



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTITLÁN

REOLOGÍA Y ESTABILIDAD DE UNA EMULSIÓN BASE CON
COMPONENTES FUNCIONALES (ACEITE DE AGUACATE,
GLUCOMANANO DE KONJAC)

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
INGENIERO EN ALIMENTOS

PRESENTA

JOSÉ LUÍS ROJAS ACOSTA

ASESORAS

DRA. VIRGINIA AGUSTINA DELGADO REYES

DRA. LAURA PATRICIA MARTÍNEZ PADILLA

CUAUTITLÁN IZCALLI, ESTADO DE MÉXICO, 2018



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

ÍNDICE

	Página
ÍNDICE DE CUADROS	ii
ÍNDICE DE FIGURAS	iii
RESUMEN	v
INTRODUCCIÓN	vi
CAPÍTULO I. ANTECEDENTES	
1.1 Emulsiones	1
1.2 Fase acuosa	1
1.3 Fase oleosa	6
1.4 Interfase	8
1.5 Estabilidad de emulsiones	12
1.6 Reología de emulsiones	14
1.6.1 Comportamiento al flujo	15
1.6.2 Propiedades viscoelásticas	17
CAPÍTULO II. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	
2.1 Objetivos	25
2.2 Materiales	25
2.3 Métodos	27
2.3.1 Determinación de humedad en polvos	27
2.3.2 Preparación de muestras	27
2.3.3 Propiedades de las disoluciones y emulsiones	28
2.3.3.1 Determinación de pH	28
2.3.3.2 Determinación de densidad	28
2.3.3.3 Determinación de propiedades de flujo	28
2.3.3.4 Determinación de propiedades viscoelásticas	29
2.3.3.5 Determinación de estabilidad	30
2.3.3.6 Caracterización de tamaño de partícula	32
CAPÍTULO III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	
3.1 Propiedades de las fases acuosas con un solo componente	35
3.2 Propiedades de la mezcla de fases acuosas	39
3.3 Emulsiones	44
3.3.1 Propiedades de las emulsiones con polisorbato	44
3.3.2 Propiedades de las emulsiones con caseinato de sodio	54
CONCLUSIONES	66
REFERENCIAS	68

ÍNDICE DE CUADROS

		Página
Cuadro 2.1	Muestras evaluadas	26
Cuadro 2.2	Humedad promedio	27
Cuadro 3.1	pH de polisorbato (POL), caseinato de sodio (CasNa), glucomanano de konjac (GMK), goma xantana (GX) solo, fases acuosas y emulsiones.	34
Cuadro 3.2	Viscosidad de caseinato de sodio (CasNa) al 2%, aceite de aguacate (AA), polisorbato puro (POL) y polisorbato (POL) al 10%.	36
Cuadro 3.3	η_0 , η_∞ y parámetros reológicos del modelo de Carreau y Herschel-Bulkley del glucomanano de konjac (GMK) y goma xantana (GX) a dos concentraciones 0.25 y 0.5%.	37
Cuadro 3.4	η_0 , η_∞ y parámetros reológicos del modelo de Carreau de las mezclas de fases acuosas.	41
Cuadro 3.5	Parámetros reológicos del modelo de Carreau Herschel-Bulkley de las emulsiones con polisorbato al 10% en mezclas con glucomanano de konjac y goma xantana.	46
Cuadro 3.6	Tiempos de estabilidad de las emulsiones con polisorbato al 10% en mezclas con glucomanano de konjac y goma xantana	51
Cuadro 3.7	Diámetro medio de partículas y modas en las emulsiones con polisorbato al 10% en mezclas con glucomanano de konjac y/o goma xantana, con y sin aplicación de ultrasonido.	53
Cuadro 3.8	Comportamiento reológico de las emulsiones con caseinato de sodio.	56
Cuadro 3.9	Tiempos de estabilidad de las emulsiones con caseinato de sodio (CasNa) al 2%.	62
Cuadro 3.10	Diámetro medio de partículas y modas en las emulsiones con caseinato de sodio al 2% en mezclas con glucomanano de konjac y/o goma xantana con y sin aplicación de ultrasonido.	64

ÍNDICE DE FIGURAS

		Página
Figura 1.1	Estructura química del glucomanano de konjac.	3
Figura 1.2	Estructura química de la goma xantana.	5
Figura 1.3	Estructura química, formula condensada del polisorbato 20.	10
Figura 1.4	Distintas configuraciones de un polipéptido flexible en Interfase.	11
Figura 1.5	Mecanismos de inestabilidad de emulsiones.	13
Figura 1.6	Relación entre el esfuerzo aplicado de manera sinusoidal (izquierda) y la deformación sinusoidal resultante (derecha).	17
Figura 1.7	Deformación oscilatoria entre placas rectangulares	19
Figura 1.8	Espectro mecánico de una solución diluida de dextrina al 5%.	21
Figura 1.9	Espectro mecánico de una solución concentrada de lambda carragenina al 5%.	22
Figura 1.10	Espectro mecánico de una microdispersión de celulosa oxidada al 10%	22
Figura 1.11	Espectro mecánico de un gel de agar al 1%.	22
Figura 1.12	Espectro mecánico de emulsiones o/w a diferentes concentraciones de CMC y aceite.	23
Figura 1.13	Espectro mecánico de emulsiones estabilizadas con yema de huevo.	24
Figura 2.1	Esquema del funcionamiento del equipo Turbiscan.	30
Figura 2.2	Perfil de retrodispersión de una muestra en función de la altura del tubo en mm.	31
Figura 2.3	Ejemplo de perfiles de retrodispersión en emulsiones en modo referencia	31
Figura 2.4	Ejemplo de histograma de densidad de distribución de tamaño de partícula y valores acumulativos.	33
Figura 3.1	Viscosidad en función de la velocidad de cizalla del aceite de aguacate, polisorbato puro, polisorbato al 10% y caseinato de sodio (CasNa) al 2%.	35
Figura 3.2	Viscosidad en función de la velocidad de cizalla del glucomanano de konjac (GMK) y goma xantana (GX) en solución a dos concentraciones.	37
Figura 3.3	Módulos elástico (G') y viscoso (G''), en función de la velocidad angular de las disoluciones de glucomanano de konjac (GMK) y goma xantana (GX) a dos concentraciones.	39

Figura 3.4	Viscosidad en función de la velocidad de cizalla de las mezclas de las fases acuosas glucomanano de konjac (GMK), goma xantana (GX),polisorbato (POL) y caseinato de sodio (CasNa).	40
Figura 3.5	Módulos elástico (G') y viscoso (G''), en función de la velocidad angular en fase acuosa; xantana (GX), polisorbato (POL), glucomanano de konjac (GMK) y caseinato de sodio (CasNa).	43
Figura 3.6	Viscosidad en función de la velocidad de cizalla de las emulsiones de polisorbato (POL), xantana (GX), aceite de aguacate (AA).	45
Figura 3.7	Módulos elástico (G') y viscoso (G''), en función de la velocidad angular de las emulsiones de polisorbato (POL), xantana (GX), glucomanano de konjac (GMK) y aceite de aguacate (AA).	48
Figura 3.8	Graficas de transmisión y retrodispersión en modo referencia de una emulsión con 30% de aceite de aguacate, polisorbato al 10% goma xantana al 0.25% y glucomanano de konjac al 025%.	49
Figura 3.9	Cinética de desestabilización (clarificado) en una emulsión con polisorbato.	49
Figura 3.10	Histograma de distribución de tamaños de partícula y valores acumulativos (línea) de una emulsión con polisorbato.	53
Figura 3.11	Viscosidad en función de la velocidad de cizalla de las emulsiones con caseinato de sodio (CasNa), xantana (GX), glucomanano de konjac (GMK) y aceite de aguacate (AA).	55
Figura 3.12	Viscosidad en función del tiempo a 4 distintas velocidades de cizalla de la emulsión (EMU) con 30% de aceite de aguacate (AA), 0.25% de glucomanano de konjac (GMK), 0.25% de goma xantana (GX) y 2% de caseinato de sodio (CasNa).	57
Figura 3.13	Curva de ascenso-descenso en función de la velocidad de cizalla de una emulsión con 30% de aceite de aguacate (AA), 0.25% de glucomanano de konjac (GMK), 0.25%de goma xantana (GX) y 2% de caseinato de sodio (CasNa).	58
Figura 3.14	Módulos elástico (G') y viscoso (G''), en función de la velocidad angular de las emulsiones de caseinato de sodio (CasNa), xantana (GX), glucomanano de konjac (GMK) y aceite de aguacate (AA).	59
Figura 3.15	Graficas de transmisión y retrodispersión en modo referencia de una emulsión con 30% de aceite de aguacate, caseinato de sodio al 2% goma xantana al 0.25% y glucomanano de konjac al 025%.	60
Figura 3.16	Cinética de desestabilización (clarificado) de una emulsión con caseinato de sodio.	61
Figura 3.17	Histograma de distribución de tamaños de partícula y valores acumulativos (línea) de una emulsión con caseinato de sodio.	63

RESUMEN

En el presente estudio se desarrolló una base de emulsión funcional a pH 5, analizando el efecto de la proporción de aceite de aguacate y la presencia de glucomanano de konjac (y/o goma xantana) en emulsiones aceite en agua con caseinato de sodio o polisorbato como tensoactivos de alto y bajo peso molecular, respectivamente, en las propiedades de flujo, viscoelásticas, estabilidad y tamaño de partícula. Las propiedades de flujo mostraron que el aceite de aguacate, polisorbato puro y las disoluciones acuosas de caseinato de sodio (2%), polisorbato (10%), tienen un comportamiento newtoniano, mientras que el glucomanano de konjac y la goma xantana en disolución acuosa, son materiales no-newtonianos, que se ajustaron a los modelos reológicos de Carreau y Herschel-Bulkley. Cabe resaltar que fases acuosas constituidas de las mezclas entre polisacáridos y tensoactivos tuvieron un comportamiento no-newtoniano ajustándose al modelo de Carreau. En lo que respecta a las emulsiones, el comportamiento fue variado ajustándose a tres modelos distintos; Carreau, Herschel-Bulkley y Ostwald de Waele. La determinación de propiedades viscoelásticas mostró que los polisacáridos solos presentan un comportamiento de tipo solución diluida o solución concentrada, mientras que la mezcla de polisacáridos (glucomanano de konjac y/o goma xantana) y tensoactivos (caseinato de sodio o polisorbato), exhiben un comportamiento de tipo gel débil. En el caso de las emulsiones respectivas, la componente elástica fue la predominante. La distribución de tamaño de partícula de las emulsiones fue multimodal con tendencia a formar agregados. Las emulsiones más estables fueron las formuladas con caseinato de sodio seguidas por las que contenían polisorbato en ambos polisacáridos.

El empleo de componentes funcionales (aceite de aguacate, glucomanano de konjac), como alternativa en la formulación de una emulsión funcional, dio como resultado comportamientos reológicos variables, así como tiempos de estabilidad mayores a un año, en la mayoría de las formulaciones, por lo que el empleo de estos componentes resulta una opción viable para la sustitución o enriquecimiento

de emulsiones aceite en agua; por ejemplo bases para aderezos, mayonesas, bases para helados.

INTRODUCCIÓN

Actualmente el mercado de productos alimenticios demanda ingredientes funcionales, los cuales no solamente cumplan una función tecnológica, sino que posean un efecto benéfico sobre la salud, bienestar y/o la reducción del riesgo a enfermar (Vidal, 2008). Dentro la gama de alimentos y en la subcategoría de alimentos funcionales, las emulsiones ocupan un lugar preponderante, debido a que muchos productos naturales y procesados son total o parcialmente emulsiones, o durante su procesamiento son emulsificados; por ejemplo, leche, crema, mantequilla, margarina, bebidas de frutas, sopas, masas de panadería, mayonesa, cremas de licores, salsas, aderezos (McClements, 1999).

Debido al incremento en el consumo, importancia y contenido de aceites en las emulsiones de la industria alimentaria, nace el interés del desarrollo de emulsiones con características funcionales. Una de las posibilidades es la sustitución de aceites tradicionales como el de soya, cártamo, maíz, por el de aguacate, rico en ácidos grasos monoinsaturados, lo cual representa una solución en beneficio a la salud del consumidor. Destacando que el aceite de aguacate se caracteriza por contener una baja proporción de ácidos grasos saturados (10-19 %), una elevada cantidad de ácido oleico (~80%), ácidos grasos poliinsaturados (11-15%) y sin colesterol. Se ha demostrado que las dietas enriquecidas con aceite de aguacate, reducen el colesterol total, colesterol LDL (lipoproteína de baja densidad) y triglicéridos del plasma, tanto en individuos hipercolesterolémicos como con diabetes mellitus tipo 2, lo cual se refleja en una disminución de los riesgos cardiovasculares (Pérez et al., 2005).

En las emulsiones es necesario adicionar espesantes que actúen como estabilizantes, papel que en la industria alimentaria lo desempeñan principalmente, polímeros de naturaleza polisacáridica. Estos polisacáridos

pueden llegar a controlar las propiedades de la fase acuosa en una emulsión, un factor decisivo para la formulación (Clark, 2004).

Un polisacárido con propiedades estabilizantes que puede ser utilizado en emulsiones es el glucomanano de konjac que se obtiene de los tubérculos de la planta originaria del este asiático *Amorphophallus konjac* y que pertenece a la familia *Araceae*, tiene aplicaciones en la industria alimentaria, farmacéutica y médica, debido a sus propiedades benéficas para la salud. Es eficaz en el tratamiento de la obesidad, por la sensación de saciedad que produce; como hipocolesterolemizante interfiriendo en el transporte de colesterol y ácidos biliares; también disminuye los niveles de glucosa e insulina, probablemente debido a que retrasa el vaciado gástrico y, por tanto, dificulta el acceso de la glucosa a la mucosa intestinal. Esta fibra tiene en su estructura química D-manosa y D-glucosa (en una proporción 8:5, respectivamente), unidas por enlace β (1 \rightarrow 4) (González et al., 2004). Además el glucomanano de konjac es una fibra muy soluble, que posee una excepcional capacidad de captar agua, formando soluciones muy viscosas (propiedad por la que se usa como estabilizante). Posee un peso molecular y una viscosidad más elevados que cualquier fibra conocida, ésta es una macromolécula funcional, que puede incrementar el contenido de prebióticos y fibra alimentaria en la dieta (Álvarez et al., 2008).

Debido a la importancia de las emulsiones en la industria alimentaria, la sustitución de aceites tradicionales (soya, cártamo, maíz), por el de aguacate, representaría un efecto beneficio a la salud del consumidor. Además de que adicionar glucomanano de konjac a la base de emulsión incrementaría el contenido de prebióticos y fibra alimentaria, confiriendo a la base de emulsión características funcionales. Este estudio se centrará en emulsiones (aceite/agua) y los componentes que la integran; la fase continua (acuosa) conteniendo el polisacárido estabilizante o espesante, fase dispersa u oleosa (aceite de aguacate), e interfase conteniendo un tensoactivo de alto o bajo peso molecular (caseinato de sodio o polisorbato), proponiendo alternativas de emulsión base para alimentos funcionales estables.

I. ANTECEDENTES

1.1 Emulsiones

Una emulsión consiste en una dispersión coloidal de dos líquidos inmiscibles (usualmente aceite y agua) donde uno se encuentra en forma de pequeños glóbulos, entre 0.1 y 100 μm , en otra fase líquida. Las emulsiones se clasifican de acuerdo con la distribución de fases acuosa y oleosa. Una emulsión que consiste en glóbulos de aceite dispersos en fase acuosa es llamada aceite en agua (mayonesa, leche, crema, sopas y salsas). Una emulsión que consiste en partículas de agua dispersas en fase oleosa es llamada agua en aceite (margarina, mantequilla). La sustancia que conforma los glóbulos o gotas en una emulsión se conoce como fase interna o dispersa, mientras que la sustancia que rodea a éstas, es llamada fase continua o externa (McClements, 1999).

1.2 Fase acuosa

La fase acuosa de las emulsiones raramente consiste en agua pura, lo normal es que además se encuentren varios productos de naturaleza hidrófila. Entre los componentes solubles en medio acuoso se encuentran: sales, ácidos, bases, azúcares, tensoactivos, proteínas (en los dos últimos casos puede ser por exceso respecto a las cantidades presentes en la interfase aceite/agua, por incompatibilidad con la interfase o material desplazado de la misma durante el procesado), estabilizantes (polisacáridos, polímeros), conservadores y algunos colorantes (Muñoz et al., 2007).

En algunas emulsiones aceite en agua es decisivo el papel de los estabilizantes en la fase acuosa, papel que en emulsiones alimentarias lo desempeñan principalmente, polímeros de naturaleza polisacáridica. Estos polisacáridos pueden llegar a controlar las propiedades de la fase acuosa en una emulsión ya que aumentan la viscosidad, dificultando el movimiento de las partículas en dispersión (Clark, 2004; McClements, 1999).

Los polisacáridos son un grupo muy amplio de compuestos de alto peso molecular. Hay de tres tipos de polisacáridos: naturales (glucomanano de konjac, algarrobo, guar, etcétera), semisintéticos (goma xantana, carboximetilcelulosa, hidroxipropilmetilcelulosa, entre otros) y sintéticos (poliacrilamida, polímeros vinílicos) (Badui, 2006).

Al igual que ocurre con la mayoría de los polisacáridos, las propiedades funcionales de éstos, como son la de espesante y gelificantes, dependen de varios factores:

a) Los intrínsecos propios de la molécula, como el peso molecular, los grados de ionización, de ramificación, grupos funcionales por ejemplo; acetato, carboxilo, acetilo, entre otros.

b) Los extrínsecos, que son propios del sistema, tales como, la temperatura, la concentración de los otros componentes, la interacción con los componentes del alimento en que se emplean, si son utilizados solos o mezclados con otros polímeros (polisacáridos, proteínas), el pH y la fuerza iónica (es una medida del efecto de las interacciones, ion-ion y ion-solvente, en una solución electrolítica).

Como el organismo humano está incapacitado para metabolizar estos polisacáridos, por carecer del sistema enzimático necesario, estos polisacáridos forman parte de la fibra cruda a excepción de los almidones (Badui, 2006).

Glucomanano de konjac

El glucomanano de konjac (GMK) es un polisacárido presente en el tubérculo de la planta perenne *Amorphophallus konjac K.Koch*, perteneciente a la familia *Araceae*. La molécula de GMK (Figura 1), tiene un elevado peso molecular (200 -2,000 kDa), es no iónico, soluble en agua, está compuesto por monosacáridos de glucosa y manosa unidas aleatoriamente mediante enlaces glucosídicos β (1-4) con una relación molar 1:1.6. Contiene grupos acetilo aleatoriamente distribuidos en la posición C-6 de las unidades monosacarídicas con una frecuencia variable que oscila entre 1 acetilo/10 hexosas y 1 acetilo/20 hexosas. Se trata de una

molécula prácticamente lineal con pequeñas ramificaciones (2-3 unidades) en el carbono 3 de la manosa, unidas mediante enlaces β (1-3) (Álvarez et al., 2008).

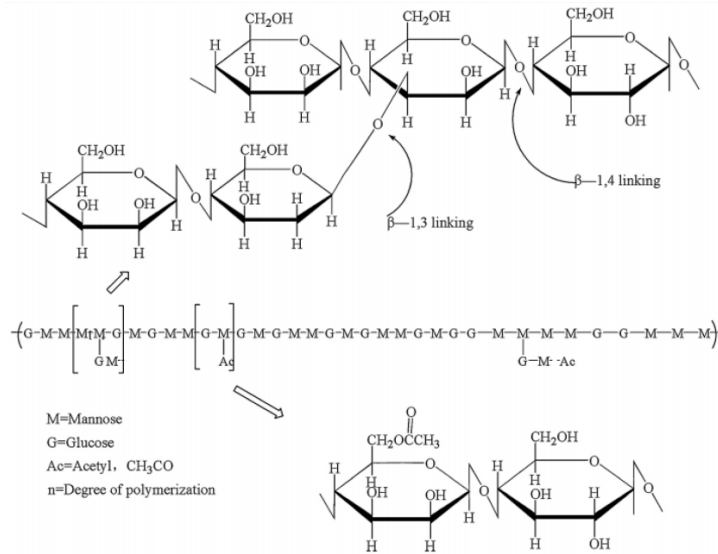


Figura 1.1 Estructura química del glucomanano de konjac (Martínez-Padilla y Casas-Alencáster, 2016).

La solubilidad acuosa del GMK se debe a la presencia de las pequeñas cadenas laterales, que dificultan la asociación intermolecular y mejoran la solvatación, pero sobre todo a la presencia de grupos acetilo. El GMK es un material marcadamente hidrofílico con una notable capacidad de hinchamiento. Así, es capaz de incrementar su volumen más de 200 veces como consecuencia de la adsorción de agua, su capacidad de adsorción de agua depende del grado de acetilación.

Debido a esta característica de captación de agua es empleado como espesante, que a su vez sirve de estabilizante debido a esta propiedad, además de que modifica el comportamiento reológico del medio en el que se encuentre (Álvarez et al., 2008).

Además, desde el punto de vista de la salud, el GMK es eficaz en el tratamiento de la obesidad debido a que en el estómago se hincha, proporcionando sensación de saciedad, y por su capacidad de aumentar la viscosidad del contenido gastrointestinal retrasa el vaciado gástrico, prolongando así el efecto

de plenitud dadas estas acciones, que contribuyen a reducir el apetito. Como hipocolesterolemiante interfiriendo en el transporte de colesterol y ácidos biliares; y también disminuye los niveles de glucosa e insulina, probablemente debido a que retrasa el vaciado gástrico y, por tanto, dificulta el acceso de la glucosa a la mucosa intestinal). Además de éstas propiedades, es un prebiótico por ser una fibra alimentaria no digeribles que benefician la estimulación selectiva, el crecimiento o la actividad de microorganismos específicos de la microflora intestinal, principalmente del colon (González et al., 2004).

Goma xantana

La goma xantana (GX) es un heteropolisacárido ramificado (Figura 1.2) sintetizado por diferentes especies de bacterias *Xanthomonas*, principalmente *X. campestris*, que produce la goma como una cobertura de protección (Badui, 2006). La producción de goma xantana comienza con la inoculación del microorganismo, posteriormente se lleva a un birreactor donde ocurre una fermentación aerobia de un medio rico en azúcares, nitrógeno y otros nutrientes; durante la fermentación las bacterias llevan a cabo la metabolización de azúcares, posteriormente el microorganismo se separa por filtración y se precipita el polisacárido con isopropanol, el precipitado se lava, muele, seca y envasa (García y Casas, 2000).

La goma xantana está formada por residuos de D-glucosa, D-manosa y ácido D-glucurónico en una relación molar de 2.8:3.2 (Figura 1.2); también contiene aproximadamente 4.7% de grupos acetilo y 3.5% de ácido pirúvico; su peso molecular es de alrededor de 3,000 kDa. La goma xantana en solución puede encontrarse formando hélices sencillas y hélices dobles, con las cadenas laterales situadas hacia el exterior, los cambios de temperatura y /o la fuerza iónica inducen una transición conformacional reversible de la estructura secundaria de una forma ordenada a otra desordenada, lo que resulta en la separación de las hebras de xantana. Las distintas cadenas se unen mediante

puentes de hidrógeno a través de las ramificaciones laterales. La rigidez estructural de la molécula produce varias propiedades; como estabilidad al calor, viscosidad estable en un intervalo amplio de temperatura y resistencia a degradación enzimática (Badui, 2006).

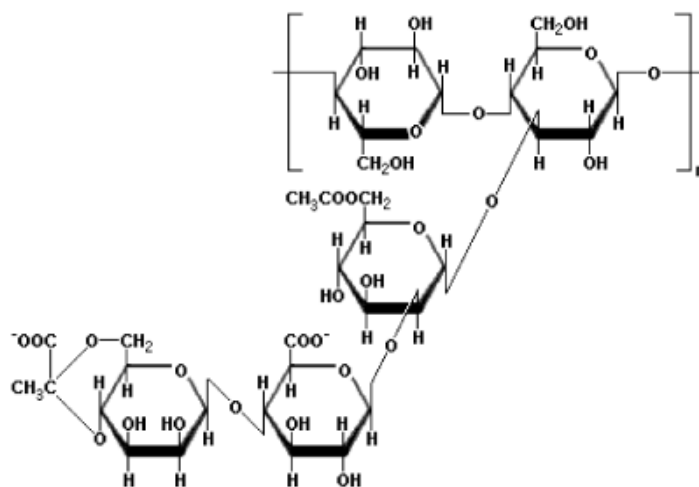


Figura 1.2 Estructura química de la goma xantana (Badui, 2006).

La goma xantana es soluble en agua fría o caliente, forma soluciones muy viscosas estables en un intervalo de pH de 1-9 así como a la presencia de diversas sales en el medio; produce soluciones traslúcidas aún a altas concentraciones; presenta un comportamiento reológico adelgazante a la cizalla, funciona como un buen crioprotector, es compatible con otras gomas y presenta sinergia con los galactomananos y glucomananos aumentando su viscosidad o gelificando. Estabiliza emulsiones aceite en agua y evita separación de fases (Dickinson y Stainsby, 1988). Sus niveles de uso son entre 0.2% a 1.0% dando buena estabilidad a las suspensiones o emulsiones, las cuales resisten perfectamente los ciclos de enfriamiento y calentamiento a los que son sometidos regularmente (Badui, 2006).

Interacción goma xantana- glucomanano de konjac

Se ha estudiado la interacción entre de goma xantana y glucomanano de konjac proponiendo modelos de su interacción, estudios como los de Abbaszadeh et al. (2016), Fitzsimons et al., (2008) y Ching-Feng et al., (2012), sugirieron que las interacciones se producen (independientemente de la temperatura de mezcla) por dos mecanismos diferentes que dependen de la conformación de la goma xantana (hélices sencillas o dobles). Estas interacciones no son mutuamente excluyentes y pueden coexistir. Dando como resultado un incremento de la viscosidad del medio acuoso a una concentración menor de 0.25% y a partir de una concentración total de 1% se obtienen dos tipos de geles con temperaturas de fusión distintas, dependiendo de la temperatura de transición helicoidal de la xantana, uno o ambos de los estados sinérgicos pueden existir en la mezcla de polisacáridos. Hay muchas hipótesis sobre el mecanismo de gelificación entre xantana y glucomananos. Uno de los mecanismos propuestos es que las regiones no sustituidos de la cadena principal de glucomanano se adhieren a la superficie de la hélice de xantana, es decir, la interacción se produce cuando la xantana está en la conformación ordenada, haciendo hincapié en que la interacción se produce sólo después de que las cadenas de xantana se ordenan, ya sea en la presencia o ausencia de electrolitos. Sin embargo, también se ha sugerido que la formación de gel se debe a la unión intermolecular entre las ramificaciones cortas del glucomanano y la cadena principal desordenada de la molécula de xantana (Paradossi et al., 2002).

1.3 Fase oleosa

La fase oleosa de una emulsión está constituida por un producto químico orgánico, como por ejemplo: aceites procedentes de materias primas apenas manipuladas, por tanto próximos a productos de naturaleza orgánica, como por ejemplo, aceites vegetales. Entre los componentes más importantes de la fase oleosa de las emulsiones alimentarias se pueden citar los ácidos grasos y sobre

todo los triglicéridos. Las propiedades más importantes de la fase oleosa utilizada en emulsiones alimentarias son; densidad, punto de fusión, viscosidad y tensión superficial. Todas estas propiedades son dependientes de la estructura química concreta de los lípidos utilizados. Es también importante el carácter no polar de la fase oleosa, ya que influye en las propiedades interfaciales de los emulsionantes. Un aspecto a considerar son las reacciones químicas que pueden sufrir las fases oleosas, fundamentalmente reacciones de hidrólisis de lípidos (ataque enzimático, tratamientos térmicos, contacto con humedad) y reacciones de oxidación, que provocan serios problemas sensoriales (McClements, 1999).

La fase oleosa de las emulsiones constituye uno de los puntos de progreso en lo que respecta a formulaciones innovadoras. En el campo de las emulsiones alimentarias es de prever un interés creciente en el uso de aceites con propiedades funcionales, como por ejemplo: aceites vegetales enriquecidos en ácidos grasos monoinsaturados (Muñoz et al., 2007).

Aceite de aguacate

El aceite de aguacate (AA) es extraído, de la fruta *Persea gratissima* o *Persea americana*, por prensado en frío; este proceso consiste en el desprendimiento de la cascara, extracción del hueso, prensado de la pulpa y posterior decantación o centrifugado (Martínez et al., 1988). Las propiedades del aguacate le confieren un alto valor nutritivo como fruta fresca; aunque, apenas hace unos años se procesa, para fabricar aceite. El contenido de aceite de esta fruta puede oscilar entre el 16-30% dependiendo de la madurez y época de cosecha. Este aceite se destina para el consumo humano y como materia prima en la industria farmacéutica, de cosméticos y en la industria alimentaria. El AA es de color verde esmeralda con densidad relativa de entre 0.915-0.916, rico en ácidos grasos omega 3, 6 y 9; 45.6% de ácido linoleico, 29.9% de ácido palmitoleico y 14.8% de ácido oleico con 14.8 %, también se ha identificado 1.64% de ácido eicosanoico y 3.65% de beta y gama sistosterol (Pérez-Rosales et al., 2005).

Un análisis químico más detallado de este aceite ha comprobado que contiene una amplia gama de compuestos funcionales. El alfa-tocoferol (vitamina E), que se ha relacionado con la reducción de las enfermedades cardiovasculares, se encuentra aproximadamente en una cantidad de 12 a 15 mg/g de aceite. Los fitoesteroles inhiben la absorción intestinal de colesterol en el ser humano, disminuyendo los niveles plasmáticos de colesterol total y pueden prevenir el cáncer de colon, mama y próstata (Requejo et al., 2003, Castañeda et al., 2015).

También se ha detectado una amplia gama de pigmentos liposolubles (carotenoides) como carotenos, xantofilas y una cantidad importante de clorofila. Además la presencia de luteína (una xantofila), la cual se ha relacionado con la reducción de trastornos por manchas oculares y el riesgo de cataratas (Requejo et al., 2003).

1.4 Interfase

Debido a las diferencias de densidades entre las fases (aceite menos denso que el agua) las partículas de cada fase tienden a fusionarse con ellas mismas, lo que eventualmente llevará a la separación de fases. La fuerza impulsora para que este proceso suceda es el contacto entre las moléculas de agua y aceite que es energéticamente desfavorable, es por esto, que son sistemas termodinámicamente inestables. Es posible formar emulsiones cinéticamente estables durante un periodo de tiempo razonable (días, semanas, meses o años) añadiendo una agente emulsificante y/o agentes espesantes previos a la homogenización (McClements, 1999).

1.4.1 Emulsionantes

Los emulsionantes son moléculas con propiedades tensoactivas o surfactantes los cuales se adsorben en la interfase, formando una película la cual previene que las partículas se aproximen entre si lo suficiente como para que se agreguen. La mayoría de los emulsificantes son de naturaleza anfifílica (es decir tienen una región polar y otra no polar en su estructura). Los emulsionantes más usados en

la industria alimentaria son proteínas, surfactantes de bajo peso molecular y fosfolípidos (Muñoz et al., 2007).

Existen emulsionantes de bajo o alto peso molecular, los cuales migran y se adsorben en la interfase aceite/agua, favoreciendo la formación de glóbulos con un menor consumo de energía, y por tanto la formación de la emulsión, al reducir la tensión interfacial. Sin embargo, los emulsionantes, además de facilitar la formación de las emulsiones, aportan desde la interfase una cierta estabilidad física, aunque puede ser durante un corto período de tiempo. En ciertos casos, son responsables de que la estabilidad física se prolongue durante un largo tiempo. Como ejemplos de emulsionantes de bajo peso molecular se puede mencionar a los lípidos polares y glucolípidos. Entre los emulsionantes de alto peso molecular, se encuentran las proteínas (McClements, 1999).

Emulsionantes de bajo peso molecular

Entre los tensoactivos de bajo peso molecular se pueden distinguir los aniónicos, catiónicos, anfóteros y los no iónicos. Pueden utilizarse, fosfolípidos (lecitinas de soya y de huevo), monoglicéridos obtenidos a partir de grasas y aceites mediante interesterificación con glicerol, ésteres de sacarosa, ésteres de sorbitano, polisorbatos, entre otros. Un concepto importante para la selección de un emulsionante de bajo peso molecular, es el balance hidrófilo lipófilo (HLB por sus siglas en inglés); el HLB indica la tendencia dominante, hidrófila o lipófila, de un emulsionante en una formulación. Los valores recomendados de HLB para formar emulsiones aceite en agua son de 8-18 (Muñoz et al., 2007)

Polisorbato

Dentro de los emulgentes de bajo peso molecular más usados en la industria de alimentos, se encuentra el polisorbato 20 (POL) (monolaureato de sorbitano polioxietileno 20) conocido comercialmente como Tween 20, cuya estructura se muestra en la Figura 1.3, con una notable solubilidad en agua y fácil migración

a la interfase por lo que ejerce su efecto tensoactivo de manera rápida (Badui, 2006).

El polisorbato presenta un valor de HLB=16.7 (Muñoz et al., 2007). La estabilización de las emulsiones con este tensoactivo se da por repulsión estérica (ésto se refiere al efecto relacionado con el volumen de un sustituyente es conocido como efecto estérico). Cuando un sustituyente produce interacciones espaciales entre sus átomos y otros átomos o grupos de átomos nos encontramos frente a un efecto estérico de dicho sustituyente. En muchos casos el efecto estérico de un sustituyente está relacionado con el impedimento estérico que este sustituyente ejerce sobre algún tipo de fenómeno en estudio (reacción, interacción inter o intramolecular) (Anges et al., 2016).

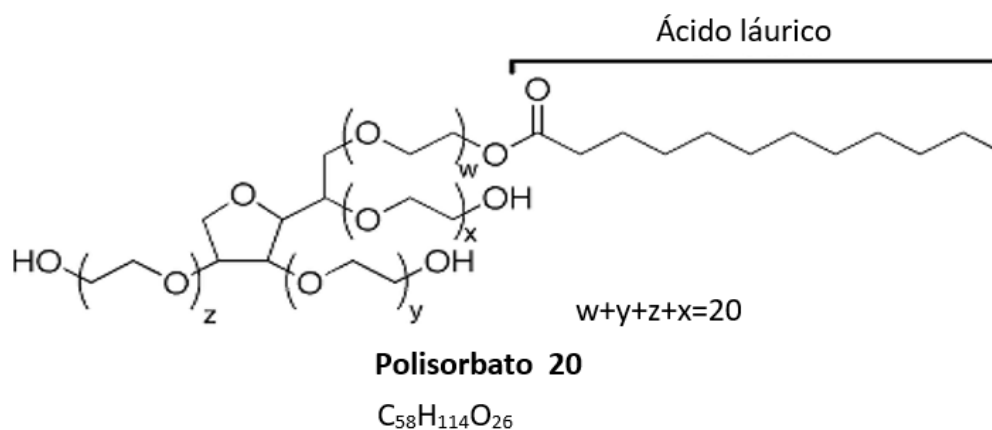


Figura 1.3 Estructura química, formula condensada del polisorbato 20.

Emulsionantes de alto peso molecular

En el campo de las emulsiones alimentarias es evidente el predominio de las proteínas como emulsionantes macromoleculares, debido a que están presentes en cantidades significativas en materias primas naturales comestibles. Las proteínas para ejercer su función emulsionante siguen un mecanismo en tres etapas. La primera consiste en su transporte convectivo desde la fase continua a la interfase, la segunda en su adsorción en la interfase y la tercera en una

reorganización de su estructura en la interfase, que recibe el nombre de desnaturalización superficial (Muñoz et al., 2007).

La etapa de desnaturalización superficial de las proteínas recién adsorbidas en la interfase aceite/agua consiste en la existencia de cambios conformacionales para optimizar las interacciones hidrófobas e hidrófilas en la interfase. La disposición de las proteínas en la interfase depende de su concentración en la interfase y de su naturaleza química, que provoca a su vez la formación de estructuras flexibles o globulares. A baja concentración, las proteínas flexibles se pueden colocar a lo largo de la interfase aceite/agua favoreciendo el contacto interfase-polímero y desfavoreciendo los contactos polímero-fase acuosa e interfase-fase acuosa. En una interfase, las cadenas polipeptídicas asumen una o más de las tres diferentes configuraciones siguientes: lineal, lazos, y colas (Figura 1.4). Las lineales están en contacto directo con la interfase, en tanto que colas (extensiones de largas cadenas hidrófilas) y lazos (cadenas que se extienden parcialmente hacia la fase acuosa) están suspendidos u orientados hacia la fase acuosa. Mientras más segmentos lineales haya, más fuerte es la unión y se disminuye la tensión interfacial. La cinética de la desnaturalización superficial depende de la flexibilidad de la molécula y de su estructuración en la interfase.

Es rápido (Muñoz et al., 2007)

et al.,

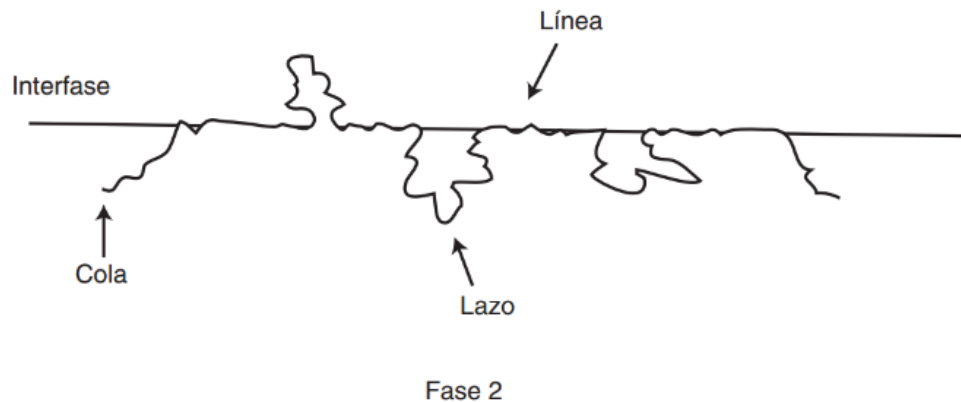


Figura 1.4 Distintas configuraciones de un polipéptido flexible en interfase (Badui, 2006).

Caseinato de sodio

El caseinato de sodio (CasNa) es obtenido mediante la precipitación ácida de las proteínas de la leche y posterior neutralización con hidróxido de sodio, es empleado en productos como helados, cremas de licor, sopas instantáneas y cremas batidas, debido a sus excelentes propiedades de emulsificación y generación de textura. El caseinato de sodio está compuesto de cuatro diferentes proteínas: α_{s1} -, α_{s2} -, β - y κ -caseína en una proporción en peso aproximada de 4:1:4:1, respectivamente. La naturaleza anfifílica de esta proteína permite su fuerte adsorción sobre interfaces gas-líquido, líquido-líquido y sólido-líquido, con lo cual se genera una reducción significativa de la tensión superficial o interfacial del sistema. El caseinato de sodio tiene dos efectos, la disminución de la tensión interfacial del sistema y conferir estabilidad coloidal (estabilizante) por que le otorga a la interfase propiedades viscoelásticas (Casanova y Cardona, 2004).

La alta estabilidad coloidal de las emulsiones preparadas con caseinato de sodio, y en general con proteínas, es una de sus mejores características funcionales. Emulsiones elaboradas con caseinato de sodio bajo las condiciones adecuadas de proceso (pH, temperatura, presión de homogenización, fuerza iónica), pueden presentar estabilidad a la floculación y/o coalescencia de un año o más. La capacidad emulsificante de los caseínatos está determinada por el estado de agregación de las caseínas que lo conforman, el cual puede ser modificado por cambios en pH, concentración de iones calcio, temperatura y concentración de proteína, entre otros factores fisicoquímicos (Casanova y Cardona, 2004).

1.5 Estabilidad de emulsiones

Generalmente el término de estabilidad se usa para describir la capacidad de una emulsión a resistir cambios en sus propiedades en función del tiempo. Sin embargo, hay una variedad de mecanismos fisicoquímicos que pueden ser responsables de las alteraciones en las propiedades de una emulsión, los cuales son cremado, sedimentación, floculación, coalescencia y maduración de Ostwald (Figura 1.5) y se deben tener en consideración para minimizarlos (McClements, 1999).

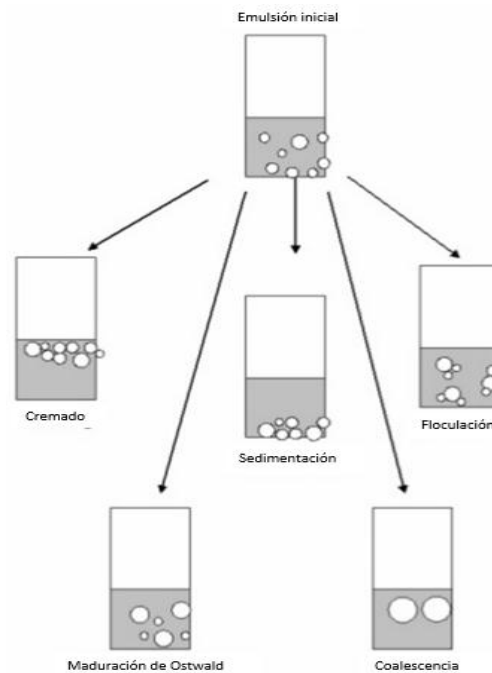


Figura 1.5 Mecanismos de inestabilidad de emulsiones (Aranberri et al., 2006).

El cremado y la sedimentación, son mecanismos de separación gravitacional que describen el movimiento de los glóbulos de aceite a la superficie o al fondo dependiendo de la densidad de estos glóbulos. El cremado consiste en el desplazamiento de los glóbulos de aceite hacia la superficie, debido a que su densidad es menor que la del líquido que las rodea. La sedimentación consiste en el desplazamiento de los glóbulos de aceite hacia el fondo debido a que su densidad es mayor que la del líquido que las rodea.

La floculación y la coalescencia, son mecanismos de desestabilización por agregación de glóbulos de aceite. La floculación ocurre cuando dos o más

glóbulos se agregan lo suficiente sin fusionarse. La coalescencia, ocurre cuando dos o más glóbulos se unen dando lugar a una sola gota de mayor tamaño. Si continúa este fenómeno, eventualmente puede conducir, a la separación de fases. La maduración de Ostwald, es el proceso de aumento de tamaño de glóbulos, debido a la transferencia de masa, a través de la fase continua de un glóbulo más pequeño hacia otro de mayor tamaño, siendo más evidente en espumas (McClemens, 1999).

1.6 Reología de emulsiones

La reología es el estudio de la deformación y flujo de los materiales. El conocimiento de las propiedades reológicas de una emulsión es importante en la producción y el uso de las emulsiones. Las propiedades reológicas de una emulsión están en función de seis variables; la viscosidad de la fase externa o continua, de la fase interna o dispersa, la fracción volumen de las dos fases, la naturaleza de las interacciones coloidales, el efecto electroviscoso y la distribución y tamaño de los glóbulos de aceite (McClements, 1999).

La viscosidad es la medida de la resistencia de flujo, por la composición de las emulsiones puede presentar variaciones debido a la concentración de los ingredientes añadidos. El tamaño de partícula de una emulsión es una de las características más importantes ya que ésta determinará la apariencia de la emulsión y tiene un gran efecto sobre la estabilidad de la misma (McClements, 1999).

El comportamiento reológico de las emulsiones es determinado por la fase continua (la viscosidad de la emulsión es proporcional a la de la fase continua) mientras que la reología de la fase dispersa tiene poco efecto sobre el comportamiento de la emulsión. En cuanto a la fracción volumen, la viscosidad de la emulsión aumenta con la fracción volumen de fase dispersa. El tamaño y distribución de los glóbulos de aceite se ven influenciados por la fracción volumen de la fase dispersa y por la naturaleza de las interacciones coloidales. Las

interacciones coloidales se refieren a la naturaleza de las interacciones entre los glóbulos, por lo que entonces el comportamiento reológico depende de las fuerzas de repulsión y atracción. En lo que respecta a la carga de las partículas, la carga determina si los glóbulos se agregan o se disgregan y el efecto electroviscoso primario que se da por la atracción de los glóbulos con el medio que lo rodea y esta atracción se opone al movimiento y entonces aumenta la viscosidad (McClemens, 1999).

1.6.1 Comportamiento al flujo

Con base en su comportamiento reológico, los fluidos se clasifican en; dependientes del tiempo de cizallamiento: fluidos tixotrópico y antitixotrópicos; e independientes del tiempo de cizallamiento: newtonianos y no newtonianos. Los fluidos newtonianos son aquellos en los que la relación entre el esfuerzo de cizalla y la velocidad de cizalla es constante, definidos por la Ley de Newton de la viscosidad.

$$\sigma = \eta \dot{\gamma} \quad (1)$$

Donde σ es el esfuerzo de cizalla (Pa), η es la viscosidad (Pa·s) y $\dot{\gamma}$ es la velocidad de cizalla (1/s).

Los fluidos no newtonianos tienen un comportamiento diferente y pueden dividirse en dos grupos: a) aquellos en los que el esfuerzo de cizalla y la velocidad de cizalla están relacionados por una ecuación no lineal (fluidos plásticos, fluidificantes y espesantes); b) aquellos cuyo comportamiento es la resultante de un componente viscoso y de un sistema elástico (fluidos viscoelásticos) (McClements, 1999).

Los materiales fluidificantes son materiales que se adelgazan con la velocidad de cizalla. La ecuación que define este comportamiento es usualmente una función tipo potencial, y se reconocen por el modelo de Ostwald-de Waele (Ec. 2) (Steffe, 1996; McClements, 1999).

$$\sigma = k \dot{\gamma}^n \quad (2)$$

Dónde: k es el índice de consistencia ($\text{Pa}\cdot\text{s}^n$), n es el índice de comportamiento al flujo, $\dot{\gamma}$ es la velocidad de cizalla ($1/\text{s}$) y σ es el esfuerzo de cizalla (Pa).

Los fluidos plásticos, se comportan como sólidos antes de sobrepasar un esfuerzo de cedencia, y como fluido después de sobrepasarlo. Estos fluidos pueden tener una estructura tridimensional, por lo que se requiere de un esfuerzo de cedencia para romper parcialmente la estructura e iniciar el flujo, una vez alcanzadas las condiciones de flujo se comportan como un material fluidificante a la cizalla tipo potencial. Uno de los modelos más aplicados para definir este comportamiento es el modelo de Herschel-Bulkley (Ec. 3).

$$\sigma = \sigma_0 + k (\dot{\gamma})^n \quad (3)$$

Dónde: σ es el esfuerzo de cizalla (Pa), σ_0 es el esfuerzo de cedencia (Pa), k es el índice de consistencia ($\text{Pa}\cdot\text{s}^n$), y n el índice de comportamiento al flujo.

También están los fluidos que a bajas velocidades de cizalla presentan una viscosidad constante (comportamiento newtoniano) hasta alcanzar condiciones de flujo exhibiendo un comportamiento fluidificante a la cizalla. De igual manera, este tipo de fluidos a altas velocidades de cizalla puede presentar un valor mínimo de viscosidad; el modelo de Carreau (Ec. 4) es un ejemplo de este tipo de fluidos (Carreau, 1972) y se define como:

$$\sigma = \frac{\eta_0 - \eta_\infty}{[1 + (a\dot{\gamma})^2]^p} + \eta_\infty \quad (4)$$

Dónde η_0 es la viscosidad ($\text{Pa}\cdot\text{s}$) a baja velocidad de cizalla y representa el estado agregado y ordenado de los materiales que se someterán a cizallamiento, η_∞ es la viscosidad ($\text{Pa}\cdot\text{s}$) a alta velocidad de cizalla y representa el estado disgregado y desordenado de los materiales que han sido sometidos a cizallamiento, a es una constante de tiempo (s), característico del fluido, p es un exponente adimensional, que contiene la dependencia de la viscosidad con respecto a la velocidad de cizalla.

Por último, están los fluidos en los que el esfuerzo de cizalla es una función de la velocidad de cizalla y del tiempo de cizallamiento (fluidos tixotrópicos y antitixotrópicos). La tixotropía se define como el decrecimiento continuo de la viscosidad de un fluido, en función del tiempo de cizallamiento, cuando un fluido en reposo se somete a condiciones de flujo (velocidad de cizalla o esfuerzo de cizalla constante), y subsecuentemente recupera su viscosidad, cuando el cizallamiento cesa (Mewis et al., 2009). Al realizar una curva de flujo, incrementado y disminuyendo la velocidad de cizalla, se observa un bucle de histéresis característico, ya que las curvas de flujo no coinciden.

La mayoría de las emulsiones concentradas, las cuales son aquellas en las que la fracción volumétrica de la fase dispersa es igual o mayor a 25% (Malkin et al., 2016), presentan un comportamiento reológico fluidificante a la cizalla con esfuerzo de cedencia, algunas llegan a presentar un grado de tixotropía. El comportamiento fluidificante puede ser debido a la presencia de compuestos de elevado peso molecular, como espesantes o polisacáridos agregados a la formulación; a la alta interacción entre partículas, causando su agregación o asociación por enlaces secundarios; a la variación de la forma y tamaño de las partículas, permitiendo su apilamiento (McClements, 1999). Debido a la complejidad estructural y a la diversidad de comportamientos reológicos de las emulsiones, es necesario realizar una adecuada caracterización reológica, para la comprensión de sus características estructurales en este tipo de alimentos.

1.6.2 Propiedades viscoelásticas

Muchas emulsiones no son líquidos ni sólidos puros, sino que presentan propiedades de ambos. Estas emulsiones exhiben comportamientos sólido y viscoso simultáneamente, denominado comportamiento viscoelástico. Para el estudio de este tipo de materiales lo más usual es la aplicación de pruebas dinámicas bajo cizalla oscilatoria, en las cuales las muestras se someten a variaciones armónicas (Figura 1.6), ya sea de la deformación o del esfuerzo, y se censa la respuesta del material al estímulo. Este procedimiento es la prueba dinámica más común para el estudio del comportamiento viscoelástico de los materiales (Steffe 1996; McClements, 1999).

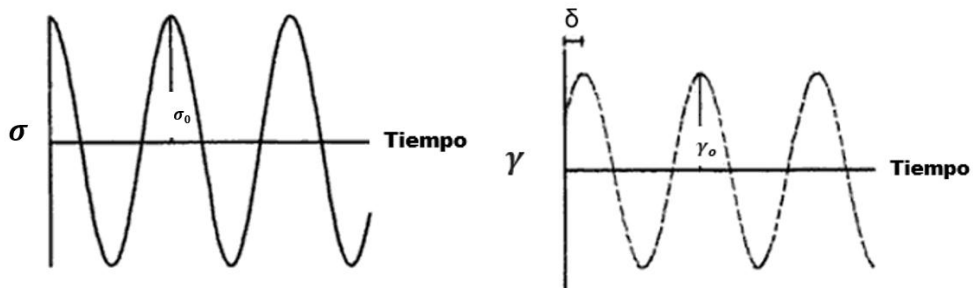


Figura 1.6 Relación entre el esfuerzo aplicado de manera sinusoidal (izquierda) y la deformación sinusoidal resultante (derecha) (McClements, 1999).

El esfuerzo aplicado se caracteriza por su máxima amplitud (σ_0) y su frecuencia (f) o su equivalente en velocidad angular (ω). La deformación resultante tiene la misma frecuencia que el esfuerzo aplicado, pero se desfasa debido a los mecanismos de relajación asociados con el material. Por lo tanto, la información sobre las propiedades viscoelásticas del material se puede obtener midiendo el desfase de la deformación, caracterizada por la amplitud de la deformación (γ_0) y del ángulo de desplazamiento (δ) (Figura 1.6) (McClements, 1999).

Los instrumentos para realizar pruebas dinámicas se pueden dividir en dos categorías generales: los instrumentos de deformación controlada, donde se mide el esfuerzo resultante, y los instrumentos de esfuerzo controlado en los que se mide la deformación, ambos en condiciones de cizalla (Steffe, 1996).

Al realizar el desarrollo matemático de las pruebas oscilatorias se hacen una serie de suposiciones: el esfuerzo o la deformación aplicados, son los mismos en toda la muestra; la inercia de la muestra es despreciable y la muestra se comporta como un material viscoelástico lineal (es decir, la deformación es proporcional al esfuerzo aplicado) (Steffe, 1996).

Para ilustrar este concepto, se consideran dos placas rectangulares (Figura 1.7) orientadas de forma paralela, la placa inferior esta fija y la placa superior se mueve de

manera horizontal. Suponiendo que el material se encuentra entre las placas, y en este caso se aplica una deformación al material en función del tiempo y está definida por;

$$\gamma = \gamma_0 \sin(\omega t) \quad (5)$$

Donde, γ_0 es la amplitud de la deformación y es igual a L/h cuando el movimiento de la placa superior es, $L \sin(\omega t)$. El periodo de tiempo para completar un ciclo es igual a $2\pi/\omega$. Si los dos placas (Figura 1.7) están separadas por una distancia (h) de 1.5 mm y la placa superior se mueve (L) hacia adelante o hacia atrás 0.3 mm del centro, entonces la amplitud máxima de deformación es igual a 0.2 o 20%, $\gamma_0 = \frac{L}{h} = \frac{0.3}{1.5} = 0.2$.

Se puede lograr una deformación del 10% manteniendo $h=1.5 \text{ mm}$ y moviendo la placa 0.15 mm.

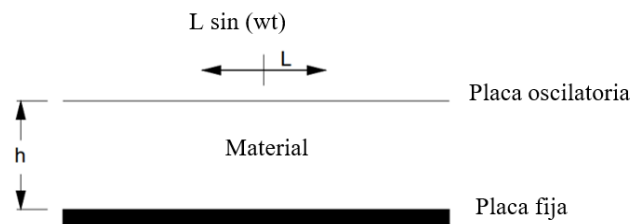


Figura 1.7 Deformación oscilatoria entre placas rectangulares (Steffe, 1996).

El uso de una onda sinusoidal ocasiona una velocidad de deformación periódica en el material y está definida por la derivación de la ecuación (5).

$$\frac{d\gamma}{dt} = \dot{\gamma} = \frac{d(\gamma_0 \sin(\omega t))}{dt} \quad (6)$$

La cual puede ser evaluada por:

$$\dot{\gamma} = \gamma_0 \omega \cos \quad (7)$$

Con la aplicación de una deformación de pequeña amplitud (con lo que se asegura que el material tendrá un comportamiento viscoelástico lineal), se mide un esfuerzo de cizalla oscilatorio, que se define por la siguiente ecuación (Steffe, 1996):

$$\sigma = \sigma_0 \sin(\omega t + \delta) \quad (8)$$

Donde σ_0 es la amplitud del esfuerzo y δ es el ángulo de desplazamiento (también llamado el ángulo de pérdida mecánica) relativo a la deformación, este último provee información útil acerca de las propiedades viscoelásticas: $\delta = 0^\circ$ para un sólido puramente elástico, $\delta = 90^\circ$ para un fluido puramente viscoso, y $0^\circ < \delta < 90^\circ$ para un material viscoelástico. Mientras más elástico un material (a una frecuencia en particular), menor será el ángulo de desplazamiento y menor será la cantidad de energía disipada por ciclo (Steffe, 1996).

El periodo de tiempo asociado al ángulo de desplazamiento es igual a $\frac{\delta}{\omega}$. Se puede considerar a σ_0 como la fuerza máxima por unidad de área recibida por la placa fija (Figura 1.7). Dividiendo ambos lados de la ecuación (8) entre $\dot{\gamma}$ se obtiene;

$$\frac{\sigma}{\dot{\gamma}_0} = \left(\frac{\sigma_0}{\dot{\gamma}_0}\right) \sin(\omega t + \delta) \quad (9)$$

Los resultados de estas pruebas dinámicas pueden ser descritos graficando la relación de amplitud $\frac{\sigma_0}{\dot{\gamma}_0}$ y el ángulo de desplazamiento (δ) en función de la frecuencia. Sin embargo no es común emplear estos parámetros solos para describir el comportamiento viscoelástico de un material y se han definido otras ecuaciones en función de la relación de amplitud $\left(\frac{\sigma_0}{\dot{\gamma}_0}\right)$ y el ángulo de desplazamiento (δ) (Steffe, 1996).

El esfuerzo resultante de una deformación sinusoidal puede ser descrito como

$$\sigma = G' \gamma + \left(\frac{G''}{\omega}\right) \dot{\gamma} \quad (10)$$

G' (llamado módulo elástico o de almacenamiento) y G'' (llamado módulo viscoso o de pérdida) ambos están en función de la frecuencia y pueden ser expresados en términos del ángulo de desplazamiento (δ) y la relación de amplitud $\left(\frac{\sigma_0}{\dot{\gamma}_0}\right)$ (Steffe, 1996).

$$G' = \left(\frac{\sigma_0}{\gamma_0}\right) \cos(\delta) \quad (11)$$

Y

$$G'' = \left(\frac{\sigma_0}{\gamma_0}\right) \sin(\delta) \quad (12)$$

Para determinar del comportamiento viscoelástico de los materiales se hace inicialmente un barrido de deformación, mediante la variación de la amplitud de la onda a una frecuencia constante, para establecer un intervalo en el que los componentes, elástico (módulos G' o de almacenamiento de energía) y viscoso (módulo G'' o de pérdida de energía) son independientes de la deformación aplicada, lo que indica que el material se encuentra dentro de la zona de viscoelasticidad lineal. Dentro de este intervalo de viscoelasticidad lineal se aplica un barrido de frecuencia, con lo que los módulos elástico y viscoso se vuelven ambos funciones de la frecuencia y pueden ser expresados en términos de la relación del esfuerzo medido definido por su amplitud y el ángulo de desplazamiento. Con estas variables se puede evaluar el espectro mecánico del material, que puede ser tipo; a) solución diluida (Figura 1.8), en el cual el módulo viscoso es más grande que el módulo elástico en todo el intervalo de frecuencias, pero se aproximan entre sí a altas frecuencias y puede observarse un punto de cruce, b) solución concentrada, en la cual existe un punto de cruce en frecuencias menores a las observadas en soluciones diluidas, indicando una tendencia al predominio de la componente elástica en altas frecuencias (Figura 1.9), c) gel débil donde el módulo elástico es más grande que el módulo viscoso en todo el intervalo de frecuencias sin embargo existe una variación de los módulos en función de la frecuencia (Figura 1.10) (Xie et al ., 2017) ó d) gel fuerte, donde el módulo elástico es más grande que el módulo viscoso en todo el intervalo de frecuencias y son independientes de la frecuencia (Figura 1.11) (McClements, 1999).

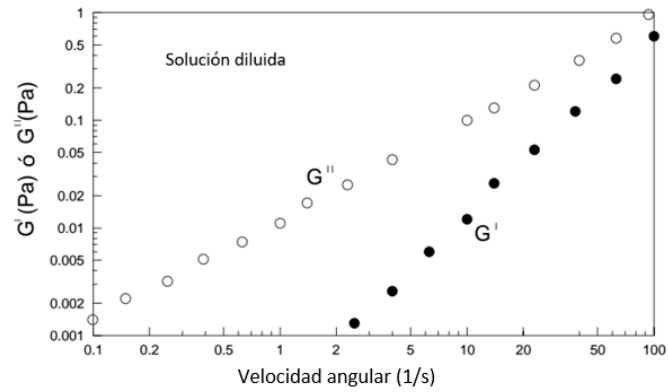


Figura 1.8 Espectro mecánico de una solución diluida de dextrina al 5% (Steffe, 1996)

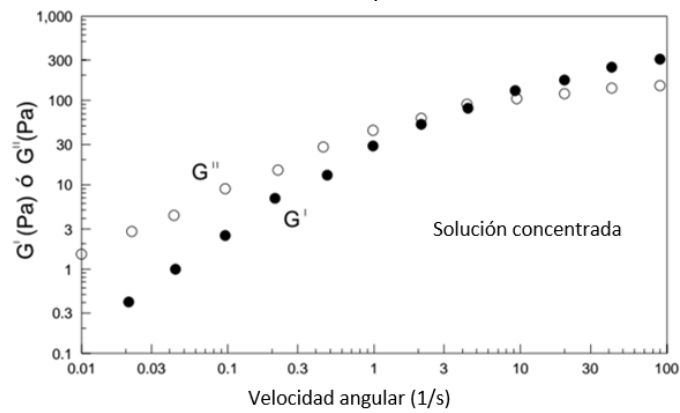


Figura 1.9 Espectro mecánico de una solución concentrada de lambda carragenina al 5% (Steffe, 1996)

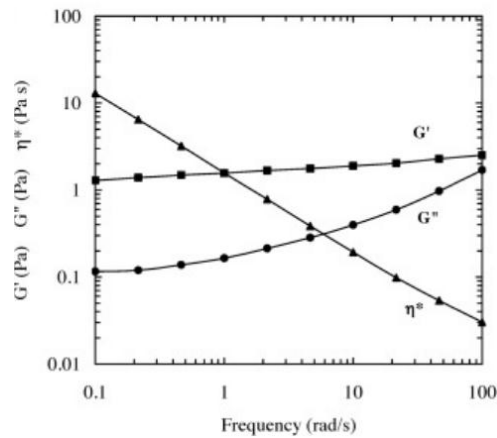


Figura 1.10 Espectro mecánico de una microdispersión de celulosa oxidada al 10% (Xie et al., 2017).

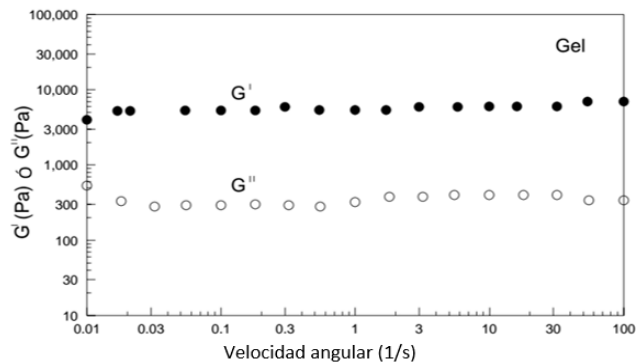


Figura 1.11 Espectro mecánico de un gel de agar al 1% (Steffe, 1996)

En emulsiones con contenido de aceite del 5% y concentración de carboximetilcelulosa del 2 o 3%, se observó una dependencia de los módulos G' y G'' en función de la frecuencia, siendo el módulo viscoso mayor que el módulo elástico (Figura 1.12), mientras que al aumentar la concentración de carboximetilcelulosa el comportamiento fue distinto, ambos módulos dependieron de la frecuencia, pero el módulo elástico fue mayor que el módulo viscoso; los investigadores explican que este cambio de comportamiento es debido al aumento en la concentración de carboximetilcelulosa por las asociaciones intermoleculares que tiene el polisacárido con el medio acuoso provocando una estructuración, además del aumento en la fracción volumen de aceite que provoca un aumento en el efecto electroviscoso por repulsión entre fases (Arancibia et al., 2013).

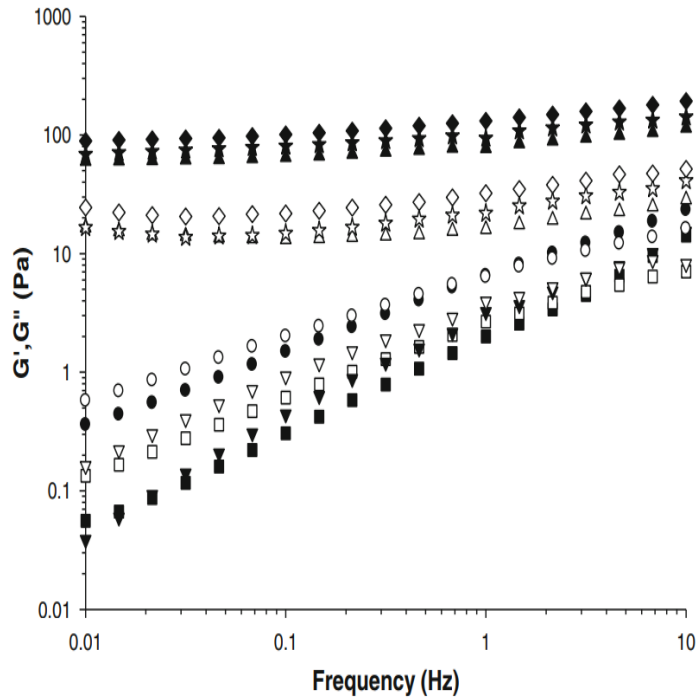


Figura 1.12 Espectro mecánico de emulsiones o/w a diferentes concentraciones de CMC y aceite (\square = 5% aceite-0.2% CMC, ∇ =5% aceite-0.3% CMC, \circ = 5% aceite-0.4% CMC, Δ =30% aceite-0.2% CMC, \star =30% aceite-0.3% CMC y \diamond =30% aceite-0.4% CMC) (G' : símbolos rellenos y G'' : símbolos vacíos) (Arancibia et al 2013).

En el estudio realizado por Kontogiorgos et al. (2004), se reporta que las propiedades viscoelásticas en emulsiones muestran que el módulo elástico (G') se encuentra por encima de módulo viscoso (G'') en el intervalo estudiado y son función de la frecuencia dado que ambos aumentan al incrementar la frecuencia aproximándose entre sí (Figura1.13). Este comportamiento fue explicado por las interacciones presentes en la fase acuosa, dado que emplearon β -glucano como agente espesante, y también a la interfase, por la interacción de las proteínas de la yema de huevo y los glóbulos de aceite.

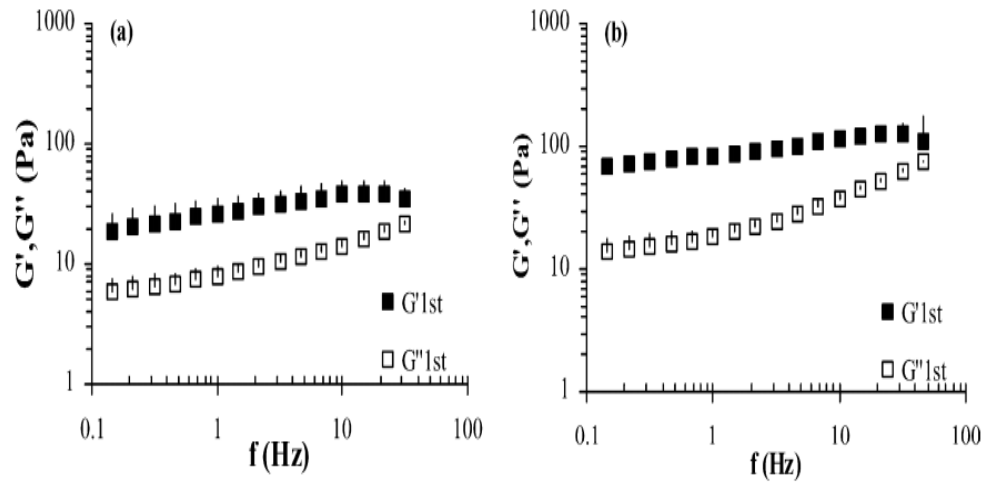


Figura 1.13 Espectro mecánico de emulsiones estabilizadas con yema de huevo ($\phi=0.5$): (a) sin β -glucanos; (b) con β -glucanos (2% p/v, deformación 0.1% a 25 °C al primer día de su preparación) (Kontogiorgos et al., 2004).

II. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2.1 Objetivos

General

Establecer el efecto de la concentración de aceite de aguacate, glucomanano de konjac y goma xantana, sobre el comportamiento reológico y estabilidad en una emulsión base a pH 5, con caseinato de sodio o polisorbato 20, proponiendo alternativas de formulación de nuevos productos funcionales.

Particulares

- 1) Determinar el efecto de la concentración de aceite de aguacate, glucomanano de konjac y goma xantana en las propiedades de flujo, viscoelásticas y su influencia en la estabilidad de la emulsión base.
- 2) Determinar el efecto de la concentración del aceite de aguacate, glucomanano de konjac y goma xantana en el tamaño de partícula de una emulsión base por el método de dispersión de luz láser analizando la homogeneidad de la emulsión base.
- 3) Determinar el efecto de la variación de la concentración de aceite de aguacate, glucomanano de konjac y goma xantana en la estabilidad de la emulsión base por el método de transmisión-retrodispersión de luz, proponiendo alternativas de formulación de nuevos productos funcionales.

2.2 Materiales

Se utilizaron aceite de aguacate extra virgen (AA, Avocare, México), glucomanano de konjac (GMK, Alfadelta S.A. de C.V., México), goma xantana (GX, Keltrol F, Kelco, USA), caseinato de sodio (CasNa, Lactonat EN US, México), polisorbato 20 (POL, Tween 20, SIGMA, USA), agua purificada (E pura, PEPSICO, México). La solución amortiguadora de pH 5 se preparó diluyendo en agua purificada 0.07 moles de acetato de sodio trihidratado 0.1M (J.T. BAKER, México) y 0.03 moles de ácido acético 0.1M (FERMONT, México) (Quesada, 2007).

Diseño experimental. Se planeó desarrollar emulsiones con dos niveles de aceite de aguacate (30 y 50%), con dos emulsificantes a concentración fija (POL 10% y CasNa 2%), con los dos hidrocoloides solos a concentración de 0.5% y en mezcla a concentración de 0.25% cada uno. En el Cuadro 2.1 se presentan las muestras que inicialmente se planteó evaluar, sin embargo, no todas ellas fueron factibles de realizar.

Cuadro 2.1 Muestras evaluadas

	Muestra			
Componentes solos	AA puro			
	POL puro			
	POL 10%			
	CasNa 2%			
	GMK 0.25%			
	GMK 0.5%			
	GX 0.25%			
	GX 0.5%			
Mezclas de Fases acuosas	GMK 0.25% GX 0.25%			
	GMK 0.5% POL 10%*			
	GX 0.5% POL 10%			
	GMK 0.5% CasNa 2%			
	GX 0.5% CasNa 2%			
	GMK 0.25% GX 0.25% POL 10%			
	GMK 0.25% GX 0.25% CasNa 2%			
Emulsiones	GMK 0.5% AA 30% POL 10%*			
	GMK 0.5% AA 50% POL 10%			
	GX 0.5% AA 30% POL 10%			
	GX 0.5% AA 50% POL 10%			
	GMK 0.25% GX 0.25% AA 30% POL 10%			
	GMK 0.25% GX 0.25% AA 50% POL 10%			
	GMK 0.5% AA 30% CasNa 2%			
	GMK 0.5% AA 50% CasNa 2%+			
	GX 0.5% AA30% CasNa 2%			
	GX 0.5% AA 50% CasNa 2%+			
	GMK 0.25% GX 0.25% AA 30% CasNa 2%			
	GMK 0.25% GX 0.25% AA 50% CasNa 2%+			

* No se pudo realizar ninguna determinación debido a la naturaleza de las interacciones entre sus componentes que provocaban la separación de los mismos.

+ La concentración de CasNa (2%) resultó insuficiente para emulsificar 50% de aceite de aguacate, por lo que no se desarrollaron las emulsiones.

2.3 Métodos

2.3.1 Determinación de humedad en polvos

La determinación de humedad se le realizó al glucomanano de konjac (GMK), goma xantana (GX) y al caseinato de sodio (CasNa), utilizando una termobalanza (OHAUS, MB45, México) con el programa A60 a los resultados obtenidos se les calculó promedio y desviación estándar. En el Cuadro 2.2 se muestran los porcentajes de humedad, los datos obtenidos se usaron en balances de materia para la preparación de los sistemas evaluados en concentración peso/peso.

Cuadro 2.2 Humedad promedio.

Muestra	Humedad (%)
Glucomanano de Konjac	9.15 ± 0.008
Caseinato de sodio	6.77 ± 0.04
Goma xantana	10.94

2.3.2 Preparación de muestras

Las fases acuosas se prepararon disolviendo en una solución amortiguadora de acetato a pH 5 con agitación continua (Cimarec, Thermo Scientific, V9), los polisacáridos (goma xantana, glucomanano de konjac) a una concentración total de 0.5 % (p/p) solos y en mezcla en proporción 50/50; se añadieron paulatinamente a 25 ± 2°C y posteriormente, para los sistemas con caseinato de sodio (2% p/p), se añadió y se continuo disolviendo durante 10 min, se dejaron hidratar durante 24 h en refrigeración.

En el caso de los sistemas con polisorbato (10% p/p) como emulsionante, la adición de éste se hizo posterior al tiempo de hidratación de 24 h. Para la preparación de las emulsiones, se colocó la fase acuosa en un baño a 10 °C y se homogeneizó a 4409 rpm durante 30 s (L4R Silverson, Inglaterra), posteriormente se adicionó el aceite (30 o 50 % p/p) y se homogeneizó a 4409 rpm durante 150 s

y a 10348 rpm durante 30 s; la determinación de sus propiedades se hizo inmediatamente.

2.3.3 Propiedades de las disoluciones y emulsiones

2.3.3.1 Determinación de pH

El pH de las fases acuosas y emulsiones se determinó con ayuda de un potenciómetro de mesa (pH 120, Conductronic, México). El uso del potenciómetro se basa en la medición electrométrica de la actividad de los iones hidrógeno presentes en una muestra (NMX-F-317-S-1978). La prueba se realizó por triplicado y se calculó el promedio y la desviación estándar de los resultados obtenidos.

2.3.3.2 Determinación de densidad

La densidad se determinó sólo en fases acuosas utilizando un densímetro digital (DMA 500, Anton Paar, Austria). El funcionamiento del densímetro se basa en el principio de medición de densidad con el tubo «U» oscilador, en el cual, una parte del tubo en U vibra a su frecuencia de resonancia natural mediante un sistema eléctrico de retroalimentación; un cambio en la densidad del fluido problema varía la frecuencia de la resonancia e induce una corriente alterna en una bobina receptora (Creus, 2001). La prueba se realizó por triplicado, obteniéndose el valor de la densidad y densidad relativa de los sistemas acuosos a 20°C, el cual expresa la relación de la densidad de éstos con respecto a la densidad del agua a las mismas condiciones. Se calculó el promedio y la desviación estándar de los resultados obtenidos.

2.3.3.3 Determinación de propiedades de flujo

Esta determinación se realizó en los componentes solos, fases acuosas y emulsiones. Se utilizó un reómetro (Physica MCR301, Anton Paar, Austria) con geometría de cono (75 mm de diámetro, 1°) a 25 °C; para los sistemas no

newtonianos se realizó un ascenso-descenso de la velocidad de cizalla en un intervalo de 0.1 a 500 s^{-1} , con 40 puntos, y duración de 10 s por punto, para los sistemas newtonianos se realizó un ascenso-descenso en un intervalo de 100 a 1000 s^{-1} con 40 puntos y duración de 10 s cada punto. Se obtuvieron datos de viscosidad y esfuerzo de cizalla en función de la velocidad de cizalla, con los cuales se elaboraron las curvas de comportamiento al flujo, se ajustaron al modelo reológico y se calcularon los parámetros correspondientes. En la emulsión que presentó tixotropía, se realizó una prueba preliminar a cuatro velocidades de cizalla 10, 100, 500 y 1000 s^{-1} con 10 puntos por cada velocidad de cizalla y duración de 10 s cada punto, una vez confirmado el comportamiento tixotrópico, se realizó un ascenso-descenso de la velocidad de en un intervalo de 0.1-500 s^{-1} - 500-0.1 s^{-1} con 40 puntos por segmento y duración de 10 s cada punto, posteriormente se calculó el área bajo la curva del bucle de histéresis.

El principio básico del reómetro es la transferencia de cantidad de movimiento desde la geometría que rota hacia la placa en la que está contenida la muestra. Se mide el par de torsión o torque de motor, requerido para mover la geometría y se transforma en esfuerzo de cizalla por una constante. La velocidad de rotación se transforma en velocidad de cizalla con la constante de proporcionalidad respectiva, dependiente de las dimensiones de la geometría utilizada. La viscosidad, que es una medida de la resistencia a transferir cantidad de movimiento, se calculará a través del cociente del esfuerzo de cizalla entre la velocidad de cizalla (Martínez-Padilla, 2015).

2.3.3.4 Determinación de propiedades viscoelásticas

La prueba se realizó en las fases acuosas y emulsiones, se utilizó el mismo equipo que en cizalla rotacional con una placa estriada (50 mm de diámetro, separación entre placas de 1mm) a 25°C, para determinar la zona viscoelástica lineal se utilizó una velocidad angular constante de 10 rad/s y un intervalo de deformación de 0.01-0.1% con 10 puntos, determinada la zona viscoelástica lineal se realizó un barrido de velocidad angular de 0.1-100 rad/s a deformación constante de 0.05%

con 25 puntos, la determinación se realizó por triplicado. Se graficaron los valores de los módulos elástico (G') y viscoso (G'') en función de la velocidad angular y se determinó el espectro mecánico que describe a la estructura del sistema.

2.3.3.5 Determinación de estabilidad

La determinación de estabilidad se realizó por medio de un analizador macroscópico de barrido vertical (Turbiscan MA 2000, Formulacion, Francia) a través de la transmisión-retrodispersión de luz en la emulsión. Los tubos de muestra del equipo fueron llenados con la emulsión recién formada, hasta alcanzar una altura de aproximadamente 8 centímetros; las muestras fueron escaneadas en intervalos de 24 horas. Para cada emulsión la prueba se realizó por triplicado (Figura 2.1). La muestra fue escaneada en su totalidad por una fuente de luz de infrarrojo cercano, dos detectores sincronizados cuantificaron los dos procesos físicos involucrados: transmisión (luz transmitida por la muestra) y la retrodispersión (luz retrodispersada por la muestra). El flux de luz medida depende de la longitud de onda de fotones en la muestra, y ésta a su vez, dependerá del diámetro de partículas y la fracción volumen, proporcionando así información sobre el estado real de la dispersión (Mengual et al., 1999)

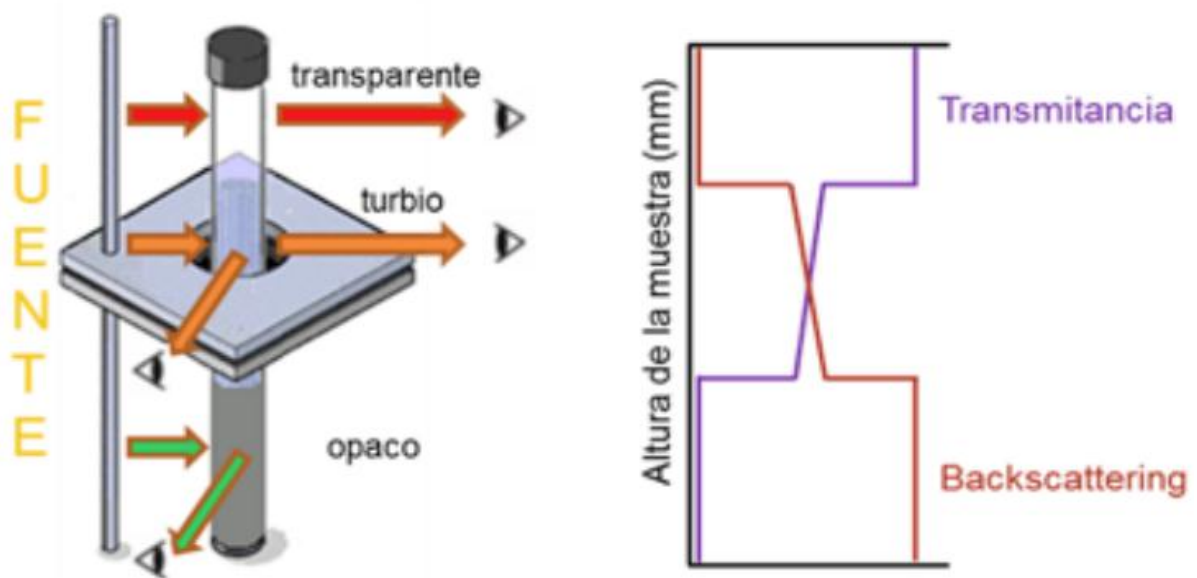


Figura 2.1 Esquema del funcionamiento del equipo Turbiscan, (Huck-Iriart et al., 2014).

Después de realizar el seguimiento en función de tiempo de almacenamiento (Figura 2.2), se analizaron los perfiles de transmisión y retrodispersión de la luz en modo referencia.

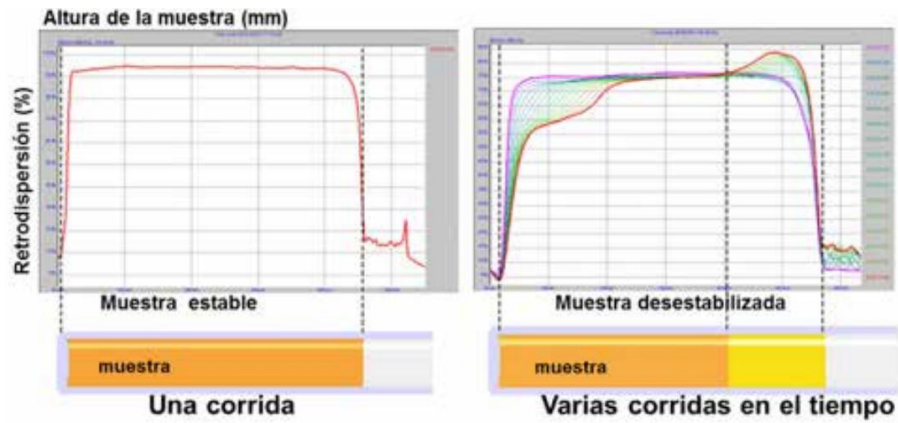


Figura 2.2 Perfil de retrodispersión de una muestra en función de la altura del tubo en mm. Izquierda: perfil correspondiente al tiempo inicial. Derecha perfiles en función del tiempo de análisis (Huck-Iriart et al., 2014).

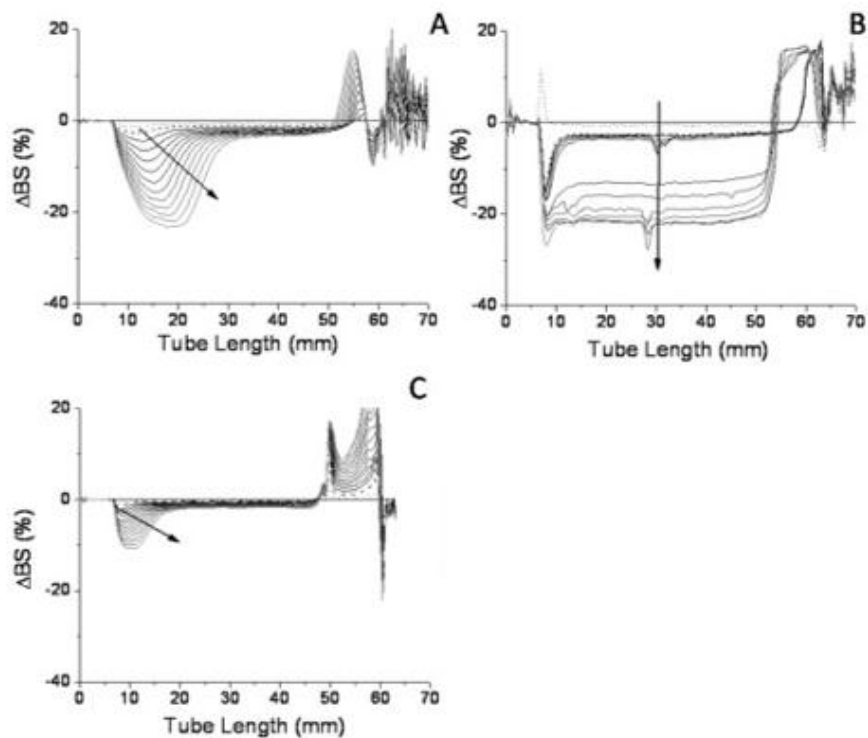


Figura 2.3 Ejemplo de perfiles de retrodispersión en emulsiones en modo referencia, ΔBS (por sus siglas en inglés) (Huck-Iriart et al., 2016). El clarificado de líquido se identifica como un pico negativo en el fondo del tubo en los perfiles de retrodispersión en modo referencia (Figura 2.3 A, C), mientras que el cremado se identifica como los picos positivos en la parte superior del tubo de vidrio (Figura 2.3 A, C). El incremento de tamaño de partícula debido al fenómeno de coalescencia o agregación se observa con el decrecimiento progresivo en el perfil de retrodispersión en la parte media del tubo de muestra (Figura 2.3 B). El tiempo de estabilidad y la cinética de desestabilización se obtuvieron utilizando el software Turbisoft, a través del análisis del espesor absoluto. Estos datos se exportaron en una hoja de EXCEL y se reportó el tiempo de inicio de desestabilización, mientras que la cinética de desestabilización se ajustó a un modelo matemático en función del tiempo.

2.3.3.6 Caracterización de tamaño de partícula

A las emulsiones elaboradas se les determinó distribución del tamaño de partícula por difracción de luz con el analizador de tamaño de partículas Cilas 930 (Francia),

que tiene un intervalo de medida de 0.2 a 500 μm . En el equipo se colocaron 2-3 gotas de muestra en el recipiente que contiene el líquido donde se dispersó la muestra de análisis cuidando que la obscuración estuviera dentro del intervalo de 8-12 una vez logrado se comenzó la prueba y se obtuvo un histograma (Figura 2.4), posteriormente se realizó de nuevo la prueba en la misma muestra, ahora aplicando ultrasonido (45 kHz) durante la medición para disgregar posibles flóculos o agregados de partículas. La prueba se realizó por triplicado y a los datos obtenidos se les determinó media y desviación estándar.

El principio de operación del equipo se basa en las teorías de Fraunhofer y MIE, que en resumen, describe que cuando una partícula es iluminada por una fuente de luz monocromática, se obtiene un patrón de difracción en forma de anillos concéntricos. La distancia entre cada uno de los anillos depende del tamaño de la partícula (Sosa-Herrera, 2016).

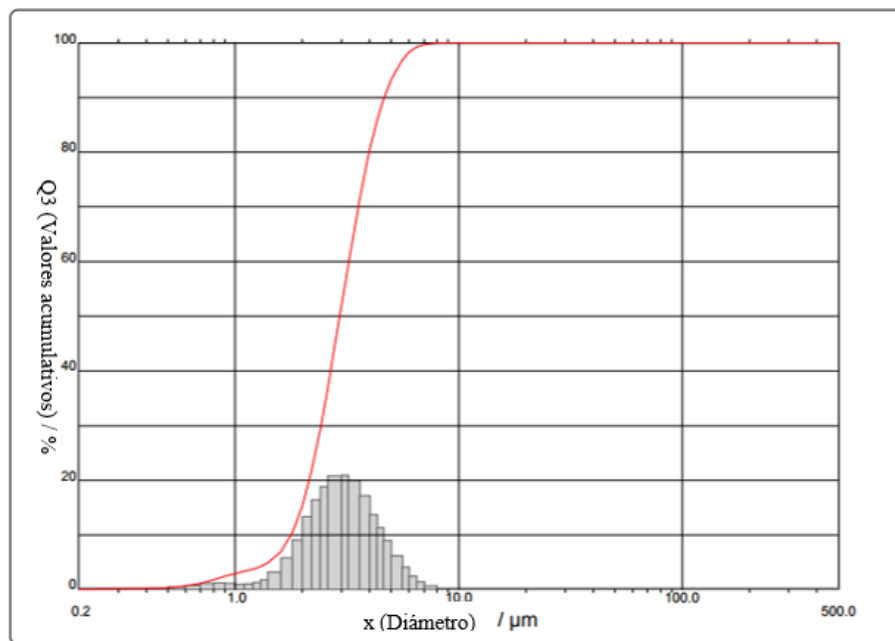


Figura 2.4 Ejemplo de histograma de densidad de distribución de tamaño de partícula y valores acumulativos (línea).

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En el Cuadro 3.1 se presentan los resultados de pH de las muestras evaluadas. Debido al empleo de la solución amortiguadora de acetato pH 5, se observa que este valor se controló tanto en las disoluciones de los polisacáridos solos, fases acuosas con mezcla de macromoléculas y en las emulsiones. Se empleó una solución amortiguadora pH 5 es debido a que, estudios como el de Kosegarten-Conde y Jiménez-Munguía (2012) mencionan que las proteínas, como el caseinato de sodio (CasNa), presentan un aumento de sus propiedades emulsificantes cuando se encuentran cercanas al punto isoelectrico (4.6).

Cuadro 3.1 pH de polisorbato (POL), caseinato de sodio (CasNa), glucomanano de konjac (GMK), goma xantana (GX) solo, fases acuosas y emulsiones.

	Muestra	pH
Polisacáridos y emulsionantes en fase acuosa	Pol 10%	5.03 ± 0.01
	CasNa 2%	5.14 ± 0.02
	GMK 0.25%	4.98 ± 0.01
	GMK 0.5%	5.00 ± 0.03
	GX 0.25%	4.99 ± 0.01
	GX 0.5%	5.00 ± 0.02
Mezcla de fases acuosas	GMK 0.25% GX 0.25%	4.98 ± 0.02
	GMK 0.5% CasNa 2%	4.95 ± 0.02
	GX 0.5% POL 10%	4.96 ± 0.01
	GX 0.5% CasNa 2%	5.07 ± 0.01
	GMK 0.25% GX 0.25% CasNa 2%	5.03 ± 0.01
	GMK 0.25% GX 0.25% POL 10%	4.99 ± 0.02
Emulsiones	GMK 0.5% AA 50% POL 10%	4.98 ± 0.02
	GX 0.5% AA 30% POL 10%	4.99 ± 0.03
	GX 0.5% AA 50% POL 10%	4.96 ± 0.05
	GMK 0.25% GX 0.25% AA 30% POL 10%	4.95 ± 0.04
	GMK 0.25% GX 0.25% AA 50% POL 10%	4.90 ± 0.03
	GMK 0.5% AA 30% CasNa2%	5.01 ± 0.03
	GX 0.5% AA30% CasNa2%	4.97 ± 0.05
	GMK 0.25% GX 0.25% AA 30% CasNa2%	5.10 ± 0.02

3.1 Propiedades de las fases acuosas con un sólo componente

La determinación de la densidad en los componentes de una emulsión es importante debido a que éstos son sistemas termodinámicamente inestables, por lo que una mayor diferencia de densidades también significa que las fases tendrán una mayor tendencia a separarse. Los valores obtenidos fueron, aceite de aguacate 916.6 kg/m^3 , polisorbato puro $1095.2 \pm 0.05 \text{ kg/m}^3$ y glucomanano de konjac (GMK 0.5%) 999.8 kg/m^3 , debido a que la concentración total de polisacárido en las emulsiones siempre fue de 0.5% solo se realizó la evaluación de densidad de la dispersión de GMK al 0.5% para la determinar la diferencia de densidades entre la fase oleosa y la fase acuosa.

Propiedades de flujo de las fases acuosas y sus componentes solos

En la Figura 3.1 se presenta la viscosidad en función de la velocidad de cizalla de las fases acuosas de caseinato de sodio (CasNa) al 2%, aceite de aguacate (AA); polisorbato puro (POL puro) y polisorbato (POL) al 10%, se presenta solo la curva de descenso, dado que los resultados eran iguales tanto para ascenso como descenso. Obsérvese que todos los fluidos que tienen un comportamiento newtoniano, debido a que el valor de la viscosidad es constante con respecto a la velocidad de cizalla aplicada. El valor de la viscosidad se muestra en el Cuadro 3.2.

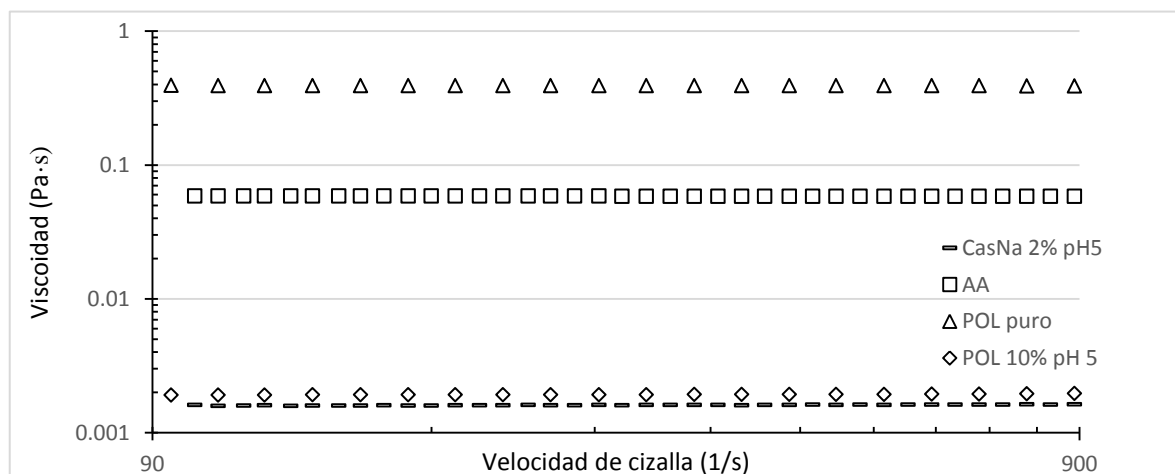


Figura 3.1 Viscosidad en función de la velocidad de cizalla del aceite de aguacate (AA), polisorbato (POL) puro, polisorbato (POL) al 10% y caseinato de sodio (CasNa) al 2%.

Cuadro 3.2 Viscosidad de caseinato de sodio (CasNa) al 2%, aceite de aguacate (AA), polisorbato puro (POL) y polisorbato (POL) al 10%, T 25 °C.

Muestra	Viscosidad (Pa·s)
CasNa al 2 % (pH 5)	0.0016 ± 1.99 x 10 ⁻⁰⁵
Aceite de aguacate	0.058 ± 4.00 x 10 ⁻⁰⁴
Polisorbato puro	0.393 ± 2.00 x 10 ⁻⁰⁵
Polisorbato al 10% (pH 5)	0.0019 ± 2.00 x 10 ⁻⁰⁵

En el Cuadro 3.2 se observa que el polisorbato puro presenta la mayor viscosidad, seguida del aceite de aguacate, mientras que las disoluciones de polisorbato (POL) al 10 % y caseinato de sodio (CasNa) al 2%, son las de menor viscosidad con valores que se aproximan a la del disolvente solo (agua) a la misma temperatura ~0.001 Pa·s.

El comportamiento reológico de los sistemas acuosos del glucomanano de konjac (GMK) y goma xantana (GX) al 0.25% y 0.5% a pH 5, se muestran en la Figura 3.2, se observa que las disoluciones de la GX tienen un comportamiento fluidificante a la cizalla debido a que existe un descenso progresivo en la viscosidad al incrementar la velocidad de cizalla, observable en ambas concentraciones (0.25 a 0.5%). Lo anterior es debido a que al ser un polisacárido que forma dobles hélices conforme aumenta la velocidad de cizalla se produce una separación, alineación y reorientación de la cadena principal.

En el caso del GMK, éste presenta una zona de viscosidad constante para ambas concentraciones (0.25, 0.5%) en el intervalo de velocidad comprendido entre 0.1 a 1.0 s⁻¹. En este caso, el comportamiento reológico se atribuye a las interacciones con el medio que son principalmente puentes de hidrógeno y que pueden ser de dos tipos, intramoleculares (ayudan a estabilizar las conformaciones) e intermoleculares (crean redes que atrapan e inmovilizan el agua) resultando una función de espesamiento o gelificación (Martínez-Padilla y Casas-Alencáster, 2016) y posteriormente al alcanzar una velocidad de cizalla suficientemente alta

para modificar la estructura por cizallamiento hay un descenso de la viscosidad característico de un material fluidificante, por alineación y reorientación de la cadena principal.

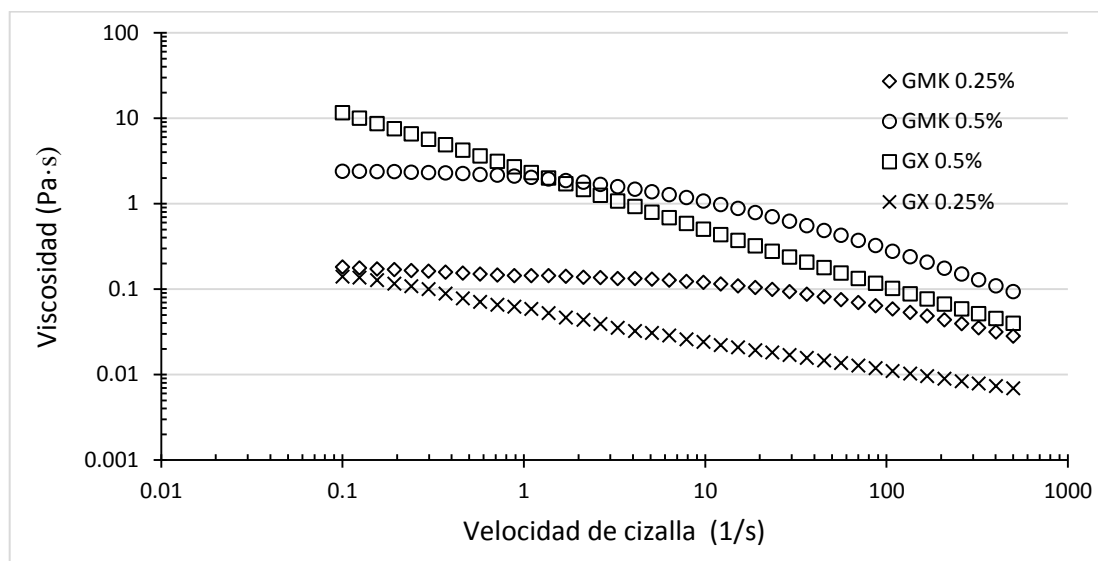


Figura 3.2 Viscosidad en función de la velocidad de cizalla del glucomanano de konjac (GMK) y goma xantana (GX) en solución a dos concentraciones a pH 5 y 25 °C

En el Cuadro 3.3 se muestran los parámetros de ajuste que describen el comportamiento reológico de las fases acuosas.

Cuadro 3.3 η_0 , η_∞ y parámetros reológicos del modelo de Carreau y Herschel-Bulkley del glucomanano de konjac (GMK) y goma xantana (GX) a dos concentraciones a pH 5 y 25 °C.

Modelo	Carreau				Herschel- Bulkley		
	η_0 (Pa·s)	η_∞ (Pa·s)	a (s)	ρ	σ_0 (Pa)	n	k (Pa·s ⁿ)
GMK 0.25%	0.11 ± 0.001	0	0.04 ±0.0001	0.23 ±0.003			
GMK 0.5%	2.19 ± 0.066	0	0.29 ±0.013	0.30 ± 8 x10 ⁻⁴			
GX 0.25%					0.01 ± 7 x10 ⁻⁴	0.68 ±0.004	0.05 ±0.002

GX 0.5%	15.04 ± 1.466	8.81x10⁻³ ± 1.8x10 ⁻⁴	12.91 ± 1.93	0.35 ± 8 x10 ⁻⁴			
---------	-------------------------	---	------------------------	--------------------------------------	--	--	--

Las fases acuosas del GMK se ajustaron al modelo de Carreau, observándose un incremento de los parámetros reológicos, η_0 , a y p al duplicar la concentración de polisacárido lo que significa que el aumento de concentración ocasiona una mayor resistencia al flujo por ende el aumento de " η_0 ", el incremento del exponente " p ", indica la desviación del comportamiento newtoniano y el comportamiento adelgazante a la cizalla, el tiempo característico " a " se relaciona con los mecanismos de relajación del material, al cual cede ante el cizallamiento sometido. En el caso de las disoluciones de GX se ajustaron a dos distintos modelos, para una concentración de 0.25% se ajustó al modelo Herschel-Bulkley lo que indica que presenta un esfuerzo de cedencia (σ_0) y una vez superado se vuelve adelgazante a la cizalla, mientras que para la concentración de 0.5% se ajustó al modelo de Carreau, y presentó la η_0 más alta en comparación con las disoluciones del GMK al 0.5% y una η_∞ superior a la viscosidad del agua.

Propiedades viscoelásticas de las fases acuosas de los componentes solos

A las fases acuosas y los componentes solos de la emulsión, se determinó su comportamiento viscoelástico, para ello se estableció la zona viscoelástica lineal donde el módulo de almacenamiento (G') y módulo de pérdida (G'') fue independiente de la deformación aplicada. En todas las muestras se encontró en un intervalo de deformación de 0.01-0.1%. Con el valor de la deformación se evaluaron la evolución de G' y G'' en función de la velocidad angular. En la Figura 3.3 se muestran los espectros mecánicos de las disoluciones de GMK y GX al 0.25 y 0.5%.

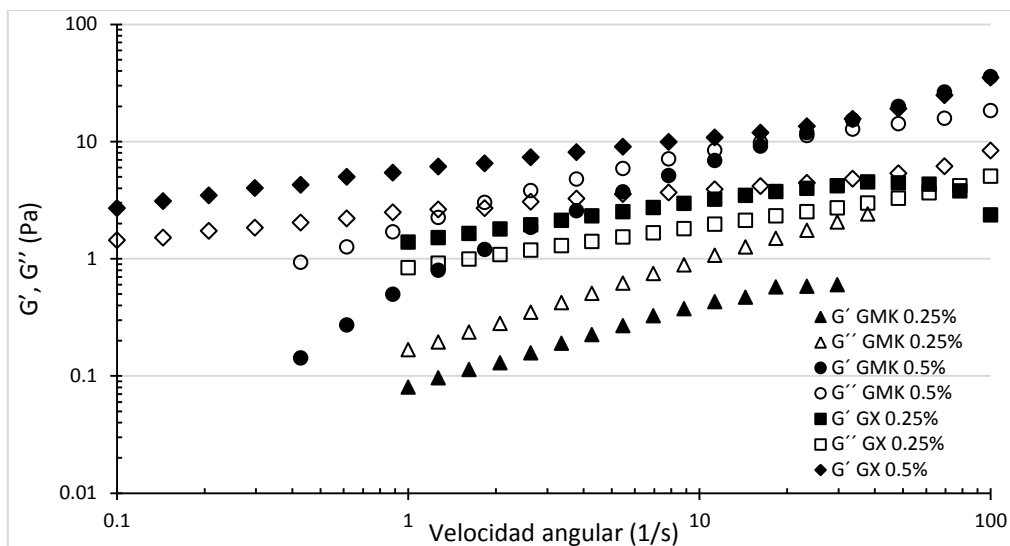


Figura 3.3 Módulos elástico (G') y viscoso (G''), en función de la velocidad angular de las disoluciones de glucomanano de konjac (GMK) y goma xantana (GX) a dos concentraciones.

La disolución de GMK al 0.25 % presentó un comportamiento tipo solución diluida por qué G'' se encuentra por encima del G' a lo largo de todo el barrido de velocidad angular. Al aumentar la concentración de GMK al 0.5%, se observó un comportamiento tipo solución concentrada, debido a que G' es menor que G'' , con un punto de cruce a una velocidad angular intermedia (16.2 s^{-1}), mostrando una tendencia al predominio de la componente elástica a altas velocidades angulares. Mientras que las disoluciones de GX en ambas concentraciones (0.25, 0.5%) presentaron un comportamiento tipo gel débil, dado que G' fue mayor a G'' en todo el intervalo de velocidad angular estudiado. Fitzsimons et al. (2008) reportaron resultados similares en goma xantana a una concentración de 0.5%.

3.2 Propiedades de las mezclas de fases acuosas

Propiedades de flujo de las mezclas de fases acuosas

Debido a la complejidad de los sistemas dispersos, se estudió el comportamiento reológico en condiciones de flujo de la mezcla de polisacáridos con los

emulsionantes. En la Figura 3.4 se muestran la viscosidad en función de la velocidad de cizalla de las fases acuosas con las mezclas. Se observa que la mezcla de GMK al 0.25% y GX al 0.25% tiene una tendencia fluidificante a la cizalla; sin embargo, a velocidades de cizalla bajas predomina el comportamiento del GMK, donde se percibe una zona pequeña de viscosidad constante para posteriormente descender hasta un mínimo donde prevalece el comportamiento reológico de GX.

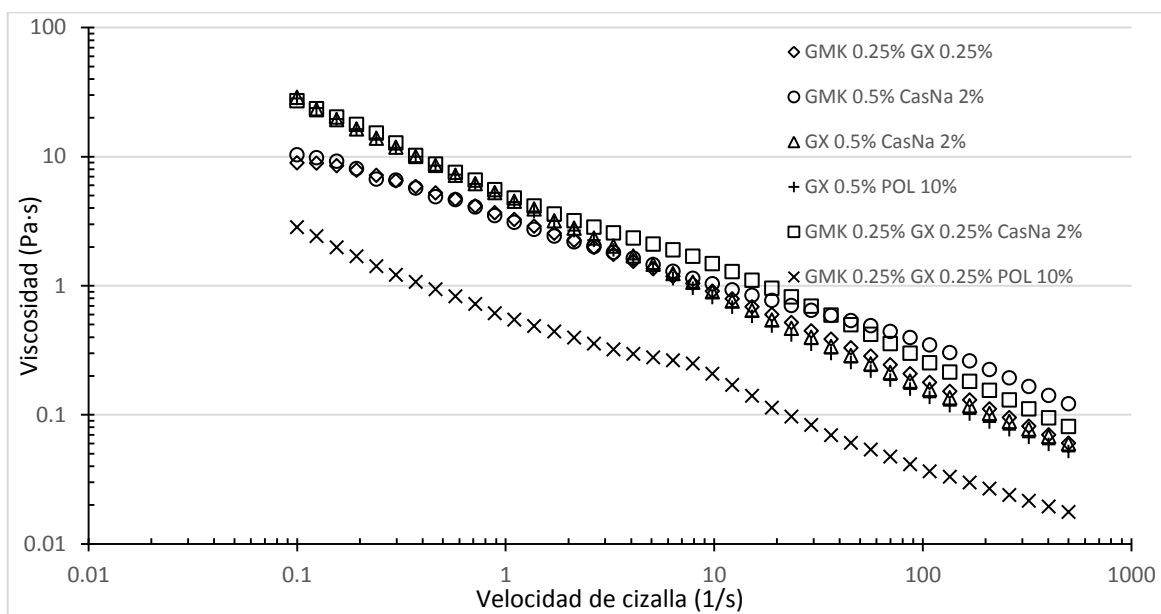


Figura 3.4 Viscosidad en función de la velocidad de cizalla de las mezclas de las fases acuosas glucomanano de konjac (GMK), goma xantana (GX), polisorbato (POL) y caseinato de sodio (CasNa).

En las muestras evaluadas el coeficiente de determinación tuvo un valor similar en todas y fue de aproximadamente 0.991. En cuanto a la mezcla de GMK al 0.5% en mezcla con CasNa al 2% se comporta como un material fluidificante a la cizalla a lo largo del intervalo de cizallamiento estudiado, donde las interacciones electrostáticas que se dan entre el GMK y el CasNa le confieren más viscosidad, a altas velocidades de cizalla, al compararse con las otras disoluciones.

Por otro lado, las disoluciones de GX en mezcla con cada uno de los emulsionantes que son polisorbato (POL) al 10% y CasNa al 2%, también presentaron un comportamiento fluidificante a la cizalla debido a que al aumentar la velocidad de cizalla desciende el valor de la viscosidad; para ambos emulsionantes (POL, CasNa) las gráficas se superponen en todo el intervalo de cizallamiento estudiado, lo que sugiere que el comportamiento predominante es el de la GX.

En la mezcla más compleja de GMK al 0.25%, GX al 0.25% y CasNa al 2%, también se observa comportamiento fluidificante a la cizalla con ciertas variaciones; a bajas velocidades de cizalla prevalece el comportamiento de la GX, dado que se sobrepone con las otras disoluciones que contienen GX; sin embargo, conforme aumenta el cizallamiento predomina el comportamiento del GMK. En todas las mezclas el modelo que mejor ajustó a los datos experimentales fue el modelo de Carreau, en el Cuadro 3.4 se muestran η_0 y η_∞ , además de los parámetros a y p de este modelo reológico.

Cuadro 3.4 η_0 , η_∞ y parámetros reológicos del modelo de Carreau de las mezclas en fases acuosas.

Muestra	Carreau			
	η_0 (Pa·s)	η_∞ (Pa·s)	a (s)	p
0.25% GMK 0.25% GX	8.9 ± 0.29	0	2.60 ± 0.13	0.33 $\pm 3.23 \times 10^{-4}$
0.5% GMK 2% CasNa	10.3 $\pm 8.5 \times 10^{-3}$	0	0.03 $\pm 1.24 \times 10^{-4}$	0.34 $\pm 2.29 \times 10^{-3}$
0.5% GX 2% CasNa	29.67 ± 1.49	0.01 $\pm 2.06 \times 10^{-3}$	14.89 ± 0.77	0.38 $\pm 5.42 \times 10^{-4}$
0.5% GX 10% POL	27.91 ± 0.43	0.02 $\pm 1.8 \times 10^{-4}$	9.54 ± 0.32	0.39 ± 0.00
0.25% GMK 0.25% GX 2% CasNa	27.41 ± 0.09	0.01 $\pm 1.03 \times 10^{-3}$	0.14 $\pm 6.24 \times 10^{-4}$	0.40 $\pm 1.62 \times 10^{-3}$
0.25% GMK 0.25% GX 10 % POL	2.8 ± 0.19	0.02 ± 0.00	0.93 ± 0.24	0.37 ± 0.03

En cuanto a la η_0 evaluada a bajas velocidades de cizalla, las mezclas que contienen GMK presentaron valores más bajos, solo, en mezcla con CasNa y en mezcla con GX, en ese orden. Las mezclas que contienen GX presentaron valores de (η_∞) superiores a los de la GX sola. En el caso de las mezclas con GMK este valor fue tan bajo que solamente en mezcla con GX/CasNa pudo ser medido.

Las fases acuosas que contienen GX en mezcla presentaron los valores más altos de η_0 debido probablemente a:

- a) Caseinato de sodio, provoca la formación de un complejo GX/CasNa, por las interacciones electrostáticas entre los grupos funcionales de la proteína y las cadenas laterales de la GX, tal como lo reporta Liu et al. (2012).
- b) Polisorbato (POL), contribuye con su viscosidad, lo que ocasiona incremento en la viscosidad de la mezcla.
- c) La mezcla con glucomanano de konjac (GMK) tiene una η_0 menor que la GX al 0.5% sola debido probablemente a que en mezcla ambos polisacáridos compiten por un volumen de hidratación y lo hacen a través de las interacción que existe entre las cadenas principales del GMK y las cadenas laterales de GX, como lo propone Abbaszadeh et al. (2016).

De igual manera, una explicación de la disminución de η_0 observada en mezclas que contienen las tres macromoléculas, GMK, CasNa y GX, puede ser debida a que el GMK evita la interacción entre GX/CasNa, como proponen Liu et al. (2012).

El exponente adimensional “p” del modelo de Carreau, que indica la dependencia del material a tener un comportamiento fluidificante a la cizalla, presenta valores similares entre fases acuosas, con valores desde 0.33 hasta 0.40. Mientras que el tiempo característico “a” de los materiales fue variado y tiende a disminuir en presencia del CasNa y POL, éste parámetro está relacionado con los fenómenos de relajación del material y al esfuerzo aplicado mediante el cizallamiento (Carreau, 1972).

Propiedades viscoelásticas de las mezclas de fases acuosas

Para el estudio del comportamiento viscoelástico de las mezclas de las fases acuosas se determinó de igual manera la zona viscoelástica lineal, en todos los casos, estuvo dentro del intervalo de deformación de 0.01-0.1%. En la Figura 3.5 se muestran los espectros mecánicos de las mezclas de fases acuosas, se observa que para la mezcla de GMK al 0.5% y CasNa al 2% el módulo de almacenamiento (G') está por debajo del módulo de pérdida (G'') con un punto de cruce a alta velocidad angular. Este comportamiento es típico de un material que se comporta como una solución concentrada (Steffe, 1992).

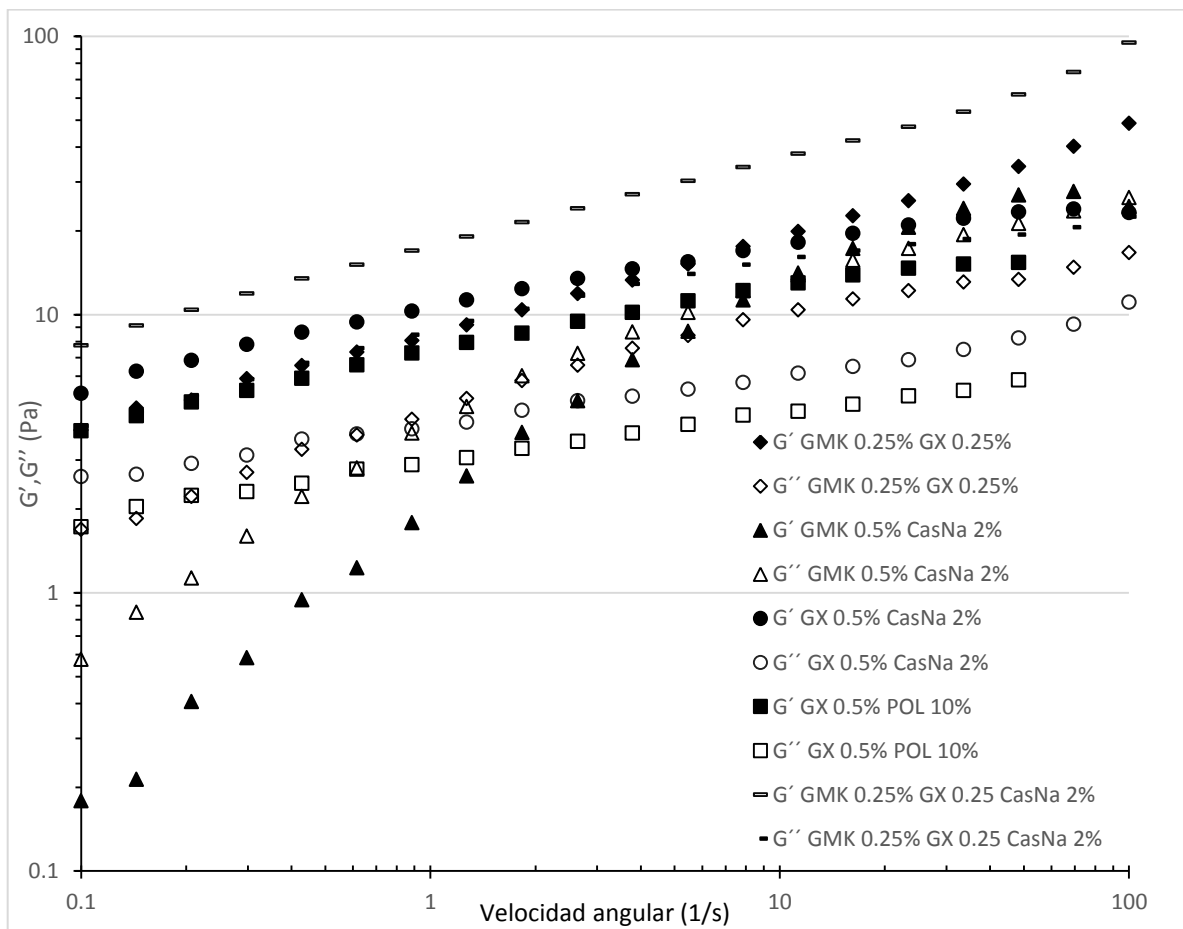


Figura 3.5 Módulos elástico (G') y viscoso (G''), en función de la velocidad angular en fase acuosa de las mezclas de Xantana (GX), polisorbato (POL), glucomanano de konjac (GMK) y caseinato de sodio (CasNa).

Las otras mezclas presentaron un módulo de almacenamiento (G') por encima del módulo de pérdida (G'') en todo el intervalo de velocidad angular estudiado, este comportamiento es característico de un gel débil, que se debe a la naturaleza de las interacciones presentes en cada una de las mezclas.

Para el caso de GMK al 0.25% y GX al 0.25%, este comportamiento puede ser atribuido a la asociación intermolecular entre polisacáridos (Martínez-Padilla y Casas-Alencáster, 2016), mientras que la combinación GX al 0.5% y CasNa al 2%, a la formación de un complejo proteína-polisacárido resultando en fibras asociadas que le otorgan propiedades con tendencia al predominio de la componente elástica (Liu et al., 2012).

En la combinación entre GX 0.5% y POL al 10%, el emulsionante en asociación con la GX aumentaron la viscosidad del medio, provocando una tendencia al predominio del componente elástico y por último la mezcla de GMK al 0.25%, GX al 0.25% y CasNa al 2%, presentó los valores más altos en el módulos elástico (G') y viscoso (G'') debido a las interacciones entre polisacárido-polisacárido (A) y polisacárido-proteína (Abbaszadeh et al., 2016; Liu et al., 2012).

3.3 Emulsiones

3.3.1 Propiedades de las emulsiones con polisorbato

El estudio del polisorbato (POL) como emulsionante es de gran interés para conocer las ventajas y desventajas que presentan en la formulación de emulsiones. En la Figura 3.6 se muestra en comportamiento reológico de las emulsiones con POL al 10% con GMK, GX solos y en mezcla y aceite aguacate (AA) a dos concentraciones 30 y 50%. Debido a que tanto el ascenso, como el descenso coinciden, solo se presenta el segmento de descenso.

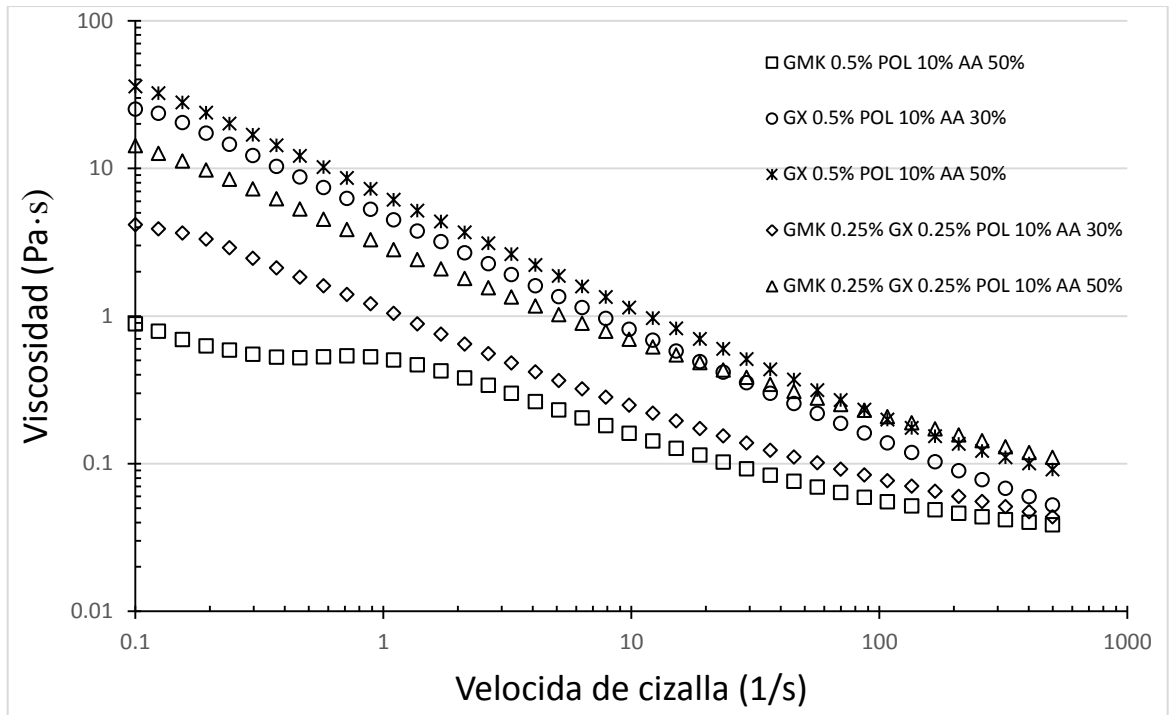


Figura 3.6 Viscosidad en función de la velocidad de cizalla de las emulsiones de glucomanano de konjac (GMK), polisorbato (POL), xantana (GX), aceite de aguacate (AA).

Como puede observarse las emulsiones tienen un comportamiento adelgazante a la cizalla porque su viscosidad disminuye en función de la velocidad de cizalla con características específicas que a continuación se detallarán:

- 1) La emulsión conformada por GMK al 0.5%, POL 10% y AA al 50% presenta una ligera disminución de la viscosidad a bajas velocidades de cizalla que puede ser debida a posibles flóculos que se disgregaron con el cizallamiento, sin embargo el comportamiento está en función del GMK, ya que la emulsión presentaba una consistencia muy fluida, lo que se propone es que GMK y POL interactuaban entre los grupos acetilo (COCH_3^-) del glucomanano de konjac y grupos hidroxilo del polisorbato de tal manera que ambos perdían sus propiedades funcionales espesante y emulsionante respectivamente. La emulsión con GMK 0.5% POL 10% y 30% AA fue muy inestable, debido a esto no se pudo realizar el ajuste a un modelo reológico.

- 2) Las emulsiones conformadas por GX al 0.5%, POL al 10% y AA al 30% y 50% respectivamente tienen una tendencia clara de ser fluidificante a la cizalla y al aumentar la concentración de AA al 50% se incrementa la viscosidad, debido a la facilidad con la que el POL se adsorbe en la interfase aceite-agua confiriendo estabilidad a la emulsión por repulsión estérica, promoviendo un efecto electroviscoso y al tener una mayor fracción de aceite su efecto se acrecentó (McClements, 1999; Anges et al., 2016).
- 3) Las emulsiones formuladas con GMK al 0.25%, GX al 0.25%, POL al 10% y AA al 30 y 50% respectivamente, presentan un comportamiento fluidificante, predominando el comportamiento de la GX. Con el incremento de la concentración de AA de 30 a 50% hay un aumento de la viscosidad como producto de la presencia de la GX a pesar del antagonismo entre el POL y el GMK el cual es debido al aumento de la fracción volumen de aceite.

En el Cuadro 3.5 se muestran los parámetros reológicos de los modelos de Carreau y Herschel-Bulkley a los cuales se ajustaron las emulsiones de polisorbato.

Cuadro 3.5 Parámetros reológicos del modelo de Carreau Herschel-Bulkley de las emulsiones con polisorbato al 10% en mezclas con glucomanano de konjac y goma xantana.

Muestra		Carreau				Herschel Bulkley		
		η_0 (Pa·s)	η_∞ (Pa·s)	a (s)	p	σ_0 (Pa)	n	k (Pa·s ⁿ)
GMK 0.5%	AA 50%	3.55 ±0.61	0.025 ±2.7X10 ⁻³	13.36 ±1.46	0.336 ±0.013			
GX 0.5%	AA 30%	48.02 ±0.98	0.017 ±4.9X10 ⁻⁴	18.81 ±0.62	0.393 ±2.04X10 ⁻³			
	AA 50%	52.79 ±0.71	0.0431 ±1.8X10 ⁻³	14.25 ±0.53	0.393 ±2.5X10 ⁻³			
GMK 0.25% GX	AA 30%					0.531 ±0.018	0.599 ±5.12X10 ⁻³	0.478 ±0.01
	AA					1.472	0.579	1.384

0.25%	50%				± 0.049	$\pm 6.29 \times 10^{-3}$	± 0.05
-------	-----	--	--	--	-------------	---------------------------	------------

Las emulsiones que se ajustaron al modelo de Carreau son aquellas en las que los polisacáridos están solos, lo que indica que la reología de la emulsión es correspondiente a la de su fase acuosa. Mientras que las emulsiones con los polisacáridos en mezcla se ajustaron al modelo de Herschel-Bulkley, esto es debido a la interacción entre GX/GMK, aunado al contenido de aceite y la rápida adsorción del emulsionante en la interfase resulta en una dispersión coloidal con partículas agregadas y organizadas tridimensionalmente, lo que le confiere características de sólido en el reposo, y por lo tanto la presencia de un esfuerzo de cedencia; sin embargo, al aumentar la velocidad de cizalla el arreglo tridimensional se modifica, destruyéndose y comportándose como adelgazante a la cizalla (Santos et al., 2016, Angés et al., 2016). Obsérvese que el aumento de la concentración de aceite en estas emulsiones provoca un incremento en los parámetros de ajuste de cada modelo, debido al aumento de la fracción volumen que favorece las interacciones coloidales de repulsión y atracción; y con esto un efecto electroviscoso (McClements, 1999; Angés et al., 2016).

Además de las propiedades de flujo, también se determinó el comportamiento viscoelástico de las emulsiones con polisorbato al 10% en mezcla con GMK y GX (Figura 3.7). El intervalo de viscoelasticidad lineal que en todas las emulsiones se encontró dentro del intervalo de deformación de 0.01-0.1%. Con la deformación en la zona viscoelástica lineal se determinó la evolución del G' y G'' en función de la velocidad angular.

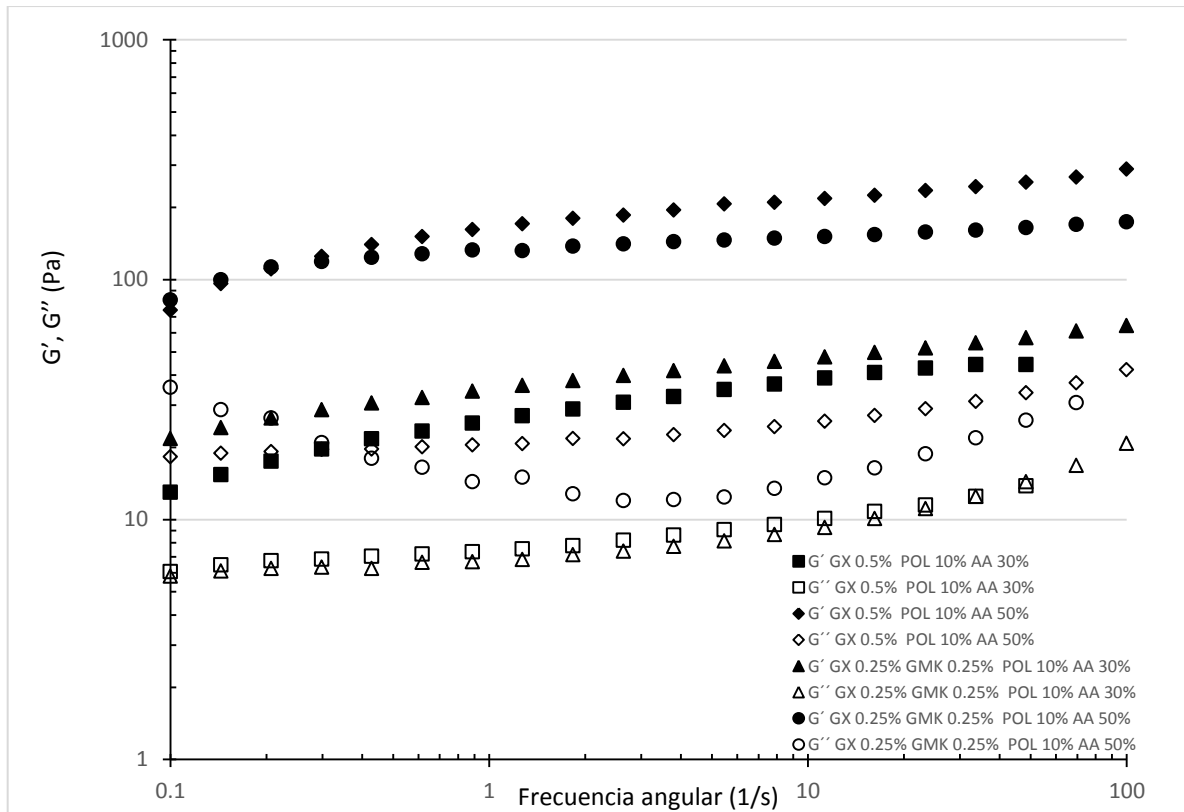


Figura 3.7 Módulos elástico (G') y viscoso (G''), en función de la velocidad angular de las emulsiones de polisorbato (POL), goma xantana (GX), glucomanano de konjac (GMK) y aceite de aguacate (AA).

Se observa que en los espectros mecánicos de las emulsiones en todas las mezclas ambos módulos tienen una dependencia con la velocidad angular y G' ésta por arriba de G'' , predominando la componente elástica. Las emulsiones con menor fracción de aceite y misma concentración de GK y GMK son las que presentan menor magnitud de G' y G'' . La emulsión en las que G' y G'' se presentan con mayor magnitud son las formuladas con GX al 0.5% POL al 10% y AA 50%. La emulsión con GMK 0.5% POL 10% y 30% AA fue muy inestable, debido a esto no se pudo determinar su comportamiento viscoelástico. La emulsión con GMK 0.5% POL 10% y 50% AA presentó características muy fluidas por lo que la obtención del espectro mecánico no se pudo realizar.

Estabilidad de las emulsiones con polisorbato

La estabilidad de una emulsión es la capacidad que tiene para resistir cambios en su estructura en función del tiempo (McClements, 1999) por lo que el uso de tensoactivos es crítico para la formación de una emulsión. En la Figura 3.8 se presenta un gráfico de ejemplo de la desestabilización observada en el fondo del tubo (7~10mm) que contenía una emulsión con polisorbato. El incremento del ancho y altura del pico negativo en la gráfica de retrodispersión representa el clarificado progresivo en función del tiempo, mientras que en la gráfica de transmisión aparece un pequeño pico positivo que indica que hay transmisión de luz debida a la migración de glóbulos o agregados de aceite hacia la superficie, propiciando la separación de fases.

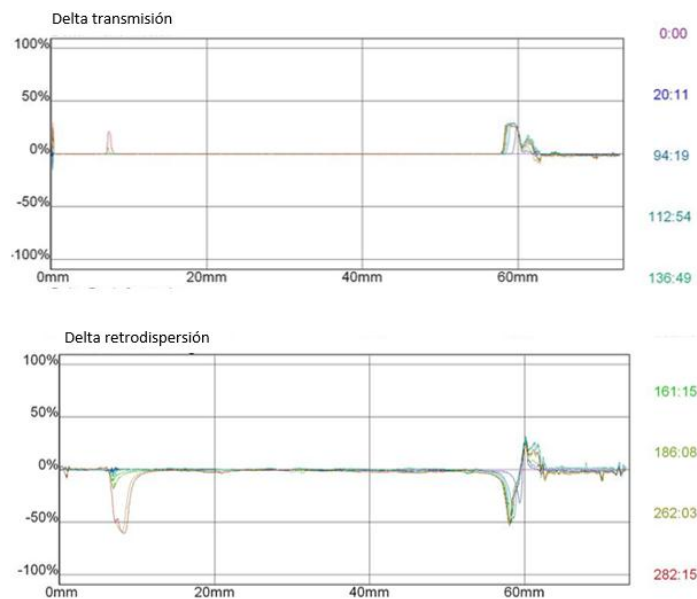


Figura 3.8 Graficas de transmisión y retrodispersión en modo referencia de una emulsión con 30% de aceite de aguacate, polisorbato al 10% goma xantana al 0.25% y glucomanano de konjac al 025%.

Para el análisis de la estabilidad de la emulsión, se delimitó la zona donde se observó el clarificado y en esta zona se obtuvo la cinética de espesor absoluto (incremento de la altura del clarificado), en modo referencia en función del tiempo,

y se realizó el ajuste a un modelo matemático que describiera la cinética de desestabilización de la muestra, un ejemplo se presenta en la Figura 3.9.

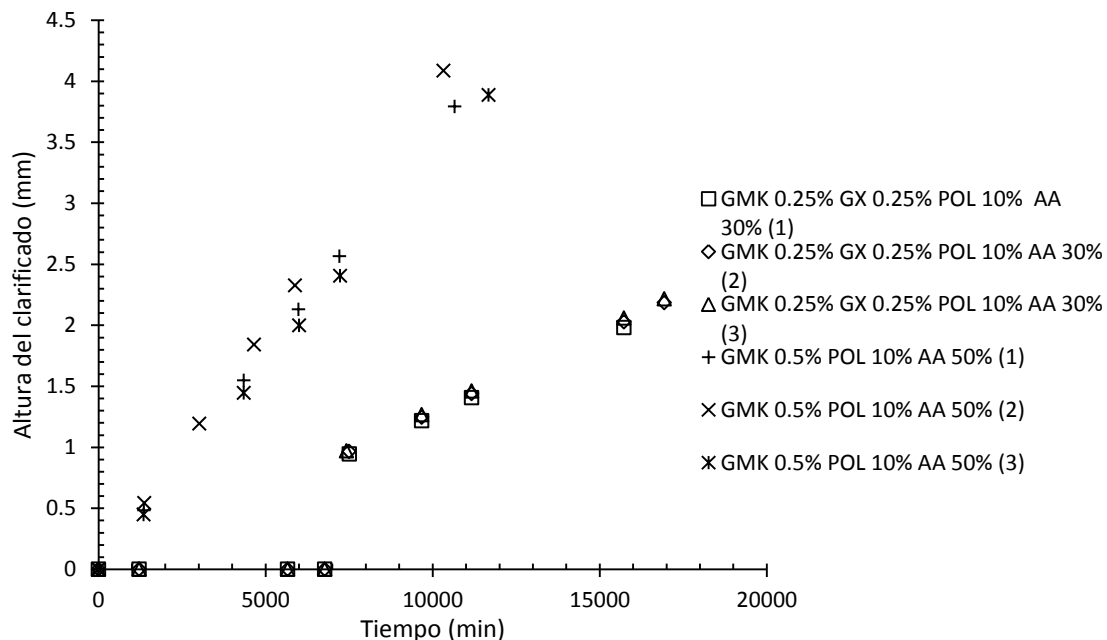


Figura 3.9 Cinética de desestabilización (clarificado) en emulsiones con polisorbato.

En la gráfica 3.9 se puede observar la tendencia lineal a la que se ajustó la cinética de desestabilización, este modelo matemático fue el que describió el comportamiento por el cual ocurrió la inestabilidad de las emulsiones con polisorbato. La pendiente del modelo lineal representa la velocidad de clarificación. En el Cuadro 3.6 se muestran los tiempos de estabilidad (el último valor del tiempo de almacenamiento donde no se presentó cambio aparente) y la cinética de desestabilización de las emulsiones con polisorbato.

Cuadro 3.6 Tiempos de estabilidad de las emulsiones con polisorbato al 10% en mezclas con glucomanano de konjac y goma xantana.

Muestra		Tiempo de inicio de desestabilización	Velocidad de desestabilización (mm/min)
Polisorbato al 10%			
GMK 0.5%	AA 30%	2 (min) ±0	muestra inestable
	AA 50%	1362.72 (días) ±10.97	3.76×10^{-04} ± 4.32×10^{-05}
GX 0.5%	AA 30%	N/A	muestra estable después de 460.04 (días) ±0.01
	AA 50%	N/A	muestra estable después de 460.24 (días) ±0.25
GMK 0.25% GX 0.25%	AA 30%	7481.46 (min) ±0.97	1.29×10^{-04} ± 3.6×10^{-05}
	AA 50%	N/A	muestra estable después de 460.47(días) ±0.78

Las muestras con GX (30 o 50% AA) y GMK/GX (50% AA) fueron estables durante 460.04, 460.24 y 460.47 días respectivamente, debido a que la GX (espesante), evita el contacto, agregación y posterior floculación de los glóbulos de aceite, porque confiere viscoelasticidad a la fase acuosa (Dickinson y Stainsby, 1988).

Las muestras que exhibieron un tiempo de estabilidad menor fueron aquellas que en su formulación tienen POL y GMK, esto puede ser debido al antagonismo observado en la reología de las emulsiones. Se sugiere una interacción repulsiva por efecto estérico entre los grupos acetilo (COCH₃-) del GMK y grupos oxo (-O-) del POL, de tal manera que ambos pierden sus propiedades funcionales, espesante y emulsionante, respectivamente. Sin embargo, al aumentar la fracción AA en la emulsión, el tiempo de estabilidad se incrementó, lo que sugiere que la interacción polisorbato/aceite favorece la estabilidad; en la interfase aceite/agua disminuyendo así la interacción POL/GMK. Angeles et al. (2016), en un estudio con polisorbato como emulsionante, indican que la estabilidad de las emulsiones que

lo contienen, se ve afectadas si se encuentra en exceso (concentración > 5%) por el efecto de depleción.

Las cinéticas de desestabilización presentadas en el Cuadro 3.6 son de tipo lineal, la analogía con este modelo matemático sugiere que la pendiente es la velocidad de desestabilización de las muestras. Cabe recalcar que la muestra con GMK al 0.5% y AA al 50% exhibió una velocidad de 3.76×10^{-04} mm/min y la muestra con GMK al 0.25%, GX al 0.25% y AA al 30% 1.29 mm/min; la diferencia entre estos resultados son debidos al antagonismo GMK/POL y a la floculación por depleción Angés et al. (2016).

El polisorbato al ser un emulsionante de bajo peso molecular, presenta una rápida adsorción en interfase con lo que facilita la emulsificación y aletarga la desestabilización disminuyendo el contacto entre fases, ya que se coloca en la interfase orientando su región polar hacia la fase acuosa y la cadena apolar hacia la fase oleosa (McClements, 1999, Angés et al., 2016). Sin embargo, cuando existen incompatibilidades con otros componentes del sistema, como en este caso con el GMK, aunado a un posible exceso de concentración, su propiedad emulsificante se ve afectada, provocando inestabilidad en las emulsiones y mermando su tiempo de vida útil.

Tamaño de partícula de las emulsiones con polisorbato

Las emulsiones son sistemas termodinámicamente inestables por lo que el tamaño de partícula aunado a las pruebas de estabilidad, permiten el conocimiento de los mecanismos por el cual ocurre la desestabilización para así poder modificarlo (McClements, 1999)

En la Figura 3.10 se muestra el tamaño de partícula sin ultrasonido (multimodal) y con ultrasonido (monomodal) de una de las emulsiones con polisorbato.

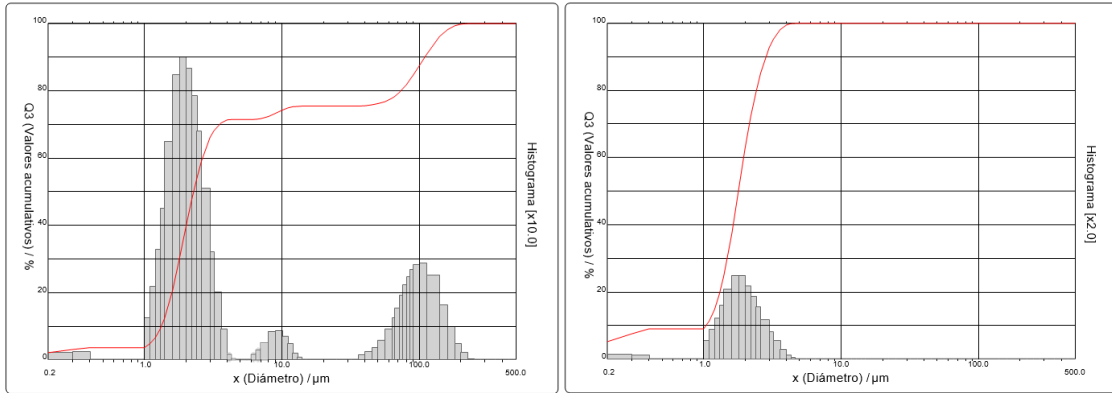


Figura 3.10 Histograma de distribución de tamaños de partícula y valores acumulativos (línea) de una emulsión con polisorbato.

En la Figura 3.10 se puede apreciar el comportamiento multimodal cuando no se aplica ultrasonido, esto comprueba la formación de agregados. Al emplear ultrasonido la distribución de tamaño de partícula se volvió monomodal. En un estudio publicado por Angés et. al. (2009) donde usa polisorbato como emulsionante, se reportaron distribuciones multimodales con tamaños de partícula desde 120 nm hasta 450 nm. En el Cuadro 3.7 se muestran los tamaños de partícula de las emulsiones con polisorbato al 10% en mezclas con GMK y/o GX con y sin aplicación de ultrasonido.

Cuadro 3.7 Diámetro medio de partículas y modas en las emulsiones con polisorbato al 10% en mezclas con glucomanano de konjac y/o goma xantana, con y sin aplicación de ultrasonido.

Muestra		Tamaño de partícula (μm)				
		Sin ultrasonido				Con ultrasonido
		Moda 1	Moda 2	Moda 3	Moda 4	
Polisorbato al 10%						
GMK 0.5%	AA 50%	0.4	3	10	104 ±12	2.85
GX 0.5%	AA 30%	0.4	1.8	10.1 ± 0.28	121 ± 16	1.58 ± 5.77X10⁻³
	AA 50%	0.35	1.8	11	140	1.63 ± 0.02
GMK 0.25% GX 0.25%	AA 30%	4	121.3 ± 16			3.5 ± 0.005
	AA 50%	0.3	2.43 ± 0.05	10.2 ± 0.35	140	2.31 ± 0.01

Se puede observar en el Cuadro 3.7 que las emulsiones sin aplicación de ultrasonido presentaron diferentes modas (multimodal); en contraste con el comportamiento monomodal que se observó al aplicar ultrasonido. En las emulsiones con GX al 0.5%, sin ultrasonido y dos concentraciones de AA (30, 50%), la emulsión con un contenido de AA del 30%, presentó tamaños de partícula que se encuentran entre 0.4 y 121 μm , mientras que con 50% de AA se encuentran en un intervalo entre 0.35 y 140 μm y con ultrasonido son 1.58 μm y 1.63 μm respectivamente. El hecho de que tengan un comportamiento multimodal indica la presencia de agregados debido a que el emulsionante no adsorbido en la interfase tiende a formar micelas que induce a los glóbulos de aceite a agruparse por efecto de depleción (Aranberri et al., 2006; Angés et al., 2016).

En cuanto a las emulsiones de con GMK 0.25% y GX al 0.25%, sin ultrasonido y dos concentraciones de AA (30, 50%), se observó comportamiento bimodal (4 y 121.3 μm) en la concentración de 30% de AA, en contraste con la concentración de 50% AA, la tendencia fue multimodal (0.3, 2.43, 10.2 y 140 μm). La aplicación de ultrasonido dio como resultado tamaño de partícula menores, con modas o valores medios de 3.5 y 2.31 μm , respectivamente; lo que indica que el incremento de la fracción de aceite propicia la presencia de diferentes tamaños de partícula, debido a que el tensoactivo no adsorbido en la interfase tiende a formar micelas que provoca que los glóbulos de aceite floculen debido al efecto de depleción. La presencia de micelas de tensoactivo da lugar a la exclusión de las moléculas de tensoactivo entre los glóbulos de aceite cuando están a una distancia menor que el diámetro de las micelas de tensoactivo, debido a la presión osmótica, eventualmente floculan, confirmando así que estas emulsiones son propensas a desestabilizarse (Dickinson et al., 1999).

3.3.2 Propiedades de las emulsiones de caseinato de sodio

El estudio del caseinato de sodio (CasNa) como emulsionante es de gran interés para conocer las ventajas y desventajas que presentan en la formulación de emulsiones. En la Figura 3.11 se muestra el comportamiento al flujo de las emulsiones con caseinato de sodio. Los datos presentados en la Figura

corresponden a las curvas de descenso ya que, con excepción de la emulsión que tiene GMK al 0.25%, GX al 0.25%, CasNa al 2% y AA al 30% con comportamiento tixotrópico, las curvas de ascenso y descenso coinciden.

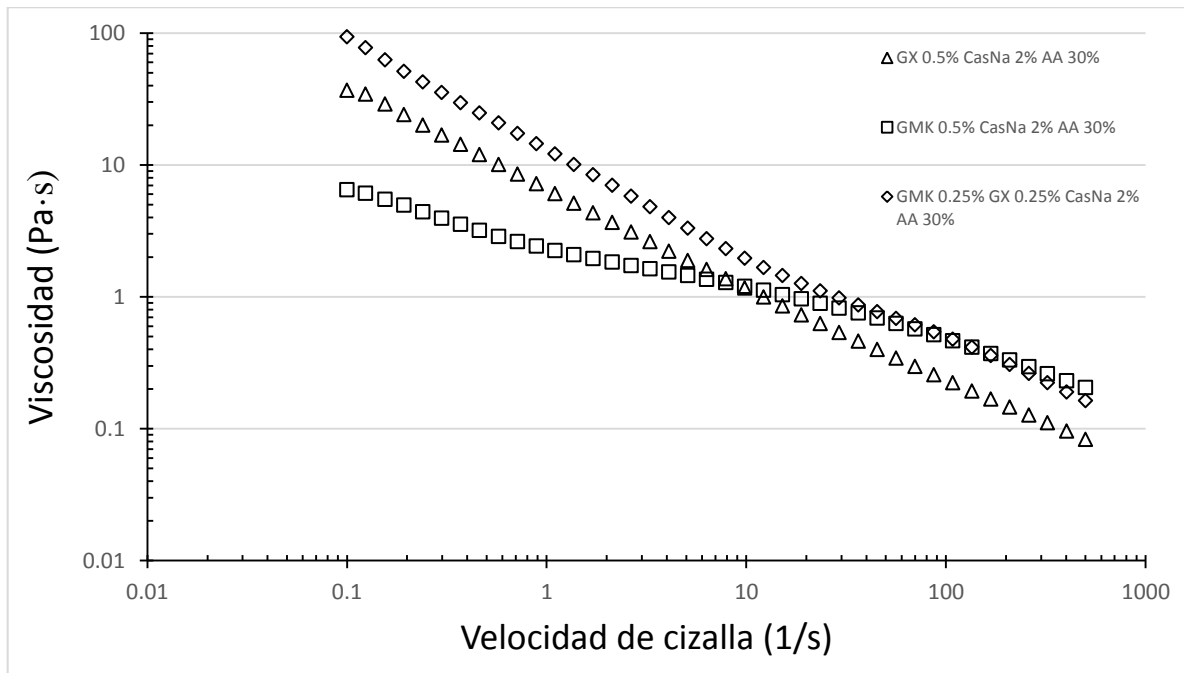


Figura 3.11 Viscosidad en función de la velocidad de cizalla de las emulsiones con caseinato de sodio (CasNa), xantana (GX), glucomanano de konjac (GMK) y aceite de aguacate (AA).

Debido a que la fracción de aceite del 50% resultó excesiva para la concentración de CasNa al 2% sólo se pudieron estudiar las emulsiones al 30% de aceite de aguacate (AA). La emulsión de GMK al 0.5%, CasNa al 2% y AA al 30% exhibió un comportamiento adelgazante a la cizalla donde predomina la reología del GMK con un aumento en la viscosidad en comparación con su fase acuosa (GMK 0.5%) y la mezcla de fases acuosas (GMK 0.5%/CasNa 2%), debido al fenómeno de coacervación compleja, atribuida a la deslocalización de los iones de la proteína y el polisacárido. La proteína y el polisacárido pueden formar complejos en solución; estos complejos son neutros y exhiben una interacción atractiva donde la proteína se difunde alrededor del polisacárido (Kruif et al., 2004); ese aumento en la viscosidad también se relaciona con el efecto electroviscoso que se da entre el

medio acuoso, y oleoso (McClements, 1999). En la emulsión de GX al 0.5%, CasNa al 2% y AA al 30% también se observó una tendencia adelgazante a la cizalla predominando la reología de la GX, probablemente existiendo interacciones electrostáticas con formación de complejos proteína/polisacárido que aumentan su viscosidad (Liu et al.2012,) en comparación con su fase acuosa (GX 0.5%) y con la mezcla de fases acuosas (GX 0.5%/CasNa 2%), además de un acomodo conformacional del CasNa que extiende sus partes hidrofóbica (lipófila) y lipófobas (hidrofílicas) adoptando tres distintas conformaciones (lazo, cola, línea) con el fin de minimizar la energía libre y así disminuir la separación de fases (Muñoz et al., 2007). La emulsión de GMK al 0.25%, GX al 0.25%, CasNa al 2% y AA al 30% exhibió un comportamiento adelgazante a la cizalla predominando el comportamiento de la GX a bajas velocidades de cizalla (0.1~30 1/s) aunque existe un incremento de viscosidad debida a las interacciones entre GX/GMK, GX/CasNa y GMK/CasNa, mientras que a altas velocidades de cizalla (30~500 1/s) predomina el comportamiento del GMK.

En el Cuadro 3.8 se muestran los parámetros reológicos de los modelos de ajuste de las emulsiones de caseinato de sodio en mezclas con glucomanano de konjac y goma xantana.

Cuadro 3.8 Comportamiento reológico de las emulsiones con caseinato de sodio.

Muestra		Ostwald de Waele		Herschel-Bulkley		
		n	k (Pa·s ⁿ)	σ_0 (Pa)	n	k (Pa·s ⁿ)
GMK 0.5%	AA 30%	0.52 $\pm 1.58 \times 10^{-3}$	4.13 ± 0.0436			
GX 0.5%	AA 30%			2.90 ± 0.1	0.37 $\pm 4.59 \times 10^{-3}$	3.69 ± 0.054
GMK 0.25% GX 0.25%	AA 30%			1.27 ± 0.015	0.57 $\pm 1.62 \times 10^{-3}$	1.99 ± 0.03

Las emulsiones con GMK presentaron un modelo reológico de Ostwald de Waele con un índice de consistencia de $4.13 \text{ Pa}\cdot\text{s}^n$. En las emulsiones con presencia de GX el modelo reológico que mejor ajustó fue el Herschel-Bulkley, en presencia del GMK, disminuyó el esfuerzo de cedencia y el índice de consistencia debido a que interfiere entre las interacciones entre GX/CasNa (Liu et al., 2012, Abbaszadeh et al., 2016, Kruif et al., 2004).

Al evaluar el comportamiento al flujo, la emulsión con 30% AA 0.25% GMK 0.25% GX y 2% CasNa presentó un comportamiento tixotrópico, para constatar este fenómeno se realizó una prueba a velocidad de cizalla constante y en función del tiempo, en la Figura 3.12 se muestra el grafico de viscosidad en función del tiempo de cizallamiento.

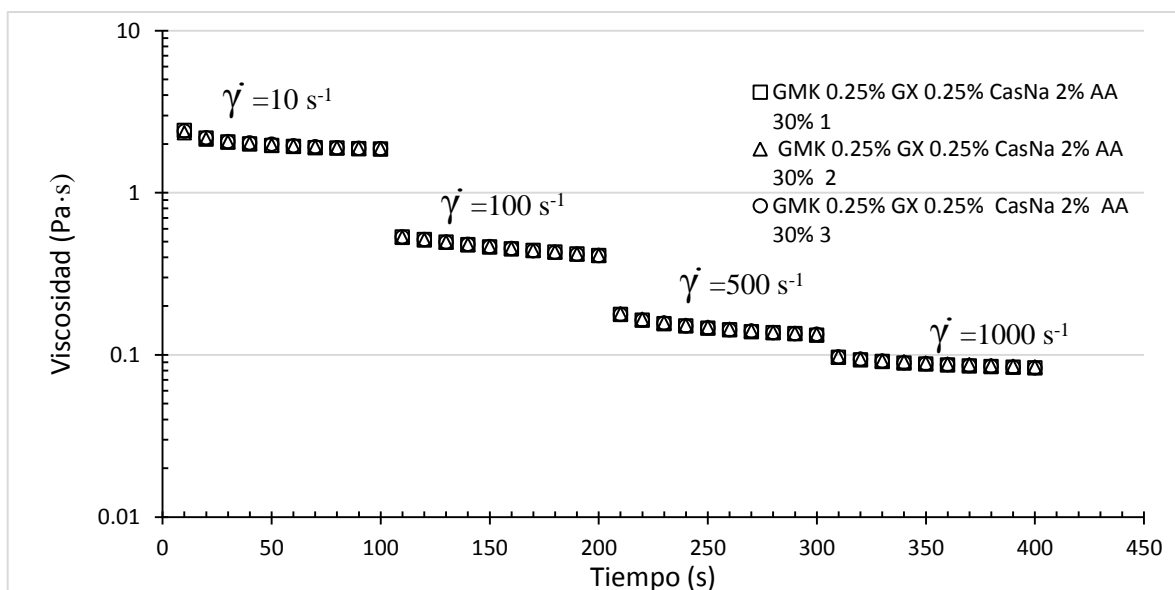


Figura 3.12 Viscosidad en función del tiempo a 4 distintas velocidades de cizalla de la emulsión (EMU) con 30% de aceite de aguacate (AA), 0.25% de glucomanano de konjac (GMK), 0.25% de goma xantana (GX) y 2% de caseinato de sodio (CasNa).

En la Figura 3.12 se puede observar el descenso de viscosidad en función del tiempo de para cada de velocidad de cizalla aplicada (10, 100, 500 y 1000 s⁻¹), lo que corrobora dos aspectos; la emulsión es un material con comportamiento fluidificante a la cizalla, a la vez que tiene dependencia con el tiempo de cizallamiento.

Una vez confirmado el comportamiento tixotrópico de la emulsión, se realizó una curva de ascenso-descenso de la velocidad de cizalla con el fin de observar el bucle de histéresis característico del comportamiento tixotrópico (Figura 3.13).

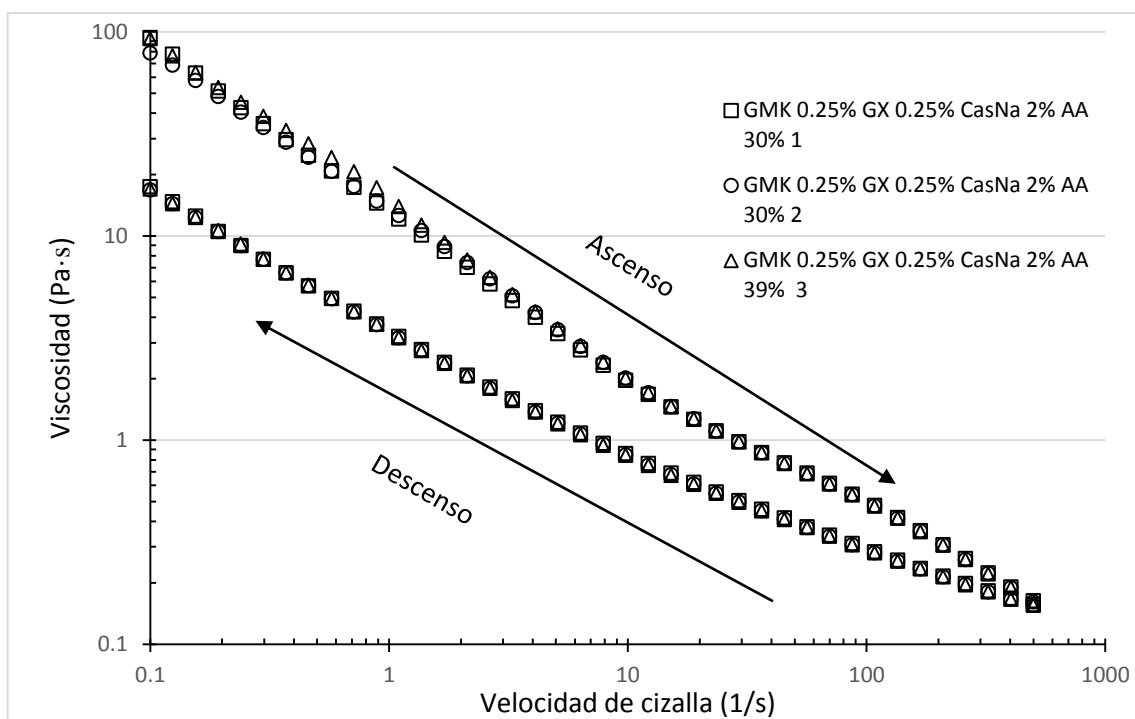


Figura 3.13 Curva de ascenso-descenso en función de la velocidad de cizalla de una emulsión con 30% de aceite de aguacate (AA), 0.25% de glucomanano de konjac (GMK), 0.25% de goma xantana (GX) y 2% de caseinato de sodio (CasNa).

El fenómeno de tixotropía es debido a la presencia de los glóbulos de aceite dispersos, o biopolímeros (GMK, GX, CasNa) en fase acuosa, los cuales se encuentran interactuando por medio de fuerzas débiles (puentes de hidrogeno, fuerzas de van der Waals) formando agregados, por lo que al someter a

cizallamiento la emulsión, se ocasiona la deformación y ruptura progresiva de estas interacciones, y por ende la resistencia al flujo decrece, por lo tanto se manifiesta un descenso de viscosidad en función del tiempo de cizallamiento (McClements, 1999).

En la Figura 3.13 se muestra el bucle de histéresis el cual tiene un área comprendida entre los segmentos de ascenso ($0.1-500 \text{ s}^{-1}$) y descenso ($500-0.1 \text{ s}^{-1}$), el cual tiene un valor de $7255.22 \text{ Pa}\cdot\text{s}^{-1}$, este valor tiene relación con el esfuerzo (trabajo) aplicado en un tiempo dado para romper parcialmente la estructura de la emulsión y pasar de un estado ordenado a una disrupción de las interacciones (atractivas o repulsivas) más sensibles.

El estudio de las propiedades viscoelásticas de las emulsiones con caseinato de sodio, evidenció que la zona viscoelástica línea se encontró en un intervalo de deformación de $0.01-0.1\%$, con este valor se determinaron los espectros mecánicos correspondientes (Figura 3.14).

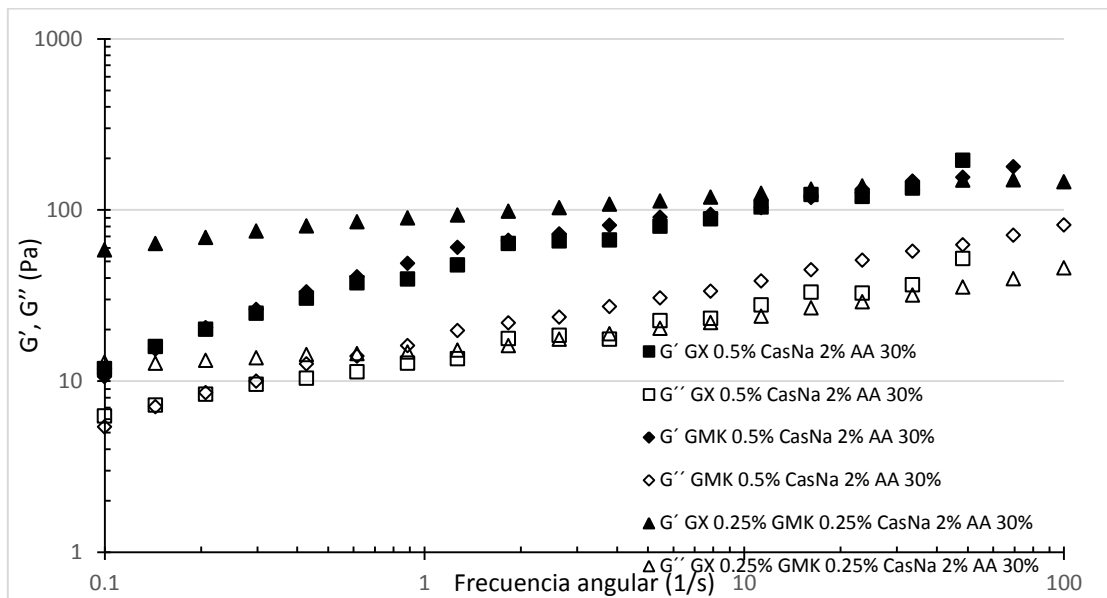


Figura 3.14 Módulos elástico (G') y viscoso (G''), en función de la velocidad angular de las emulsiones de caseinato de sodio (CasNa), Xantana (GX), glucomanano de konjac (GMK) y aceite de aguacate (AA).

Similar al comportamiento de las emulsiones con polisorbato al 10%, en todas las mezclas ambos módulos tienen una dependencia con la velocidad angular y G' está por arriba de G'' en todo el intervalo de velocidad angular estudiado, predominando la componente elástica. Las emulsiones con GMK son las que presentan menor magnitud de G' y G'' , y las emulsiones con mayor magnitud son las formuladas con la GX ya sea sola al 0.5%, CasNa 2% y AA al 30% o en mezcla GX 0.25%, GMK 0.25% CasNa 2% y AA 30%, debido a que el CasNa interacciona tanto con la GX y con el GMK.

Estabilidad de las emulsiones con caseinato de sodio

La estabilidad de una emulsión es la capacidad que tiene para resistir cambios en su estructura en función del tiempo (McClements, 1999) por lo que el uso de tensoactivos es crítico para la formación de una emulsión. En la Figura 3.15 se puede observar el seguimiento en función del tiempo a lo largo del tubo que contenía una emulsión con caseinato de sodio.

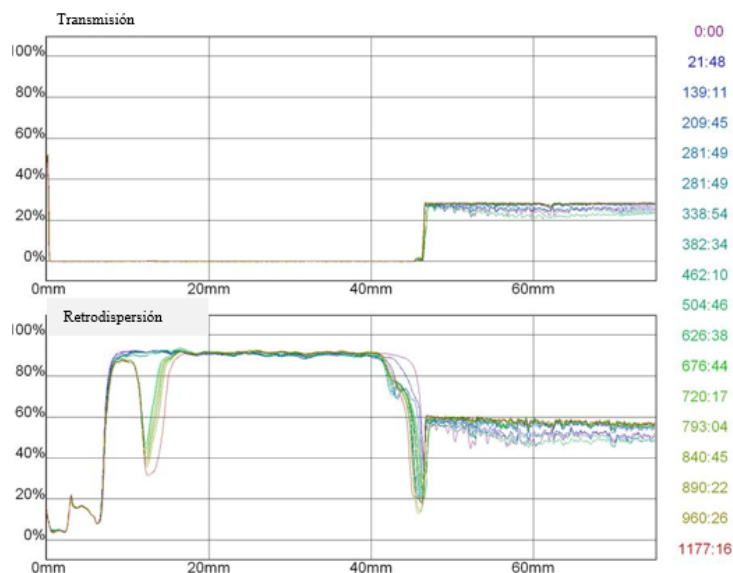


Figura 3.15 Graficas de transmisión y retrodispersión en modo referencia de una emulsión con 30% de aceite de aguacate, caseinato de sodio al 2% y glucomanano de konjac al 0.5%.

En la Figura 3.15 se observa el seguimiento en función del tiempo a lo largo del tubo de una emulsión con caseinato de sodio, se puede observar que presenta una zona de clarificado en el fondo del tubo, dado que existen incrementos en la retrodispersión de luz.

Para el análisis de la zona clarificada en la emulsión, se delimitó la zona donde se observó el clarificado y en esta zona se obtuvo la cinética de espesor absoluto en función del tiempo, y se realizó el ajuste a un modelo matemático que describiera la cinética de desestabilización de la muestra, un ejemplo se presenta en la Figura 3.16.

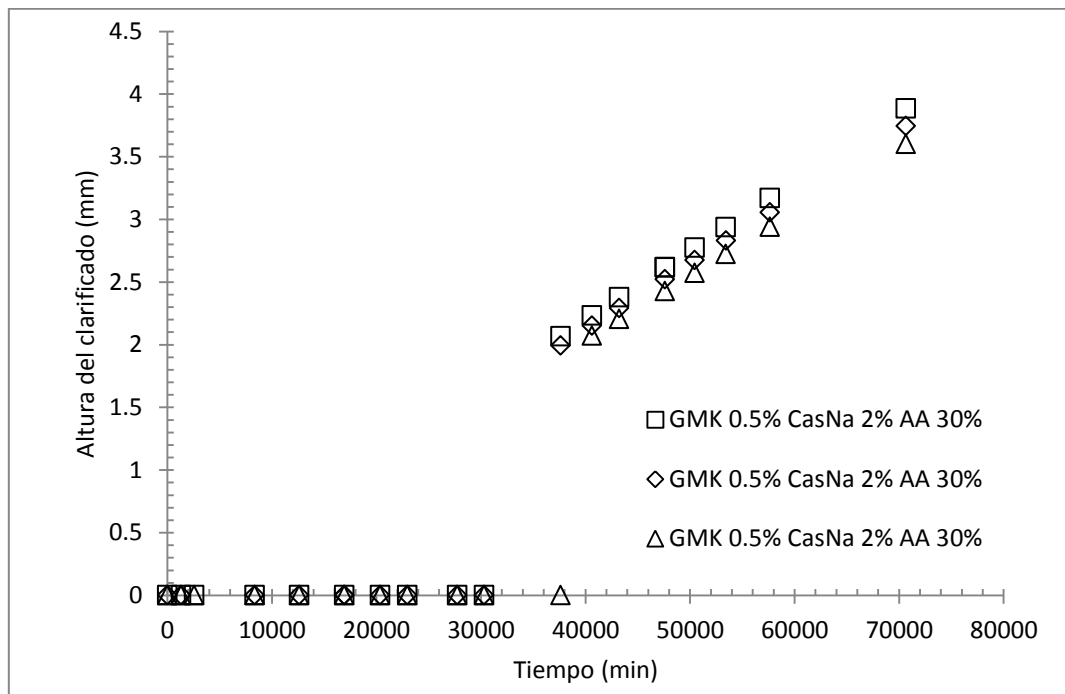


Figura 3.16 Cinética de desestabilización (clarificado) de emulsión con caseinato de sodio.

En la Figura 3.16 se muestra la cinética lineal de desestabilización a la cual se ajustó la emulsión con 0.5% GMK, 2% CasNa y 30% AA.

En el cuadro 3.9 se muestran los tiempos de estabilidad y las cinéticas de desestabilización de estas emulsiones.

Cuadro 3.9 Tiempos de estabilidad de las emulsiones con caseinato de sodio (CasNa) al 2%.

Muestra		Tiempo de inicio de desestabilización	Velocidad de desestabilización (<i>mm/min</i>)
GMK 0.5%	AA 30%	22.73 (días) ± 0.266	5.3X10⁻⁵ ± 2.9X10 ⁻⁵
GX 0.5%	AA 30%	N/A	Muestras estables después de 476.38 (días) ± 0.01
GMK 0.25% GX 0.25%	AA 30%	N/A	Muestras estables después de 473.24 (días) ± 0.01

La muestra que tiene GMK al 0.5% presentó un tiempo de estabilidad de 22.73 días, posterior a este tiempo comenzó a desestabilizarse, por lo que el seguimiento en función del tiempo se ajustó al modelo matemático de una línea recta, cuya pendiente tiene un valor de 5.3×10^{-5} mm/min, y ésta indica la velocidad con la que la separación de fases se llevó a cabo. En este sentido, fue la única muestra que presentó desestabilización. Estudios similares como el de Muñoz et al. (2007), indican que la mezcla de un polisacárido no iónico como lo es GMK provoca desestabilización al existir incompatibilidad termodinámica con el CasNa, debido a interacciones repulsivas que se producen a partir de efectos de exclusión de volumen, que consiste en que el volumen ocupado por uno de los biopolímeros no puede ser ocupado por el otro, que se encontrará “concentrado” en el resto de volumen disponible.

Estudios como el de Liu et al. (2012) indican que la interacción entre GX y CasNa da lugar a complejas fibras entre los biopolímeros, estas ocurren entre la fase acuosa e interfase, promoviendo así un tiempo de estabilidad mayor en esta emulsión, que es de 476.38 días. En el caso de la emulsión que contiene GMK al 0.25%, GX al 0.25% y CasNa al 2% también permaneció estable por un lapso de

476.24 días, aquí los fenómenos implicados son múltiples, dado que por un lado se encuentra la interacción entre GMK/GX, que ocasiona que la fase acuosa tenga un comportamiento viscoelástico, como lo menciona Abbaszadeh et al., (2016) al emplear una mezcla de estos dos polisacáridos y esto a su vez limita el movimiento de las partículas de aceite dispersas; adicionalmente se puede presentar la formación de complejos entre GX y CasNa, como ha sido reportado en estudios como el de Liu et al. (2012), donde se menciona que la compatibilidad y sinergismo entre estos biopolímeros se debe a que la GX promueve la rápida difusión de CasNa a lo largo de la interfase, otorgándole viscoelasticidad dificultando los fenómenos de inestabilidad además de la viscosidad aportada en el medio acuoso.

Tamaño de partícula de las emulsiones con caseinato de sodio

El tamaño de partícula es importante, debido a que tamaños de partícula menores pueden significar mayor estabilidad (Chan et al., 2016).

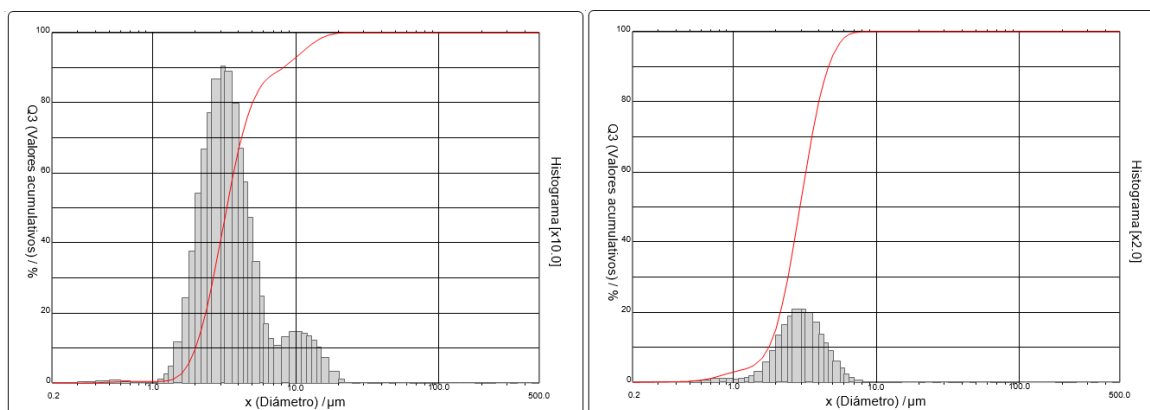


Figura 3.17 Histograma de distribución de tamaños de partícula y valores acumulativos (línea) sin ultrasonido (izquierda) y con ultrasonido (derecha) de una emulsión con caseinato de sodio.

En la Figura 3.17 se muestra los histogramas del tamaño de partícula de las emulsiones con caseinato de sodio; el comportamiento multimodal indica que

tienden a formarse agregados y al emplear ultrasonido se provoca una disgregación dando como resultado una tendencia monomodal.

En el Cuadro 3.10 se muestran los tamaños de partícula de las emulsiones con caseinato de sodio al 2% en mezclas con GMK y/o GX con y sin aplicación de ultrasonido

Cuadro 3.10 Diámetro medio de partículas y modas en las emulsiones con caseinato de sodio al 2% en mezclas con glucomanano de konjac y/o goma xantana con y sin aplicación de ultrasonido.

Muestra		Tamaño de partícula (µm)			
		Sin ultrasonido			Con ultrasonido
		Moda 1	Moda 2	Moda 3	
Caseinato de sodio al 2%					
GMK 0.5%	AA 30%	0.6	3.2	10.8 ± 0.28	3.09 ±5.77X10 ⁻⁰³
GX 0.5%	AA 30%	2.73 ±0.23	8	100	6.14 ±0.026
GMK 0.25% GX 0.25%	AA 30%	0.4	4.6	90	4.77 ±0.552

Se puede observar en el Cuadro 3.10 que las emulsiones sin aplicación de ultrasonido exhibieron un comportamiento multimodal (3 modas); en contraste con la tendencia monomodal que presentan al aplicar ultrasonido. Las emulsiones que contienen GX al 0.5% sin ultrasonido, tienen tamaños de partícula más grandes los cuales se encuentran entre 2.173 - 100 µm, mientras que, las emulsiones que solo tiene GMK al 0.5% sin ultrasonido, exhiben tamaños de partícula que van desde 0.6 - 10.8 µm, al emplear la mezcla GX/GMK a una concentración total de 0.5% y sin ultrasonido existen tamaños de partícula que oscilan entre 0.4 – 90 µm. Por lo que es evidente que el GMK al 0.5% provoca el desarrollo de menores tamaños de partícula (3.09 µm con ultrasonido), y aunque la GX promueve la difusión del CasNa en la interfase provoca tamaños de partícula mayores al

emplearse sola y en mezcla con GMK (6.14, 4.77 μm con ultrasonido, respectivamente).

CONCLUSIONES

El comportamiento al flujo del aceite y del polisorbato es newtoniano, la viscosidad del aceite es de 0.058 Pa s y la del polisorbato puro fue de 0.39 Pa s. En las disoluciones de polisorbato al 10 % y caseinato de sodio al 2%, su viscosidad es menor y se aproximan a la del disolvente solo (agua) a la misma temperatura.

En el caso de las fases acuosas, se observó comportamiento reológico fluidificante a la cizalla y el modelo que define a los datos experimentales fue el de Carreau, predominando el comportamiento del glucomanano de konjac o la goma xantana cuando se encontraban en mezcla.

El comportamiento al flujo observado en la emulsiones de igual manera fue fluidificante a la cizalla, las emulsiones con solo glucomanano de konjac o la goma xantana, se ajustaron al modelo reológico fue Carreau. Las emulsiones con mezclas de glucomanano de konjac, goma xantana y/o caseinato de sodio se ajustaron a los modelos de Ostwald de Waele o Herschel-Bulkley.

La evaluación de las propiedades viscoelásticas, evidenció que la zona viscoelástica lineal de todas las muestras se encontró en un intervalo de 0.01 a 0.1% de deformación. En la disolución con glucomanano de konjac o caseinato de sodio solas y en mezcla, el módulo de pérdida (G'') predomina sobre el módulo de almacenamiento (G'), ambos módulos dependen de la velocidad angular, presentando un comportamiento tipo solución diluida o solución concentrada, sin embargo, en las fases continuas con la presencia de goma xantana, el módulo de almacenamiento predomina sobre el módulo de pérdida a lo largo de todo el barrido de velocidad angular, con un comportamiento tipo gel débil.

En todas las emulsiones G' es mayor a G'' característico de un comportamiento predominantemente elástico (sólido viscoelástico), aumentando el orden de

magnitud de módulo de almacenamiento con el incremento de la concentración de aceite (50%).

En cuanto a la estabilidad de las emulsiones se puede concluir que con caseinato de sodio, 30% de aceite de aguacate, goma xantana y goma xantana con glucomanano de konjac, exhiben un tiempo estabilidad mayor a 1 año, con excepción de la emulsión que contienen sólo glucomanano de konjac, ya que su estabilidad fue menor a un mes. Con polisorbato, a pesar del antagonismo entre el glucomanano de konjac y el polisorbato, la incorporación de la goma xantana y el aumento de la fracción de aceite de aguacate (50%) alargan el tiempo de estabilidad por periodos mayores a un año.

En lo que respecta a tamaño de partícula de las emulsiones utilizando ambos emulsionantes (polisorbato y caseinato de sodio) en mezcla con el aceite de aguacate, presentaron un comportamiento multimodal indistintamente del polisacárido empleado (glucomanano de konjac, goma xantana). Las emulsiones con polisorbato mostraron mayor tamaño de partícula (0.3 a 140 μm) al compararlas con las emulsiones con caseinato de sodio (0.4 a 100 μm). La aplicación del ultrasonido evidenció la presencia de agregados disminuyendo el tamaño de partícula de los mismos.

Se puede concluir que, con los resultados obtenidos durante la experimentación, el uso de componentes funcionales tales como; el aceite de aguacate y glucomanano de konjac, resultaron alternativas viables en la formulación de una emulsión funcional, dado que se pudieron observar comportamientos reológicos diversos, así como tiempos de estabilidad mayores a un año, en la mayoría de las formulaciones, por lo que el empleo de estos componentes se recomienda para la sustitución o enriquecimiento de emulsiones aceite en agua, por ejemplo aderezos, mayonesas, bases para helados, sopas, cremas, postres.

REFERENCIAS

- Abbaszadeh A., MacNaughtan W., Sworn G., Foster T. (2016). New insights into xanthan synergistic interactions with konjac glucomannan: A novel interaction mechanism proposal. *Carbohydrate Polymers*, 144, 168-177.
- Álvarez M, F, Landin M, L., Martínez P, R, (2008). Konjac glucomannan and konjac glucomannan/xanthan gum mixtures as excipients for controlled drug delivery systems. Diffusion of small drugs. *International Journal of Pharmaceutics*, 349, 1-2.
- Anges, T., Kelvin, K.T. G., Jingyuan, W., Indrawati, O., Sanghoon, K., Hae-Soo, K., Sung Je, L. (2016). Physicochemical properties of whey protein, lactoferrin and Tween 20 stabilised nanoemulsions: Effect of temperature, pH and salt. *Food Chemistry*, 197, 297-306.
- Aranberri, I., Binks, B.P., Clint, J.H., Fletcher, P.D.I. (2006). Elaboración y caracterización de emulsiones estabilizadas por polímeros y agentes tensoactivos. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 7, 211.231.
- Arancibia, C., Bayarri, S., Costell, E. (2013). Comparing Carboxymethyl Cellulose and Starch as Thickeners in Oil/Water Emulsions. Implications on rheological and structural properties. *Food Biophysics*, 8, 122-136.
- Badui, S.D. (2006). Química de los alimentos. 4ª ed. México: Pearson.
- Casanova, H.F., Cardona S. C. (2004). Emulsiones o/w estabilizadas con caseinato de sodio: efecto de los iones calcio, concentración de proteína y temperatura. *Vitae*, 11, 13-19.
- Castañeda A., D, P. López V., G. Guel S., E. Ramos C., A. Arizav O., C.D. Carrera M., R. Portillo-Reyes. (2015). Caracterización oxidativa de aceite de aguacate hass y aceites de aguacate criollo (*P. Americana Mill. Var. Drymifolia*). VII Congreso mundial de la palta. Peru. 423-429.
- Carreau P., (1972). Rheological equations from molecular network theories. *Journal of Rheology*, 16, 99.

- Chan, Y. K., Budgett, S. C., MacGibbon, A. K., Quek, S.Y., Kindleyside, S., Poppitt, S.D. (2017). Small particle size lipid emulsions, satiety and energy intake in lean men. *Physiology & Behavior*, 169, 98-105.
- Ching-Feng, M., Worasaung, K., Yuan-Chang, C., Cheng-Ho, C. (2012). On the interaction between konjac glucomannan and xanthan in mixed gels: An analysis based on the cascade model. *Carbohydrates polymers*. 89, 98-103.
- Clark, R. 2004. Hydration, the forgotten hydrocolloid property, En Williams PA, Phillips, GO. (Eds.) *Gums & Stabilisers for the Food Industry*. 12, 346-353 Royal Society of Chemistry. Cambridge
- Creus S. A. (2001). *Instrumentación industrial* (8ª ed.). Barcelona: Marcombo.
- Dickinson, E. y Stainsby, G. (1988). *Advances in food Emulsions and Foams*. Gran Bretaña: Elsevier Applied Science.
- Dickinson, E., Ritzoulis, C., Povey, M. J. W. (1999). Stability of Emulsions Containing Both Sodium Caseinate and Tween 20. *Journal of Colloid and Interface Science*, 212, 466-473.
- Fitzsimons, S.M., Tobin, J. T., Morris, E.R. (2008). Synergistic binding of konjac glucomannan to xanthan on mixing at room temperature. *Food Hydrocolloids*, 22, 36-46.
- García, F., Santos, V., Casas, J. (2000). Xanthan Gum: Production, recovery and properties. *Biotechnology Advances*, 18, 549-579.
- González, C. A., Fernández, M. N., Sahagún, A. M.a., García, V. J. J., Díez, L. M.a. J., Calle, P. Á. P., Castro, R. L.J., Sierra, V. M. (2004). Alimentos funcionales Glucomanano: propiedades y aplicaciones terapéuticas. *Nutrición Hospitalaria*, 19, 45-54.
- Huck-Iriart, C., Rincón-Cardona, J. A., Montes-de-Oca-Ávalos. J., Candal, R. J. (2014). Gelificación de emulsiones de caseinato de sodio como alternativa a las grasas trans. *Ciencia e investigación*, 64, 5-16.
- Huck-Iriart, C., Montes-de-Oca-Ávalos, J., Herrera, L. M., Jorge, C. R., Pinto-de-Oliveira, C. L., Linares-Torriani, I. (2016). New insights about flocculation process in sodium caseinate-stabilized emulsions. *Food Research International*, 89, 338-346.

- Kontogiorgos, V., Biliaderisa, C. G., Kiosseogloub, V., Doxastakis, G. (2004). Stability and rheology of egg-yolk-stabilized concentrated emulsions containing cereal b-glucans of varying molecular size. *Food Hydrocolloids*, 18, 987-998.
- Kosegarten-Conde, C. E., Jiménez-Munguía, M. J. (2012). Factores principales que intervienen en la la estabilidad de una emulsión doble. *Temas selectos de ingeniería en alimentos*, 2, 1-18.
- Kruif, C. G., Weinbreck, F., Vries, R. (2004). Complex coacervation of proteins and anionic polysaccharides. *revista?*, 9, 340-349.
- Liu, L., Zhao, Q., Liu, T., Long, J., Kong, J., Zhao, M. (2012). Sodium caseinate/xanthan gum interactions in aqueous solution: Effect on protein adsorption at the oil water interface. *Food Hydrocolloids*, 27, 339.346.
- Martínez, N. L., Carnacho, R. F., Rodriguez, V. S., Moreno, R. M. V. (1988). Extracción y caracterización del aceite de aguacate. *Grasas y Aceites*, 39, 272-277.
- Martínez-Padilla, L. (2015). Guía de operación del reómetro Physica MCR301, Documento Interno Lapryfal, FESC, UNAM.
- Martínez-Padilla, L.P., Casas-Alencáster, N.B. (2016). Glucomanano de konjac, un polisacárido bifuncional de origen asiático. En M.E. Ramírez Ortiz (Ed.). *Alimentos Funcionales de Hoy*. Barcelona, España: *OmniaScience*, 67-96.
- McClements D.J. (1999) .Food emulsions 1ª ed. Washington, DC, USA: CRC Press.
- Mengual, O., Meunier, G., Cayre´, I., Puech, K., y Snabre, P. (1999). TURBISCAN MA 2000: multiple light scattering measurement for concentrated emulsion and suspension instability analysis. *Talanta*, 50, 445–456.
- Mewis, J., Wagner, N. J. (2009). Thixotropy. *Advances in Colloid and Interface Science*. 147-148, 214-227.
- Muñoz, J., Alfaro M. C., Zapata I. (2007). Avances en la formulación de emulsiones. *Grasas y Aceites*, 58, 64-73.
- NMX-F-317-S-1978. Determinación de pH en alimentos. Normas Mexicanas. Dirección General de Normas.

- Paradossi G., Chiessi E., Barbiroli A., Fessas D. (2002). Xanthan and glucomannan mixtures: synergistic interactions and gelation. *Biomachromolecules*, 3, 498 -504.
- Pérez R. R., Villanueva R. S., Cosío R. R., (2005). El aceite de aguacate y sus propiedades nutricionales. *e-Gnosis*, 3, 1-11.
- Quesada, M. S., (2007). Manual de experimentos de laboratorio para bioquímica. 1ª ed. Costa Rica: Editorial Universidad Estatal a Distancia.
- Requejo, C., Lund, C., White, A., Wong, M., McGhie, T., Eyres, L., Boyd, L., Woolf, A., (2003). Aceite de Aguacate por Presión en Frío-una novedad saludable. Congreso Mundial del Aguacate. España. A-205. 460-461.
- Santos, J., Calero, N., Muñoz, J., (2016). Optimization of a green emulsion stability by tuning homogenization rate. *RCS Advances*, 6, 57563–57568.
- Sosa-Herrera M. G., (2016). Estabilidad de sistemas dispersos. Material de apoyo del TMIA Reología y Textura de Alimentos. Documento Interno Lapryfal, FESC, UNAM.
- Steffe J.P., (1996). *Rheological Methods in Food Process*. 2ª ed. East Laning, USA.
- Vidal, C. M. C., (2008). Alimentos funcionales: Algunas reflexiones en torno a su necesidad, seguridad y eficacia y a cómo declarar sus efectos sobre la salud. *Humanitas*, 24, 1-27.
- Xie, X., Agoub, A. A., Morris, E. R. (2017). Effect of molecular weight on the ability of guar gum to enhance “weak gel” rheology of microdispersed oxidised cellulose (MDOC). *Carbohydrate polymers*. 169, 193-197.