



JORNADAS DE JÓVENES INVESTIGADORES DE LA A.U.G.M.

“CIENCIA Y TECNOLOGÍA PARA LA INTEGRACIÓN REGIONAL”

Universidad: Universidad Nacional de La Plata
Facultad/Instituto/Centro,etc: Centro de Investigación y Desarrollo en Criotecnología de Alimentos (CIDCA). Facultad de Ciencias Exactas.
Departamento Cátedra:
Curso de Posgrado (si fuera necesario)
Dirección: 47 y 116
Teléfono: (0221) 4254853 Fax: E-mail: quintana@quimica.unlp.edu.ar
Autor: Quintana, Justo Manuel
Título: Efecto de la formulación sobre la microestructura y estabilidad de emulsiones alimenticias aceite en agua.
Núcleo Disciplinario o Comité Académico: Agroalimentos
Otros miembros del grupo (si fuera necesario): Califano, Alicia y Zaritzky, Noemí
Palabra Clave: emulsión alimenticia (Español), emulsão alimenticia (Portugués)



EFFECTO DE LA FORMULACIÓN SOBRE LA MICROESTRUCTURA Y ESTABILIDAD DE EMULSIONES ALIMENTICIAS ACEITE EN AGUA.

Manuel Quintana¹, Alicia Califano¹ y Noemí Zaritzky^{1,2}

¹ Centro de Investigación y Desarrollo en Criotecología de Alimentos (CIDCA). Fac. Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata – CONICET. 47 y 116, La Plata (1900). ARGENTINA ² Departamento de Ingeniería Química, Fac. Ingeniería, UNLP.

INTRODUCCION

La calidad de un alimento se halla estrechamente ligada a su microestructura, a sus propiedades fisicoquímicas y a su seguridad sanitaria. Una emulsión es una dispersión macroscópica de dos líquidos, uno de los cuales forma la fase continua del sistema. Este sistema es termodinámicamente inestable, y a menos que se lo estabilice cinéticamente, se separa en un período corto de tiempo. Las sustancias que se utilizan para estabilizar las emulsiones se denominan emulsificantes y comprenden una gran variedad de moléculas, entre las que se encuentran compuestos anfipáticos de peso molecular medio. Entre ellos, los ésteres del sorbitol (Spans) y sus correspondientes derivados etoxilados (Tweens) son ampliamente utilizados en la industria alimenticia.

El balance hidrofílico-lipofílico (BHL) ha sido durante mucho tiempo una regla muy utilizada para la selección de emulsificantes no proteicos que optimizan la estabilidad de un sistema dado. Este número se basa en el porcentaje relativo de grupos hidrofílicos a lipofílicos en la molécula de surfactante. La utilidad del BHL es, sin embargo, un tanto limitada para analizar la estabilidad de emulsiones pues no considera que los otros componentes presentes pueden causar cambios en la estabilidad del sistema.

Los objetivos del presente trabajo fueron vincular los efectos que producen diferentes formulaciones sobre la microestructura y estabilidad de sistemas emulsionados aceite en agua a través del análisis del efecto de la fuerza iónica y de diferentes mezclas de emulsificantes no proteicos (diferentes BHL), relacionando los resultados con el balance hidrofílico-lipofílico.

MATERIALES Y METODOS

Para establecer el efecto de la utilización de mezclas de emulsificantes (diferentes BHL) en la microestructura y estabilidad de los sistemas, se formularon emulsiones modelo aceite en agua con una concentración de 40 %p/p de aceite comercial de girasol, una concentración constante de 1 %p/p de emulsificante pero con diferentes relaciones de Tween 60 (T60), BHL = 14,9 a Span 60 (S60), BHL = 4,7) de modo de obtener diferentes valores de BHL para el mismo sistema. El T60 es sorbitol esterificado con ácido esteárico con los grupos oxhidrilos etoxilados mientras que el S60 es sorbitol esterificado con ácido esteárico que al no estar etoxilado como el T60, tiene menor carácter polar.

El efecto de la fuerza iónica sobre la microestructura y la estabilidad se estudió en un segundo grupo de experimentos en cual se mantuvo el BHL (7,4) y se fue variando la fuerza iónica entre 0 y 0,2; mediante el agregado de cantidades adecuadas de cloruro de sodio.

Para evitar el desarrollo de microorganismos se agregó 0,01 %p/p de azida sódica en todos los sistemas en estudio. Para emulsificar la mezcla agua-aceite se utilizó un homogenizador Ultra-Turrax T25; las condiciones de emulsificación fueron 11500 rpm, durante 4 minutos. Se obtuvieron micrografías de las emulsiones; a partir de las micrografías digitalizadas, y empleando un software de Análisis de Imágenes (Global Lab Image), se determinó el diámetro medio de Sauter (o $D[3,2]$) y su respectiva varianza (Var $D[3,2]$). El diámetro medio de Sauter se calculó utilizando la siguiente expresión:

$$D[3,2] = \frac{\sum_{i=1}^N (n_i d_i^3)}{\sum_{i=1}^N (n_i d_i^2)} \quad (1)$$

Para cada $D[3,2]$ se calculó su respectiva varianza (Green and Margerison, 1978); la varianza está relacionada con la polidispersidad del sistema. Tanto el $D[3,2]$ como su varianza se realacionan con la estabilidad del sistema cuando la relación volumen/área es importante, como en el caso de sistemas emulsinados.

La estabilidad de los sistemas fue analizada utilizando un equipo QuickScan (Beckman-Coulter), el cual determina la estabilidad en base a la luz dispersada por la muestra. La muestra a ser medida es colocada en un tubo cilíndrico de vidrio, donde es irradiada por un haz de luz infrarroja ($\lambda=850\text{nm}$). Un detector de transmisión recibe la luz que atraviesa la muestra (0°), mientras que el detector que se encuentra a 135° recibe la luz dispersada por la misma. El haz de luz que irradia la muestra posee un dispositivo que permite

obtener los perfiles de luz transmitida y dispersada a lo largo de toda la longitud de la muestra (65 mm). Cuando la emulsión es muy opaca (alta concentración de gotas) se observa una importante señal en la luz dispersada y una respuesta casi nula en la luz transmitida; ocurre lo opuesto cuando el sistema tiene muy baja concentración de partículas. Una vez que la muestra se ubica en el instrumento se obtienen ambos perfiles cada 5 minutos, lo que permite ver la respuesta del sistema en el tiempo. Si el sistema fuese muy estable no se observarían cambios al transcurrir el tiempo. Para analizar la estabilidad de los sistemas se utiliza el perfil a tiempo cero como referencia.

RESULTADOS Y DISCUSION

En la Figura 1 se observa que al incrementar la cantidad del emulsificante hidrofílico (T60), lo cual implica un BHL mas alto, el tamaño de las gotas disminuye debido a la reducción en la tensión interfacial. Se modelizaron los datos y se obtuvo la siguiente relación no lineal:

$$D[3,2] = 17,4 \cdot BHL / (BHL - 2,4) \quad (2)$$

La varianza de los respectivos D[3,2] (la cual está relacionada con la polidispersidad) se incrementó aproximadamente 6 veces cuando el BHL disminuyó de 14,9 a 4,7.

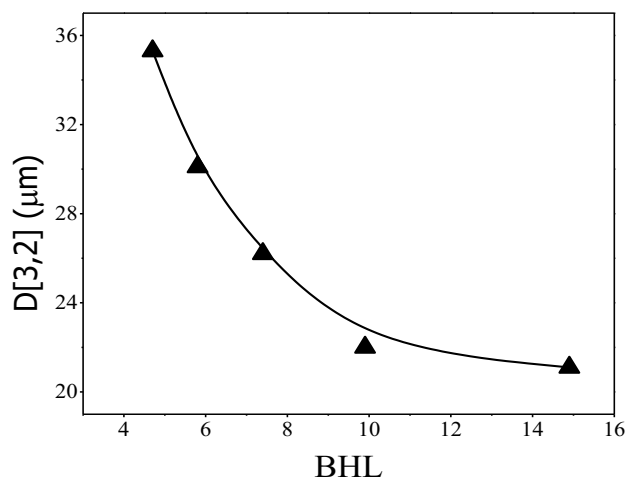


Fig. 1. Diámetro medio de Sauter (D[3,2]) en función del balance hidrofílico-lipofílico (BHL) para las emulsiones aceite en agua que contienen 40% p/p de aceite y con una concentración total de emulsificante de 1 %p/p.

▲, resultados experimentales y — resultados predichos.

El estudio de la estabilidad de una emulsión usando el QuickScan implica que, mientras el cremado progresa, la luz dispersada en el fondo del tubo disminuye con el tiempo debido a que disminuye la

concentración de partículas en esa región. Para poder evaluar los cambios en la concentración de aceite a lo largo del tubo los perfiles de luz dispersada se integran en la zona inferior (zona clarificada) para cada tiempo. La diferencia entre la luz dispersada promedio con respecto a la inicial ($t = 0$) fue definida como Δ_{BS} , y la diferencia a tiempo infinito ($\Delta_{BS\infty}$). $\Delta_{BS\infty}$ es una medida de la clarificación de la zona inferior.

Si el proceso de cremado (monitoreado a través de los cambios de Δ_{BS}) sigue una cinética de primer orden, entonces:

$$-d(\Delta_{BS})/dt = k.(\Delta_{BS} - \Delta_{BS\infty}) \quad (3)$$

donde t es el tiempo transcurrido en minutos y k es la constante de velocidad, que es proporcional a la velocidad de cremado (Quintana y col., 2001).

Integrando la ecuación 3 entre $t = 0$ (donde $\Delta_{BS} = 0$) y un tiempo t dado, se obtiene la ecuación:

$$\Delta_{BS} = \Delta_{BS\infty} (1 - \exp(-k.t)) \quad (4)$$

La ecuación 4 fue ajustada a las curvas experimentales de Δ_{BS} versus el tiempo mediante un análisis de regresión no lineal. Se obtuvo una buena concordancia entre los resultados medidos y los calculados (Fig. 2).

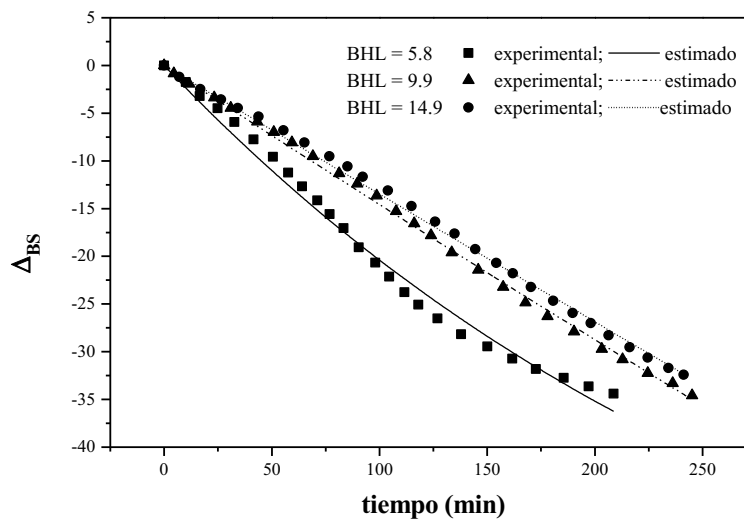


Fig. 2. Δ_{BS} en función del tiempo para emulsiones aceite en agua con 40% p/p de aceite con un contenido total de emulsificante de 1% p/p. Los símbolos corresponden a los datos experimentales mientras que las curvas muestran los datos predichos para BHL = 5,8; 9,9 y 14,9

Como se puede ver en la Tabla 1, los sistemas con mayor BHL muestran menores valores de k y por lo tanto, mayor estabilidad. Sin embargo, las velocidades de cremado no varían linealmente con el BHL como lo predice la teoría clásica. El incremento del tamaño de las gotas y la polidispersidad al aumentar el porcentaje de S60 no parece ser lo suficientemente grande

como para producir un efecto tan notable en la estabilidad. Los resultados pueden explicarse a través de la influencia que tienen los emulsificantes en la naturaleza de las interacciones entre las gotas.

Tabla 1 – Efecto del BHL en la velocidad de cremado de emulsiones estabilizadas con mezclas de T60 y S60 (concentración total de emulsificante 1 %p/p).

BHL	Velocidad de cremado $k \times 10^4 \text{ (min}^{-1}\text{)}^a$
4,7 [100 % S60]	39 (1)
5,8 [25% T60 + 75% S60]	32 (1)
7,4 [50% T60 + 50% S60]	4,6 (0,05)
9,9 [75% T60 + 25% S60]	2,83 (0,01)
14,9 [100% p/p T60]	0,97 (0,01)

^a: desviación estándar entre paréntesis

Los emulsificantes no iónicos pueden estabilizar las emulsiones alimenticias a través de fuerzas estéricas de corto alcance, las cuales son lo suficientemente fuertes como para prevenir que las gotas se acerquen y se agreguen. Al disminuir el BHL, disminuye el número de grupos hidrofílicos que se proyectan en la fase acuosa, los cuales evitan que las gotas se acerquen y se agreguen. Cuando la fase continua que rodea las gotas es un solvente pobre (como lo es el agua para el S60), las moléculas de surfactante tienen más afinidad por ellas mismas, así, el aumento de la concentración de S60 en la zona de interpenetración es termodinámicamente favorable debido a que incrementa el número de contactos entre las moléculas de surfactante y por lo tanto conduce a una interacción atractiva entre las gotas que lleva a que se agreguen y aumente la velocidad de cremado (Mc Clements, 1999).

La presencia de cloruro de sodio modificó el comportamiento de los sistemas emulsionados con respecto a los sistemas control sin cloruro de sodio; se observó una interfase nítida entre la zona de cremado y la zona clarificada. La estabilidad de la emulsión disminuyó cuando se incrementó la fuerza iónica de los sistemas, aunque el $D[3,2]$ no varió significativamente (Tabla 2).

Tabla 2- Efecto de la fuerza iónica sobre la velocidad de cremado de emulsiones 40 %p/p con una concentración total de emulsificante de 1 %p/p (0,5 %T60 + 0,5 %S60, BHL = 7,4).

Concentración de sal y fuerza iónica (I)	D[3,2] (μm)	Velocidad de cremado $k \times 10^4$ (min^{-1}) ^a
0 M NaCl, 0 M KCl, I = 0	26,2	4,6 (0,05)
0,05 NaCl, I = 0,05	25,6	128 (4)
0,1 NaCl, I = 0,1	29,6	266 (5)
0,2 NaCl, I = 0,2	27,3	242 (4)

^a: desviación estándar entre paréntesis

Las interacciones estéricas son uno de los más importantes mecanismos de estabilización de las emulsiones alimenticias sin embargo, algunas emulsiones son estabilizadas por una combinación de interacciones electrostáticas y estéricas. Nuestros datos experimentales sugieren que al aumentar la concentración de electrolito en la fase acuosa, el espesor de la doble capa eléctrica que rodea las gotas se reduce, disminuyendo la repulsión entre las gotas hasta un punto en que no se puede prevenir la agregación y la velocidad de cremado aumenta. Las micrográficas tomadas inmediatamente después de la emulsificación permitieron observar la presencia de flóculos, lo cual valida esta hipótesis. A pesar de que ambos emulsificantes son no iónicos, se ha reportado en la bibliografía que ésteres del sorbitol etoxilados tales como Tween 40 y Tween 85 poseen una carga superficial (Aizawa y col., 2000).

CONCLUSIONES

Se observó una dependencia no lineal sobre el diámetro medio de Sauter de las gotas y sobre la estabilidad de las emulsiones al variar el BHL. Valores de BHL mayores llevan a un aumento en la estabilidad lo cual puede ser atribuido a las interacciones estéricas.

El cloruro de sodio no afectó significativamente los diámetros de Sauter pero disminuyó la estabilidad de los sistemas debido a que produjo un descenso en la repulsión electrostática entre las gotas.

BIBLIOGRAFIA

Aizawa H, Tsutsumi M, Masaki T, Liu XQ, Watanabe Y, Nabetani H, Nakajima N, Ichikawa S, Ihara H, Sano Y. 2000. Difference in dispersed properties of O/W emulsion prepared with polyoxyethylene [20] sorbitan monopalmitate (Tween 40) or polyoxyethylene [20] sorbitan trioleate (Tween 85). *J Jpn Soc Food Sci Tech* 47(7):487-495.

Green JM, Margerison D. 1978. *Statistical treatment of experimental data*. Elsevier Scientific Pub. Co.

McClemens DJ. 1999. *Food Emulsions: Principles, Practice and Techniques*. Florida: CRC Press.

Quintana JM, Califano A, Zaritzky NE. 2001. Influence of formulation on droplet distribution and stability of food emulsions stabilized with mixed emulsifiers. *J. Scanning Microscopies* 23 (3), en prensa.