz retrodispersa que la muestra con 50% de aceite (Figura 3.13b). Ambas muestras presentaron formación de flóculos y por consecuencia aumento en el tamaño de partícula a lo largo del tubo. Esto se observa cuando el porcentaje de retrodispersión de luz disminuye progresivamente. Lo anterior confirma los resultados obtenidos en la determinación del tamaño de partícula, en el cual se demostró la existencia de flóculos, los cuales se disgregaron con la aplicación de ultrasonido.

En la Figura 3.14 se muestran las fotografías de las diferentes emulsiones estudiadas, después de su desestabilización. En cuanto a la emulsión con goma tragacanto después de su desestabilización, se pudieron observar dos zonas, la primera situada en la parte inferior del tubo, la cual tenía como características principales que era totalmente cristalina e incolora, en esta zona es posible que se encuentre sólo el agua que se utilizó como agente dispersante de la goma (zona de clarificado) (Figura 3.14 a) la cual coincidió con el pico negativo de retrodispersión de la parte baja del tubo y que se identifica como clarificado (Figura 3.13). La segunda zona se encontraba en la parte superior del tubo, esta zona era totalmente opaca de color blanquecino, lo que indica que es esta zona se encuentran los glóbulos floculados que migraron hacia la arriba.



Figura 3.14 Fotografía de las emulsiones de estudio después de su desestabilización.

En las Figuras 3.15a y 3.15b se muestra el seguimiento de la retrodispersión de luz en función del tiempo de almacenamiento en las emulsiones con concentrado de suero

de leche en concentraciones de aceite del 30 y 50%, respectivamente. Comparando estas muestras, se observó que la emulsión con concentrado de suero de leche con un contenido de aceite del 30%, tiene un mayor espesor de la zona de clarificado en un menor tiempo, lo que indica mayor migración de glóbulos en la emulsión que contiene aceite al 30%. Este comportamiento de migración de glóbulos fue independiente de la concentración de suero de leche y fue siempre menor en las emulsiones con concentración de aceite del 50%.

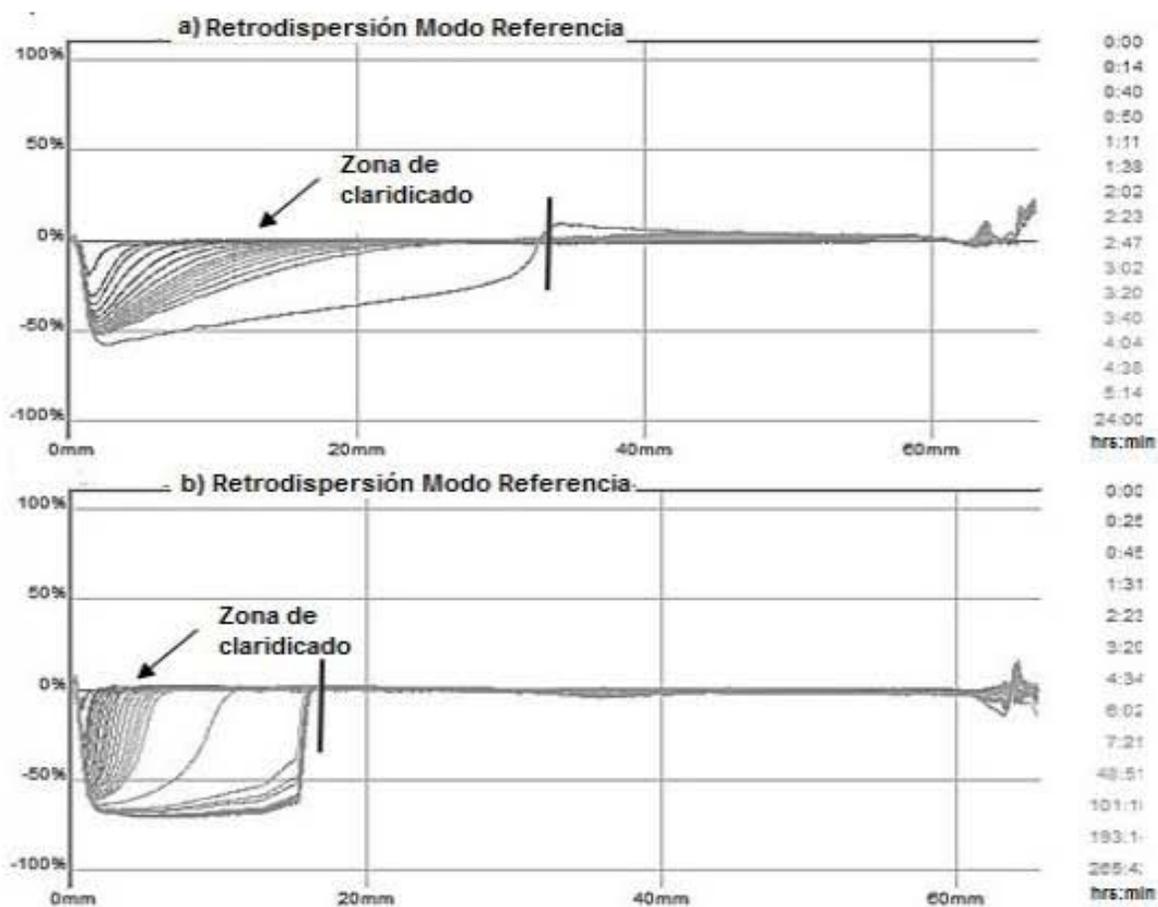


Figura 3.15 Escaneo de luz retrodispersión en modo de referencia a diferentes tiempos de almacenamiento para las emulsiones con CSL 4% y A 30% (a) y CSL 4% y A 50% (b).

Todas las emulsiones que sólo contenían concentrado de suero de leche, ya sea en concentración de aceite del 30 ó 50% , presentaron dos zonas, la primera situada en la parte inferior del tubo, de color blanco con una apariencia lechosa, se cree que esta última está formada principalmente por agua y parte del concentrado de suero de leche que no fue adsorbido en la interfase de los glóbulos. La segunda zona situada en la parte superior del tubo, fue de color blanco con una apariencia totalmente opaca, generada por los glóbulos floculados (Figura 3.14b).

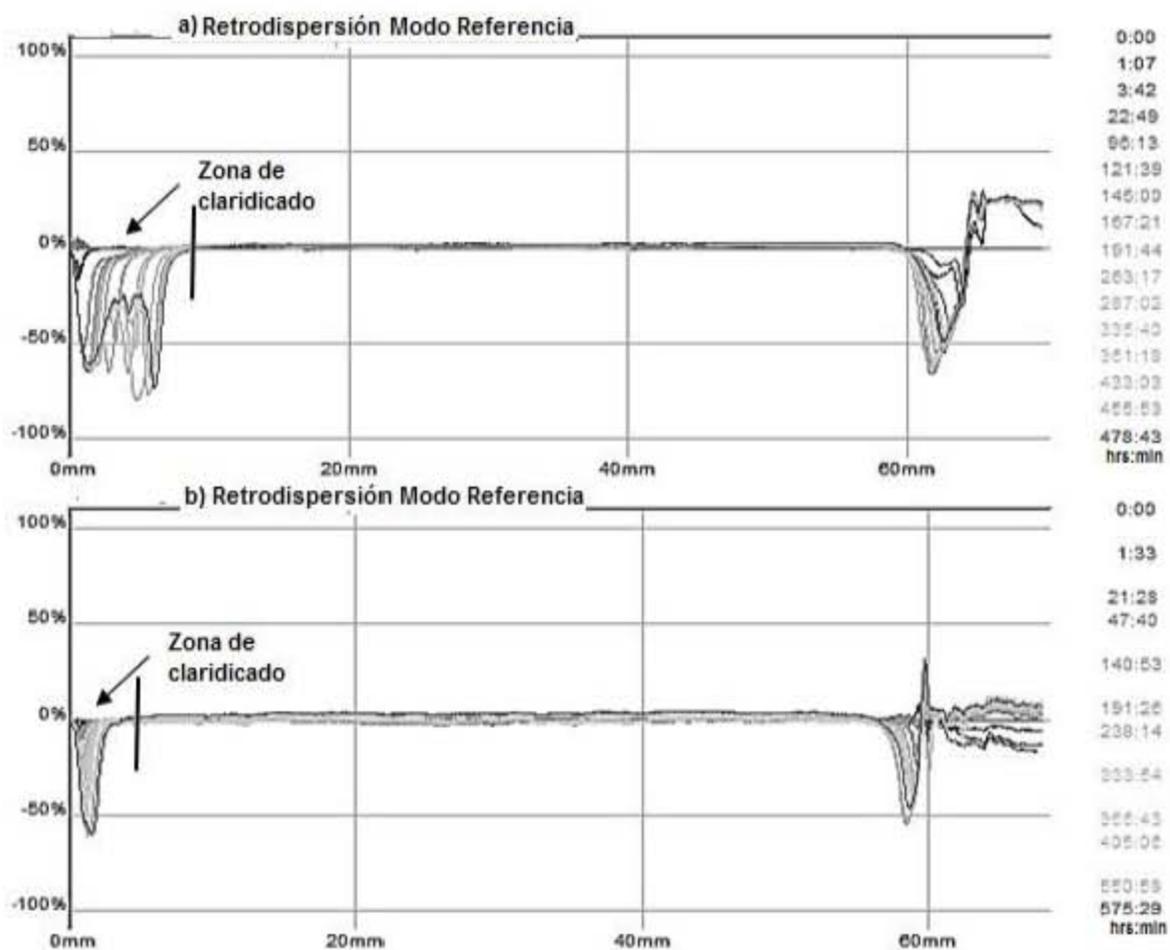


Figura 3.16 Escaneo de luz retrodispersa en modo de referencia a diferentes tiempos de caracterización, para las emulsiones en mezcla de T 0.5%, CSL 4% y A 30% (a) y T 0.5%, CSL 4% y A 50% (b).

Las emulsiones con la mezcla de goma tragacanto y concentrado de suero de leche con 30% de aceite presentaron una mayor zona de clarificado en un menor tiempo de almacenamiento que las que contenían 50% de aceite (Figura 3.16). Este comportamiento se observó a las tres concentraciones de concentrado de suero de leche.

Las emulsiones con mezcla de goma tragacanto y concentrado de suero leche presentaron también dos zonas, con características similares a las que presentaron las emulsiones que contenían sólo goma tragacanto. La primera zona, cristalina e incolora la cual se situó en la parte inferior del tubo generando un clarificado y la segunda zona, de color blanquecina totalmente opaca situada en la parte superior del tubo (Figura 3.14c). El hecho que las emulsiones con la mezcla de biopolímeros, al presentar zonas con características similares, a las zonas de la emulsión con sólo contenido de goma tragacanto, indica que existió compatibilidad entre la goma tragacanto y el concentrado de suero de leche en la interfase, por lo que se atribuye que la adsorción de estos biopolímeros en la interfase fue asociativa (Muñoz y col., 2007).

Al observar cada una de las curvas proporcionadas por el analizador Turbiscan, resultantes del seguimiento realizado, se establece que existe un proceso de inestabilidad que predomina en las emulsiones, el cual es la migración de glóbulos hacia arriba consecuencia de lo cual se ve el clarificado en la parte inferior.

Para cuantificar este proceso, se seleccionó la zona de clarificado, en donde se visualiza con mayor facilidad la inestabilidad de la emulsión, es decir la parte inferior del tubo. De las curvas de retrodispersión de luz en modo de referencia, se obtuvieron las cinéticas (Figuras 3.17, 3.18, 3.19) para las catorce emulsiones de estudio, en donde se observa una tendencia proporcional entre el espesor registrado y el tiempo. En esta zona se determinó la velocidad de clarificado indicando indirectamente el desplazamiento de los flóculos o glóbulos en cada una de las emulsiones. Las curvas obtenidas fueron ajustadas a una línea recta:

$$y = mx + b$$

Donde la pendiente (m) corresponde a la velocidad de clarificado y la ordenada al origen (b) el espesor de la zona de clarificado en el t_0 . Entre más negativo sea el valor de la ordenada al origen, indica que va a tardar más tiempo en iniciar el clarificado. En las Figuras 3.17, 3.18 y 3.19, se observó que la pendiente de la recta es menor para las emulsiones con concentración de aceite del 50%, lo que indica que el aumento de la concentración de aceite en un 20% disminuye la velocidad de clarificado para todas las emulsiones. Esto reafirma los resultados obtenidos en la reología de las emulsiones, los cuales se describen más adelante, ya que al aumentar la concentración de aceite, se formaron emulsiones de mayor consistencia, lo cual conlleva a emulsiones más estables y por tanto la velocidad de clarificado disminuye.

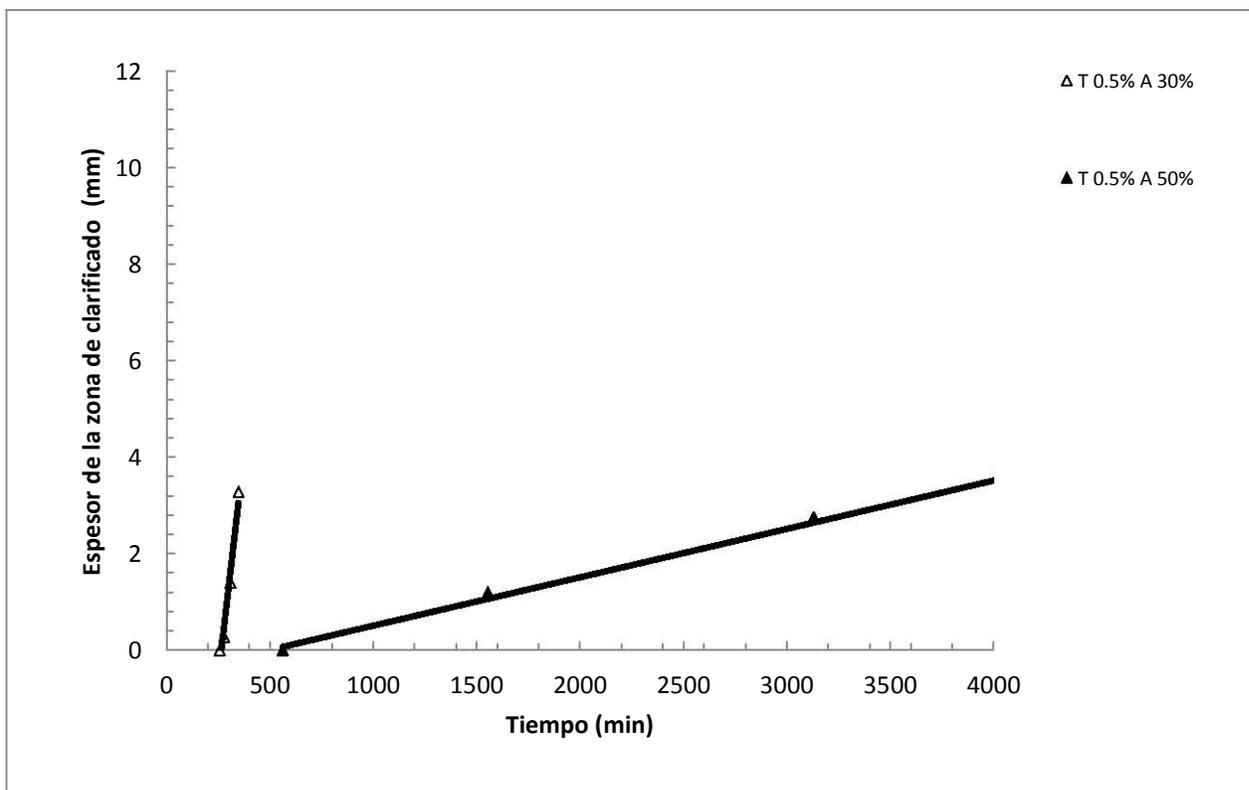


Figura 3.17 Cinética de desestabilización de la emulsión de goma tragacanto (T) y aceite (A) al 30% así como al 50%, zona de análisis parte inferior del tubo (zona de clarificado).

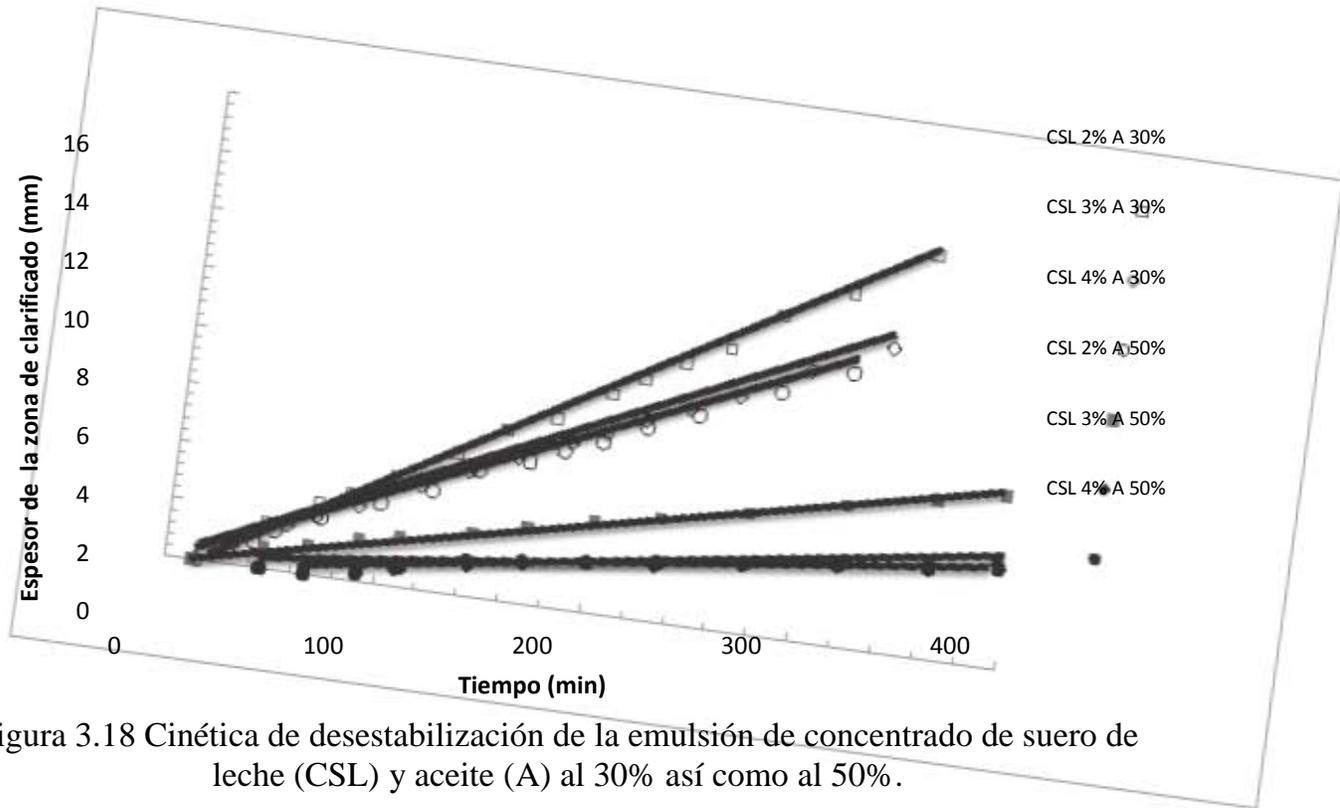


Figura 3.18 Cinética de desestabilización de la emulsión de concentrado de suero de leche (CSL) y aceite (A) al 30% así como al 50%.

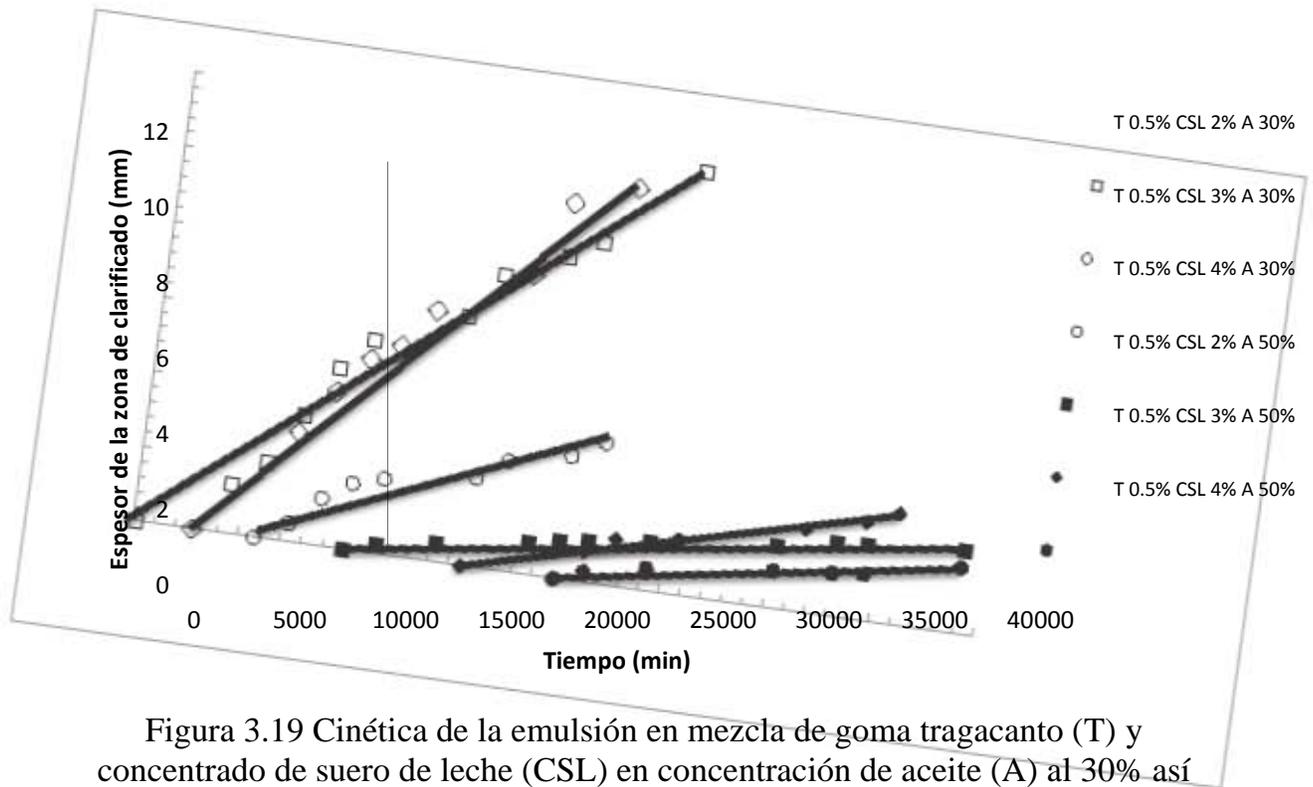


Figura 3.19 Cinética de la emulsión en mezcla de goma tragacanto (T) y concentrado de suero de leche (CSL) en concentración de aceite (A) al 30% así como al 50%.

En el Cuadro 3.3 se presenta el tiempo inicial de la desestabilización, así como la velocidad de clarificado para las catorce emulsiones de estudio, obtenidos de las

respectivas cinéticas (Figura 3.17 a la 3.19). Reafirmando lo anteriormente mencionado, en este cuadro se observa que la velocidad de clarificado es mayor para las emulsiones con menor contenido de aceite, lo que indica que los glóbulos de la fase discontinua tienen mayor movilidad en aquellas emulsiones con contenido de aceite del 30%.

Cuadro 3.3 Desestabilización y velocidad de clarificado de las diferentes emulsiones.

Muestra	Zona delimitada (mm)	Tiempo de inicio de desestabilización (min)	Desviación estándar	Coefficiente de variación (%)	Velocidad de Clarificado (mm/min)	Desviación estándar	Coefficiente de variación (%)
T 0.5% A 30%	0-14.2	279	0.5	0.2	4E-02	0.0006	2
CSL 2% A 30%	0-31.7	32	0.1	0.3	4.1E-02	0.002	3.7
CSL 3% A 30%	0-25.8	32	0.2	0.5	3.2E-02	0	0
CSL 4% A 30%	0-25.1	41	0.2	0.4	3.1E-02	0	2
T 0.5% CSL 2% A 30%	0-12	4421	0.6	0.01	4E-04	0.000003	6.4
T 0.5% CSL 3% A 30%	0-12.4	7191	0.2	0.003	5E-04	0.00003	4.9
T 0.5% CSL 4% A 30%	0-8.45	7301	2.3	0.032	2E-04	0.000001	1
T 0.5% A 50%	0-14.2	1554	0.3	0.02	1E-03	0	0
CSL 2% A 50%	0-17.5	25.1	0.3	1.31	1E-02	0.0004	4
CSL 3% A 50%	0-14.9	67	0.1	0.008	5E-03	0.0002	4
CSL 4% A 50%	0-15.7	92.3	2.2	2.33	5E-03	0.0001	3
T 0.5% CSL 2% A 50%	0-4.87	11531	0.4	0.003	8E-05	0	0
T 0.5% CSL 3% A 50%	0-3.5	19937	0	0	1.41E-04	0.000002	1
T 0.5% CSL 4% A 50%	0-3	21404	0.1	0.0005	8.0E-05	0	0

Las emulsiones en mezcla de goma tragacanto y concentrado de suero de leche presentaron menores velocidades de clarificado al compararlas con las emulsiones que sólo contenían goma tragacanto o concentrado de suero de leche. En cuanto al tiempo de inicio de la desestabilización, este tiempo aumentó, al incrementar la concentración de aceite en la mayoría de las muestras, es decir las muestras con un contenido de aceite mayor presentaron un mayor tiempo de estabilidad, en el cual la muestra no presenta ningún cambio.

El aumento de la concentración del concentrado de suero de leche, tiene una tendencia similar al aumentar la concentración, por lo que aumenta el tiempo de estabilidad para la mayoría de las muestras. Sin embargo, éste es relativamente insignificante en comparación con el aumento de la concentración de aceite. Las emulsiones que resultaron más estables fueron las emulsiones en mezcla de goma tragacanto y concentrado de suero de leche, lo que indica que la compatibilidad que existe entre la goma tragacanto y el concentrado de suero de leche favorece a la estabilidad de la emulsión.

Para esta prueba de estabilidad se realizaron tres réplicas por lo que en el cuadro anterior se muestran los valores promedio del tiempo de inicio y de la velocidad de clarificado, así como la desviación estándar y el coeficiente de variación (%). El coeficiente de correlación oscilo entre 0.94-0.99, lo que significa que existió un buen ajuste a la ecuación de la línea recta. Los valores de desviación estándar son pequeños y de igual forma el coeficiente de variación para la mayoría de las muestras es menor 5% lo que indica la reproducibilidad de los datos.

3.3 Propiedades de flujo bajo cizalla estacionaria

Emulsiones con goma tragacanto

Como se mencionó en la metodología, para la obtención de la curva de flujo, las emulsiones de goma tragacanto al 0.5 % y aceite 30%, así como la misma concentración de tragacanto a 50% de aceite, consistió de tres segmentos. En el primer

segmento se aplicó un ascenso del esfuerzo de cizalla, con un intervalo de torque de 0.001 a 1 mN.m, el segundo segmento, fue un descenso del esfuerzo de cizalla, en el mismo intervalo de torque que en el anterior y el tercer segmento fue un ascenso de la velocidad de cizalla en un intervalo de 0.1-200 s⁻¹, los resultados de la curva de flujo incluyendo los tres segmentos se muestran en la Figura 3.20.

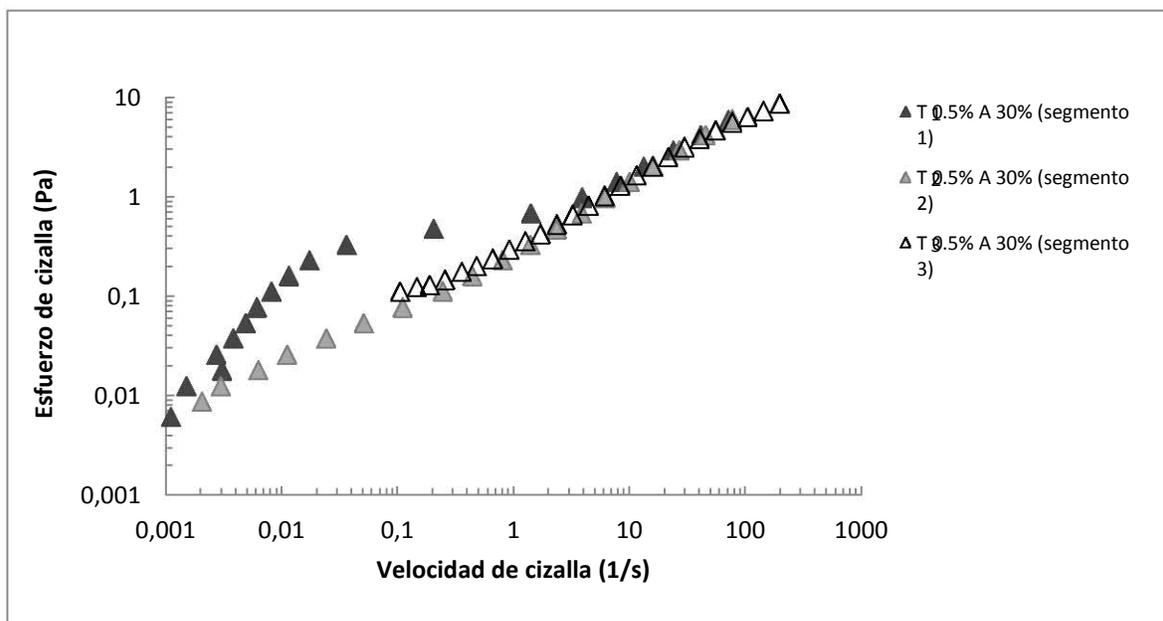


Figura 3.20 Curva de flujo de la emulsión al 30% de aceite con goma tragacanto 0.5%, 1, 2 y 3 corresponde a cada segmento del programa aplicado.

Como se observa en la Figura 3.20, la primera curva presentó una mayor resistencia al flujo en las velocidades de cizalla inferiores a 0.1 s⁻¹, luego una transición hacia un flujo del tipo fluidificante a la cizalla caracterizado por una tendencia lineal en un gráfico log-log del esfuerzo de cizalla en función a la velocidad de cizalla. Esto pudiera implicar que la emulsión presentó una estructura inicial, debido probablemente a la formación de aglomerados o flóculos y posiblemente una red tridimensional, que dificulta el flujo implicando la presencia de un esfuerzo de cedencia, que al sobrepasarlo, la emulsión fluye fácilmente. El segundo y tercer segmento se sobrepone mostrando similitud en el comportamiento reológico, lo que indica un comportamiento fluidificante que no depende del tiempo de cizallamiento.

Se realizaron tres repeticiones de la curva de flujo por cada concentración de aceite, en las cuales se puede observar que se sobreponen los tres segmentos aplicados, con las de su misma concentración, implicando buena reproducibilidad de los resultados. La muestra al 50% de aceite, presentó la misma tendencia en los tres segmentos, al igual que la de 30% de aceite (Figura 3.21).

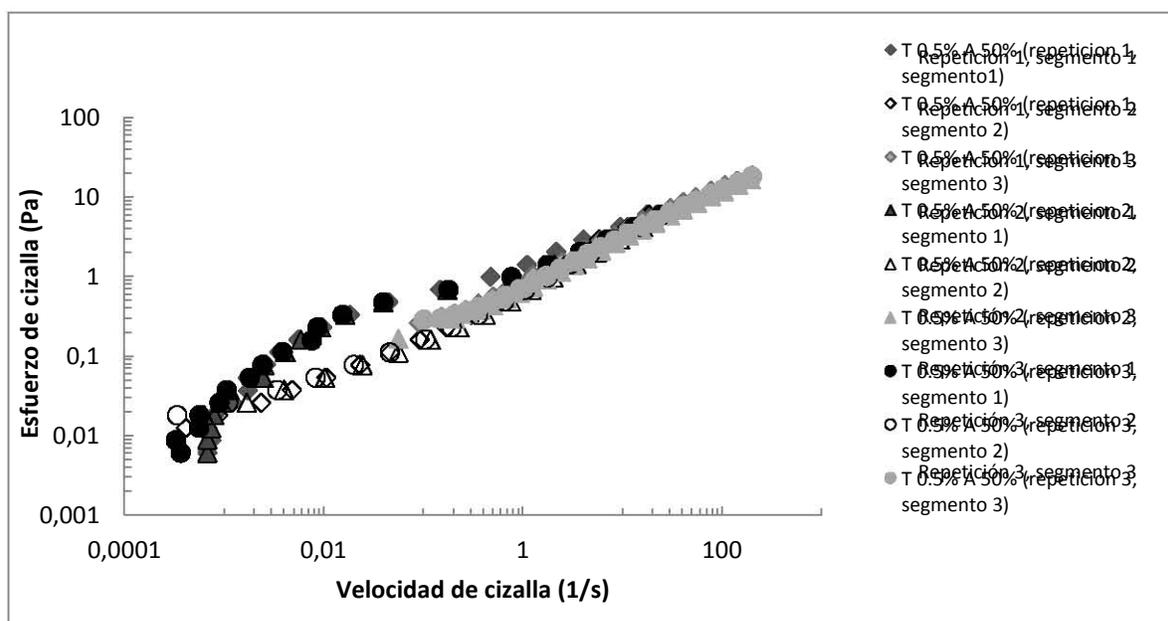


Figura 3.21 Repetibilidad en la curva de flujo de la emulsión al 50% de aceite con goma tragacanto al 0.5%.

Para facilidad de los cálculos y considerando que estas mezclas eran inestables, únicamente las curvas donde no hay dependencia con el tiempo de cizallamiento (tercer segmento) para cada emulsión, fueron ajustadas a diferentes modelos reológicos teniendo el mejor coeficiente de correlación (R^2), para el modelo Herschel-Bulkley (HB) definido como:

$$\sigma = \sigma_0 + k(\dot{\gamma})^n$$

En donde σ , corresponde al esfuerzo de cizalla, $\dot{\gamma}$ a la velocidad de cizalla, σ_0 es el esfuerzo de cedencia, k el índice de consistencia y n el índice de comportamiento al flujo.

Las curvas de ajuste para las emulsiones con goma tragacanto, conteniendo aceite al 30% así como al 50%, se muestran en la Figura 3.22. Como se observa en esta figura, ambas presentan dependencia similar con la velocidad de cizalla, además de que la emulsión que contenía el 50% de aceite se encuentra por arriba de la del 30% de aceite, lo cual indica que tiene una mayor consistencia, por el incremento en 20% del aceite. Se calcularon los parámetros reológicos σ_0 , k y n de cada una de las muestras en la respectiva curva. El promedio, la desviación estándar y el % de coeficiente de variación de estos parámetros se presentan en el Cuadro 3.4. Los valores de R^2 oscilaron entre 0.993-0.997, lo que indicó un buen ajuste al modelo Herschel-Bulkley, la desviación estándar entre los resultados es baja así como el coeficiente de variación es menor al 5% lo que indica cercanía de los valores entre sí.

Cuadro 3.4 Parámetros reológicos de las emulsiones con goma tragacanto (T) al 0.5%, aceite (A) al 30% así como al 50%.

Muestra	σ_0 (Pa)	n	k (Pa.s ⁿ)	Desviación estándar	Coefficiente de variación (%)	$\dot{\gamma}$ (s ⁻¹)
T 0.5% , A 30%	0.01			0	0	0.001-100
		0.638		0.001	0.1	
			0.328	0.002	0.5	
T 0.5% , A 50%	0.01			0	0	0.001-100
		0.614		0.02	4.7	
			0.753	0.03	4.5	

Ambas muestras presentaron un pequeño esfuerzo de cedencia (0.01 Pa), lo que indica que el fluido conservó algo de la estructura inicial, que se perdió con el cizallamiento (en el primer segmento), requiriéndose aplicar un esfuerzo para que fluya. El índice de consistencia (k) fue mayor en la muestra con concentración de aceite del 50%, lo que implica que es únicamente el incremento de aceite quién contribuye al aumento de la consistencia de la emulsión, ya que la concentración de goma era constante. El índice de comportamiento (n), fue menor a uno para ambas muestras lo que indica que es un fluido adelgazante a la cizalla. Esto se puede confirmar en la Figura 3.23, en la cual se muestra la disminución de la viscosidad de la muestra con el aumento de la velocidad de cizalla.

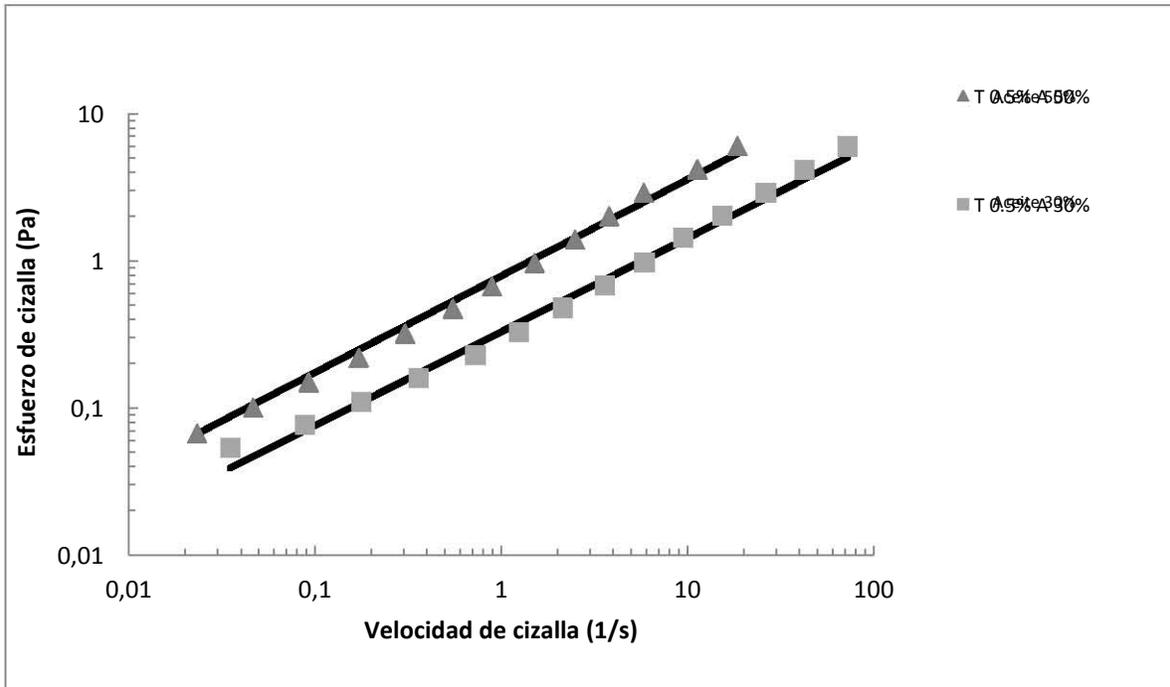


Figura 3.22 Curva de flujo independiente del tiempo de cizallamiento, de la emulsión con aceite al 30 y 50 % de aceite y goma tragacanto al 0.5%.

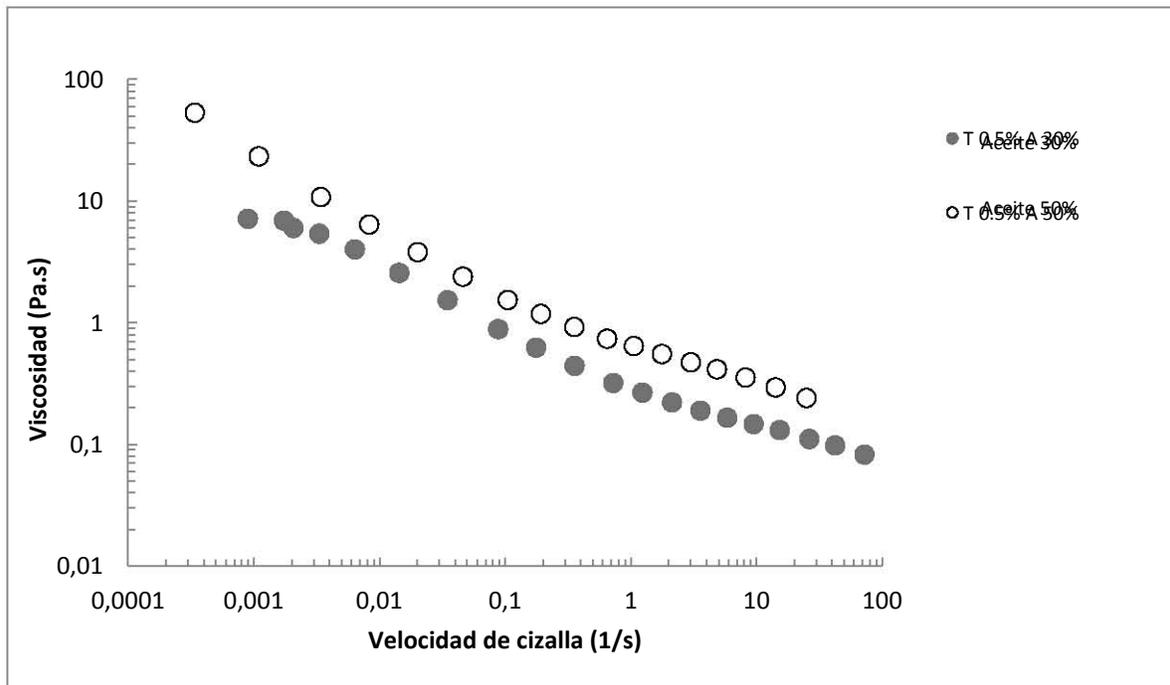


Figura 3.23 Viscosidad en función a la velocidad de cizalla correspondientes a la emulsión con aceite al 30 y 50 % y goma tragacanto al 0.5%.

En la Figura 3.23, se observa que las curvas de viscosidad en función del tiempo, no se linealizaron completamente en una escala logarítmica, esto debido a que las muestras presentaron una desestabilización rápida, por lo que se muestran fluctuaciones en las curvas.

Se confirma que la viscosidad en función de la velocidad de cizalla para la emulsión que contiene el 50% de aceite es mayor que para la de 30% aceite, y que el comportamiento fluidificante se ajusta a una función potencia, después de haber sobrepasado el esfuerzo de cedencia, ya que es lineal en los ejes logarítmicos, a partir de velocidades de cizalla superior a 0.1 s^{-1} .

Emulsiones con concentrado de suero de leche

Para las emulsiones con concentrado de suero de leche al 2, 3 y 4% conteniendo aceite al 30% y 50%, también se construyeron las curvas de flujo, en este caso empleando un programa con dos segmentos, en intervalos de torque diferente, de 0.001 a 0.1 mN.m para las emulsiones con 30% de aceite y para las emulsiones con el 50% de aceite se utilizó un intervalo de torque 0.001 a 1 mN.m. El primer segmento fue un ascenso del esfuerzo de cizalla y el segundo fue un descenso del esfuerzo de cizalla, los resultados de la curva de flujo incluyendo los dos segmentos se muestran en la Figura 3.24. En esta se puede observar que la curva de flujo de ascenso y descenso para las emulsiones que contenían aceite al 50% se sobreponen mostrando una igualdad en su comportamiento reológico, sin embargo para las emulsiones con contenido de aceite del 30% se sobreponen a una velocidad de cizalla mayor a los 10 s^{-1} , ya que a velocidades menores a los 10 s^{-1} las curvas de flujo no coincidieron. Al igual que las emulsiones con goma tragacanto se realizaron tres repeticiones por cada concentración de CSL y aceite, las cuales se sobreponen los dos segmentos aplicados con las de su misma concentración de CSL y de aceite, implicando buena reproducibilidad de los resultados. En la Figura 3.25 se muestra la buena reproducibilidad de los resultados.

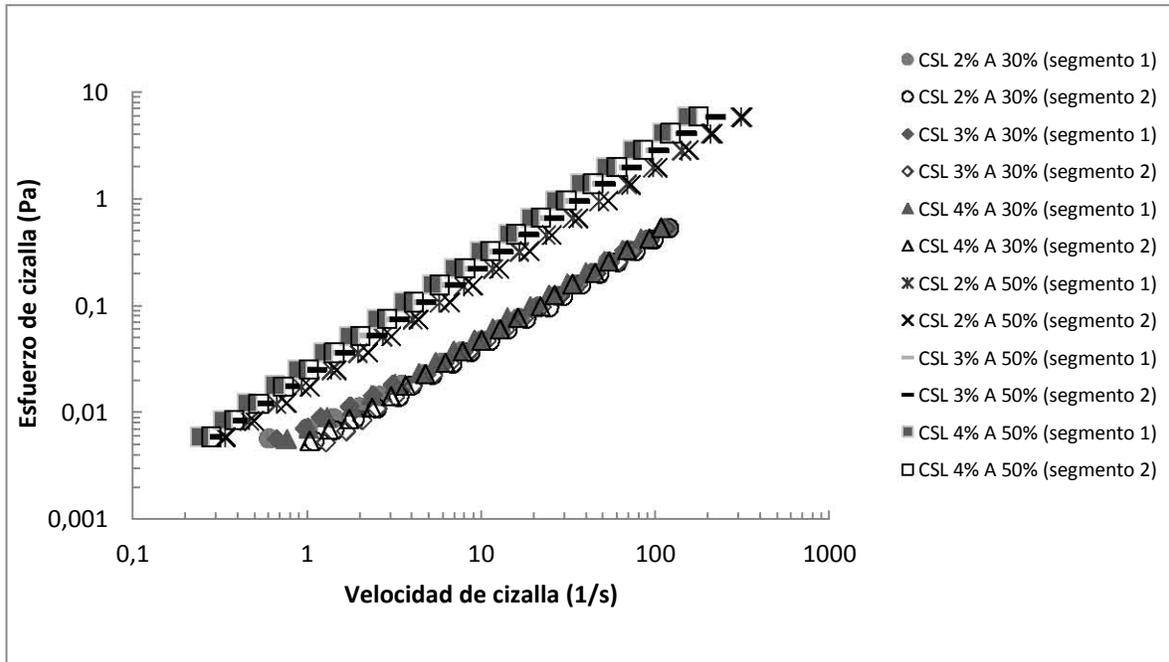


Figura 3.24 Repetibilidad en la curva de flujo de las emulsiones con aceite (A) al 30 y 50% y concentrado de suero de leche (CSL) al 2, 3 y 4%.

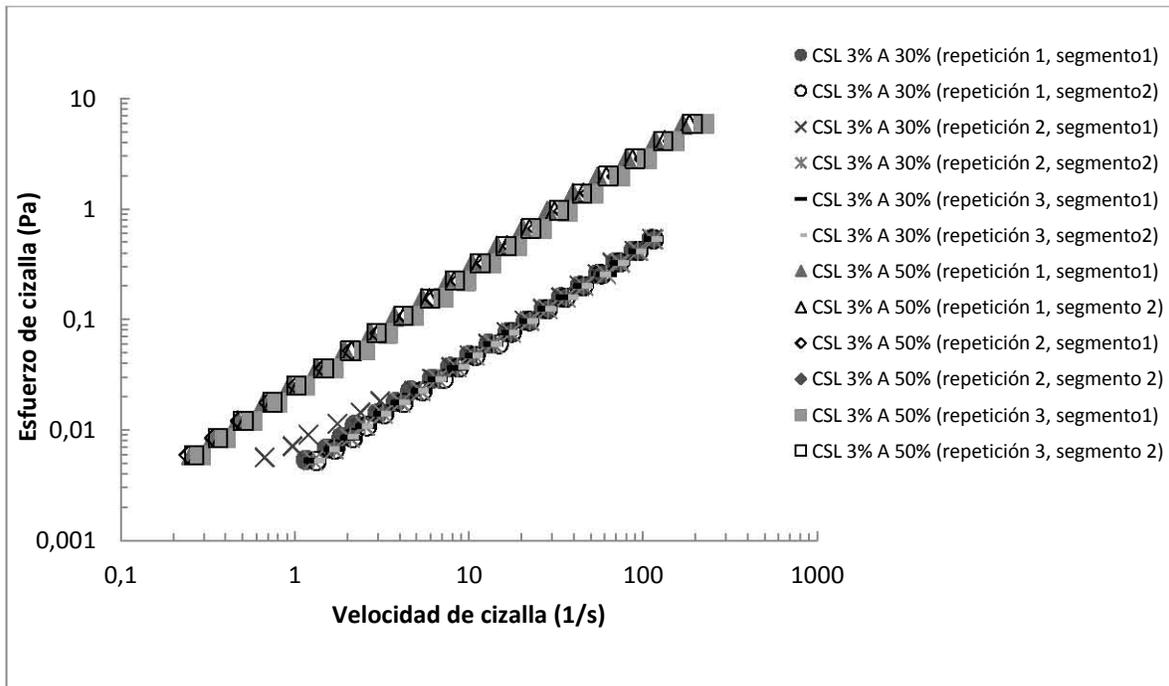


Figura 3.25 Repetibilidad en la curva de flujo de las emulsiones con aceite (A) al 30% y 50% y concentrado de suero de leche (CSL) al 3%.

Debido a que la curva de flujo de ascenso y descenso del esfuerzo de cizalla para cada una de estas emulsiones se sobreponen, no mostrando dependencia con el tiempo de cizallamiento, ni de la concentración del concentrado de suero de leche, únicamente la curva de descenso (segmento 2) fue ajustada a diferentes modelos reológicos teniendo el mejor coeficiente de correlación, para el fluido de Newton, definido como:

$$\sigma = \eta \dot{\gamma}$$

En donde, η es la viscosidad.

Los valores experimentales y la curva de ajuste para dichas emulsiones se muestran en la Figura 3.26, en ella se observa que las emulsiones con contenido de aceite al 30% independiente de la concentración de suero de leche se sobreponen entre si. Sin embargo la curva de flujo de las emulsiones con un contenido de aceite al 50% tiene una tendencia a desplazarse hacia arriba conforme aumenta la concentración de suero de leche.

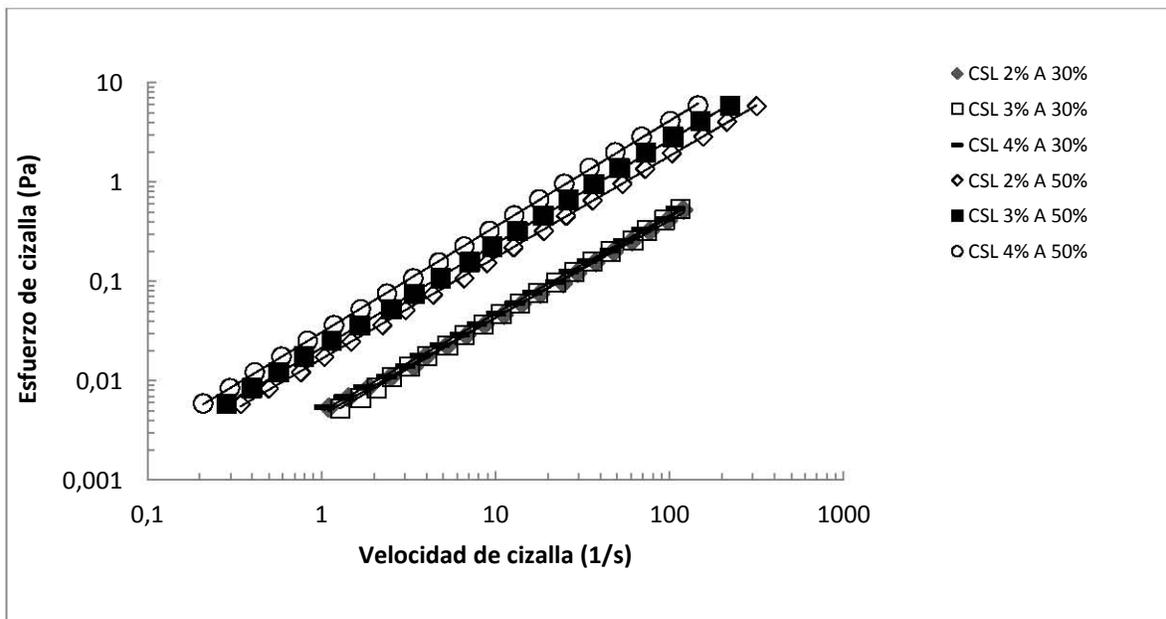


Figura 3.26 Curva de flujo independiente del tiempo de cizallamiento, de las emulsiones con concentrado de suero de leche (CSL) al 2, 3 y 4% y aceite (A) al 30 y 50%.

A partir de una regresión lineal se calculó la viscosidad (η) para cada una de las emulsiones. El promedio, la desviación estándar y el porcentaje de coeficiente de

variación de la viscosidad se presentan en el Cuadro 3.5; como se puede observar en este cuadro, los valores de viscosidad son bajos implicando emulsiones muy fluidas. En las muestras con concentración de aceite del 30% no se observa efecto alguno por el aumento de la concentración de suero de leche, ya que la viscosidad calculada fue la misma para las tres diferentes concentraciones empleadas. Sin embargo, para las emulsiones con un contenido de aceite del 50%, si existió efecto en la viscosidad, ya que al aumentar la concentración de suero de leche, la viscosidad aumentó.

El comportamiento newtoniano de estas emulsiones se puede confirmar en la Figura 3.27, ya que la viscosidad fue independiente de la velocidad de cizalla, aunque para las emulsiones que contenían un 50% de aceite, se observó en la viscosidad una ligera tendencia a aumentar por el efecto en el incremento de la concentración de suero de leche. Es importante mencionar que estas muestras también se desestabilizaban rápidamente, por lo que se observa una ligera tendencia de la viscosidad a aumentar su valor sobre todo a velocidades de cizalla superiores a los 10 s^{-1} y a las concentraciones de 2 y 3 % de suero de leche. También se confirma que la viscosidad fue mayor para las emulsiones que contenían el 50% de aceite.

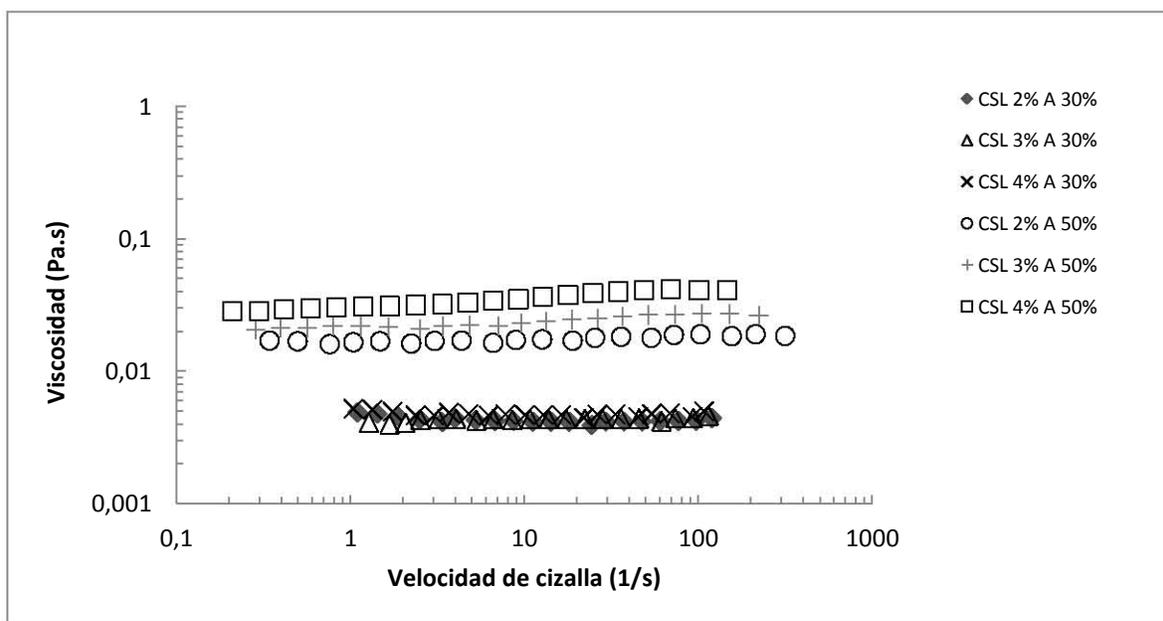


Figura 3.27 Viscosidad en función a la velocidad de cizalla de las emulsiones con concentrado de suero de leche (CLS) 2, 3, 4% y aceite (A) al 30 como al 50%.

En el Cuadro 3.5, se muestra la desviación estándar es baja y el % de coeficiente de variación fue menor al 5% para todas muestras, lo que indica que los datos son repetibles, el valor de correlación (R^2) oscilo entre 0.999-0.998, lo que indica que se tiene un buen ajuste de la curva.

Cuadro 3.5 Viscosidad de las emulsiones con concentrado de suero de leche (CLS) 2, 3 y 4% y aceite (A) al 30% y 50%.

Muestra	Media η (Pa.s)	Desviación estándar	Coeficiente de variación (%)	$\dot{\gamma}$ (s ⁻¹)
CSL 2% y ACE 30%	0.004	0	0	1-100
CSL 3% y ACE 30%	0.004	0	0	1-100
CSL 4% y ACE 30%	0.004	0	0	1-100
CSL 2% y ACE 50%	0.02	0.001	3	0.1-200
CSL 3% y ACE 50%	0.03	0.0006	2.2	0.1-200
CSL 4% y ACE 50%	0.04	0.0006	1.4	0.1-200

En la Figura 3.28 se muestra una comparación de la viscosidad de las emulsiones con goma tragacanto y emulsiones con concentrado de suero de leche y aceite al 30 y 50%. En dicha figura se observa, que es mayor la viscosidad para las emulsiones que contenían goma tragacanto, por lo que tiene una mayor consistencia debido a la reología de la goma en fase acuosa.

También se puede observar que el comportamiento reológico de las emulsiones con goma tragacanto es totalmente diferente al de las emulsiones con concentrado de suero de leche, ya que para estas últimas la viscosidad es independiente de la velocidad de cizalla y para las emulsiones con goma tragacanto disminuye con el aumento de la velocidad de cizalla, es decir, es fluidificante a la cizalla.

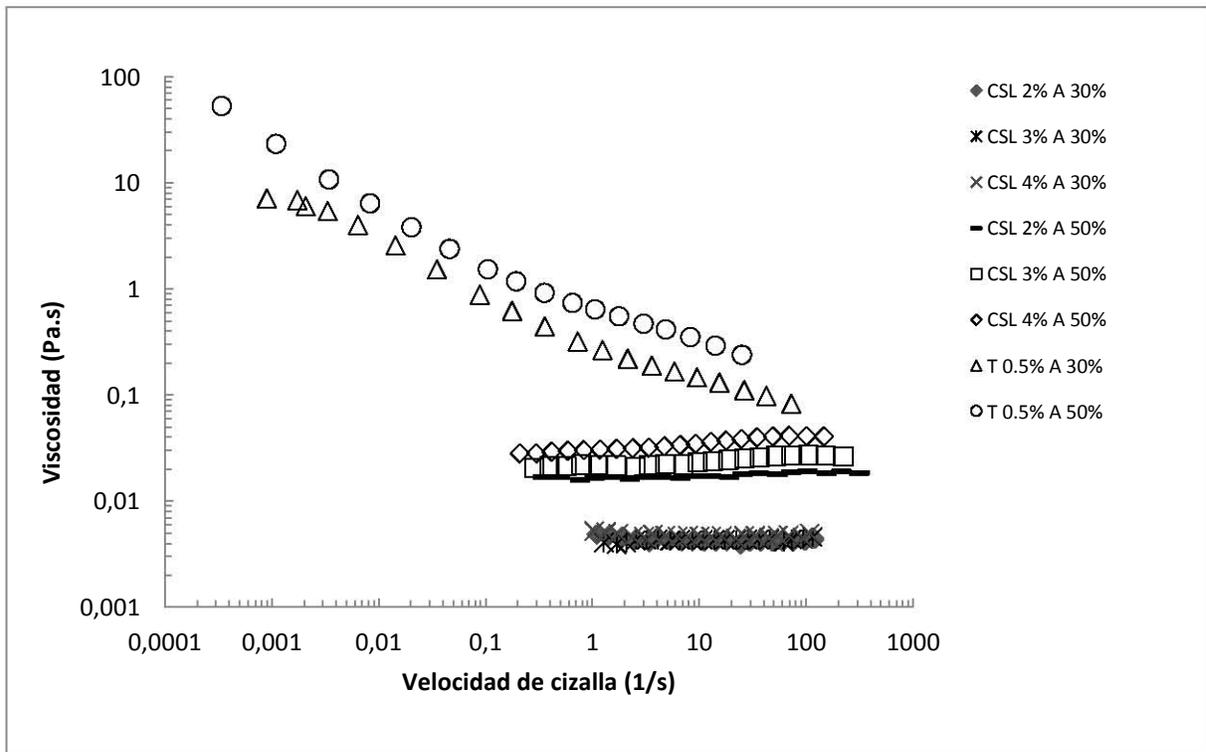


Figura 3.28. Comparativo de la viscosidad en función a la velocidad de cizalla de las emulsiones conteniendo cada biopolímero por separado a las tres concentraciones de concentrado de suero de leche (CSL), y goma tragacanto (T) a dos concentraciones de aceite (A).

Emulsiones con mezcla de goma tragacanto y concentrado de suero de leche

Considerando que en las emulsiones con la mezcla de los biopolímeros se obtuvo mayor consistencia se aplicó un programa diferente para la obtención de las curvas de flujo el cual consistió de cuatro segmentos. En primer segmento se aplicó un ascenso de la velocidad de cizalla en un intervalo de 0.1 a 500 s⁻¹, el segundo segmento, fue un cizallamiento a velocidad de cizalla constante de 500 s⁻¹, el tercer segmento fue un descenso de la velocidad de cizalla en un intervalo de 500 a 0.1 s⁻¹ y el cuarto segmento fue un ascenso de la velocidad de cizalla en el mismo intervalo que los anteriores, los resultados de la curva de flujo incluyendo los cuatro segmentos se presenta en la Figura 3.29.

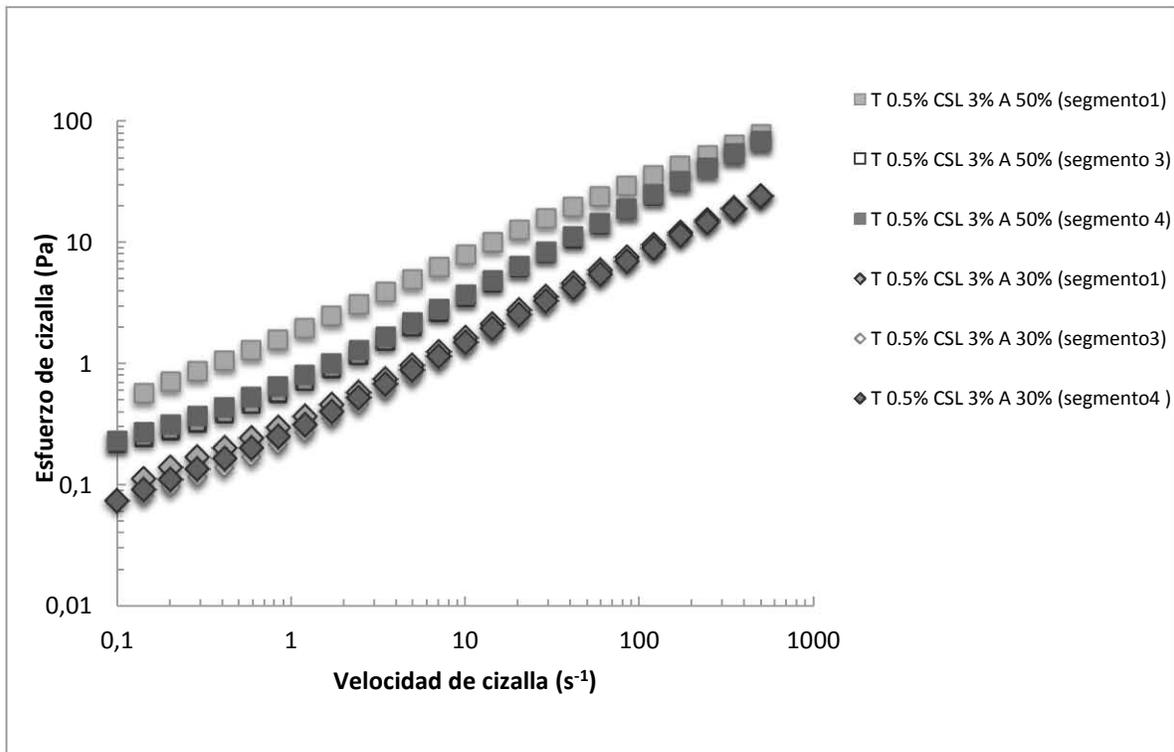


Figura 3.29. Curva de flujo de la emulsión de 30% y 50% de aceite (A) con mezcla de goma tragacanto (T) al 0.5% y concentrado de suero de leche (CSL) 3%.

Como se observa en la figura, la primera curva (segmento 1) de ambas muestras se encuentra por arriba de las demás curvas, lo que indica que las muestras son tixotrópicas, es decir, presentan dependencia con el tiempo de cizallamiento, debido posiblemente a la reología de la goma tragacanto en combinación con el concentrado de suero de leche. La muestra con un contenido de aceite del 50% presentó claramente una mayor tixotropía, comparada con la muestra con menor contenido de aceite.

La dependencia con el tiempo de cizallamiento ya no existe después de haber aplicado un cizallamiento a velocidad constante, ya que los segmentos tres y cuatro de cada muestra, se superponen entre sí, mostrando una igualdad en el comportamiento reológico, por lo que se obtuvo una curva de flujo independiente del tiempo de cizallamiento.

Se realizaron tres repeticiones de la curva de flujo por cada concentración de CSL y de aceite, las cuales se sobrepone los cuatro segmentos aplicados, con las de su misma concentración de CSL y aceite, implicando buena reproducibilidad de los resultados.

Únicamente las curvas de flujo sin dependencia con el tiempo de cizallamiento de cada emulsión fueron ajustadas a diferentes modelos reológicos obteniendo el mejor coeficiente de correlación, para el modelo Herschel-Bulkley.

La curva de flujo para las emulsiones con mezcla de goma tragacanto y CSL, en concentraciones de aceite del 30% y 50% se muestran en la Figura 3.30. Como se puede observar la curva de flujo para estas emulsiones presenta una similar dependencia entre el esfuerzo de cizalla y la velocidad de cizalla, además que la emulsión que contenía mayor concentración de aceite se encuentra por arriba de la que tenía el menor porcentaje de aceite, lo cual indica que tiene una mayor consistencia por el incremento del 20% de aceite. En esta figura sólo se muestra la curva de flujo para las emulsiones en mezcla de goma tragacanto y concentrado de suero de leche al 2%, en concentraciones de aceite del 30 y 50%, debido a que las emulsiones en mezcla con concentrado suero de leche al 3 y 4 %, presentan la misma tendencia en las curvas de flujo.

Se obtuvieron los parámetros reológicos σ_0 , k y n de cada una de las muestras cuando no existía dependencia del tiempo de cizallamiento. El promedio, la desviación estándar y el % de coeficiente de variación de estos parámetros se presentan en el Cuadro 3.6. Los valores de R^2 oscilaron entre 0.995-0.999, lo que indicó un buen ajuste al modelo Herschel-Bulkley, la desviación estándar entre los resultados es baja así como el coeficiente de variación es menor al 5% lo que indica que los resultados son repetibles.

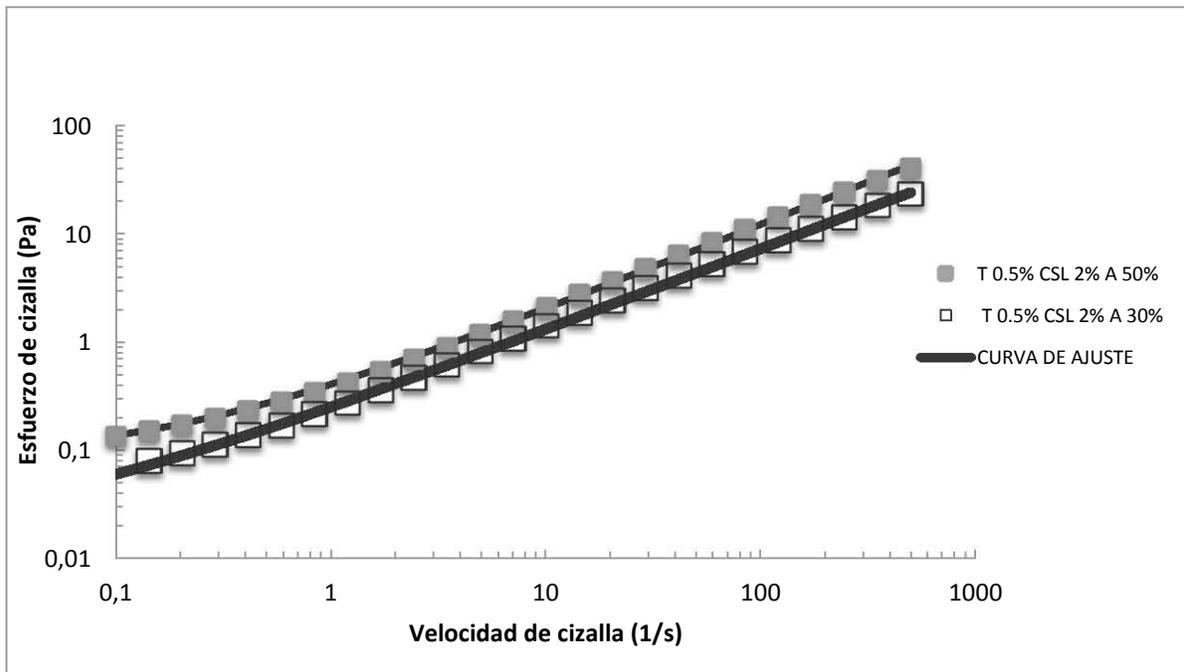


Figura 3.30 Curva de flujo independiente del tiempo de cizallamiento, de la emulsión con mezcla de goma tragacanto (T) 0.5% y CSL 2% en concentración de aceite (A) del 30 y 50%.

Como se presenta en el Cuadro 3.6, las curvas de flujo presentaron un pequeño esfuerzo de cedencia, debido a la reología de la goma tragacanto en mezcla con el concentrado de suero de leche o bien a la posible formación de flóculos los cuales se destruyen con el cizallamiento. Este esfuerzo de cedencia, fue mayor para las emulsiones con contenido de aceite del 50%. Para ambas concentraciones de aceite, el esfuerzo de cedencia aumentó con el incremento de la concentración de suero de leche, aunque en menor proporción que cuando se aumenta el contenido de aceite. Lo mismo sucedió con el índice consistencia (k), éste aumenta con el contenido de aceite y en menor proporción con el aumento en la concentración de CSL, lo que indica que las emulsiones con concentración de aceite del 50% tienen mayor consistencia que las de 30% de aceite. El índice de comportamiento (n), fue menor a uno, lo que indica que es un fluido adelgazante a la cizalla.

Esto se puede confirmar en la Figura 3.31, en la cual se puede observar que la viscosidad de las muestras disminuye con el aumento de la velocidad de cizalla. Resultados similares en los parámetros n y k , se reportaron en el estudio realizado por Samavati y col. (2011), sin embargo, en ese estudio las curvas de flujo fueron ajustadas a un modelo de la potencia, ya que no presentaron un esfuerzo de cedencia, probablemente debido a la menor concentración de aceite utilizada (<10%), sin embargo reportan que al igual que en este estudio el índice de consistencia incrementa con el aumento de la concentración de aceite.

Cuadro 3.6 Parámetros reológicos de las emulsiones con mezcla de goma tragacanto y concentrado de suero de leche al 2, 3 y 4%, en concentración de aceite al 30% y 50%.

Muestra	σ_0 (Pa)	K (Pa.s ⁿ)	n	Desviación estándar	Coefficiente de variación (%)	$\dot{\gamma}$ (s ⁻¹)
T 0.5% CSL 2% A 30%	0.024			0.0004	1.5	0.1- 500
		0.238		0.004	1.8	
			0.749	0.002	0.3	
T 0.5% CSL 3% A 30%	0.027			0.001	2.9	0.1- 500
		0.244		0.005	2	
			0.746	0.003	0.3	
T 0.5% CSL 4% A 30%	0.050			0.002	4.4	0.1- 500
		0.250		0.007	2.7	
			0.739	0.003	0.4	
T 0.5% CSL 2% A 50%	0.077			0.004	4.8	0.1- 500
		0.328		0.01	2.9	
			0.792	0.006	0.7	
T 0.5% CSL 3% A 50%	0.118			0.005	0.001	0.1- 500
		0.554		0.001	0.2	
			0.786	0	0	
T 0.5% CSL 4% A 50%	0.155			0.006	4.1	0.1- 500
		0.564		0.019	3.5	
			0.798	0	0	

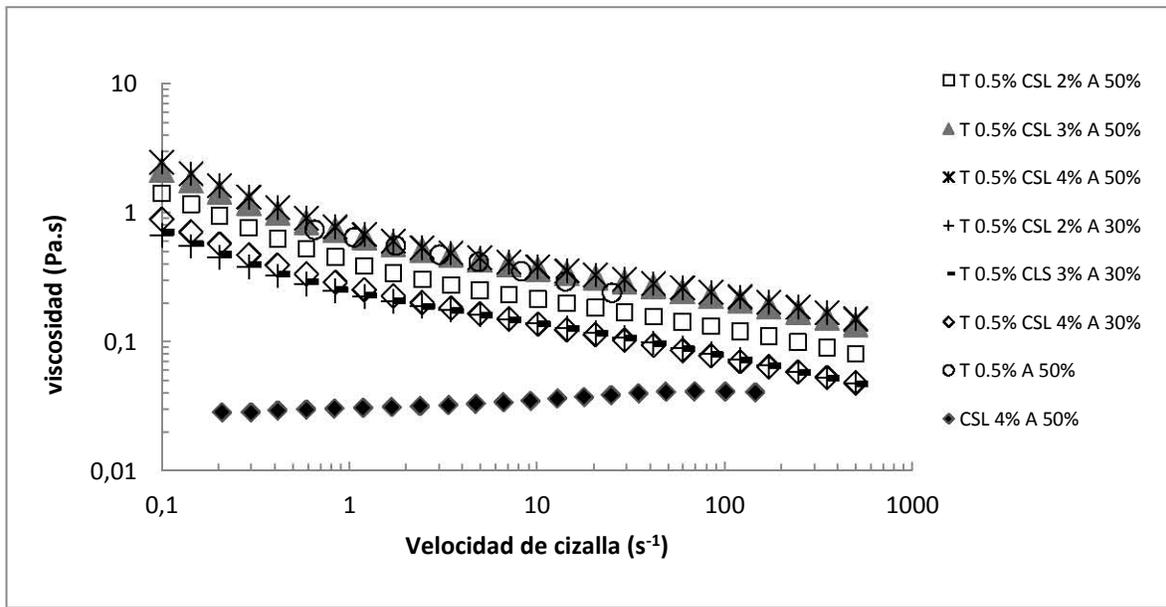


Figura 3.31 Curva de viscosidad en función a la velocidad de cizalla.

Con la Figura 3.31 se confirma que la viscosidad es mayor para las emulsiones con contenido de aceite del 50%, de igual manera, el comportamiento reológico para las emulsiones con mezcla de goma tragacanto y concentrado de suero de leche, es regido por la reología de la goma tragacanto y no por la del suero de leche, ya que la emulsión con concentrado de suero de leche presentó un comportamiento newtoniano y la emulsión con goma tragacanto un comportamiento que se ajustó al modelo Herschel-Bulkley, el cual presentó un esfuerzo de cedencia y es fluidificante a la cizalla al igual que el de las emulsiones en mezcla de estos dos biopolímeros.

3.4 Propiedades viscoelásticas bajo cizalla oscilatoria

Esta prueba sólo se realizó en las emulsiones en mezcla de goma tragacanto y concentrado de suero de leche con el mayor porcentaje de aceite. Para esta prueba se determinó inicialmente la zona de viscoelasticidad lineal, por lo que se realizó un barrido de deformación de 0.1 a 0.7 % para todas las muestras. Los datos resultantes del barrido de deformación se pueden observar en la Figura 3.32 en la cual se muestra que la zona de viscoelasticidad lineal se encuentra en un intervalo entre 0.25 y 0.6% por lo que se seleccionó una deformación del 0.4% para el barrido de frecuencia, ya

que en esta zona es donde los módulos elástico (G') y viscoso (G'') no son dependientes de la deformación aplicada.

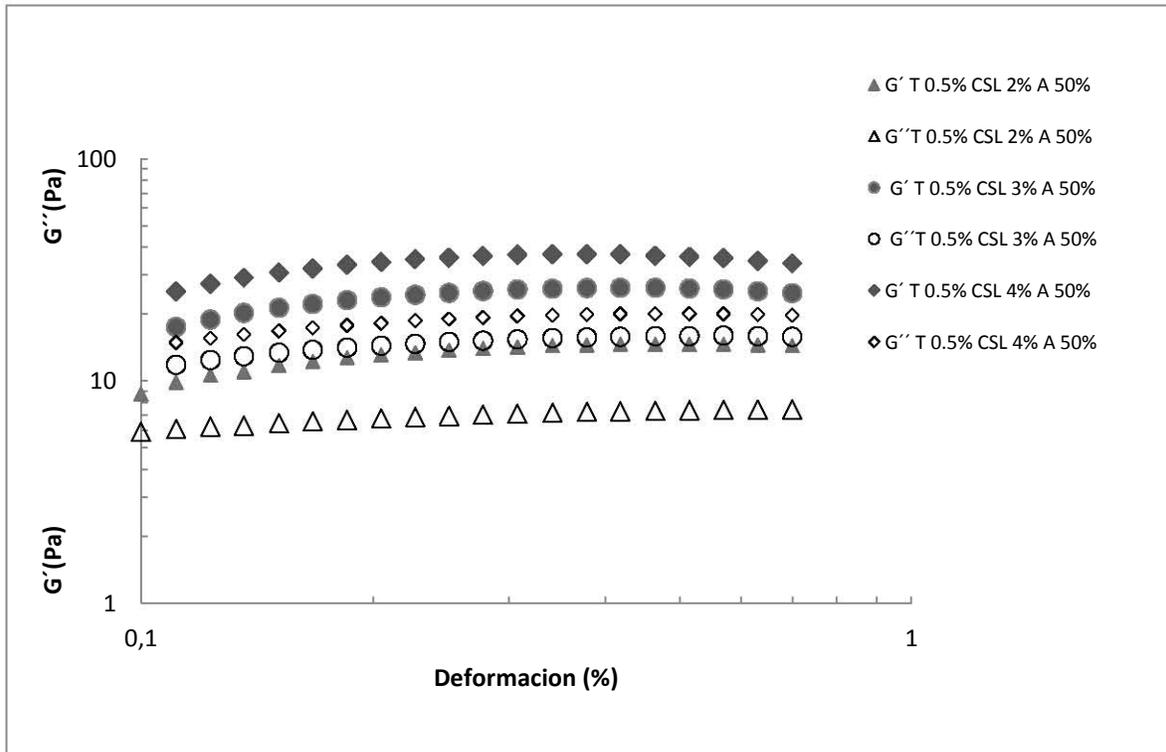


Figura 3.32 Curva de G' y G'' en función a la deformación.

Una vez ubicada la zona de viscoelasticidad lineal, se realizó un barrido de frecuencia manteniendo constante la deformación a la cual se encontró dicha zona, para obtener el espectro mecánico, los resultados de éste se muestran en la Figura 3.34 y se observa que el módulo elástico para todas las muestra se encuentra por arriba del módulo viscoso, lo cual indica que predomina el comportamiento sólido al líquido. Los módulos elásticos obtenidos fueron mayores para las muestras que contenían concentrado de suero de leche 3 y 4 % comparadas con la que tenía CSL al 2 %. Sin embargo, el incremento del módulo elástico entre 3 y 4 % no fue tan evidente.

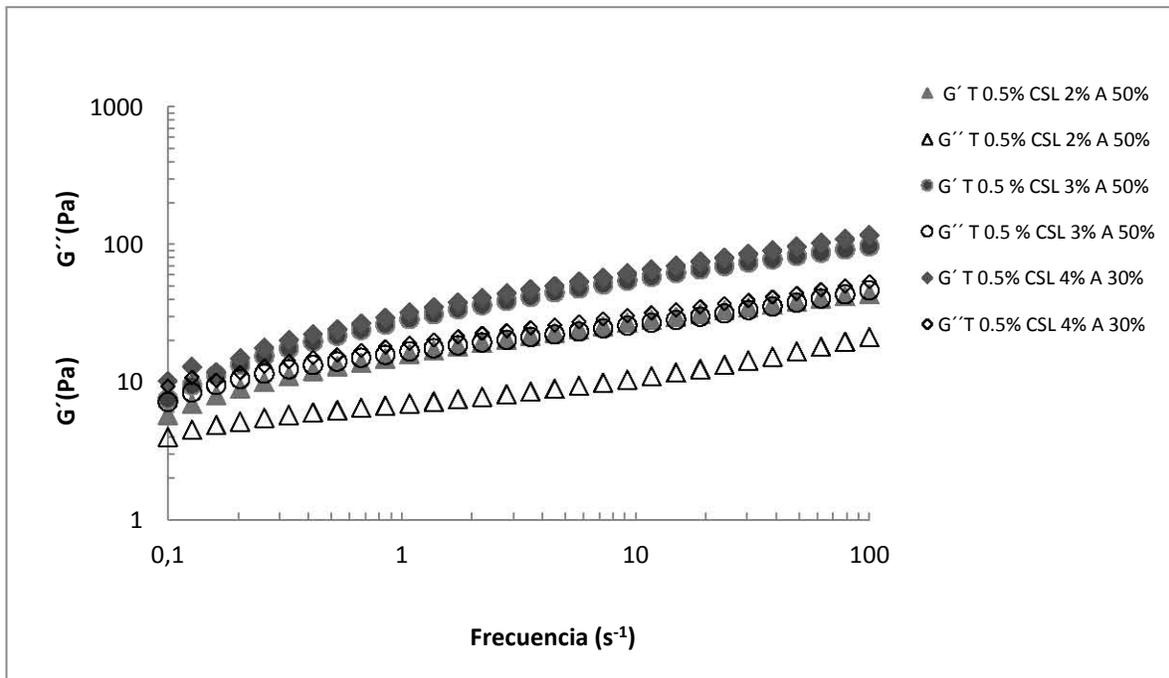


Figura 3.33. Curva de G' y G'' en función a la frecuencia (espectro mecánico).

Comparando los resultados obtenidos con los del estudio de Samavati y col. (2011), en el cual destaca, que en todas sus muestras estudiadas, el módulo viscoso fue mayor que el módulo elástico, por lo que tienden a un comportamiento predominantemente líquido (Figura 3.33). La diferencia de resultados entre ambos estudios, se puede atribuir a la concentración de aceite, ya que para el estudio de Samavati y col. (2011) se utilizaron concentraciones bajas de aceite del 5 y 10 %, mientras que en el presente estudio se utilizó una concentración de aceite del 50 %, por lo que se crearon emulsiones con una mayor consistencia y como era de esperar tienden a un comportamiento sólido o de emulsión concentrada. Estos resultados se reafirman con los parámetros reológicos obtenidos en las pruebas de flujo, en específico con el índice de consistencia k (Cuadro 3.6). La Figura 3.34 muestra el efecto del CSL en la tangente δ (G''/G') de las emulsiones en estudio. En esta figura se observa que no depende sólo de la frecuencia, sino también de la concentración del CSL, ya que la tangente δ disminuye ligeramente en función al aumento de la frecuencia, y se incrementa ligeramente cuando la concentración de CSL aumenta.

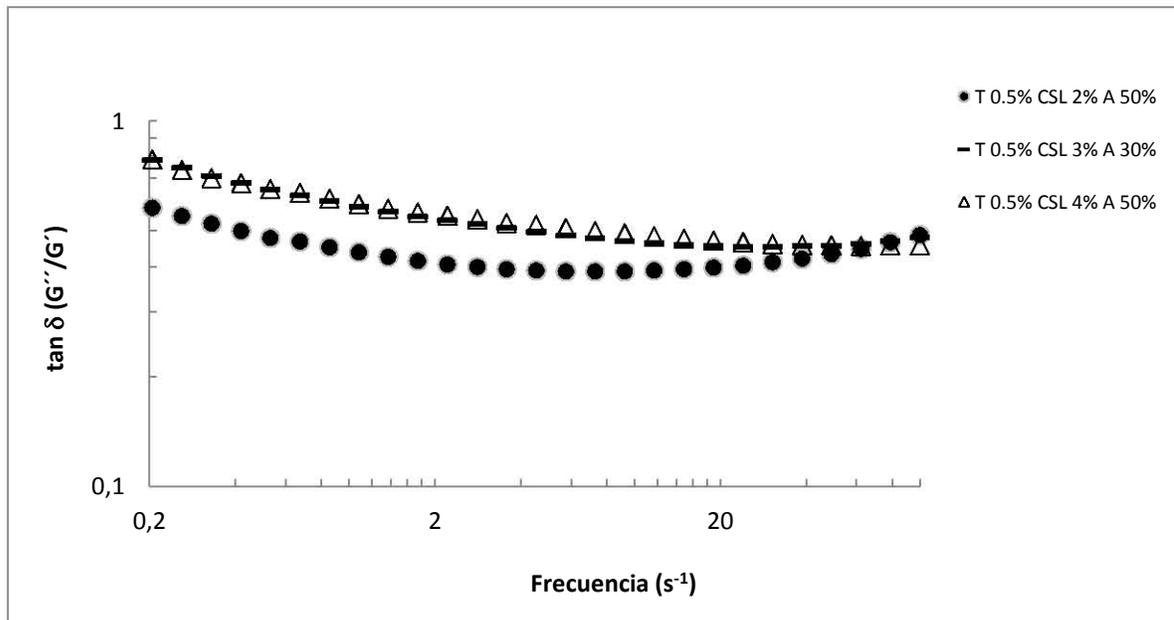


Figura 3.34 Curva de $\tan \delta (G''/G')$ en función a la frecuencia.

Cabe mencionar que el cambio de tangente delta no fue proporcional al aumento de la concentración del CSL, ya que se obtuvo un mayor aumento de 2% a 3% y de 3% a 4% ya no se observa un aumento tan importante. La relación de tangente δ varió entre 0.4 y 0.5 en las emulsiones de estudio, este valor menor a la unidad confirma el predominio del comportamiento sólido en las muestras. Un valor superior al 0.1 significa que las muestras no presentaron un comportamiento similar al de un gel verdadero, de acuerdo con lo referido por Mandala y col. (2004) y Samavati y col. (2011); por lo tanto, podría explicarse como el comportamiento de una emulsión concentrada (glóbulos muy próximos entre sí, flóculos) o cercano al comportamiento de un gel débil, comportamiento típico de los apósitos y emulsiones (Mandala y col., 2004). Además, la mayoría de las emulsiones no pueden ser consideradas como emulsiones gelificadas, ya que las interconexiones entre macromoléculas y glóbulos no son permanentes, ni forman tampoco una red tridimensional entre los glóbulos, por lo que se pueden interrumpir las interconexiones mediante la aplicación de altas velocidades de cizalla (Mandala y col., 2004). Esto se confirma porque las muestras al someterse a velocidades de cizalla alta, son fluidificantes.

CONCLUSIONES

Con base en los resultados obtenidos de las pruebas realizadas, se confirma que la mezcla de concentrado de suero de leche y goma tragacanto, es una alternativa para estabilizar emulsiones, ya que se obtuvieron emulsiones estables por más de 10 días. Esta mezcla de biopolímeros es una opción para utilizarse en la industria de los alimentos.

En cuanto al tamaño de partícula, la mayoría de las emulsiones de estudio, presentaron curvas de distribución de tamaño de partícula multimodales, con excepción de la emulsión que contenía únicamente goma tragacanto y 50% de aceite, que presentó una curva bimodal.

En la mayoría de las muestras al aplicar ultrasonido, la población de partículas de mayor tamaño se eliminó. Esto indica la existencia de agregados, los cuales se desintegraron con ultrasonido, con lo que se confirmó la presencia de flóculos.

El tamaño de partícula de las emulsiones con la mezcla de goma tragacanto y concentrado de suero de leche, disminuyó con el aumento en la concentración de aceite, de 140 a 112 μm y se observó que existe una influencia del concentrado de suero de leche sobre el diámetro de partícula, debido a que en las emulsiones que contenían sólo concentrado de suero de leche, el diámetro de partícula disminuyó conforme aumentó la concentración de suero de leche.

Las emulsiones con la mezcla presentaron un menor diámetro de partícula al compararlas con las emulsiones que contenían un solo biopolímero. Esto pudo atribuirse a la sinergia que existió entre la el concentrado de suero de leche y la goma tragacanto.

En cuanto a la estabilidad de emulsiones con contenido de aceite del 30%, se observó una mayor migración de los glóbulos hacia la superficie al compararlas con las emulsiones con contenido de aceite al 50%, lo anterior a través del mayor espesor de la zona de clarificado detectado en el fondo del tubo en un menor tiempo de almacenamiento.

El aumento de la concentración de aceite en un 20% formó emulsiones de mayor consistencia, disminuyó la velocidad de clarificado para todas las emulsiones. Lo cual conlleva a emulsiones más estables.

Las emulsiones con la mezcla de goma tragacanto y concentrado de suero de leche presentaron menores velocidades de clarificado, que las emulsiones que sólo contenían goma tragacanto o concentrado de suero de leche.

Las muestras con un contenido de aceite del 50% presentaron un mayor tiempo de estabilidad, en el cual la muestra no presentó ningún cambio.

El aumento de la concentración de concentrado de suero de leche, mostró influencia sobre el tiempo de estabilidad de las emulsiones debido a que conforme aumenta la concentración de suero de leche, las emulsiones permanecen mayor tiempo sin cambio aparente.

Las emulsiones que resultaron más estables fueron las emulsiones en mezcla de goma tragacanto y concentrado de suero de leche, lo que indica que la compatibilidad que existe entre la goma tragacanto y el concentrado de suero de leche favorece a la estabilidad de la emulsión.

Las emulsiones con goma tragacanto presentaron un comportamiento reológico tipo Herschel-Bulkley, mientras que las emulsiones con concentrado de suero de leche presentaron comportamiento de Newton.

Las emulsiones con goma tragacanto presentaron mayor viscosidad que las de concentrado de suero de leche, por lo que tiene una mayor consistencia debido a la reología de la goma en fase acuosa. Además de que fueron fluidificantes a la cizalla. La reología de las emulsiones con la mezcla de concentrado de suero de leche y goma tragacanto revelaron un comportamiento similar al de las emulsiones que sólo contenían goma tragacanto (Herschel-Bulkley).

La viscosidad global fue mayor para las emulsiones con contenido de aceite del 50%, que las emulsiones con contenido de aceite al 30%.

El comportamiento reológico de las emulsiones con mezcla de goma tragacanto y concentrado de suero de leche, está regido por la reología de la goma tragacanto y no

por la del suero de leche, ya que la emulsión con concentrado de suero de leche presentó un comportamiento newtoniano y la emulsión con goma tragacanto un comportamiento que se ajusta al modelo Herschel-Bulkley, el cual presenta un esfuerzo de cedencia y es fluidificante a la cizalla al igual que el de las emulsiones en mezcla. El aumento de la concentración de concentrado de suero de leche no produce cambios importantes en la reología de las emulsiones, pero incrementa la estabilidad. Las emulsiones al 50% de aceite presentaron comportamiento viscoelástico, el módulo elástico se situó por arriba del módulo viscoso, lo que indica que predomina el comportamiento elástico (sólido) del material.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Alais, C. (1985). Ciencia de la leche: Principios de técnica lechera (1ª ed. 8ª rempresión). España: Reverté.
- Almécija, M. C., Ibañez, R., Guadix, A., Guadix, E. M. (2007). Effect of pH on the fractionation of whey proteins with a ceramic ultrafiltration membrane. *Journal of Membrane Science*, 288, 28-35.
- Aranberri, I., Binks B. P., Clint J. H., Fletcher P. D. I. (2006). Elaboración y caracterización de emulsiones estabilizadas por polímeros y agentes tensioactivos. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 7, 212-219.
- Badui, S. (2006). Química de los alimentos (4ª ed.). México: Pearson Educación.
- Balaghi, S., Mohammadifar, M. A., Zargaraan, A., Gavlighi, H. A., Mohammadi, M. (2011). Compositional analysis and rheological characterization of gum tragacanth exudates from six species of Iranian Astragalus. *Food Hydrocolloids*, 25, 1775-1784.
- Braverman, J. S. B. (1980). Introducción a la química de los alimentos (3ª ed.). España: Omega.
- Bylund, G. (2003). Manual de industrias lácteas (3ª ed.). España: AMV ediciones.
- Charalambous G., Doxastakis G. (1989). Food emulsifiers, technology functional properties and applications. Amsterdam: Elsevier Science Ltd.
- Chenlo F., Moreira R., Silva C. (2010). Rheological behaviour of aqueous systems of tragacanth and guar gums with storage time. *Journal of Food Engineering*, 96, 107-113.
- Cubero, N., Montferrer, A., Villalta, J. (2002). Aditivos alimentarios. España: Mundi-Prensa Libros.
- Damoran S., Paraf A. (1997). Food proteins and their applications. Estados Unidos: CRC Press.
- Davidson, R.L. (1980). Handbook of water-soluble gums and resins. USA: McGraw-Hill.

- Díaz, O., Pereira, C., Cobos, A. (2004). Functional properties of ovine whey protein concentrates produced by membrane technology after clarification of cheese manufacture by-products. *Food Hydrocolloids*, 4, 601-610.
- Dickinson, E. (1992). *An introduction to food colloids*. Reino Unido: Oxford University Press .
- Fellows, P. (2008). *Tecnología del procesado de los alimentos: Principios y prácticas* (2ª ed.). España: Acribia.
- Fennema, O. R. (2000). *Química de los alimentos* (2ª ed.). España: Acribia S. A.
- Frias, M., De Luxan, M., Sanchez de Rojas, M. (1988). Espectrometría de difracción por rayo láser. *Materiales de Construcción*, 38, 37-52.
- Gavighi, H. A., Meyer, A. S., Zaidel, D. N. A., Mohammadifar, M. A., Mikkelsen, J. D. (2012). Stabilization of emulsions by gum tragacanth (*Astragalus* spp.) correlates to the galacturonic acid content and methoxylation degree of the gum. *Food Hydrocolloids*, 31 5-14.
- González Tello P., Camacho F., Guadiux E. M., Luzzón G., González P. A. (2007). Density, viscosity and surface tension of whey protein concentrate solutions. *Journal of Food Process Engineering*, 32, 235-247.
- Hill, S. E. (1996). *Emulsions. In methods of testing protein functionality*. (1ª ed.) (Hall, G. M. Ed.) Gran Bretaña: St Edmundsbury Press.
- Huck, C., Álvarez-Cerimedo, M. S., Candal, R. J., Herrera, M. L. (2011). Structures and stability of lipid emulsions formulated with sodium caseinate. *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, 16, 412-420.
- Jiménez-Islas D., Medina-Moreno S. A., Gracida-Rodríguez J. N. (2010). Propiedades, aplicaciones y producción de biotensioactivos. *Revista Internacional de Contaminación Ambiental*, 26, 65-84.
- Khajavi, R., Pourgharbi, S. H., Kiumarsi, A., Rashidi, A. (2007). Gum tragacanth fibers from *Astragalus gummifer* species: Effects of influencing factors on mechanical properties of fibers. *Journal of Applied Sciences*, 7, 2861-2865.

- Kiumarsi, A. (1998). The gum tragacanth from Iranian *Astragalus microcephalus*. Tesis Doctoral, University of Otago, New Zealand.
- Leal-Calderon, F., Thivilliers, F., Schimidt, V. (2007). Structured emulsions. *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, 12, 206-212.
- Lizarraga, M., Pan, L., Añon, M., Santiago, L. (2008). Stability of concentrated emulsions measured by optical and rheological methods. Effect of processing conditions I. Whey protein concentrate. *Food Hydrocolloids*, 5, 868-878.
- Lucena, M., Álvarez, S., Menéndez, C., Francesco A., R. (2006). β -lactoglobulin removal from whey protein concentrates: Production of milk derivatives as a base for infant formulas. *Separation and Purification Technology*, 52, 310-316.
- Magnusson E., Nilsson L. (2010). Interactions between hydrophobically modified starch and egg yolk proteins in solution and emulsions. *Food Hydrocolloids*, 25, 764-772.
- Mandala, I. G., Savva, T. P., Kostaropoulos, A. E. (2004). Xanthan and locust bean gum influence on the rheology and structure of a white model-sauce. *Journal of Food Engineering*, 64, 335-348.
- Martínez-Padilla, L. P. (2012). Guía de uso rápido: Reómetro MCR 301-Physica. Documento interno LAPRYFAL, FES Cuautitlán, UNAM.
- McClements, D. (2005). *Food emulsions. Principles, practice, and techniques*. (2^a Ed.). USA: CRC Press.
- Méndez-Sánchez, A. F., Pérez-Trejo, L., Paniagua-Mercado, A. M. (2010). Determinación de la viscosidad de fluidos newtonianos y no newtonianos: una revisión del viscosímetro de Couette. *Latin American Journal of Physical Education*. Educ. 4, 217-245.
- Mohammadifar, M. A., Musavi, S. M., Kiumarsi, A., Williams, P. A. (2006). Solution properties of tragacanthin (water-soluble part of gum tragacanth exudate from *Astragalus gossypinus*). *International Journal of Biological Macromolecules*, 38, 31-39.

- Muñi, A., Paez, G., Faría, J., Ferrer, J., Ramones, E. (2005). Eficiencia de un sistema de ultrafiltración/ nanofiltración tangencial en serie para el fraccionamiento y concentración del lactosuero. *Revista Científica (Universidad de Zulia Venezuela)*, 25, 361-367.
- Muñoz, J., Alfaro, M., Zapata, I. (2007). Avances en la formulacion de emulsiones. *Grasas y Aceites*, 58, 64-73.
- Mustapha, N. A., Ruttarattanamongkol, K., Rizvi, S. S. H. (2012). The effects of supercritical fluid extrusion process on surface hydrophobicity of whey protein concentrate and its relation to storage and heat stability of concentrated emulsions. *Food Research International*, 48, 470-477.
- Nussinovitch, A. (2009). *Plant gum exudates of the world: sources, distribution, properties and applications*. Boca Raton: CRC Press.
- Papalamprou, E. M., Makri, E. A., Kiosseoglou, V. D., Doxastakis G. I. (2005). Effect of medium molecular weight xanthan rheology and stability of oil-in-water emulsions stabilized with legume proteins. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 85, 1967-1973.
- Parra-Huertas R. A. (2009). Lactosuero: Importancia en la industria de alimentos. *Revista Facultad Nacional de Agronomía de Medellín*, 62, 4967-4982.
- Pasquel A. (2001). Gomas: Una aproximación a la industria de alimentos. *Revista Amazónica de Investigacion*, 1, 1-8.
- Phillips, G.O., Williams, P.A. (2000). *Handbook of hydrocolloids*. Woodhead Publishing Cambridge.
- Pugnaloni A. L., Dickinson E, Ettelaie, R., Mackie A. R., Wilde P. J. (2004). Competitive adsorption of proteins and low-molecular-weight surfactants: computer simulation and microscopic imaging. *Advances in Colloid and Interface Science*, 107, 27-49.

- Ramos N. A., Crivaro N. O. (1999). Determinación de la actividad emulsificante del concentrado de suero de leche, mediante el método turbidimetro. *Información Tecnológica*, 10, 60-72.
- Robins M. M. (2000). Emulsions-creaming phenomena. *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, 5, 265-272.
- Rodríguez-Patiño, J. M., Pilosof, A. (2011). Protein-polysaccharide interactions at fluid interfaces. *Food Hydrocolloids*, 25, 1925-1937.
- Romero del Castillo-Shelly, R., Mestres-Lagarraga, J. (2004). *Productos lácteos*. (2^a ed.), España: Ediciones Tecnología. Universidad Politécnica de Catalunya: Catalunya.
- Samavati, V., Emam-Djomeh, Z., Mohammadifar, M. A., Omid, M., Mehdinia, A. (2011). Influence of tragacanth gum exudates from specie of *Astragalus gossypinus* on rheological and physical properties of whey protein isolate stabilised emulsions. *International Journal of Food Science and Techonology*, 46, 1636-1645.
- Schramm, L. L. (2005). *Emulsions, foams and suspensions. Fundamentals and Applications*. Canada: Wiley-VCH.
- Steffe, J. F. (1996). *Rheological methods in food process engineering* (2^a ed.). Estados Unidos:Freeman Press.
- Stephen, A. M., Churms, S. C. (1995). Gums and mucilages. En Stephen, A. M. (Ed.), *Food Polysaccharides and Their Applications*. USA: Marcel Dekker.
- Sosa-Herrera, M. (2008). *Reología y estabilidad de emulsiones elaboradas con mezcla de caseinato de sodio y gelana*. Tesis de doctorado en Ingeniería. UNAM. México.
- Tischer, C. A., Iacomini, M., Gorin, P. A. (2002). Structure of the arabinogalactan from gum tragacanth (*Astralagus gummifer*). *Carbohydrate Research*, 337, 1647-16.

- Verbeken, D., Dierckx, S., Dewettinck, K. (2003). Exudate gums: occurrence, production, and applications. *Applied Microbiology and Biotechnology*, 63, 10-2.
- Walsh, D. J., Russell, K., FitzGerald, R. J. (2008). Stabilization of sodium caseinate hydrolysate foams. *Food Research International*, 41, 43-52.
- Ye, A., Singh H. (2006). Heat stability of oil-in-water emulsions formed with intact or hydrolysed whey proteins: influence of polysaccharides. *Food Hydrocolloids*, 20, 269-276.

