



Biblioteca Central
Fac. Cs. Exactas
U.N.L.P.

Universidad Nacional de La Plata
Facultad de Ciencias Exactas
Departamento de Química

***Microestructura, estabilidad y propiedades reológicas de
emulsiones alimentarias estabilizadas con hidrocoloides***

Tesis Doctoral

Justo Manuel Quintana

2003

*TESIS
Nº 1039*

DONACION.....
A.....
Fecha *03-09-04*.....
Inv. B..... Inv..... B. *S.F. 145*





Biblioteca Central
Fac. Cs. Exactas
U.N.L.P

El presente trabajo de tesis para optar al título de Doctor de la Facultad de Ciencias Exactas fue realizado en el Centro de Investigación y Desarrollo en Criotecnología de Alimentos (CIDCA), Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, bajo la dirección de la Dra. Noemí Zaritzky y la co-dirección de la Dra. Alicia Califano

DOSEACION.....
A.....
Fecha 03-09-04.....
Inv. #..... Inv. #..... 57145

A MIS PADRES

A MECHA

A LETI

AGRADECIMIENTOS

Al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) por haberme otorgado las becas que me permitieron realizar este trabajo.

A la Facultad de Ciencias Exactas de la Universidad Nacional de La Plata por permitirme optar al grado de Doctor de la Facultad de Ciencias Exactas

A la Dra. Noemí Zaritzky, quien me dirigió durante estos años, por brindarme su apoyo, experiencia y sobre todo por su esfuerzo en la corrección de esta Tesis.

A la Dra. Alicia Califano por haberme dado su apoyo y colaboración en todo momento para la realización de este trabajo.

Al Dr. Gallegos y sus colaboradores pertenecientes al Grupo de Reología de la Universidad de Huelva, por su colaboración y su valioso aporte a la discusión de los resultados.

Al PLAPIQUI por permitirme el uso del equipo de medición de potencial zeta.

A mis amigos de la Facultad porque me han acompañado durante estos años

A Mario, Jessica y Javier porque siempre están allí, dispuestos a escuchar y a dar un consejo.

A Alejandro y Natalia porque transitamos este camino juntos, compartiendo alegrías y dificultades.

A Silvana por la inspiración aportada en la realización de los informes.

A Juan, Fernando, Pablo, Marina G., Edgardo, Micaela por las buenas cenas compartidas.

A Claudio, Daniela, Valeria, Lucas, Jero, Marina D, Leo, Victoria, por los momentos compartidos.

A Lorenza, Paula, Isabel, Ali por su buena onda y porque siempre tienen un buen mate para convidar.

A Miriam por haberme ayudado y orientado en los comienzos con la microscopía.

A Nora, Alicia, Cristina, Adriana, Alejandra, Leda, Cecilia, Silvina, Mabel, por haberme brindado su experiencia.

A Natalia, Sara y Diana por su buena onda, predisposición y colaboración.

A mis compañeros del CIDCA que me han apoyado y brindado su compañerismo

Y muy especialmente quiero agradecer a mis padres y a Mecha que si no fuese por sus esfuerzos nunca hubiese podido estar aquí y a Leti porque está siempre conmigo acompañándome y dándome toda su fuerza y energía.

Parte de los resultados presentados en el presente trabajo de tesis han sido publicados en los siguientes trabajos:

- **Influence of formulation on droplet distribution and stability of food emulsions stabilized with mixed emulsifiers.**

J.M. Quintana, A.N. Califano, N.E. Zaritzky. (2001). SCANNING: The Journal of Scanning Microscopies 23 (3): 221-222.

- **Microstructure and stability of non protein stabilized oil-in-water food emulsions measured by optical methods.**

J.M. Quintana, A.N. Califano, N.E. Zaritzky. (2002). Journal of Food Science 67 (3): 1130-1135.

- **Linear and nonlinear viscoelastic behavior of oil-in-water emulsions stabilized with polysaccharides.**

J.M. Quintana, A.N. Califano, N.E. Zaritzky, P. Partal, J.M Franco. (2002). Journal of Texture Studies 33(3): 215-236.

- **Stability and rheological properties of food emulsions as affected by HLB, thickeners, salt and oil content.**

J.M. Quintana, A.N. Califano, N.E. Zaritzky. (2002). En: "Recent Research Developments in Agricultural and Food Chemistry: Food Emulsions and Dispersions". Editor: Marc Anton. Pag.: 1-13.

- **Influence of NaCl on the stability and rheology of 35% oil-in-water emulsions stabilized with hydrocolloids.**

J.M. Quintana, A.N. Califano, N.E. Zaritzky, P. Partal. (2002). Food Science and Technology International 8 (4): 213-222.

- **Rheological study of o/w emulsions containing polysaccharides.**

J.M. Quintana, A.N. Califano, N.E. Zaritzky, P. Partal, J.M Franco. (2002). Proceedings of the Third World Congress on Emulsion, Lyon, Francia.

- **Effect of NaCl on the linear viscoelastic properties of o/w emulsions stabilized with hydrocolloids.**

J.M. Quintana, A.N. Califano, N.E. Zaritzky, P. Partal. (2002). Proceedings of the Third World Congress on Emulsion, Lyon, Francia.

Índice

Capítulo 1: Introducción

1.1	Consideraciones generales	2
1.2	Emulsificantes	4
1.2.1	Balance hidrofílico lipofílico	4
1.3	Mecanismos de desestabilización de emulsiones	5
1.3.1	Floculación	6
1.3.2	Coalescencia	6
1.3.3	Separación gravitatoria (cremado)	6
1.3.4	Maduración de Ostwald	7
1.3.5	Inversión de fases	7
1.3.6	Estrategias para controlar la estabilidad de una emulsión	8
1.4	Interacciones coloidales entre las gotas	9
1.4.1	Interacciones de Van der Waals	12
1.4.2	Interacción electrostática	13
1.4.3	Interacción estérica de polímeros	14
1.4.4	Interacciones originadas por partículas coloidales no adsorbidas	16
1.4.5	Interacciones hidrofóbicas	18
1.4.6	Otras interacciones repulsivas	18
1.4.7	Potencial de interacción total	19
1.5	Espesantes	21
1.6	Propiedades reológicas	22
1.6.1	Propiedades reológicas de materiales	23
1.6.1.1.	Deformación por cizalla simple	23
1.6.1.2.	Clasificación de un material según cizalla simple	25
1.6.2	Viscosidad	27
1.6.2.1.	Fluidos newtonianos	27
1.6.2.2.	Fluidos no newtonianos	27
1.6.3	Viscoelasticidad lineal	30
1.6.3.1.	Ensayos dinámicos u oscilatorios	31
1.6.3.2.	Modelos analógicos mecánicos. Modelo de Maxwell	34

1.7	Características generales de las emulsiones alimentarias	36
1.8	Objetivos	39
Capítulo 2: Microestructura y estabilidad de sistemas alimenticios emulsionados		
2.1	Introducción	42
2.2	Objetivos	47
2.3	Materiales y Métodos	47
2.3.1	Materiales utilizados	47
2.3.2	Preparación de las emulsiones	48
2.3.3	Determinación de la distribución de tamaño de gotas	49
2.3.4	Estabilidad visual	49
2.3.5	Determinación de la estabilidad de las emulsiones mediante un método óptico	49
2.3.5.1.	Principio de medida	49
2.3.6	Determinación del potencial zeta (ζ)	50
2.3.7	Diseño de las experiencias	51
2.3.7.1.	Efecto de las condiciones de procesamiento	51
2.3.7.2.	Efecto del BHL	51
2.3.7.3.	Efecto de la concentración total de emulsificante	52
2.3.7.4.	Efecto del pH y de la fuerza iónica	52
2.3.7.5.	Análisis estadístico	52
2.4	Resultados y Discusión	53
2.4.1	Determinación de tamaños de gotas en emulsiones aceite en agua	53
2.4.1.1.	Optimización de las condiciones de observación de las emulsiones	53
2.4.1.2.	Análisis de imágenes	53
2.4.2	Efecto de las condiciones de emulsificación en el tamaño de gotas	56
2.4.3	Efecto del tamaño de gotas en la estabilidad de las emulsiones	58
2.4.4	Desarrollo de una metodología basada en la luz dispersada para el estudio de la estabilidad de emulsiones	59
2.4.4.1.	Cinética de desestabilización	61
2.4.4.2.	Análisis de las cinéticas de desestabilización	62
2.4.5	Efecto del BHL sobre la microestructura y la estabilidad de las emulsiones	63
2.4.6	Efecto de la concentración total de surfactante	67

2.4.7 Estabilidad de emulsiones a pH ácido y a diferentes fuerzas iónicas	67
2.5 Conclusiones	71

Capítulo 3: Caracterización reológica y microestructural de emulsiones o/w que incluyen hidrocoloides

3.1 Introducción	73
3.1.1 Goma xántica	73
3.1.2 Goma guar	74
3.1.3 El almidón	75
3.1.3.1. Gelatinización y retrogradación del almidón	78
3.1.4 Comportamiento reológico de emulsiones	80
3.1.4.1. Viscoelasticidad lineal de emulsiones	82
3.2 Objetivos	83
3.3 Materiales y Métodos	84
3.3.1 Materiales utilizados	84
3.3.2 Preparación de las emulsiones	84
3.3.3 Distribución de tamaños de gotas	85
3.3.4 Estabilidad visual	85
3.3.5 Ensayos reológicos	85
3.3.5.1. Flujo en estado estacionario	85
3.3.5.2. Ensayos de flujo transiente	86
3.3.5.3. Ensayos oscilatorios	86
3.3.5.4. Ensayos de relajación del esfuerzo	86
3.3.6 Modelado y Análisis estadístico	87
3.4 Resultados y Discusión	87
3.4.1 Distribución de tamaños de gotas y estabilidad	87
3.4.2 Curvas de flujo en estado estacionario	90
3.4.3 Ensayos dinámicos (viscoelasticidad lineal)	93
3.4.4 Modelado de la viscoelasticidad lineal aplicando el modelo generalizado de Maxwell. Obtención del espectro de tiempos de relajación.	98
3.4.5 Viscoelasticidad no lineal	105
3.4.5.1. Curvas de relajación del esfuerzo	106

3.4.5.2.	Flujo transiente y aplicación del modelo de Wagner	109
3.5	Conclusiones	111

Capítulo 4: Efecto del NaCl sobre las propiedades reológicas y microestructurales de emulsiones o/w

4.1	Introducción	114
4.2	Objetivos	115
4.3	Materiales y Métodos	115
4.3.1	Materiales	115
4.3.2	Preparación de las emulsiones	115
4.3.3	Distribución de tamaños de gota	116
4.3.4	Ensayos reológicos	116
4.4	Resultados y Discusión	117
4.4.1	Distribución de tamaños de partículas	117
4.4.2	Efecto del NaCl sobre las curvas de flujo en estado estacionario	119
4.4.3	Efecto del NaCl sobre las propiedades viscoelásticas lineales	123
4.4.3.1.	Rango viscoelástico lineal	123
4.4.3.2.	Efecto del NaCl sobre los módulos de almacenamiento y pérdida	123
4.4.3.3.	Tangente de pérdida	126
4.4.3.4.	Viscosidad compleja	127
4.4.3.5.	Efecto del NaCl sobre el espectro de relajación.	130
4.5	Conclusiones	132

Capítulo 5: Optimización de emulsiones o/w de bajo contenido lipídico estabilizadas con hidrocoloides

5.1	Introducción	135
5.2	Objetivos	136
5.3	Materiales y Métodos	136
5.3.1	Materiales	136
5.3.2	Preparación de las emulsiones	136
5.3.3	Distribución de tamaños de gotas	136

5.3.4	Medición de la estabilidad de emulsiones	137
5.3.5	Ensayos reológicos	137
5.3.5.1.	Curvas de flujo en estado estacionario	137
5.3.5.2.	Comportamiento viscoelástico lineal de las emulsiones	137
5.3.5.3.	Ensayos de almacenamiento	137
5.4	Resultados y discusión	138
5.4.1	Vinculación entre las propiedades reológicas y la estabilidad de emulsiones 35% p/p con y sin NaCl durante el almacenamiento	138
5.4.1.1.	Observación microscópica	138
5.4.1.2.	Análisis de la estabilidad	140
5.4.1.3.	Viscosidad en estado estacionario de la fase continua	144
5.4.1.4.	Comportamiento viscoelástico de la fase continua	148
5.4.1.5.	Comportamiento viscoelástico de emulsiones durante el almacenamiento	152
5.4.1.6.	Relación entre las características estructurales de la fase continua, comportamiento viscoelástico y estabilidad de las emulsiones	157
5.4.2	Optimización de emulsiones o/w de bajo contenido lipídico	159
5.4.2.1.	Reología de fases continuas que incluyen ácido acético	159
5.4.2.2.	Caracterización de las emulsiones a los efectos de su utilización en la industria alimentaria	163
5.4.2.3.	Comportamiento reológico de las emulsiones de bajo contenido lipídico	164
5.5	Conclusiones	169
	Conclusiones Generales	170
	Apéndice	177
	Referencias	180

CAPÍTULO 1: INTRODUCCIÓN

1.1 CONSIDERACIONES GENERALES

Una gran variedad de productos alimentarios, sean naturales o manufacturados, están constituidos total o parcialmente por emulsiones o bien han sido emulsificados en alguna etapa de su producción. Algunos ejemplos son: leche, leches saborizadas, cremas, aderezos de ensaladas, helados, sopas, salsas, mayonesas, manteca, margarina, bebidas frutales, etc (McClements, 1999). Esta gran variedad de productos posee diferentes propiedades reológicas y de estabilidad con lo cual ofrecen un amplio espectro de fenómenos de interés científico, de los cuales algunos no están completamente dilucidados. Si bien todos estos productos difieren ampliamente en su apariencia, textura, sabor y vida útil, todos constituyen emulsiones. Se puede definir una emulsión como un sistema coloidal formado por un líquido disperso en otro líquido en forma de pequeñas gotas. En la mayoría de los alimentos, los diámetros de las gotas se encuentran en el rango entre $0.1 \mu\text{m}$ y $100 \mu\text{m}$ (Dickinson y Stainby, 1982).

Las emulsiones se clasifican según cómo se distribuye la fase dispersa y la fase continua:

- Emulsiones aceite en agua (o/w): sistemas constituidos por gotas de aceite dispersas en una fase acuosa (mayonesa, aderezos, leche, etc.).
- Emulsiones agua en aceite (w/o): en estos sistemas las gotas de agua se hallan dispersas en una fase lipídica (margarina, manteca, que también contienen otros elementos estructurales).
- Emulsiones múltiples: aceite en agua en aceite (o/w/o) o agua en aceite en agua (w/o/w). Por ejemplo, una emulsión w/o/w estaría constituida por gotas de agua dentro de las gotas de fase lipídica (emulsión o/w) y éstas a su vez dispersas en un medio acuoso (Garti, 1997).

La concentración de gotas en una emulsión se describe mediante la fracción en volumen de fase dispersa (ϕ). El proceso por el cual se convierten dos fases inmiscibles en una emulsión, o se reduce el tamaño de gotas en una emulsión preexistente se conoce como homogeneización.

Una emulsión podría formarse si se homogeneizan el aceite y el agua sin ninguna otra sustancia, sin embargo, las dos fases formadas se separarían rápidamente dando lugar a un sistema constituido por una capa de aceite (de menor densidad) situada por encima de una capa de agua (mayor densidad). Al formarse la dispersión se crea una elevada área interfacial; el cambio en la energía libre del sistema ΔG durante el proceso de emulsificación está dado por (Narsimhan, 1992):

$$\Delta G = \gamma \cdot \Delta A - T \cdot \Delta S$$

Ec. 1.1

donde γ es la tensión superficial, ΔA es el incremento en el área interfacial, T es la temperatura absoluta y ΔS es el cambio de entropía debido a la dispersión de una fase en un gran número de gotas. El cambio en la energía libre interfacial ($\gamma \Delta A$) es siempre positivo, debido a que el área interfacial se incrementa luego de la homogeneización, y por lo tanto se opone a la formación de la emulsión. Por otra parte, el término entrópico ($-T\Delta S$) es siempre negativo, debido a que el número de estados accesibles en el sistema emulsificado es mayor que en el estado no emulsificado (mayor entropía absoluta), por lo que dicho término, favorece la formación de la emulsión. Generalmente, el término entrópico es muy pequeño comparado con el de energía libre superficial con lo cual la energía libre global se encuentra dominada por el término $\gamma \Delta A$; en consecuencia las emulsiones son termodinámicamente inestables (Dickinson 1992, McClements 1999) y las fases tenderán, espontáneamente, a separarse. Cabe aclarar que el término entrópico puede dominar sobre la energía libre interfacial en emulsiones en las cuales la tensión interfacial es extremadamente pequeña. Este tipo de sistemas, termodinámicamente estables, se denominan microemulsiones, para diferenciarlo de las “macroemulsiones” que son termodinámicamente inestables. Por lo expuesto anteriormente, la definición de estabilidad de una emulsión es un concepto que debe referirse a un tiempo dado. Así, una emulsión estable no tiene un cambio apreciable, a lo largo de un período arbitrario de observación, tanto en la distribución de tamaño de las gotas, como en su estado de agregación y/o en su arreglo espacial (Dickinson, 1997).

Sin embargo, es posible formar una emulsión que sea cinéticamente estable por un tiempo determinado (unos pocos días, semanas, meses o años) incluyendo sustancias conocidas como emulsificantes y/o agentes espesantes antes de la homogeneización.

Los emulsificantes son moléculas superficialmente activas que se adsorben en la superficie de las gotas recién formadas durante la homogeneización, produciendo una membrana protectora que previene que las gotas se acerquen lo suficiente como para que vuelvan a unirse; por otra parte disminuyen la energía libre debido a que reducen la tensión superficial. La mayoría de los emulsificantes son moléculas anfifílicas (poseen regiones polares y no polares). Entre los emulsificantes más utilizados en la industria alimentaria se encuentran: los surfactantes de pequeño tamaño, las lecitinas y las proteínas.

Los agentes espesantes son sustancias que incrementan la viscosidad de la fase continua de la emulsión, disminuyendo la movilidad de las gotas y por lo tanto, aumentan la estabilidad

del sistema. Los agentes espesantes más comunes en la industria alimentaria son los polisacáridos.

El término estabilizante puede aplicarse a cualquier ingrediente que pueda ser usado para aumentar la estabilidad de una emulsión y en consecuencia puede ser tanto un emulsificante o un agente espesante.

La estabilidad y las propiedades reológicas de las emulsiones están fuertemente determinadas por las interacciones entre las gotas (Dickinson, 1998). La naturaleza y la fuerza de las interacciones son, a su vez, dependientes de la composición de la capa adsorbida en la interfase lípido-agua y de los componentes presentes en la fase continua.

1.2 EMULSIFICANTES

El objetivo principal de un emulsificante es facilitar la formación e incrementar la estabilidad de una emulsión alimentaria (Charalambous y Doxastakis 1989). Un emulsificante es una molécula anfifílica que tiene una “cabeza” polar con gran afinidad por el agua y una cola no polar que tiene afinidad por la fase lipídica. El grupo polar puede ser aniónico, catiónico, zwitteriónico o no iónico. Los emulsificantes de pequeño tamaño usados en la industria alimentaria son principalmente no iónicos. El grupo no polar consiste de una o más cadenas hidrocarbonadas, constituidas por cadenas de 10 a 20 átomos de carbono. En general, existen diversos surfactantes para cada aplicación con lo cual es necesario elegir el más adecuado en cada caso particular (McClements, 1999). Una regla empírica muy utilizada para la selección de un emulsificante apropiado se basa en el balance hidrofílico-lipofílico de un emulsificante.

1.2.1 Balance hidrofílico lipofílico

El balance hidrofílico-lipofílico (BHL) es un concepto semiempírico ampliamente utilizado para clasificar a los surfactantes. El BHL se describe mediante un número que tiene en cuenta las proporciones lipofílicas e hidrofílicas del emulsificante, las cuales son las responsables de dar a cada emulsificante su funcionalidad (Friberg, 1997). El sistema BHL simplifica la elección de surfactantes que deben ser usados para la formulación de un tipo particular de emulsión. Cuanto más bajo es el valor BHL, más lipofílico es el surfactante y cuanto más alto, más hidrofílico. Emulsificantes con valores de BHL entre 3 y 6 se considera que son lipofílicos, se disuelven preferentemente en lípidos y tienden a formar emulsiones agua en

aceite. En cambio, emulsificantes con valores entre 8 y 18 se consideran hidrofílicos, se disuelven preferentemente en agua y tienden a formar emulsiones aceite en agua. Los emulsificantes que tienen valores BHL entre 6 y 8, son de naturaleza intermedia (Charalambous y Doxastakis, 1989).

1.3 MECANISMOS DE DESESTABILIZACIÓN DE EMULSIONES

Diversos tipos de mecanismos fisicoquímicos contribuyen a la inestabilidad de una emulsión, entre los que se encuentran: separación gravitacional (cremado), coalescencia, floculación, maduración de Ostwald e inversión de fases (Walstra, 1996; Friberg, 1997; McClements, 1999). Todos ellos pueden contribuir a la transformación de una emulsión dispersa uniformemente en fases totalmente separadas.

La Figura 1-1 muestra un diagrama esquemático de los principales procesos de inestabilidad que pueden sufrir las emulsiones. La Figura 1-1 (a) representa el estado metaestable inicial. Las gotas pueden ser polidispersas y en sistemas reales sufren movimiento browniano.

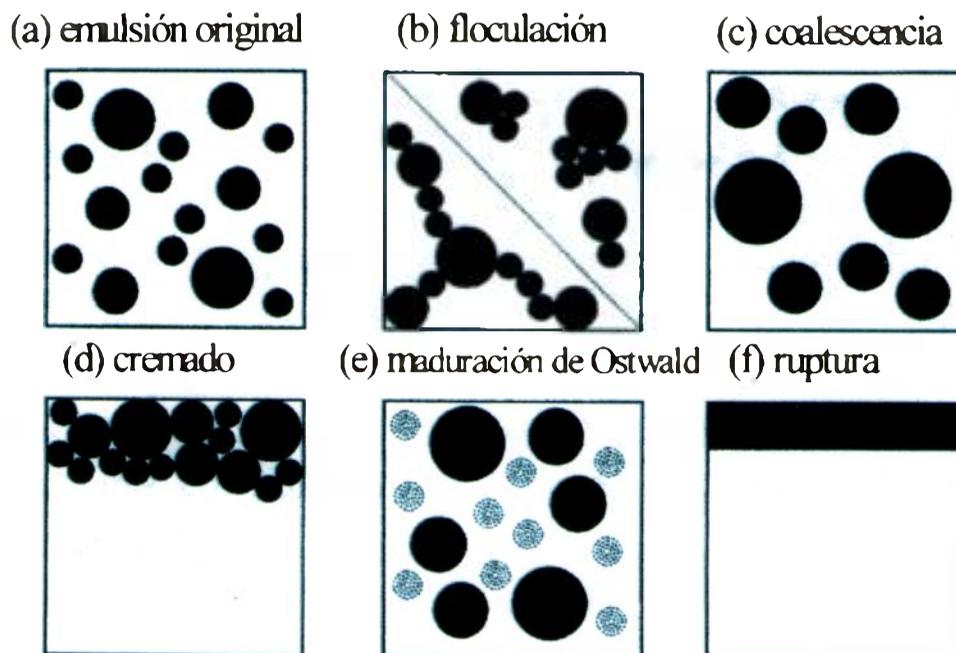


Figura 1-1: Diagrama esquemático de mecanismos de desestabilización que pueden ocurrir en una emulsión.

1.3.1 Floculación

La Figura 1-1(b) representa un proceso de agregación, denominado floculación. La floculación ocurre cuando existe una fuerza atractiva neta entre las gotas que es suficientemente grande como para vencer el movimiento térmico y provocar que los agregados persistan. Mientras permanecen unidas por estas fuerzas, las gotas no están en un contacto íntimo sino que están separadas por una capa de polímero o de emulsificante. La Figura 1-1 (b) está dividida en dos secciones, para mostrar que las partículas pueden estar unidas formando agregados discretos, denominados flóculos, o pueden estar conectados formando una estructura expandida (red) que llena todo el espacio. La morfología depende de un gran número de factores, incluyendo la concentración de gotas, el tamaño de las gotas y la intensidad de las fuerzas atractivas que mantienen unidas las gotas. En general, la floculación puede ser revertida si se aplica energía al sistema, por ejemplo, agitándolo.

1.3.2 Coalescencia

Cuando la capa de emulsificante que separa las gotas se rompe, se alcanza un contacto íntimo entre las gotas y sus contenidos fluyen juntos de modo de formar una nueva gota más grande. Este proceso se denomina coalescencia, mostrado en la Figura 1-1 (c). En emulsiones, aceite en agua, la coalescencia conduce a la formación de una capa de fase aceite pura en la parte superior de la emulsión. La velocidad de coalescencia depende de la velocidad de encuentro entre las gotas y de las propiedades de la superficie de la gota. La ruptura de la película interfacial es un proceso aleatorio, cuya probabilidad está determinada por el espesor de la película interfacial. Si la viscosidad es razonablemente baja, una vez que la película se rompe, sus contenidos se fusionan rápidamente y forman una gota más grande. Sin embargo, si la emulsión es altamente viscosa (sistema semicristalino), la fase lipídica se fusiona lentamente, llamándose a este proceso coalescencia parcial.

1.3.3 Separación gravitatoria (cremado)

La Figura 1-1 (d) muestra el proceso de cremado, que ocurre cuando existe una diferencia de densidad entre las fases continua y dispersa. Bajo la influencia de la gravedad, la fase menos densa tiende a dirigirse hacia arriba mientras que la más densa tiende a acumularse en el fondo del recipiente. Este mecanismo no necesita que las gotas se encuentren. El movimiento de las partículas en un campo gravitatorio se describe mediante la ley de Stokes:

$$v_{stokes} = \frac{d^2 g \Delta \rho}{18 \eta} \quad \text{Ec. 1.2}$$

donde v_{stokes} es la velocidad de movimiento de las partículas, η es la viscosidad, g la constante gravitatoria, $\Delta \rho$ la diferencia de densidad entre las fases y d el diámetro de las gotas.

Sin embargo, la ley de Stokes supone que las partículas se encuentran aisladas y que el movimiento de las partículas no está afectado por las otras partículas. Tan pronto como la concentración de partículas se incrementa, el movimiento de las partículas se encuentra impedido y la velocidad de cremado disminuye. Para una determinada concentración crítica de fase dispersa, el cremado puede detenerse.

1.3.4 Maduración de Ostwald

En este mecanismo, el material de la fase dispersa se transporta por difusión a través de la fase continua desde las gotas pequeñas a las más grandes. Este proceso conduce a una reducción en la energía interfacial, dado que las gotas grandes poseen una menor relación superficie/volumen que las pequeñas. Al igual que el mecanismo de cremado, la maduración de Ostwald no requiere que las gotas se encuentren.

La velocidad a la cual ocurre este proceso depende, fundamentalmente, de la solubilidad de la fase dispersa. Los triglicéridos poseen una muy baja solubilidad en el agua, lo cual hace que la maduración de Ostwald sea despreciable en emulsiones de tipo aceite vegetal en agua. En cambio, la solubilidad del agua en triglicéridos es más significativa, por lo que este proceso es más importante en emulsiones con aceite como fase continua (Bergenstahl, 1995).

1.3.5 Inversión de fases

La inversión de fases es un proceso por el cual un sistema se transforma de una emulsión aceite en agua a una emulsión agua en aceite o viceversa. La inversión es un paso esencial en la manufactura de un número importante de productos alimentarios, incluyendo a la manteca y la margarina. En otros alimentos, la inversión de fases es indeseable debido a que posee un efecto adverso sobre la apariencia, textura, estabilidad y sabor. La inversión de fases es usualmente provocada por alguna alteración en la composición o en las condiciones que rodean a una emulsión (fracción volumétrica de fase dispersa, tipo de emulsificante, temperatura, agitación mecánica) con lo cual no es un mecanismo de inestabilidad que pueda sufrir por sí sólo una emulsión.

1.3.6 Estrategias para controlar la estabilidad de una emulsión

Las interdependencias complejas entre los distintos mecanismos de inestabilidad hacen que la predicción de la estabilidad de una emulsión sea complicada. Sin embargo, según Robins y Hibberd (1998) existen ciertas tendencias que permiten reducir las distintas contribuciones.

Para disminuir la velocidad de cremado (Ec. 1.2), se podría reducir la diferencia de densidad entre las fases dispersa y continua. Esto se puede llevar a cabo, agregando agentes que aumenten la densidad de la fase menos densa; sin embargo, no siempre es posible esta acción. Una mejor estrategia es lograr que disminuya el tamaño de gotas, como se hace en el proceso de homogeneización de la leche. Cuando no es posible aplicar ninguna de las estrategias anteriores, se acude a agregar un polímero de alto peso molecular, un polisacárido, que aumente la viscosidad de la fase continua y por lo tanto reduzca la velocidad de separación gravitatoria. Otra ventaja es que el incremento de la viscosidad del producto es percibida por los consumidores como un aumento en la calidad del producto. Sin embargo, estos polisacáridos se deben agregar con precaución ya que también pueden afectar las interacciones coloidales presentes en la emulsión y provocar que la emulsión flocule, lo que podría llevar a su vez a que aumente la velocidad de cremado. Según McClements (1999), en emulsiones concentradas, otra alternativa es provocar que la fase dispersa flocule de modo tal que forme una red tridimensional de flóculos que ocupe todo el volumen de la emulsión y de este modo evite que las gotas se puedan mover.

La coalescencia y la floculación se encuentran fuertemente relacionadas entre sí (Dukhin y col., 2001). Uno de los principales objetivos de un emulsificante es reducir la velocidad de coalescencia de las gotas. La reducción de la tensión interfacial provocada por la adición del emulsificante incrementa la estabilidad de la emulsión con respecto a las fases componentes. Sin embargo, el rol de los emulsificantes es mucho más importante que eso ya que actúan reduciendo la coalescencia de las gotas de distintas maneras.

Los emulsificantes iónicos poseen grupos ionizables en su grupo hidrofílico, de modo que cuando se adsorben a la interfase de las gotas incrementan la carga superficial de las mismas. Debido a que las cargas son del mismo signo en todas las gotas, se originan fuerzas electrostáticas de repulsión que se oponen a que las gotas entren en íntimo contacto.

Los emulsificantes no iónicos no pueden incrementar la carga superficial e incluso podrían actuar reduciéndola. Estos emulsificantes estabilizan las emulsiones mediante un mecanismo estérico. Los emulsificantes no iónicos poseen grandes grupos polares que se proyectan desde la superficie de las gotas hasta una cierta distancia lo cual previene que las gotas se encuentren.

Además de la adición de un surfactante, el modo más obvio de incrementar la estabilidad frente a la coalescencia es reducir la velocidad y la duración de los encuentros entre las gotas. Debido a que la floculación puede conducir a que haya prolongados encuentros entre las gotas, este proceso afectará la velocidad de coalescencia. Para poder reducir la velocidad y la duración de los encuentros, las gotas deben experimentar interacciones globales repulsivas o débilmente atractivas (fuerzas de atracción que son pequeñas comparadas con las perturbaciones térmicas promedio) con lo cual resulta importante el análisis de dichas interacciones.

1.4 INTERACCIONES COLOIDALES ENTRE LAS GOTAS

La estabilidad de un sistema emulsionado hacia la floculación y la coalescencia se puede comprender mejor si se analizan las fuerzas que actúan entre las gotas de la emulsión. Estas fuerzas se originan a partir de diferentes fenómenos y varían de sistema en sistema.

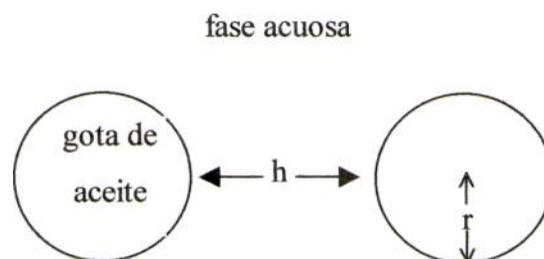


Figura 1-2: Gotas de una emulsión de radio r y separadas por una distancia h .

El potencial global de interacción entre gotas de radio r y separadas por una distancia h (Figura 1-2) puede dividirse en dos contribuciones, una atractiva y una repulsiva.

$$w(h) = w_{\text{Atractivo}}(h) + w_{\text{Repulsivo}}(h) \quad \text{Ec. 1.3}$$

Dependiendo de las magnitudes relativas de estas contribuciones, surgen diferentes situaciones posibles (Figura 1-3):

- Si $w_{\text{Atractivo}}(h) > w_{\text{Repulsivo}}(h)$ para todo valor de h , las interacciones atractivas dominan para todos los valores de separación y el potencial global, $w(h)$, es siempre negativo (Figura 1-3 (A)), lo cual implica que las gotas tenderán a agregarse (siempre que la

interacción sea más grande que la energía térmica, kT ; donde k es la constante de Boltzman y T la temperatura absoluta).

- b. Si $w_{Repulsivo}(h) > w_{Atractivo}(h)$ para todo valor de h , las interacciones repulsivas dominan para todos los valores de separación y el potencial global, $w(h)$, es siempre positivo (Figura 1-3 (B)), con lo cual las gotas permanecerán como entidades separadas.

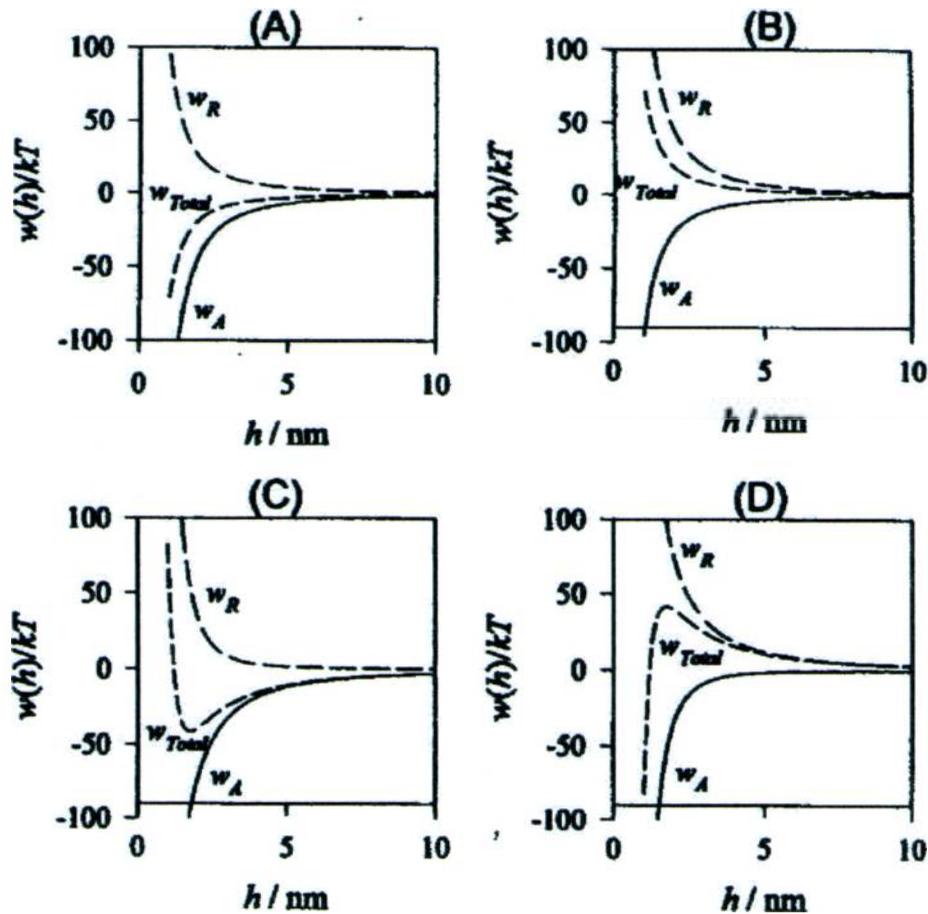


Figura 1-3: La interacción de un par de gotas de una emulsión depende de la magnitud relativa y el rango de alcance de las interacciones atractivas y repulsivas.

- c. Si las interacciones atractivas dominan a separaciones grandes y las interacciones repulsivas dominan a separaciones pequeñas, para muy grandes valores de h , no existe una interacción efectiva entre las gotas. A medida que las gotas se acercan, experimentan una interacción atractiva, pero cuando se encuentran muy cerca dominan las interacciones repulsivas (Figura 1-3 (c)). Para un valor intermedio de separación entre las gotas, hay un mínimo en el potencial de interacción. La profundidad de este mínimo, $w(h_{min})$, es una medida de la intensidad de la interacción entre las gotas, mientras que la

posición del mínimo (h_{min}) corresponde a la posición de equilibrio de las gotas. Las gotas se agregarán si la intensidad de la interacción es grande comparada con la energía térmica, $|w(h_{min})| \gg kT$; mientras que las gotas permanecerán como entidades separadas cuando la intensidad de la interacción es mucho menor que la energía térmica, $|w(h_{min})| \ll kT$. Por otra parte, permanecerán un tiempo juntas y algún tiempo separadas para valores intermedios de la intensidad de la interacción, $|w(h_{min})| \approx kT$. Cuando las gotas caen en un pozo de potencial profundo, se dice que las gotas están floculadas fuertemente (coagulación), debido a que se requiere gran cantidad de energía para separarlas. Cuando caen en un pozo de potencial poco profundo, se dicen que se encuentran floculadas débilmente ya que se requiere poca energía para separarlas. El hecho de que exista un potencial repulsivo entre las gotas a distancias cortas evita que las mismas se acerquen lo suficiente como para que puedan coalescer.

- d. Cuando las interacciones repulsivas dominan a separaciones grandes, mientras que las interacciones atractivas dominan a separaciones pequeñas, entonces a separaciones muy grandes entre las gotas, no hay una interacción efectiva entre las gotas. A medida que h disminuye, las interacciones repulsivas dominan, pero luego lo hacen las interacciones atractivas (Figura 1-3 (d)). A una determinada separación entre las gotas (h_{max}), hay una barrera energética que las gotas deben superar para que las gotas se puedan acercar más. Si la altura de la barrera energética es grande comparada con la energía térmica del sistema, $w(h_{max}) \gg kT$, las gotas no poseen la energía suficiente para superar la barrera y por lo tanto permanecen como entidades separadas. Si la altura de la barrera es pequeña comparada con la energía térmica, $w(h_{max}) \ll kT$, las gotas pueden superar dicha barrera y caen en un mínimo profundo que existe a separaciones muy pequeñas. Para valores intermedios, $w(h_{max}) \approx kT$, las gotas tienden a agregarse, pero este proceso es lento debido a que sólo una fracción de las colisiones entre gotas tienen la energía suficiente para superar la barrera de energía. El hecho de que exista una interacción atractiva extremadamente fuerte entre las gotas a separaciones pequeñas es probablemente la causa de que las gotas se fundan y ocurra la coalescencia de las mismas.

Las interacciones coloidales que pueden surgir entre las gotas en una emulsión alimentaria real es mucho más complicada que lo considerado anteriormente (Dickinson, 1992). Primero, existen diferentes tipos de potenciales atractivos y repulsivos que contribuyen al potencial de interacción global, cada uno pudiendo variar en signo, magnitud y alcance.

Segundo, las emulsiones alimentarias contienen un gran número de gotas con diferentes tamaños, formas y propiedades. Tercero, el líquido que rodea las gotas puede contener varios tipos de iones y moléculas, que pueden afectar las interacciones entre las gotas. Sin embargo, para entender las propiedades de una emulsión alimentaria real, es importante conocer las distintas interacciones coloidales individuales para identificar el modo más efectivo de controlar la estabilidad de un sistema frente a la agregación.

1.4.1 Interacciones de Van der Waals

Este tipo de interacción surge a partir fluctuaciones momentáneas en la distribución de cargas de las moléculas, que originan dipolos inducidos. La inducción de dipolos complementarios en las moléculas adyacentes conduce a una débil fuerza atractiva entre ellas. Algo similar ocurre entre las partículas coloidales, y el potencial resultante decae con la inversa de la distancia de separación entre gotas (cuando h es pequeño comparado con el radio de las partículas):

$$w_{VDW}(h) \approx \frac{-A_H r}{12 h} \quad (h \ll r) \quad \text{Ec. 1.4}$$

donde: A_H es la constante de Hamaker, que depende de la polarizabilidad de las fases continua y discontinua, r es el radio de las gotas (suponiendo que son de igual tamaño) y h la distancia de separación entre las gotas (McClements, 1999).

Las interacciones de van der Waals entre partículas coloidales son de mayor alcance que las que se producen entre moléculas (donde el potencial depende con la inversa de h elevada a la sexta potencia), lo cual tiene importantes consecuencias en la estabilidad de las emulsiones alimentarias. El valor de A_H para dos gotas similares es siempre positivo, con lo cual el potencial de interacción de van der Waals es negativo, de modo que el potencial es atractivo (Quemada y Berli, 2002). El hecho de que las interacciones de van der Waals sean relativamente intensas y de largo alcance, y que sean siempre atractivas, sugiere que las gotas de una emulsión tenderían a agregarse unas con otras; sin embargo existen interacciones repulsivas que son lo suficientemente fuertes como para superar a la atracción de van der Waals. Algunas de las interacciones repulsivas más importantes son: electrostáticas, estéricas de polímeros, hidratación y fluctuaciones térmicas.

1.4.2 Interacción electrostática

El potencial repulsivo más importante en sistemas acuosos es de origen electrostático. Las gotas se encuentran usualmente cargadas (en mayor o menor grado) y sus superficies cargadas atraen contraiones del solvente, formando una doble capa eléctrica difusa alrededor de cada gota (Figura 1-4). Cuando dos gotas se aproximan, experimentarán repulsión electrostática debido al solapamiento de las dobles capas, de modo que esto previene que las gotas se acerquen lo suficiente como para se agreguen. A causa de la distribución de las cargas eléctricas alrededor de la gota, el potencial eléctrico varía al alejarse de la superficie (Figura 1-4). En particular, el potencial en el plano de deslizamiento se lo ha llamado potencial electrocinético o potencial zeta. El valor del potencial zeta tiene importantes consecuencias sobre la estabilidad de una emulsión, ya que cuanto mayor es su valor mayor es la barrera energética que evita que las gotas floculen (Jayme y col., 1999).

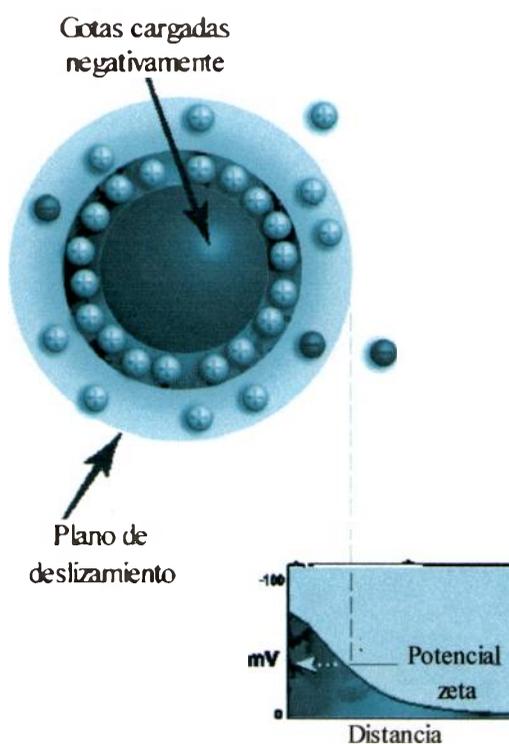


Figura 1-4: Doble capa eléctrica alrededor de una gota cargada y variación del potencial con la distancia desde la superficie.

El potencial de repulsión electrostático entre dos gotas cargadas se puede describir mediante la siguiente ecuación (Walstra, 1996):

$$W_{electrostático}(h) = 4.3 \cdot 10^{-9} r \psi^2 \ln(1 + e^{-\kappa h}) \quad \text{Ec. 1.5}$$

donde ψ es el potencial de superficie de las gotas, r es el radio de la gota y κ es la inversa de la longitud de apantallamiento de Debye, la cual está dada por la siguiente ecuación válida para agua a temperatura ambiente (Walstra, 1996):

$$\kappa^{-1} = 0.31 * 10^{-9} I^{-1/2} \quad \text{Ec. 1.6}$$

donde I es la fuerza iónica de la fase acuosa. La longitud de apantallamiento de Debye es una medida del espesor de la doble capa eléctrica. La adición de un electrolito a una emulsión incrementa la fuerza iónica, lo cual disminuye el espesor de la doble capa eléctrica y por lo tanto conduce a una reducción en la repulsión electrostática entre las gotas (Demetriades y McClements, 1998). Esto tiene importantes consecuencias para la textura y la estabilidad de muchas emulsiones alimentarias y explica la susceptibilidad de las emulsiones estabilizadas por interacciones electrostáticas de flocular cuando se incrementa la concentración de electrolito por encima de un nivel crítico (Demetriades, 1997a).

1.4.3 Interacción estérica de polímeros

Muchos emulsificantes usados en la industria alimentaria son o bien parcialmente o totalmente poliméricos. En particular, muchos emulsificantes no iónicos tienen cabezas polares que son polímeros del óxido de etileno. La conformación que adoptan en la interfase depende del número, tipo y secuencia de monómeros a lo largo de la cadena. En general, un emulsificante tiende a adoptar una conformación interfacial que minimice la energía libre del sistema. En la práctica, el principal factor que determina dicha conformación es el efecto hidrofóbico. De este modo, los emulsificantes adaptan una conformación en la cual la cadena hidrocarbonada se proyecta hacia la fase lipídica mientras que los grupos polares hidrofílicos se proyectan hacia la fase acuosa.

Cuando las capas interfaciales de polímeros se encuentran lo suficientemente cerca como para que se solapen surge la interacción estérica, que es una interacción de corto alcance (Bergensstahl, 1995). Este tipo de potencial entre pares de partículas puede desdoblarse en dos contribuciones (Dickinson y Stainsby, 1982) (Figura 1-5):

$$w_{estérico}(h) = w_{elástico}(h) + w_{mezclado}(h) \quad \text{Ec. 1.7}$$

La contribución elástica se origina por la compresión de las membranas interfaciales mientras que la contribución de mezclado se debe al mezclado de las cadenas de polímeros entre sí.

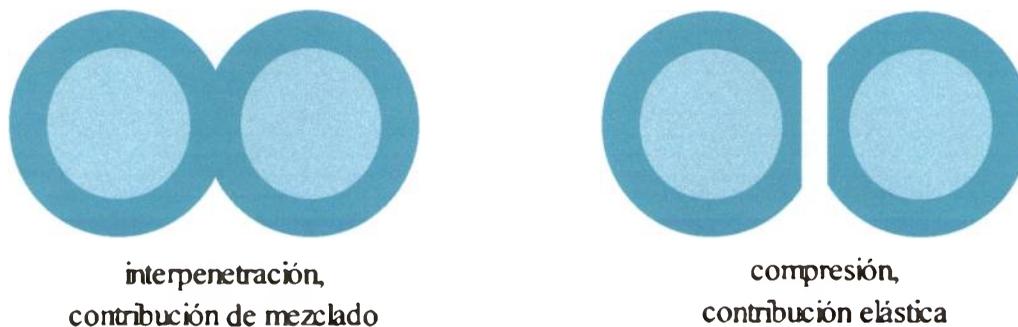


Figura 1-5: Contribuciones de mezclado y elásticas a la interacción estérica.

Las teorías que describen la contribución de mezclado de las interacciones estéricas están mucho menos desarrolladas que las interacciones de van der Waals o las electrostáticas, dado que las interacciones estéricas de polímeros son altamente dependientes de la estructura particular del polímero, de cómo se orienta y empaqueta en la interfase y de las interacciones de las moléculas en la interfase. Los modelos matemáticos para estas interacciones se han resuelto para casos sencillos, sin embargo es útil examinar alguna de estas teorías de modo de analizar los parámetros que la pueden afectar y poder comprender lo que ocurre en casos más complejos. La siguiente ecuación para la contribución de mezclado considera que las moléculas de polímero se encuentran retenidas en la interfase y que hay un número constante de cadenas de polímero por unidad de área (Narsimhan, 1992):

$$w_{\text{mezclado}}(h) = 4\pi r k T m^2 N_A \frac{v_P^2}{V_S} \left(\frac{1}{2} - \chi \right) \left(1 - \frac{1}{2} \frac{h}{\delta} \right)^2 \quad \text{Ec. 1.8}$$

donde m es la masa de las cadenas de polímero por unidad de área, δ es el espesor de la capa adsorbida, N_A es el número de Avogadro, χ es el parámetro de Flory-Huggins, v_P es el volumen específico parcial de las cadenas de polímeros y V_S es el volumen molar del solvente. El parámetro de Flory-Huggins depende de las magnitudes relativas de las interacciones solvente-solvente, solvente-polímero y polímero-polímero y es una medida de la calidad del solvente. En un buen solvente ($\chi < 0.5$), las moléculas de polímero prefieren rodearse de moléculas de

solvente. En cambio, en un solvente pobre ($\chi > 0.5$) las moléculas de polímero prefieren rodearse entre ellas. Como consecuencia de lo mencionado anteriormente, la contribución de mezclado será atractiva o repulsiva dependiendo de la calidad del solvente. En un buen solvente, un incremento de la concentración de polímero en la zona de interpenetración es termodinámicamente desfavorable ($w_{mez} > 0$) debido a que reduce el número de contactos polímero solvente y por lo tanto conduce a una interacción repulsiva entre las gotas. Por el contrario, en un solvente pobre, es termodinámicamente favorable ($w_{mez} < 0$) debido a que incrementa el número de contactos polímero-polímero y entonces, conduce a una interacción atractiva neta entre las gotas.

La contribución elástica surge cuando las capas son comprimidas, ya que el volumen disponible para las moléculas de polímeros se reduce y por lo tanto se reduce su entropía conformacional, lo cual es energéticamente desfavorable. Debido a esto, este tipo de contribución es siempre repulsiva ($w_{elas} > 0$). De acuerdo a Dickinson (1992), la magnitud de la contribución elástica se puede calcular a partir de un análisis estadístico del número de configuraciones que las cadenas de polímero pueden adoptar antes y después de que las capas se compriman:

$$w_{elastica}(h) = 2kT\nu \ln \frac{\Omega(\infty)}{\Omega(h)} \quad \text{Ec. 1.9}$$

donde $\Omega(\infty)$ y $\Omega(h)$ son el número de conformaciones disponibles para las cadenas a una separación infinita (no comprimida) y a una distancia h (comprimidas), respectivamente y ν es el número total de cadenas por unidad de área.

La dependencia de $w_{mezclado}$ con el parámetro de Flory-Huggins significa que la teoría es capaz de predecir si puede ocurrir floculación en una emulsión estabilizada por interacciones estéricas; ya que si el término de mezclado se vuelve lo suficientemente grande y negativo como para superar el elástico, la atracción que sufren las cadenas de polímero puede conducir a la floculación de las gotas de la emulsión.

1.4.4 Interacciones originadas por partículas coloidales no adsorbidas

La presencia de partículas coloidales (tales como, las moléculas de polisacáridos) no adsorbidas en la fase acuosa de una emulsión afecta su estabilidad, pudiendo provocar la floculación de la emulsión. Cuando dos gotas se aproximan a una distancia de separación que es menor que dos veces el radio de giro del polímero libre, éste último es excluido de esta zona

entre las gotas (Figura 1-6); lo cual, conduce a una región donde la concentración de polímero es prácticamente cero (Liang, 1993).

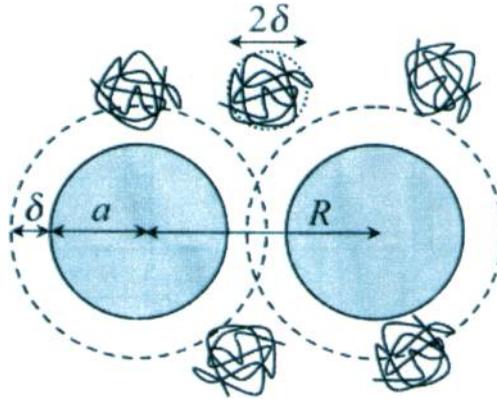


Figura 1-6: Representación esquemática de un par de gotas de radio a rodeadas de moléculas no adsorbidas de radio δ .

Como consecuencia de la diferencia de concentración, surge una fuerza impulsora osmótica que favorece el movimiento del solvente desde la zona donde se ha excluido al polímero hacia el seno de la solución, de modo de diluir las partículas coloidales y así reducir el gradiente de concentración. Esto se manifiesta como una fuerza atractiva entre las gotas que provoca la agregación de las mismas, ya que de este modo se reduce la zona de exclusión (McClements, 2000). El potencial atractivo debido a la exclusión es directamente proporcional a la presión osmótica de la solución de polímero y su amplitud es comparable al radio de giro del polímero. Una característica importante de esta interacción es que la floculación del sistema ocurre cuando la concentración del polímero supera un determinado valor crítico. Esto se debe a que a bajas concentraciones de un determinado polímero, la presión osmótica ejercida sobre las gotas por la solución es pequeña de modo que no ocurre la floculación. A medida que la concentración del polímero aumenta, el espesor de la zona de exclusión disminuye y la presión osmótica aumentará, hasta un punto en el que se alcanza la floculación; y un posterior aumento de la concentración aumenta la floculación del sistema (Burns y col., 1999). Con respecto al efecto sobre esta interacción cuando se agrega un electrolito, Demetriades y McClements (1998) observaron en emulsiones aceite en agua estabilizadas por un emulsificante no iónico y dextrano sulfatado que la adición de sal incrementaba la concentración crítica a la cual la emulsión flocula. Berli y col. (2002) trabajando con emulsiones aceite en agua estabilizadas con caseinato de sodio encontraron a través de mediciones de viscosidad que este tipo de interacción se debilitaba con el agregado de NaCl. Ambos autores explican el efecto del agregado del

electrolito a través del efecto que tiene éste sobre el radio de giro del polímero y proponen que el radio efectivo de exclusión está dado por una ecuación del tipo:

$$r_{\text{efectivo}} = r_{\text{giro}} + b \kappa^{-1} \quad \text{Ec. 1.10}$$

donde r_{giro} es el radio de giro del polímero, b es una constante de proporcionalidad y κ^{-1} es la longitud de apantallamiento de Debye. Entonces, la adición de un electrolito causa un descenso en el radio efectivo por dos razones: por un lado el apantallamiento electrostático reduce κ^{-1} y disminuye las repulsiones entre los distintos segmentos dentro del polímero lo cual decrece el r_{giro} . Como consecuencia, el volumen de la región disminuye, lo cual causa una reducción en la fuerza de la atracción por exclusión y aumenta la concentración crítica de polímero capaz de causar floculación.

1.4.5 Interacciones hidrofóbicas

La contribución de las interacciones hidrofóbicas a la estabilidad de una emulsión ha sido ignorada durante muchos años, sobre todo debido a la dificultad para desarrollar teorías que predigan su magnitud y alcance (McClements, 1999). Sin embargo, este tipo de interacciones es importante en algunos tipos de alimentos y se ha demostrado recientemente que puede promover la floculación de las gotas en emulsiones estabilizadas por proteínas (Demetriades, 1997b). Las interacciones hidrofóbicas son importantes cuando la superficie de las gotas tiene algún carácter no polar, ya sea porque no están totalmente cubiertas por un emulsificante o porque el emulsificante expone ciertos dominios no polares. El potencial de interacción hidrofóbico surge debido a que las zonas no polares de las superficies tenderán a acercarse para minimizar el contacto con el medio acuoso, de modo que es fuertemente atractivo. En cambio, cuando las superficies de las gotas están cubiertas con emulsificantes de pequeño tamaño, las interacciones hidrofóbicas entre ellas están apantalladas de manera efectiva y el potencial atractivo global está dominado por las interacciones de van der Waals (McClements, 1999).

1.4.6 Otras interacciones repulsivas

Las interacciones de hidratación surgen debido a la tendencia que tienen las moléculas de agua a estructurarse alrededor de los grupos polares de las moléculas. Cuando dos gotas se acercan, los enlaces entre el agua y los grupos polares de las moléculas adsorbidas en la superficie se deben romper, lo cual conduce a una interacción repulsiva. La magnitud y el alcance de la repulsión serán mayores cuanto mayor sea el grado de hidratación de los grupos

polares, con lo cual la importancia de este tipo de interacción en un determinado sistema depende de la naturaleza de los grupos hidrofílicos presentes en la superficie de las gotas. Berli y col. (1999) observaron que la estabilidad de una suspensión coloidal de proteínas de soja era menor a 80 °C que a 20 °C debido a que la proteína se encontraba menos hidratada a mayor temperatura y por lo tanto el potencial repulsivo de hidratación era menor.

Las interfases que están compuestas de emulsificantes de pequeño tamaño son altamente dinámicas y tienden a exhibir ondulaciones debido a que sus energías de "torsión" son pequeñas comparadas con la energía térmica del sistema. Además, las moléculas de emulsificantes pueden estar rotando y girando continuamente, así como también moviéndose dentro y fuera de la región interfacial. Cuando dos interfaces hidrodinámicas se acercan, experimentan un número de interacciones por fluctuación térmica repulsivas que son de origen entrópico. Las dos interacciones más importantes de este tipo en emulsiones son la interacción por proyección y las interacciones por ondulación. Las interacciones por proyección son interacciones repulsivas de corto alcance que surgen cuando dos superficies se acercan tanto que el movimiento de las moléculas de emulsificante dentro y fuera de la interfase de una de las gotas se ve restringido por la presencia de la otra, lo cual es entrópicamente desfavorable. La magnitud de esta interacción repulsiva depende de la distancia que es capaz de proyectarse el emulsificante desde la superficie hacia la fase continua. Las interacciones por ondulación son interacciones repulsivas de corto alcance que surgen cuando las ondulaciones tipo ola de la región interfacial que rodea una gota se ven restringidas por la presencia de otra gota, que también es entrópicamente desfavorable. El hecho de que estas interacciones poseen un alcance extremadamente corto, hace que no tengan casi efecto sobre la floculación de la emulsión, pero si son importantes para prevenir la coalescencia de las gotas (McClements, 1999).

1.4.7 Potencial de interacción total

La combinación de las diferentes interacciones entre partículas discutidas arriba determinan la estabilidad de una emulsión. Para emulsiones estabilizadas electrostáticamente, la interacción atractiva de van der Waals y la repulsión de la doble capa son las interacciones importantes. Esta es la aproximación clásica para describir este tipo de emulsiones y se conoce como teoría DLVO. A distancias de separación pequeñas y a grandes distancias domina la atracción de van der Waals sobre la repulsión de la doble capa eléctrica, de modo que las gotas experimentan un potencial neto atractivo. Sin embargo, a distancias intermedias, domina la repulsión electrostática. Por lo tanto, el potencial global exhibe un mínimo primario a distancias

cortas, una barrera energética a separaciones intermedias y posiblemente un segundo mínimo poco profundo a mayores distancias, como se puede ver en la Figura 1-7.

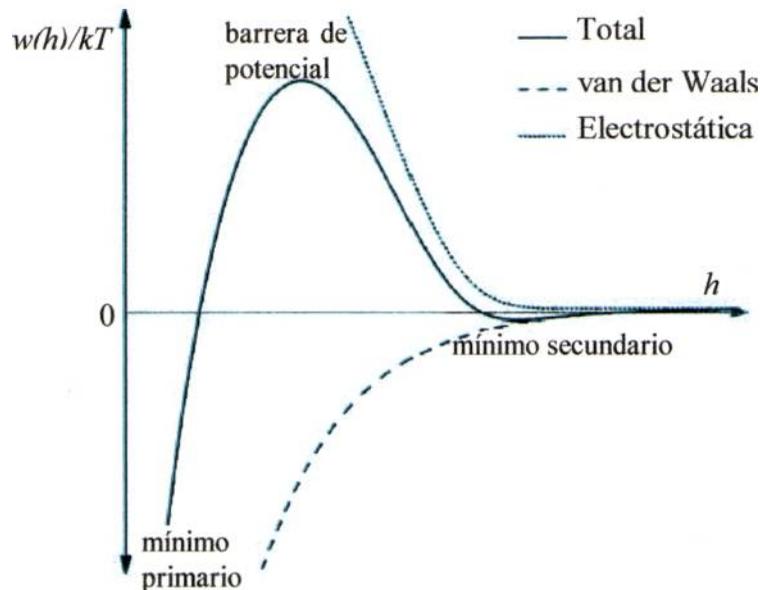


Figura 1-7: Diagrama de la interacción global DLVO, donde se observan las contribuciones de van der Waals y electrostática.

La estabilidad de la emulsión dependerá de la altura de la barrera, si es suficientemente grande ($>25 kT$), las gotas no podrán adquirir suficiente energía para superar dicha barrera y no podrán acercarse a distancias cortas. Por otra parte si la barrera energética es del orden de kT , las gotas podrán superarla y caerán en el mínimo primario y probablemente puedan coalescer. Como se ha mencionado anteriormente, el agregado de un electrolito reduce la contribución de la repulsión electrostática, con lo cual la barrera energética es menor; a determinada concentración de electrolito, la barrera puede ser superada y las gotas tienden a flocular inmediatamente, lo cual ha sido observado experimentalmente por varios autores. Esta susceptibilidad a flocular de este tipo de emulsiones a sido estudiada en un gran número de sistemas (Hunt y Dalglish, 1994 y 1995, Demetriades y col., 1997a).

La principal limitación de la teoría DLVO es que predice que dos gotas coalescerán a separaciones pequeñas debido a la elevada atracción entre ellas. Sin embargo, en la práctica, muchos emulsificantes son capaces de estabilizar las emulsiones frente a la coalescencia a través de las interacciones repulsivas de corto alcance, como las interacciones estéricas. De este modo, si las gotas tienen suficiente energía para superar la barrera energética, caen en un mínimo primario pero no pueden acercarse lo suficiente debido a estas repulsiones de corto alcance con

lo cual tienden a formar flóculos fuertemente unidos pero no a coalescer. Este tipo de comportamiento ha sido observado en emulsiones aceite en agua estabilizadas por proteínas de suero de leche (Demetriades, 1997a).

Las interacciones por exclusión deben incluirse cuando la fase continua de una emulsión contiene una concentración significativa de pequeñas partículas coloidales, tales como miscelas o polímeros no adsorbidos (Demetriades y McClements, 1998, 1999; Berli y col., 2002).

1.5 ESPESANTES

Los polisacáridos utilizados en la industria alimentaria para la manufactura de emulsiones aceite en agua incluyen a los almidones y los denominados hidrocoloides o gomas, que son polímeros de alto peso molecular que se disuelven o dispersan en agua aumentando la viscosidad de la misma (Dziezak, 1991). Los polisacáridos se añaden a la fase acuosa de emulsiones aceite en agua para mejorar la estabilidad frente al cremado de las mismas y para modificar sus propiedades texturales. La adición de polisacáridos estabiliza la emulsión mediante el incremento de la viscosidad de la fase continua o, en emulsiones concentradas, a través de la formación de una red de partículas que proporciona propiedades elásticas adicionales al sistema entero, de modo que el cremado está fuertemente impedido (Dickinson y col., 1994; Parker y col., 1995). Sin embargo, otros polisacáridos pueden reducir la tensión interfacial y adsorberse a la superficie formando una película interfacial que mejora la estabilidad de las emulsiones aceite en agua (Garti, 1999; Gaonkar, 1991). Entre las gomas que poseen esta propiedad se encuentran la goma arábica y los galactomananos (Huang y col., 2001). La goma arábica es un hidrocoloide ampliamente utilizado en la industria de las bebidas como agente emulsificante de los aceites de cítricos; su capacidad para estabilizar a una emulsión se ha asociado con la presencia de residuos de proteínas que quedan luego de su extracción (Jayme y col., 1999). Se ha informado que los galactomananos también pueden actuar como agentes emulsificantes (Garti, 1997; Dickinson, 2003) sin que se encuentre claramente establecido que se deba a porciones hidrofóbicas de la goma o a la presencia de entidades proteicas con alta hidrofobicidad. Incluso se han caracterizado fenómenos de adsorción competitiva entre gomas y emulsificantes no iónicos (Garti y col., 1999b).

La eficiencia del polímero para incrementar la estabilidad frente al cremado depende de la concentración en la fase acuosa y de las características estructurales del polímero en agua. La efectividad del polisacárido para incrementar la viscosidad de la fase acuosa depende del tamaño

y la forma de sus moléculas, así como también de la conformación que adoptan en el solvente (BeMiller y Whistler 1996a). La formación de una red polimérica tipo gel débil en la fase continua conduce a un comportamiento pseudoplástico con elevada viscosidad a bajas velocidades de deformación e imparte propiedades elásticas adicionales al sistema total, de este modo el cremado está fuertemente impedido.

Por otra parte, las partículas coloidales no adsorbidas, como los polisacáridos, provocan la floculación de las emulsiones cuando se excede una determinada concentración debido al efecto de tipo osmótico (McClements 1999). Las predicciones teóricas indican que la magnitud de la atracción por exclusión se incrementa con el aumento de la concentración de polímero y cuanto mayor es la relación volumétrica del polímero en la fase acuosa. De acuerdo a McClements (2000), un sistema puede encontrarse en cuatro situaciones diferentes dependiendo de la concentración del polisacárido: (1) inestable, no floculado y con baja viscosidad relativa (baja concentración de polímero); las gotas se mueven hacia arriba siguiendo la ley de Stokes. (2) muy inestable, el tamaño efectivo de las partículas de la emulsión es mayor debido a que están agregadas, pero la viscosidad no es suficientemente grande como para impedir que los agregados se muevan. (3) estable, las gotas no están agregadas pero la viscosidad de la fase acuosa es suficientemente alta como para impedir el movimiento de las mismas. (4) estable, las gotas están floculadas pero la viscosidad de la fase acuosa es alta y no pueden moverse. Los últimos dos sistemas tendrían comportamientos reológicos diferentes ya que uno contiene gotas no floculadas retenidas en una red polimérica mientras que en el otro sistema, la red polimérica atrapa las gotas floculadas. De este modo dependiente del tipo de polisacárido agregado se tendrán comportamientos reológicos diferentes. Debido a lo anterior, resulta de interés el estudio de los conceptos teóricos utilizados para el análisis y la descripción de la reología de los materiales.

1.6 PROPIEDADES REOLÓGICAS

La aplicación de una fuerza a un material provoca que se deforme o bien que fluya. La intensidad de la deformación y del flujo depende de las propiedades fisicoquímicas del material. La reología es la ciencia que estudia la relación que existe entre las fuerzas externas aplicadas y la deformación o flujo que sufre la materia.

1.6.1 Propiedades reológicas de materiales

Como se mencionó anteriormente, la reología es la ciencia que estudia la deformación y el flujo de materiales en relación con las fuerzas externas que actúan sobre ellos. El esfuerzo al que se somete externamente un material puede ser aplicado de diferentes formas: como una compresión (en dirección perpendicular a la superficie), o como un esfuerzo cortante o de cizalla (en dirección paralela a una cara). El esfuerzo representa una fuerza por unidad de área, por lo que tiene unidades de presión.

Tanto la deformación, representada usualmente por γ , como la velocidad de deformación, $\dot{\gamma}$, son la expresión matemática de la respuesta de un material al esfuerzo aplicado sobre él. Una deformación tiene lugar siempre que ocurra un cambio en la distancia entre dos puntos de un material. La magnitud de esa deformación se da por el desplazamiento relativo de éstos, por lo tanto la deformación es una magnitud adimensional. La velocidad de deformación se obtiene directamente derivando la deformación con respecto al tiempo.

Una ecuación constitutiva es aquella que relaciona todos los componentes del esfuerzo con la deformación o con la velocidad de deformación. Como es una característica única del material describe su comportamiento para cualquier tipo de deformación o flujo.

Una función del material constituye una relación entre ciertos componentes específicos del esfuerzo y de la deformación y es por ello una particularización de la ecuación constitutiva. Las funciones del material se obtienen directamente a partir de medidas directas de los componentes específicos de fuerza y desplazamiento y a menudo se expresan en términos de ecuaciones empíricas que relacionan los componentes correspondientes del esfuerzo y la deformación.

Las propiedades reológicas de un material son los valores de los parámetros escalares que se requieren para definir la relación entre el esfuerzo y la deformación. Están definidos por un modelo correspondiente a una función del material que se puede medir.

1.6.1.1. Deformación por cizalla simple

Considérese el modelo constituido por dos placas paralelas a una distancia " y " y un material comprendido entre ellas. Si la placa superior es sometida a una fuerza (F), que la obliga a desplazarse una distancia x , mientras que la placa inferior se mantiene en reposo, se genera una deformación en el material denominada "deformación por cizalla simple" (Figura 1-8).

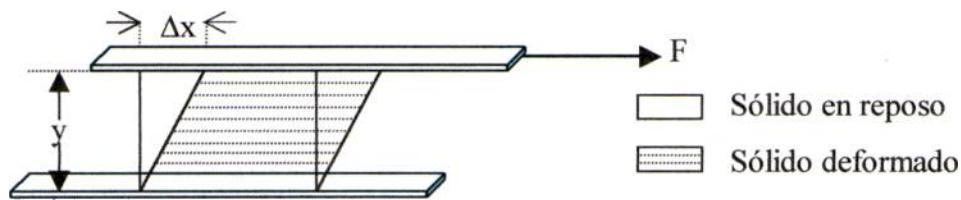


Figura 1-8: Deformación de un material bajo un esfuerzo de cizalla

Si no se produce deslizamiento en las superficies de las placas, la deformación por cizalla que sufre cada elemento del material se expresa como:

$$\gamma = \frac{dx}{dy} \quad \text{Ec. 1.11}$$

donde dx representa el desplazamiento de la superficie del elemento con respecto a la superficie interior en la dirección x ; dy es la altura del elemento.

Esta deformación es uniforme e independiente del tamaño del elemento, por lo que puede expresarse en función de la distancia entre placas L , y el desplazamiento de la placa superior, x .

$$\gamma = \frac{x}{L} \quad \text{Ec. 1.12}$$

En el estudio reológico de fluidos, se suele someter el material a una cizalla continua aplicando una fuerza constante en la dirección x , por lo que se adquiere una velocidad constante, V . La velocidad de un elemento material viene dada por la siguiente expresión:

$$V = \frac{dx}{dt} \quad \text{Ec. 1.13}$$

y la velocidad de deformación o de cizalla, γ' , por consiguiente, se representa por :

$$\gamma' = \frac{d\gamma}{dt} = \frac{dV}{dy} = \frac{V}{L} \quad \text{Ec. 1.14}$$

es decir, la velocidad de cizalla es constante a través del material.

1.6.1.2. Clasificación de un material según cizalla simple.

Las respuestas características de los materiales son: deformación en el caso de sólidos y flujo para fluidos. La deformación se define como el cambio de forma y/o volumen que experimenta un cuerpo cuando se le somete a una fuerza exterior. El flujo, por su parte, es una deformación continua en el tiempo. Las teorías lineales de elasticidad e hidrodinámica distinguen entre sólidos y fluidos, mediante los conceptos de sólido perfectamente elástico y fluido puramente viscoso. En el sólido perfectamente elástico, la aplicación de un esfuerzo, (fuerza por unidad de área) produce una deformación proporcional a la misma (Ley de Hooke). Cuando ese esfuerzo es suprimido, el cuerpo recupera su estado inicial no deformado de forma similar a lo que ocurre con un resorte estirado o comprimido. Si el cuerpo en consideración es un fluido de viscosidad constante, el esfuerzo es proporcional al cambio instantáneo de deformación con el tiempo o velocidad de deformación (Ley de Newton), independientemente de la deformación producida. En realidad, ambos conceptos no constituyen más que idealizaciones del comportamiento dinámico de materiales que se cumplen sólo en casos límites. El comportamiento general de los materiales es intermedio entre los dos, de este modo surge el término viscoelasticidad que se usa para describir situaciones comprendidas entre los límites clásicos de la respuesta elástica hookeana y el comportamiento viscoso newtoniano.

El comportamiento reológico de un material se estudia analizando las relaciones esfuerzo-deformación, esfuerzo-tiempo y deformación-tiempo. Estas relaciones se traducen a leyes matemáticas que relacionan un esfuerzo aplicado y una respuesta dinámica resultante en forma de deformación o velocidad de deformación o viceversa. Para encontrar una función del material, en el laboratorio se recurre a flujos reales que se asemejen al de cizalla simple, ya que en esta situación idealizada tanto el esfuerzo como la deformación se distribuyen homogéneamente a lo largo de todo el material, estando relacionados de forma sencilla con fuerzas externas y desplazamientos que se pueden medir directamente. Estos ensayos de flujo semejantes a los de cizalla simple son los denominados flujos viscosimétricos.

Como se ha mencionado anteriormente, la mayoría de los materiales exhiben propiedades elásticas y viscosas simultáneamente, siendo su comportamiento intermedio entre estas dos situaciones extremas. Esto ha originado una clasificación de los materiales con respecto a su comportamiento esfuerzo cortante-deformación por cizalla. Cada material se caracteriza por las expresiones matemáticas que relacionan estas variables. La clasificación más usual comprende los siguientes grupos (Carreau y col., 1997):

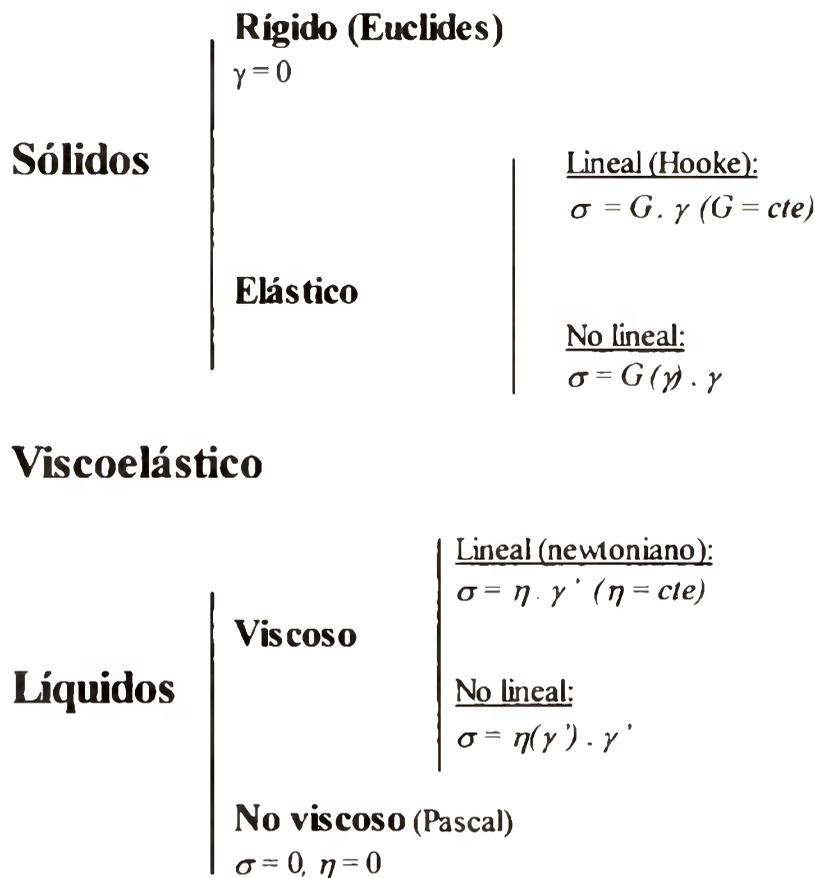


Figura 1-9: Clasificación de los materiales en función de su comportamiento ante la deformación (cizalla simple).

Además de la relación esfuerzo/deformación, el tipo de respuesta de un material depende de la escala de tiempo involucrada entre la aplicación del esfuerzo y la medida de sus efectos. Esta escala de tiempo se mide por el número de Deborah:

$$De = \frac{\text{tiempo de relajación del material}}{\text{tiempo de observación}} \quad \text{Ec. 1.15}$$

Cuando $De \rightarrow 0$, los materiales tienden a un comportamiento puramente viscoso, mientras que cuando $De \rightarrow \infty$ se comportan como sólidos. Los materiales viscoelásticos presentan $De \approx 1$.

1.6.2 Viscosidad

1.6.2.1. Fluidos newtonianos

Los fluidos newtonianos son aquellos en los que los valores de esfuerzos cortante y velocidad de cizalla mantienen una relación proporcional directa, cumpliendo la denominada ley de Newton de la viscosidad:

$$\sigma = \eta \cdot \gamma' \quad \text{Ec. 1.16}$$

donde el coeficiente de proporcionalidad, η , es constante y constituye una propiedad del material, denominada viscosidad o viscosidad newtoniana, que depende de la naturaleza del material y de las condiciones de presión y temperatura. Para que un fluido sea newtoniano se debe cumplir que: el único esfuerzo generado en flujo de cizalla simple sea el esfuerzo cortante siendo nulas las diferencias de esfuerzos normales; la viscosidad no varíe con la velocidad de cizalla y que la viscosidad sea constante con respecto al tiempo de cizalla y el esfuerzo caiga a cero inmediatamente después que cese la cizalla (Barnes y col., 1989). Este comportamiento lo muestran fluidos de naturaleza sencilla como el agua, aceites minerales, soluciones diluidas, etc.

1.6.2.2. Fluidos no newtonianos

Existen algunos fluidos, en los que la relación entre el esfuerzo y la velocidad de cizalla no es constante, sino que depende de la velocidad de cizalla, no cumpliendo la ley de Newton de la viscosidad. Son los llamados fluidos no newtonianos, entre los que se encuentran la mayoría de los líquidos complejos, como las disoluciones de polímeros, suspensiones, emulsiones, etc. Aunque muchos fluidos no newtonianos no son viscosos puros, es posible realizar medidas de esfuerzo y deformación en flujos de cizalla estacionaria, definiéndose el cociente entre ambas magnitudes como la viscosidad aparente o función de viscosidad:

$$\eta(\gamma') = \frac{\sigma}{\gamma'} \quad \text{Ec. 1.17}$$

Estos fluidos se clasifican de acuerdo a la forma en que su comportamiento se aleja de la ley de Newton de la viscosidad. Según la forma que presenten las curvas de flujo (esfuerzo de cizalla versus velocidad de cizalla) es posible analizar la dependencia con dicha velocidad de cizalla (Figura 1-10).

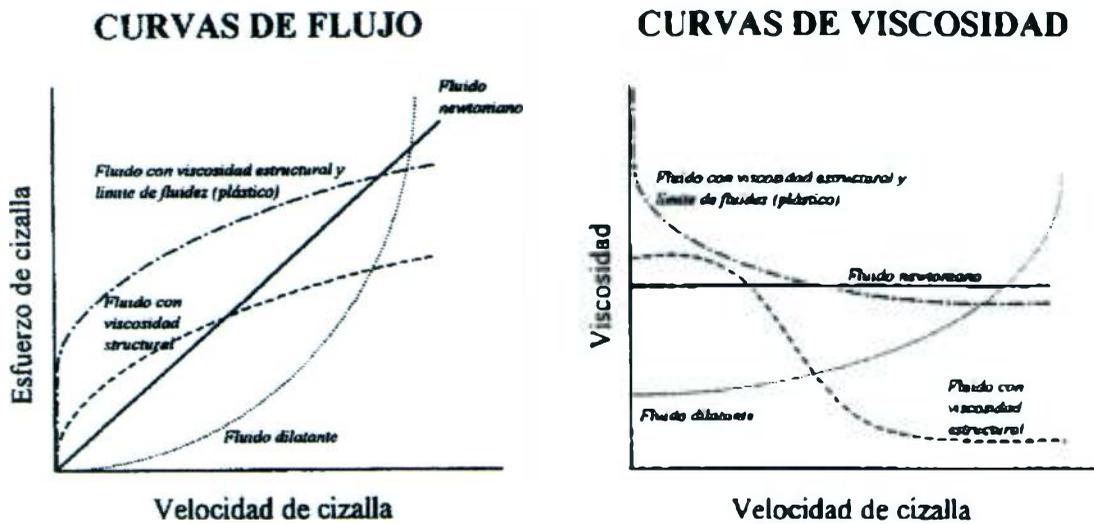


Figura 1-10: Curvas de flujo y de viscosidad para diferentes tipos de materiales.

Los fluidos pseudoplásticos son aquellos en los que se produce una disminución de la resistencia al flujo con la velocidad de cizalla. Este comportamiento se presenta en soluciones de polímeros, suspensiones de partículas, emulsiones, etc. Un caso particular es el de los denominados fluidos estructurales, en la cual los materiales presentan una región de viscosidad constante, η_0 , a bajas velocidades de cizalla seguida de una región no lineal a velocidades intermedias. A altas velocidades de cizalla tienden nuevamente hacia un comportamiento de viscosidad constante η_∞ (Figura 1-11).

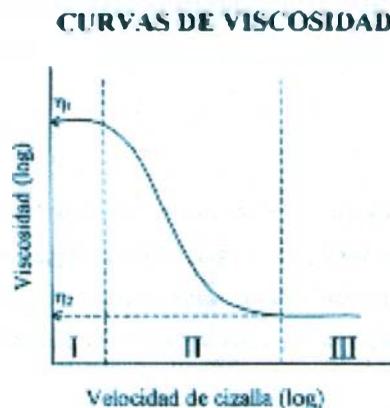


Figura 1-11: Esquema general de comportamiento de la viscosidad versus la velocidad de cizalla para un fluido estructural.

El origen de este comportamiento se debe a que estos líquidos están constituidos por varios componentes, como partículas con formas irregulares, gotas dispersas de una emulsión, soluciones de polímeros con cadenas ramificadas o entrelazadas, etc. En estado de reposos, las unidades estructurales de estos productos tienden a mantener un estado desordenado. Ello origina una alta resistencia al flujo y por lo tanto una elevada viscosidad. A medida que el gradiente de velocidad se incrementa, las partículas se orientan en la dirección del flujo. Esta alineación facilita el desplazamiento de una respecto a otras y reduce la viscosidad (comportamiento pseudoplástico). Un posterior aumento de la velocidad de cizalla sigue haciendo disminuir a la viscosidad hasta llegar a un gradiente de velocidad en la cual la viscosidad no varía más, puesto que se ha alcanzado la orientación o destrucción completa (Figura 1-12).

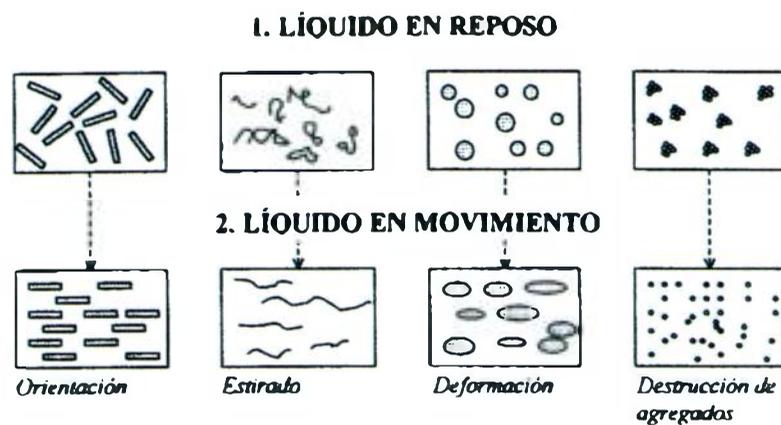


Figura 1-12: Dispersiones en estado de reposo y en movimiento.

Los materiales dilatantes se caracterizan por un aumento en la viscosidad aparente al elevarse la velocidad de cizalla, siendo un comportamiento poco común. Algunas suspensiones concentradas de partículas sólidas, proteínas y ciertas disoluciones de polímeros y detergentes presentan esta característica.

Los comportamientos de flujo anteriores se pueden describir mediante el modelo de Ostwald (ley de la potencia):

$$\eta(\dot{\gamma}) = K \dot{\gamma}^{(n-1)} \quad \text{Ec. 1.18}$$

donde K es el índice de consistencia y n el índice de flujo. Lo que se observa es que si n es mayor que 1 el flujo es dilatante y si n es menor que 1 el flujo es pseudoplástico (la viscosidad aparente disminuye al incrementar la velocidad de cizalla).

Existen algunos fluidos no newtonianos, que presentan una variación de la viscosidad no sólo con la velocidad de cizalla, sino también con el tiempo de acción de ésta. Este fenómeno se debe a que la reordenación de la estructura al flujo al producirse un cambio en la velocidad de cizalla requiere de un determinado tiempo, es decir, no ocurre instantáneamente. El efecto más común es el denominado tixotropía, que se caracteriza por un descenso de la viscosidad con el tiempo de cizalla y una recuperación total de la viscosidad cuando cesa la cizalla.

1.6.3 Viscoelasticidad lineal

Una respuesta viscoelástica lineal se obtiene cuando el esfuerzo o deformación aplicada es lo suficientemente pequeña como para considerar que el material no ve afectado su estado de equilibrio. Las propiedades viscoelásticas lineales son muy útiles para determinar las características estructurales del material pero de poco valor para predecir fenómenos que ocurren cuando se aplican deformaciones grandes como es el caso de las operaciones de procesado de alimentos (Kokini y col., 1995). Otra característica del comportamiento lineal es el hecho de que las propiedades medidas son independientes de la deformación o esfuerzos aplicados.

En la Figura 1-13 pueden observarse comparativamente las respuestas características de materiales viscosos puros (de Newton), elásticos puros (de Hooke) y viscoelásticos lineales a algunos ensayos lineales típicos (relajación del esfuerzo y oscilación).

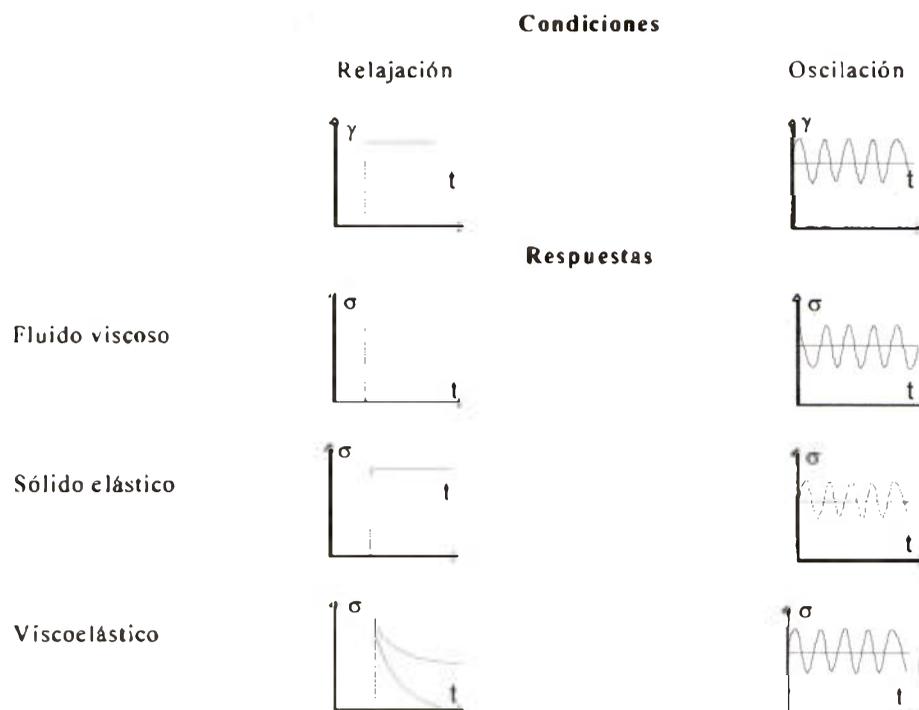


Figura 1-13: Excitación y respuesta de distintos tipos de materiales.

El desarrollo matemático de la teoría de la viscoelasticidad lineal esta basada en el principio de superposición de Boltzman. El principio de superposición de Boltzmann establece que una sucesión de cambios en el tiempo, motivados por un agente externo a un sistema, contribuye aditivamente al efecto resultante en el sistema. Si la causa es lineal, el efecto total será una combinación lineal de estas contribuciones (Kokini, 2000). En términos sencillos este principio implica que la respuesta mecánica de un material, que se puede registrar por ejemplo midiendo la deformación, es directamente proporcional al valor de la señal causante, que en este ejemplo sería el esfuerzo al que se somete el material. De esta forma, al duplicar el esfuerzo se duplica la deformación y viceversa. Esto origina ecuaciones diferenciales lineales en donde los coeficientes son constantes y por lo tanto son parámetros del material, y no se modifican con cambios en la velocidad de deformación; ello implica que en un determinado ensayo la relación entre la deformación y el esfuerzo es únicamente función del tiempo y no depende de la magnitud del esfuerzo.

1.6.3.1. Ensayos dinámicos u oscilatorios

Los ensayos oscilatorios consisten en la aplicación sobre un material de una deformación (en un reómetro de velocidad controlada) o de un esfuerzo (en un instrumento de esfuerzo controlado) que varía armónicamente con el tiempo (Steffe, 1996). Si suponemos que aplicamos una deformación sinusoidal a la muestra:

$$\gamma = \gamma_0 \text{sen}(\omega t) \quad \text{Ec. 1.19}$$

donde γ_0 es la amplitud de la deformación, ω es la frecuencia expresada en rad/seg. La velocidad de cizalla también varía periódicamente según:

$$\frac{d\gamma}{dt} = \gamma' = \gamma_0 \omega \cos(\omega t) \quad \text{Ec. 1.20}$$

Si la amplitud de la deformación que se aplica es pequeña (de modo que el material se comporta dentro del rango viscoelástico lineal), el esfuerzo que se produce por la aplicación de la deformación sinusoidal es el siguiente:

$$\sigma = \sigma_0 \text{sen}(\omega t + \delta) \quad \text{Ec. 1.21}$$

donde σ_0 es la amplitud del esfuerzo y δ es el ángulo de desfase (también llamado ángulo mecánico de pérdida) relativo a la deformación. Si se divide la Ec. 1.21 por γ_0 se obtiene:

$$\frac{\sigma}{\gamma_0} = \left(\frac{\sigma_0}{\gamma_0} \right) \text{sen}(\omega t + \delta) \quad \text{Ec. 1.22}$$

Los ensayos oscilatorios pueden ser descritos completamente por medio de gráficos de la relación de amplitud (σ_0/γ_0) y el ángulo de desfase (δ) en función de la frecuencia. Sin embargo, estos parámetros por sí solos no son usados comúnmente para describir los resultados y se definen otras funciones del material (que pueden ser escritas en función de σ_0/γ_0 y δ).

El desarrollo del seno de la suma de dos ángulos en la Ec. 1.22, conduce a:

$$\frac{\sigma}{\gamma_0} = \left(\frac{\sigma_0}{\gamma_0} \right) \text{sen}(\omega t + \delta) = \left(\frac{\sigma_0}{\gamma_0} \right) [\text{sen} \omega t \cos \delta + \text{sen} \delta \cos \omega t] \quad \text{Ec. 1.23}$$

Si se analiza la respuesta de un material basándose en esta ecuación se puede observar que si el ángulo de desfase es de $\delta = 0$ ($\text{sen} \delta = 0$), el esfuerzo y la deformación aplicada se encuentran en fase, siendo este comportamiento característico de un material elástico puro. En cambio si $\delta = 90^\circ$ ($\cos \delta = 0$) el esfuerzo resulta proporcional a la derivada temporal de la deformación (Ec. 1.20) característico del comportamiento de un fluido viscoso. Para un ángulo de desfase intermedio, el término correspondiente al $\cos \omega t$ representa la contribución viscosa a la respuesta del material; mientras que el término que acompaña al $\text{sen} \omega t$ representa la contribución elástica. Sin embargo, el modo más común de expresar las contribuciones elástica y viscosa es a través de la definición de los módulos elástico y viscoso. A partir de la Ec. 1.23 se definen:

$$G' = \left(\frac{\sigma_0}{\gamma_0} \right) \cos(\delta) \quad \text{y} \quad G'' = \left(\frac{\sigma_0}{\gamma_0} \right) \text{sen}(\delta) \quad \text{Ec. 1.24}$$

donde G' es el módulo elástico o de almacenamiento y G'' es el módulo viscoso o de pérdida.

Otras funciones del material que dependen de la frecuencia son: el módulo complejo (G^*), la viscosidad compleja (η^*), viscosidad dinámica (η') y la componente fuera de fase de la viscosidad compleja (η''):

$$G^* = \frac{\sigma_0}{\gamma_0} = \sqrt{G'^2 + G''^2} \quad \text{Ec. 1.25}$$

$$\eta^* = \frac{G^*}{\omega} = \frac{\sqrt{G'^2 + G''^2}}{\omega} \quad \text{Ec. 1.26}$$

$$\eta' = \frac{G''}{\omega}, \quad \eta'' = \frac{G'}{\omega} \quad \text{Ec. 1.27}$$

Cabe mencionar que la viscosidad compleja y la viscosidad aparente medida en condiciones de cizalla estacionaria pueden relacionarse a través de una regla empírica conocida como regla de Cox-Merz, la cual establece que ambas viscosidades (compleja y aparente en estado estacionario) son iguales para valores de frecuencia y velocidad de deformación iguales; es decir:

$$\eta^*(\omega) = \eta(\dot{\gamma}) \quad \text{si } \omega = \dot{\gamma} \quad \text{Ec. 1.28}$$

Se ha encontrado que dicha regla es válida para diversas dispersiones de polímeros (Steffe, 1996). Sin embargo, Bistany y Kokini (1983) encontraron que dicha regla no se podía aplicar en varios tipos de alimentos.

Otra función viscoelástica usada comúnmente es la tangente del ángulo de desfase δ o tangente de pérdida, la cual es una medida de la razón de energía disipada y almacenada por ciclo. Su relación con los módulos es:

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \quad \text{Ec. 1.29}$$

La Figura 1-14 ilustra los tres comportamientos típicos que se pueden encontrar cuando se estudian las propiedades dinámicas de un fluido viscoelástico. La Figura 1-14a muestra la respuesta típica de una solución diluida de polímeros en donde G'' es mayor que G' en todo el rango de frecuencias estudiadas y ambos módulos presentan una dependencia con la frecuencia, incrementándose cuando disminuye el tiempo de observación (mayor frecuencia). Esto significa que los movimientos moleculares ocurren dentro de la escala experimental de tiempo y que no existen interacciones con tiempos de vida más largos que el que dura la observación experimental. Si el fluido desarrolla una mayor característica elástica a medida que la frecuencia aumenta, se tiene el ejemplo típico de una solución concentrada de un polímero, donde G'' y G'

se cruzan para un determinado valor de la frecuencia Figura 1-14b. Por otra parte, algunos materiales presentan características elásticas dominantes para todo el rango de frecuencias estudiadas, es decir que G' es mayor que G'' ; este comportamiento es típico de un gel; en el cual, G' no depende de la frecuencia y G'' presenta un mínimo. Este tipo de comportamiento refleja la existencia de una red tridimensional con zonas de unión que poseen tiempos de vida más largos que el período de observación (Giboreau y col., 1994).

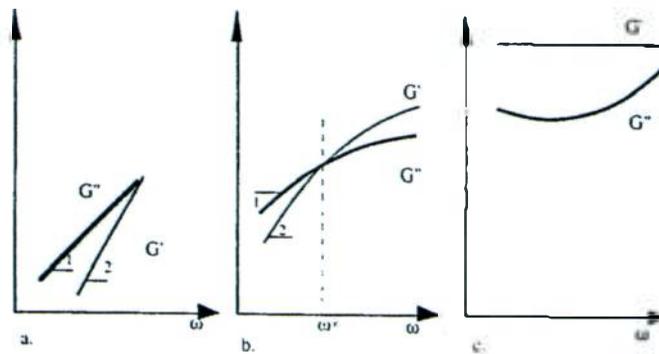


Figura 1-14: Respuestas oscilatorias típicas: a) solución diluida de una macromolécula, b) solución semi diluida de una macromolécula y c) material con comportamiento tipo gel.

1.6.3.2. Modelos analógicos mecánicos. Modelo de Maxwell

Un acercamiento clásico a la descripción de la respuesta de materiales, que exhiben propiedades viscosas y elásticas, está basado en la analogía con la respuesta de ciertos elementos mecánicos. Esto implica la construcción de modelos viscoelásticos por combinación de elementos mecánicos que simulan propiedades viscosas y elásticas puras, por lo que representan comportamientos viscoelásticos lineales. Puesto que los materiales reales muestran comportamientos no lineales bajo grandes deformaciones, estos modelos son apropiados sólo para pequeñas amplitudes de desplazamiento, y no son adecuados para predecir una deformación continua o comportamiento de flujo de los materiales reales.

Los elementos mecánicos convencionales, representativos del comportamiento viscoso y elástico lineales, son el amortiguador hidráulico y el resorte respectivamente. De esta forma, el comportamiento elástico vendrá dado por:

$$\sigma = G\gamma \quad \text{Ec. 1.30}$$

y el viscoso por:

$$\sigma = \eta \dot{\gamma} \quad \text{Ec. 1.31}$$

El modelo mecánico de la Figura 1-15 representa una combinación en serie de un resorte y un freno hidráulico.



Figura 1-15: Unidad de Maxwell, constituida por un resorte (módulo elástico G) y un amortiguador hidráulico (viscosidad η) en serie.

Si se aplica un esfuerzo σ , la deformación total, γ es la suma de deformaciones y el esfuerzo es el mismo para cada elemento, de lo que resulta:

$$\frac{d\gamma}{dt} = \frac{\sigma}{\eta} + \frac{1}{G} \frac{d\sigma}{dt} \quad \text{Ec. 1.32}$$

y, si se integra para una deformación constante ($d\gamma/dt = 0$), se obtiene:

$$\sigma(t) = \sigma_0 e^{\left(\frac{-t}{\lambda}\right)} \quad \text{Ec. 1.33}$$

donde σ_0 es el esfuerzo aplicado a tiempo cero y λ es el tiempo de relajación, tiempo necesario para la relajación del esfuerzo y que corresponde a:

$$\lambda = \frac{\eta}{G} \quad \text{Ec. 1.34}$$

Asimismo, para una deformación sinusoidal como la mostrada la Ec. 1.19, la resolución de la Ec. 1.32, para un fluido de Maxwell, conduce a (Steffe, 1996):

$$\sigma(t) = \left(\frac{\gamma_0 G \omega^2 \lambda^2}{1 + \omega^2 \lambda^2} \right) \cos(\omega t) + \left(\frac{\gamma_0 G \omega \lambda}{1 + \omega^2 \lambda^2} \right) \text{sen}(\omega t) \quad \text{Ec. 1.35}$$

donde:

$$G'(\omega) = \frac{G\omega^2\lambda^2}{1+\omega^2\lambda^2} \quad y \quad G''(\omega) = \frac{G\omega\lambda}{1+\omega^2\lambda^2} \quad \text{Ec. 1.36}$$

Un modelo más complejo, que describe mejor las propiedades de los materiales viscoelásticos, se puede obtener colocando en paralelo numerosos elementos de Maxwell junto con un resorte. Este modelo se conoce como modelo generalizado de Maxwell. Si el sistema se somete a una deformación constante, el esfuerzo total es la suma de los esfuerzos individuales sobre cada elemento; como cada elemento de Maxwell puede tener un tiempo de relajación diferente, el modelo generalizado conduce al espectro de tiempos de relajación para el material viscoelástico (Ferry, 1980).

1.7 CARACTERÍSTICAS GENERALES DE LAS EMULSIONES ALIMENTARIAS

Como se ha mencionado anteriormente, existe un gran número de productos en la industria que se encuentran emulsionados. Un aderezo es una emulsión aceite en agua. Los ingredientes típicos de un aderezo son ácido acético, sal, agua, aceite vegetal y puede contener almidón e hidrocoloides y sorbato de potasio o benzoato de sodio como preservadores. El pH típico de estos productos varía entre 3.5 a 3.9. Debido al pH ácido y a la presencia de ácidos orgánicos, en la mayoría de los aderezos la contaminación microbiana no es un problema. Si bien no se puede asegurar que sean absolutamente seguros, no se han reportado incidentes que involucren el crecimiento de patógenos en aderezos producidos comercialmente (Smittle, 2000).

Los aderezos varían ampliamente en su composición, textura y sabores. La mayonesa contiene al menos un 65 %p/p de aceite vegetal; mientras que los aderezos no verticales pueden ser muy similares a la mayonesa, pero generalmente poseen entre un 35 a un 50% en peso de aceite y pueden contener almidón como espesante. Los aderezos para ensalada verticales pueden contener menos aceite y ser formulados con hidrocoloides.

La estabilidad de un aderezo es un concepto relativo. Todos los aderezos son emulsiones termodinámicamente inestables con lo cual si se les da el tiempo suficiente se separarán. Por otra parte, existen diferentes tipos de estabilidad de la emulsión. Algunas emulsiones se formulan para proporcionar una máxima estabilidad frente a la coalescencia (mayonesa) mientras que otras

se formulan para proporcionar una estabilidad máxima frente a el cremado (aderezos vertibles), (Ford y col., 1997).

La importancia comercial del cremado es muy grande; se estima que el 40% de los costos de desarrollo de una emulsión alimentaria nueva se destinan al estudio de la vida útil, donde el principal criterio de estabilidad, es la desaparición visual de la uniformidad del sistema (Robins, 2000). Así, el cremado es uno de los factores que afecta significativamente la calidad de una emulsión alimentaria. Un consumidor espera ver un producto que parezca homogéneo y por lo tanto la separación de la emulsión en una capa rica en gotas (ópticamente opaca) y en una capa escasa en gotas (menos opaca) es indeseable. Además, las propiedades texturales del producto se afectan, ya que la zona rica en gotas tiende a ser más viscosa que lo esperado, mientras que la zona escasa en gotas tiende a ser menos viscosa. Por otra parte, el cremado también es un problema debido a que provoca que las gotas se encuentren en íntimo contacto entre ellas durante largos tiempos, con lo cual se favorece que aumente la floculación o la coalescencia, y eventualmente a que comience a aparecer una capa de aceite en la zona superior de la emulsión.

En el ámbito internacional se ha observado una tendencia a la reducción de la ingesta de grasa (especialmente con altos contenidos de colesterol) reemplazándola en las formulaciones por componentes cuyas propiedades deben ser cuidadosamente seleccionadas a los efectos de obtener un producto de características similares al no sustituido. Existen diversos productos en los cuales se tiende a reducir el contenido de grasa: productos lácteos, aderezos, margarinas, mantecas, etc (Akoh, 1998). En el caso de las emulsiones o/w la disminución en el contenido de la fase dispersa tiene un efecto pronunciado sobre la estabilidad ya que la velocidad de cremado depende marcadamente de dicha fracción. En emulsiones concentradas, tales como la mayonesa, en donde la fracción puede alcanzar valores de hasta 80%, el cremado se encuentra fuertemente impedido debido a la fuerte interacción que existe entre las gotas debido a que se encuentran muy juntas. Sin embargo, si se disminuye la concentración de fase dispersa, la velocidad de cremado aumenta marcadamente y conduce a la desestabilización del sistema.

Los reemplazantes de la materia grasa constituyen una gran variedad de sustancias químicas con diversas propiedades funcionales. Los hidrocoloides pueden utilizarse para reemplazar la materia grasa, uniendo agua y confiriendo la textura deseada. Los hidrocoloides que generalmente se utilizan son: goma guar, xántica, garrofin, microcelulosa cristalina, carragenano, pectinas.

Ya que no existe un reemplazante universal de la grasa, la solución se basa en formular sistemas con más de un componente, y estudiar las interacciones que se producen a los efectos de obtener un producto con similares características que el original manteniendo la estabilidad

durante el almacenamiento. En este tipo de sistemas resulta también importante estudiar los efectos del pH y de la fuerza iónica del medio. La complejidad del problema se incrementa cuando se deben mantener, además partículas en suspensión.

Se debe entonces, diseñar una emulsión que sea lo suficientemente rígida como para resistir las fuerzas de cremado. Sin embargo, el requerimiento más común es que el sistema sea rígido frente al cremado pero que exhiba un comportamiento tipo líquido durante el procesamiento o durante el uso de ese sistema (en el caso de un aderezo, que fluya cuando el consumidor lo utilice). En términos reológicos, equivale a que el producto posea una alta viscosidad a bajas velocidades de cizalla y una baja viscosidad a altas velocidades de cizalla. Así, las emulsiones alimentarias son materiales de composición y estructura complejas que pueden presentar una variedad amplia de comportamientos reológicos.

En resumen, las emulsiones alimentarias son sistemas fisicoquímicos termodinámicamente inestables que deben ser formulados convenientemente para obtener un producto con una estabilidad y características reológicas adecuadas. En este sentido, el conocimiento de las propiedades reológicas de las emulsiones alimentarias es importante debido a diferentes razones: la vida útil de muchas emulsiones alimentarias depende de las características reológicas de las fases, los atributos sensoriales de una emulsión están relacionados directamente a sus propiedades reológicas y además, los ingenieros utilizan la información sobre la reología de los productos para diseñar operaciones de proceso que dependen del modo en que el alimento se comporta cuando fluye a través de una tubería, es agitado o es empaquetado. Por otra parte, las medidas reológicas son también utilizadas para proveer información sustancial acerca de la organización estructural e interacciones de los componentes dentro de las emulsiones; por ejemplo, las medidas de viscosidad pueden ser utilizadas para analizar las interacciones coloidales entre las gotas de la emulsión (Quemada y Berli, 2002).

1.8 OBJETIVOS

El objetivo general del presente trabajo de tesis fue lograr estabilizar emulsiones de muy bajo contenido lipídico y de propiedades reológicas adecuadas analizando los mecanismos involucrados.

Los objetivos específicos propuestos en el presente trabajo de tesis fueron los siguientes:

1. Aplicar y optimizar un método de determinación de tamaños y distribución de gotas en emulsiones aceite en agua mediante la utilización de un microscopio óptico y análisis de imágenes.
2. Desarrollar una nueva metodología que permita cuantificar la cinética del proceso de cremado de emulsiones, utilizando las medidas de dispersión de luz adquiridas en un instrumento óptico en función del tiempo.
3. Analizar el efecto de la formulación y condiciones de procesamiento sobre la microestructura y la estabilidad de emulsiones 40 %p/p de aceite de girasol en agua estabilizadas con ésteres del sorbitano.
4. Vincular y discutir cómo los potenciales de interacción presentes entre las gotas afectan la estabilidad de las emulsiones formuladas sin la adición de espesantes.
5. Desarrollar emulsiones estables mediante el agregado de agentes espesantes.
 - Analizar el efecto del agregado de hidrocoloides y almidón sobre la estabilidad de emulsiones o/w.
6. Caracterizar las propiedades reológicas y microestructurales de emulsiones que incluyen hidrocoloides.
 - Estudiar el comportamiento reológico lineal de emulsiones estabilizadas con hidrocoloides. Aplicando la ecuación generalizada de Maxwell para el modelado de los ensayos oscilatorios en el rango viscoelástico lineal que conduce al espectro de relajación de las emulsiones estudiadas.
 - Evaluar el comportamiento reológico no lineal de emulsiones estabilizadas con hidrocoloides, obteniendo las funciones de amortiguación a partir de ensayos de relajación.
 - Predecir las curvas de flujo transiente de emulsiones a través de la aplicación la ecuación constitutiva de Wagner.
7. Analizar el efecto del NaCl sobre emulsiones o/w estabilizadas con hidrocoloides.
 - Caracterizar el comportamiento reológico lineal de dichas emulsiones Aplicar el modelo generalizado de Maxwell para el modelado de los ensayos oscilatorios. Calcular

el espectro de relajación de las emulsiones estudiadas, modelar los espectros obtenidos y analizar a través de los mismos cómo afecta el NaCl las propiedades estructurales de los sistemas.

8. Estudiar la estabilidad y las propiedades reológicas durante el almacenamiento de las emulsiones o/w con y sin agregado de NaCl .

- Analizar la cinética de desestabilización de dichas emulsiones en términos de los posibles mecanismos involucrados.
- Vincular el cambio de las propiedades reológicas durante el almacenamiento con la cinética de desestabilización de las emulsiones.

9. Reducir el contenido lipídico de emulsiones o/w hasta un 20 %p/p y estudiar la estabilidad y las propiedades reológicas durante el almacenamiento de dichas emulsiones.

**CAPÍTULO 2: MICROESTRUCTURA Y
ESTABILIDAD DE SISTEMAS ALIMENTICIOS
EMULSIONADOS**

2.1 INTRODUCCIÓN

Uno de los aspectos más importantes de la caracterización de emulsiones es la determinación de la distribución de tamaños de gotas de la emulsión. Los distintos tamaños que se pueden encontrar en una emulsión no suelen ser uniformes, por lo que en todos los casos existe una distribución más o menos amplia. Si el tamaño de gota exhibe una distribución estadística amplia la emulsión se denomina polidispersa, en contraposición a emulsiones monodispersas que son aquellas que tienen un tamaño uniforme de gota.

Aunque se han desarrollado diversas técnicas para la determinación de tamaños de partículas, a menudo su aplicación se encuentra restringida a cierto tipo de emulsiones (por ejemplo, se necesitan emulsiones muy diluidas para usar la técnica de conteo del método Coulter). Un método relativamente directo de determinación de la distribución de tamaños de partículas se basa en la observación de las emulsiones utilizando un microscopio óptico. Las imágenes que se obtienen son grabadas, digitalizadas y analizadas usando un programa de análisis de imágenes computarizado. El análisis de imágenes computarizado es una técnica relativamente nueva, el primer programa se desarrolló en 1980. Sin embargo no ha sido ampliamente empleado en los estudios de estabilidad de emulsiones. Si bien es una técnica que consume una gran cantidad de tiempo, es el método más directo para observar cambios en una emulsión y en algunos casos puede ser el único método disponible (Jokela y col., 1990). El límite teórico de resolución de un microscopio óptico es aproximadamente $0.2 \mu\text{m}$, pero en la práctica es difícil obtener mediadas por debajo de $1 \mu\text{m}$ (McClements, 1999). Según Jokela y col., la distribución de tamaños obtenida por análisis de imágenes concuerda razonablemente bien con las técnicas de conteo Coulter y de difracción láser, sin embargo cabe destacar que la distribución obtenida por análisis de imágenes contiene una contribución mayor de las partículas más grandes comparadas con los otros métodos. Las ventajas del método de análisis de imágenes son: a) las imágenes pueden ser obtenidas en menos de 1 s con lo cual las muestras se pueden monitorear en el tiempo para detectar cambios rápidos en la distribución de tamaños; b) puede utilizarse para examinar muestras que no conducen la corriente eléctrica (condición necesaria para usar la técnica de conteo Coulter) como son las emulsiones agua en aceite y c) permite discriminar entre gotas que han floculado y gotas que han sufrido coalescencia, lo cual es difícil de determinar mediante las otras técnicas.

La distribución de tamaños de gota de una emulsión puede definirse de diversas formas (Pérez Riscardo, 2000):

$f_n(x)$: fracción de número de gotas de un diámetro determinado

$f_s(x)$: fracción de superficie de gotas de un diámetro determinado

$f_v(x)$: fracción volumétrica o másica de gotas de un diámetro determinado

La forma más común de expresar la frecuencia de tamaños de emulsiones es como porcentaje de gotas de un diámetro dado. De todos modos, estas distribuciones están relacionadas mediante las siguientes expresiones:

$$f_l(x) = K_1 x f_n(x) \quad \text{Ec. 2.1}$$

$$f_s(x) = K_2 x^2 f_n(x) \quad \text{Ec. 2.2}$$

$$f_v(x) = K_3 x^3 f_n(x) \quad \text{Ec. 2.3}$$

donde las constantes K_i incluyen un factor de forma, en principio, dependiente del tamaño de la gota (Pérez Riscardo, 2000).

Así, a partir de los diámetros equivalentes se puede obtener la distribución de tamaños de gotas, expresando como el porcentaje de gotas que se encuentran dentro de los intervalos de clases (intervalos de tamaño de gota). Asimismo, calculando el promedio se puede obtener el diámetro medio de las gotas.

Sin embargo, en sistemas donde la relación área interfacial/volumen tiene alta incidencia, como es el caso de las emulsiones, es más útil expresar el histograma de distribución de tamaños de gotas como el volumen porcentual que ocupan las gotas que presentan diámetros comprendidos dentro del intervalo de clase y calcular el diámetro medio de Sauter, $D[3,2]$, que considera un factor de ponderación vinculado a la relación área interfacial/ volumen. De este modo, el diámetro medio de Sauter se calcula, a partir de los diámetros de las gotas individuales, utilizando la siguiente expresión:

$$D[3,2] = \frac{\sum_{i=1}^N (n_i d_i^3)}{\sum_{i=1}^N (n_i d_i^2)} \quad \text{Ec. 2.4}$$

donde d_i es el diámetro de la gota, N el número total de gotas y n_i el número de gotas de diámetro d_i . Este diámetro es un indicador de tendencia central de la distribución de tamaños de gotas expresada en volumen.

La polidispersión de una emulsión es un parámetro importante que influye sobre la estabilidad de los sistemas. A partir de la distribución de tamaños de gotas se puede calcular la varianza correspondiente (Green and Margerison, 1978), la cual es un índice de dicha polidispersión (McClements, 1999).

Uno de las principales funciones de los surfactantes es favorecer la formación y la estabilidad de las emulsiones alimenticias. En general, no hay un único surfactante apropiado para cada aplicación con lo cual es necesario elegir el más adecuado para cada caso particular (McClements, 1999).

Algunos de los surfactantes más utilizados en la industria alimentaria son compuestos derivados del sorbitol esterificados con ácidos grasos (Span[®]) y sus correspondientes ésteres de sorbitano polioxi-etileno (Tween[®]). El sorbitano se deriva del sorbitol mediante una deshidratación y luego se esterifica con ácidos grasos para obtener la familia de emulsificantes denominada Span[®]; dependiendo de la cantidad de ácidos grasos utilizados para la esterificación se obtienen los derivados monoéster o triésteres, estos emulsificantes son de naturaleza hidrofóbica. Las propiedades hidrofílicas de los ésteres del sorbitano se pueden intensificar mediante la etoxilación de los grupos hidroxilos, produciendo los derivados polioxi-etileno (Krog, 1997). La estructura general de estos emulsificantes se muestra en la Figura 2-1.

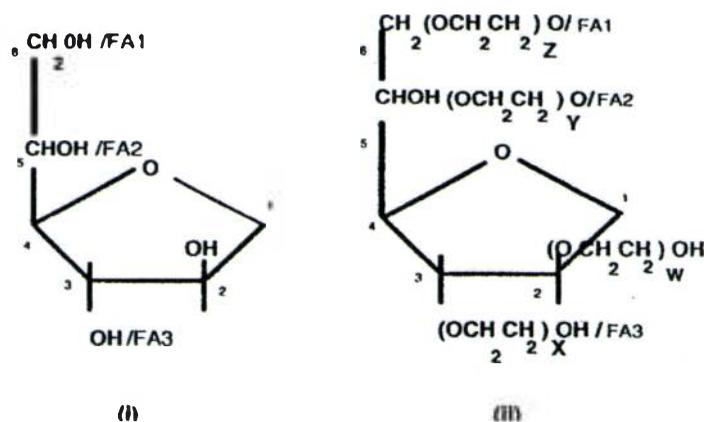


Figura 2-1: Estructura general de los emulsificantes derivados de la esterificación del sorbitano (i) ésteres del sorbitano (Span), (ii) ésteres del sorbitano polioxi-etileno (Tween). FA: residuos de ácidos grasos; W, X, Y y Z: grado de etoxilación de las distintas posiciones del esqueleto carbonado.

La familia de los Tween posee características hidrofílicas debido a la presencia de las cadenas de oxietileno; que en general está compuesta por 20 residuos de este óxido y pueden estar esterificados por una molécula de ácido graso (la mayoría de la serie) o por tres moléculas. El BHL de estos compuestos disminuye a medida que aumenta el número de carbonos del ácido graso que esterifica al sorbitano (aumenta el porcentaje de residuos no polares). A continuación se mencionan los principales emulsificantes de esta familia. El Tween 20 (monolaurato de sorbitano polioxietileno) se encuentra esterificado por una molécula de ácido láurico y etoxilado por 20 moléculas de oxietileno. El Tween 40 (monopalmitato de sorbitano polioxietileno) se encuentra esterificado por una molécula de ácido palmítico y etoxilado por 20 moléculas de oxietileno; su BHL es de 15.6. El Tween 60 (monoestearato de sorbitano polioxietileno) se encuentra esterificado por una molécula de ácido esteárico y etoxilado por 20 moléculas de oxietileno; su BHL es de 14.9. El Tween 80 (monooleato sorbitano polioxietileno) se encuentra esterificado por una molécula de ácido oleico y etoxilado por 20 moléculas de oxietileno; su BHL es de 15.0. El Código Alimentario Argentino aprueba el uso del Tween 40, 60 y 80; mientras que el Codex Alimentarius aprueba el uso del Tween 20 además de los anteriores. Y la FDA aprueba la utilización de los Tween 20, 60 y 80.

La familia de los Span posee características hidrofóbicas; pueden estar esterificados por una molécula de ácido graso (la mayoría de la serie) o por tres moléculas. El principal exponente de esta serie es el Span 60 (monoesterato de sorbitano). Su BHL es de 4.7, posee baja solubilidad en agua, es sólido a temperatura ambiente y se encuentra aprobado para su utilización en alimentos por la FDA, el Codex Alimentarius y el Código Alimentario Argentino.

Estos emulsificantes no han sido estudiados a los efectos de optimizar las variables mecánicas del procesamiento de emulsiones alimenticias de aceite de girasol en agua. Franco y col. (1995a) trabajando con emulsiones que contenían una mezcla de yema de huevo y estearato de sacarosa, observaron que cuando se incrementaba la energía durante la emulsificación, la estabilidad de las emulsiones aceite en agua aumentaba mientras que el tamaño de las gotas y la polidispersión disminuían. En el caso de emulsiones estabilizadas con proteínas vegetales, Franco y col. (1998b) encontraron que un incremento de la energía puesta en juego durante la emulsificación provocaba una disminución del tamaño medio de las gotas mientras que incrementaba los parámetros texturales y reológicos de los sistemas. Franco y col. (1997) informaron que el agregado de emulsificantes de bajo peso molecular (estearato de sacarosa) a emulsiones estabilizadas con yema de huevo provocaba un aumento de estabilidad en estos sistemas.

Los emulsificantes no iónicos afectan marcadamente las propiedades superficiales de las proteínas. E. Dickinson y su grupo de colaboradores han realizado un extenso trabajo de modo de analizar los fenómenos de adsorción competitiva que tienen lugar cuando se utilizan conjuntamente un surfactante de bajo peso molecular (ésteres de sorbitano) y una molécula de naturaleza proteica. Esta interacción es importante ya que muchos sistemas coloidales alimenticios de tipo lácteo, tales como helados e ingredientes batidos contienen a menudo pequeñas moléculas de surfactantes. Durante la emulsificación, se producen gotas más pequeñas en presencia de surfactantes debido a que éstos disminuyen más rápidamente la tensión interfacial de lo que lo harían si estuviesen presentes solamente las proteínas de la leche. Por otra parte, la adsorción competitiva durante o después de la emulsificación reduce la cobertura superficial de las proteínas en la interfase aceite-agua (Courthaudon y col, 1991). Por otra parte, Dickinson y col. (1993), informaron que los emulsificantes no iónicos solubles en aceite (ésteres del sorbitano y monoglicéridos) eran, generalmente, menos efectivos para desplazar las proteínas de la leche de la interfase aceite agua que los emulsificantes solubles en la fase acuosa.

El balance hidrofílico-lipofílico (BHL) ha sido ampliamente utilizado para optimizar la estabilidad de las emulsiones aceite en agua y agua en aceite (Boyds y col., 1972; Al-Sabagh, 2002). La principal desventaja es que el BHL se determina en el emulsificante aislado del medio particular en que se pueda encontrar, es decir, fuera de la interfase donde actúa (Binks, 1998). Por ejemplo, un emulsificante de bajo número BHL (y que por lo tanto formaría emulsiones agua en aceite) puede formar una emulsión aceite en agua a temperaturas suficientemente bajas, es decir que dependiendo de las condiciones particulares de temperatura, fuerza iónica, tipo de aceite, aditivos en las fases, etc, el emulsificante podría formar distintos tipos de emulsiones. (Chow y Ho, 1996; Binks, 1998).

A menudo, una mezcla de emulsificantes conduce a una mayor estabilización que utilizando uno solo a la misma concentración total. En un sistema con una mezcla de emulsificantes se puede lograr un mejor film interfacial debido, por ejemplo, a un mejor empaquetamiento molecular en la interfase (Dickinson y Stainsby, 1982).

La importancia comercial del cremado es muy grande; se estima que el 40% de los costos de desarrollo de una emulsión alimentaria nueva se destinan al estudio de la vida útil, donde el principal criterio de estabilidad, es la desaparición visual de la uniformidad del sistema (Robins, 2000). A pesar de su importancia comercial, el fenómeno de cremado no ha sido caracterizado completamente en la literatura de la ciencia de alimentos y todavía existen problemas sin resolver sobre los mecanismos básicos del cremado en emulsiones alimentarias.

La observación visual como indicador fiable del cremado puede ser usado únicamente una vez que pueda observarse una interfase nítida en la muestra, con lo cual es un método aproximado para determinar la velocidad del proceso de cremado, cuyos resultados dependen de la subjetividad del observador. Para superar esta limitación, se han propuesto métodos basados en la intensidad de la luz transmitida a través de la muestra (Dickinson y col., 1989), imágenes de resonancia magnética (Pilhofer y col., 1993), medidas de velocidad del ultrasonido (Dickinson y col., 1994) o medidas de conductividad eléctrica (Latreille y Paquin, 1990; Bani-Jaber y col., 2000).

2.2 OBJETIVOS

Los objetivos del presente capítulo son:

- Aplicar y optimizar un método de determinación de tamaños y distribución de gotas en emulsiones aceite en agua mediante la utilización de un microscopio óptico y análisis de imágenes.
- Desarrollar una nueva metodología para cuantificar la cinética del proceso de cremado de emulsiones, utilizando las medidas de dispersión de luz adquiridas en un instrumento óptico en función del tiempo.
- Analizar el efecto de las condiciones de procesamiento de emulsiones aceite en agua estabilizadas con ésteres de sorbitano a los efectos de optimizar la producción de las mismas.
- Analizar el efecto del BHL, la concentración de surfactantes, pH y fuerza iónica (a través de los cambios en la concentración de NaCl) sobre la microestructura y la estabilidad de emulsiones 40 %p/p de aceite de girasol en agua estabilizadas con ésteres del sorbitano.
- Vincular y relacionar los resultados de estabilidad de emulsiones con los potenciales de interacción presentes entre las gotas.

2.3 MATERIALES Y MÉTODOS

2.3.1 Materiales utilizados

Se utilizó aceite de girasol comercial (Molinos Río de La Plata SACIFI, Buenos Aires) sin ningún tratamiento posterior. La composición del aceite utilizado, proporcionado por el fabricante se muestra en la Tabla 2-1.

Tabla 2-1: Composición del aceite de girasol utilizado para preparar las emulsiones

Componente	Composición
Triglicéridos	11% ácidos grasos saturados 27% ácidos grasos monoinsaturados 62% ácidos grasos poliinsaturados
Ácidos grasos libres	0.05% (ácido oleico)
Fósforo	5 ppm (fósforo inorgánico)
Antioxidantes	No posee

Se utilizaron como emulsificantes monoestearato de sorbitano (Span 60, S60), monopalmitato de sorbitan polioxietilenado (Tween 40, T40) y monoestearato de sorbitano polioxietilenado (Tween 60, T60) obtenidos de Sigma Chemical Company (Saint Louis, USA). Se utilizó cloruro de sodio y azida de sodio de grado analítico. Se empleó agua destilada y deionizada para la preparación de las soluciones y las emulsiones

2.3.2 Preparación de las emulsiones

Se prepararon emulsiones aceite en agua utilizando aceite de girasol en una concentración de 40 %p/p. Para evitar el desarrollo de microorganismos se agregó 0.01 %p/p de azida de sodio a la fase acuosa. Los emulsificantes polioxietilenados fueron agregados a la fase acuosa antes de la homogeneización a temperatura ambiente, mientras que el monoestearato de sorbitano fue disuelto en la fase aceite a aproximadamente 60 °C debido a su baja solubilidad en agua. El pH de las muestras fue 6.8. Para homogeneizar las fases inmiscibles se utilizó un equipo Ultra Turrax T25 (Ika, Alemania) utilizando el rotor S20-25-NK-196 y la emulsificación se realizó a temperatura ambiente.

Sobre estas emulsiones se han aplicado las siguientes técnicas: a) distribución de tamaños de gotas por microscopía, b) estabilidad de emulsiones mediante métodos ópticos y c) medición de potencial zeta; de modo de analizar los efectos de 1) velocidad y tiempo de proceso en la distribución de tamaño de gota y la estabilidad y 2) el efecto del BHL, concentración total de emulsificante, pH ácido y fuerza iónica. En todos los casos, los ensayos se realizaron al menos por duplicado.

2.3.3 Determinación de la distribución de tamaño de gotas

El tamaño de las gotas de las muestras y su distribución se midieron utilizando la técnica de análisis de imágenes. Las muestras recién preparadas se observaban en un microscopio equipado con una cámara fotográfica (Zeiss MC 80 DX). Las micrografías obtenidas fueron digitalizadas y grabadas para su posterior análisis mediante el programa de análisis de imágenes Global Lab Image, versión 2.10.

2.3.4 Estabilidad visual

Dos alícuotas de cada una de las emulsiones ensayadas de la experiencia se colocaron en una probeta de 100 ml de modo de seguir la estabilidad de los sistemas visualmente. Las probetas fueron almacenadas a 20°C en un cuarto de temperatura controlada. Las muestras fueron observadas periódicamente y se determinó el periodo de estabilidad como el tiempo en el cual se observó la aparición de una interfase.

2.3.5 Determinación de la estabilidad de las emulsiones mediante un método óptico

El análisis de la estabilidad de los sistemas emulsionados se llevó a cabo utilizando un equipo que permite la caracterización óptica de sistemas dispersos, llamado QuickScan (Beckman-Coulter Inc., EEUU). La Figura 2-2 muestra un esquema del QuickScan y a continuación se detalla el principio de funcionamiento del mismo.

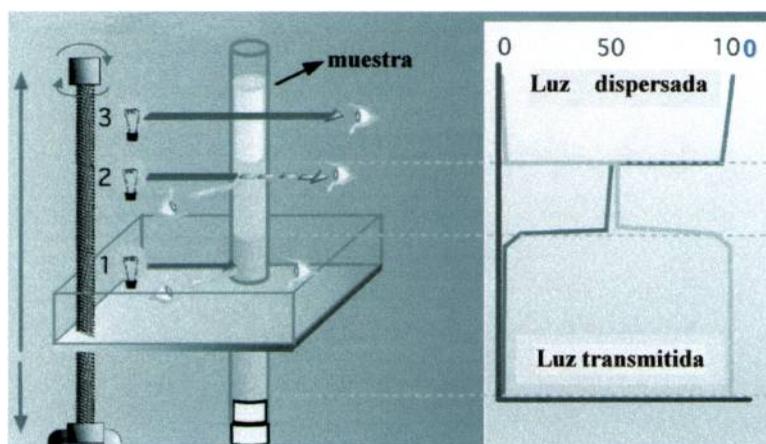


Figura 2-2: Diagrama de funcionamiento del equipo QuickScan.

2.3.5.1. Principio de medida

La muestra a ser analizada se ubica en un tubo cilíndrico de vidrio. El sistema de medida del equipo está compuesto de una fuente de luz pulsante que emite a una longitud de onda

cercana al infrarrojo (longitud de onda = 850 nm) y dos detectores sincronizados. El detector de transmisión recibe la luz que pasa a través de la muestra (0°) mientras que el otro detector recibe la luz dispersada por la muestra (135°). La cabeza lectora del equipo barre la longitud entera del tubo (aproximadamente 65 mm), para lo cual adquiere la luz transmitida y la dispersada cada 40 nm. De este modo se obtienen los perfiles de luz dispersada y transmitida en función de la longitud del tubo. Estos perfiles constituyen en sí la huella digital de la muestra a cada tiempo (porcentaje de luz transmitida o dispersada versus altura del tubo). Si la muestra es demasiado turbia será muy poca la luz transmitida y por lo tanto la señal de transmisión será muy baja ocurriendo lo contrario para la señal de la luz dispersada.

En general, cuando la emulsión es muy concentrada, es decir tiene una concentración alta de gotas, se observa que la señal de luz dispersada es la de mayor importancia mientras que sucede lo contrario cuando la muestra tiene una baja concentración de gotas, en este caso la señal de mayor significación es la luz transmitida.

2.3.6 Determinación del potencial zeta (ζ)

El potencial zeta de emulsiones aceite en agua 40 %p/p se determinó mediante un equipo Zetasizer 3000HSTM (Malvern Instruments, R.U.) perteneciente al PLAPIQUI de Bahía Blanca. Dicho equipo emplea una técnica de microelectroforesis.

El equipo se basa en el principio de velocimetría doppler láser en la cual se hacen interceptar entre sí dos haces de luz láser en una determinada posición dentro de la celda de medida de modo que originen un patrón de interferencia que consiste de regiones de baja y de alta intensidad de luz (Figura 2-3).

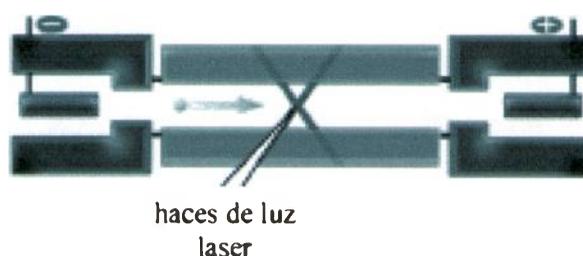


Figura 2-3: Esquema del funcionamiento del equipo para determinación de potencial zeta.

Mediante la aplicación de un campo eléctrico a través de la celda de medida se provoca que las gotas cargadas se muevan a través de ese patrón de interferencia. Cuando las gotas pasan a través de la zona de alta intensidad lumínica, la luz se dispersa mientras que no lo hacen

cuando pasan por las zonas oscuras. Cuanto mayor sea la velocidad de la gota a través del patrón de interferencia, mayor será la frecuencia de fluctuación de la intensidad. Midiendo y analizando la frecuencia de estas fluctuaciones se puede determinar la velocidad de la partícula, la cual puede luego relacionarse con el potencial zeta a través de la ecuación:

$$\zeta = \frac{\eta v}{\epsilon_0 \epsilon_r E} \quad \text{Ec. 2.5}$$

donde η es la viscosidad de la fase continua, v es la velocidad de la partícula, ϵ_0 es la constante dieléctrica del vacío, ϵ_r es la constante dieléctrica relativa del material y E es la fuerza del campo eléctrico. El signo de la carga de las partículas se determina según la dirección en que la gota se mueve en el campo eléctrico. El mismo instrumento también puede medir la distribución de tamaños de gotas dentro del rango de 10 nm a 3 μm utilizando una técnica de dispersión de luz dinámica.

2.3.7 Diseño de las experiencias

2.3.7.1. Efecto de las condiciones de procesamiento

El efecto de la velocidad del rotor del emulsificador y del tiempo de emulsificación se analizó en sistemas que contenían monopalmitato de sorbitano como surfactante en una concentración 1 %p/v de aceite; las condiciones de emulsificación ensayadas fueron 7800, 11500 y 16300 rpm durante 2, 4 y 6 minutos. Las medidas de tamaño de gotas y la estabilidad utilizando el método óptico se realizaron dentro de un periodo de 5 minutos luego de finalizada la emulsificación.

2.3.7.2. Efecto del BHL

El efecto del BHL sobre la microestructura y la estabilidad se estudió en una segunda serie de experiencias manteniendo constante la concentración de emulsificante 1 %p/v de aceite mientras se variaba el BHL entre 14.9 y 4.7 mezclando cantidades adecuadas de T60 y S60. Las mezclas de emulsificantes se realizaron de la siguiente manera:

Tabla 2-2: Mezclas de emulsificantes ensayadas y sus respectivos BHL.

Composición de la mezcla de emulsificantes	BHL
100% p/p S60	4.7
25% T60 + 75% S60	5.8
50% T60 + 50% S60	7.4
75% T60 + 25% S60	9.9
14.9 100% p/p T60	14.9

2.3.7.3. Efecto de la concentración total de emulsificante

En una tercera serie de experiencias se mantuvo el BHL constante (7.4) mientras se modificaba la cantidad total de emulsificante: 0.1, 0.5, 1 y 2% p/v de aceite, con una relación 1 a 1 de T60 a S60.

2.3.7.4. Efecto del pH y de la fuerza iónica

Finalmente, la cuarta serie de experiencias se preparó con una concentración total de emulsificante de 1% p/v de aceite con BHL de 7.4. El efecto del pH se analizó mediante el agregado de cantidades adecuadas de un buffer de ácido acético acetato de modo de lograr una concentración 0.01M en la fase continua. El efecto de la fuerza iónica se analizó variando la concentración de cloruro de sodio utilizada desde 0 hasta 0.2 M. Las condiciones de emulsificación para las últimas tres experiencias fue de 11500 rpm durante 4 minutos.

2.3.7.5. Análisis estadístico

El análisis estadístico se llevó a cabo sobre el promedio de los resultados. El análisis del efecto de la velocidad del rotor y el tiempo de emulsificación sobre el $D[3,2]$ y la estabilidad de los sistemas se realizó mediante un análisis de varianzas (ANAVA). La comparación de medias se realizó mediante el ensayo de menor diferencia significativa (LSD). En los ensayos de comparación de valores medios y de varianzas (F) se consideraron significativos cuando las probabilidades determinadas fueran menores de 0.05 ($P < 0.05$). La relación entre el diámetro de Sauter y el BHL se analizó mediante un ensayo de regresión no lineal, así como también se utilizó la regresión no lineal para calcular las velocidades de cremado. Para la realización de

todos los ensayos estadísticos se utilizó el programa SYSTAT (SYSTAT, Ins., Evanston, Ill., USA).

2.4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

2.4.1 Determinación de tamaños de gotas en emulsiones aceite en agua.

2.4.1.1 Optimización de las condiciones de observación de las emulsiones

Se ensayaron diferentes condiciones de observación de modo de obtener micrografías de alta calidad que posean el aumento suficiente y el contraste necesario para que el programa detecte las gotas sin problemas. El aumento que permitió al programa discriminar mejor las gotas fue con la lente objetivo de 40X y un ocular de 10X, con lo cual las gotas se observaron con un aumento de 400X. Las observaciones se realizaron con campo claro ya que debido a la diferencia entre los índices de refracción del aceite y el agua no hizo necesario que se utilizara contraste de fases. Se probó el uso del colorante Rojo Congo para teñir la fase dispersa pero para que fuera efectivo debía agregarse previo a la manufactura de la emulsión con lo cual se podrían alterar las propiedades de la misma. La observación de las emulsiones mediante luz polarizada permitió descartar la existencia de mesofases de cristales líquidos en la interfase que podrían alterar el comportamiento de la emulsión. Para que el programa de análisis de imágenes pueda detectar entidades separadas es necesario que la muestra sea diluida; se realizaron varios ensayos para determinar la dilución óptima la cual resultó ser una dilución de 1 en 125. Sin embargo para poder detectar la presencia de floculos las muestras también se observaron utilizando una dilución menor (1 en 25).

2.4.1.2 Análisis de imágenes

Las micrografías de las muestras recién preparadas obtenidas en el microscopio óptico fueron digitalizadas. La digitalización y el posterior análisis de las imágenes se basaron en la escala de niveles de grises. La digitalización de las micrografías comprende la transformación de la imagen real en una matriz rectangular de elementos de imagen denominados píxel. Cuanto mayor es el número de píxeles, mayor es la calidad de la imagen digitalizada. A cada uno de estos píxeles se le asigna un nivel de escala de grises, de modo de reproducir el contraste y el color de la imagen original. Los niveles de grises se dividen en 256 intensidades; desde el negro con un valor de 0 hasta el blanco con un nivel de gris de 255.

Una de las etapas críticas en el análisis de imágenes es la distinción de los objetos de interés del resto de la imagen, este proceso se denomina segmentación. Dicha segmentación se realiza a través de la utilización de un valor umbral de nivel de gris. Es decir, las gotas se discriminan del fondo de la imagen sobre la base del valor de grises de cada una de ellas. Todas las píxel de la imágenes que poseen un valor de gris menor al valor umbral se descartan mientras que los que poseen un valor entre el umbral y 255 son seleccionados (Cenens y col, 2001).

Los valores umbrales se ajustan de modo de que el mayor número de gotas y el mínimo del fondo se encuentren dentro de los límites umbrales. Si en el histograma de niveles de grises de la imagen, el pico de los píxeles de las gotas se puede distinguir del fondo (lo que normalmente es así para el caso de emulsiones o/w debido a la diferencia de densidades entre las fases), el valor umbral se determina fácilmente ya que corresponde al valor de gris en el inicio del pico correspondiente a las gotas, tal como se observa en la Figura 2-4.

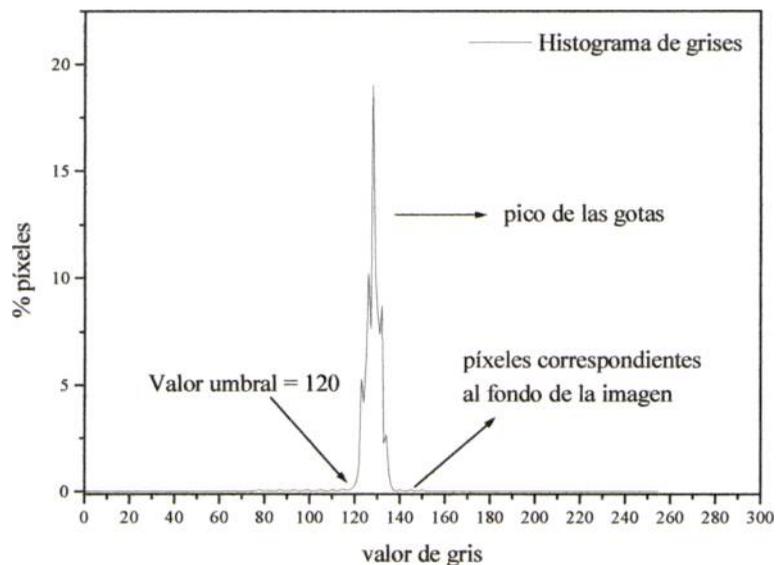


Figura 2-4: Histograma de grises de una micrografía de una emulsión o/w que muestra cómo se selecciona el valor umbral.

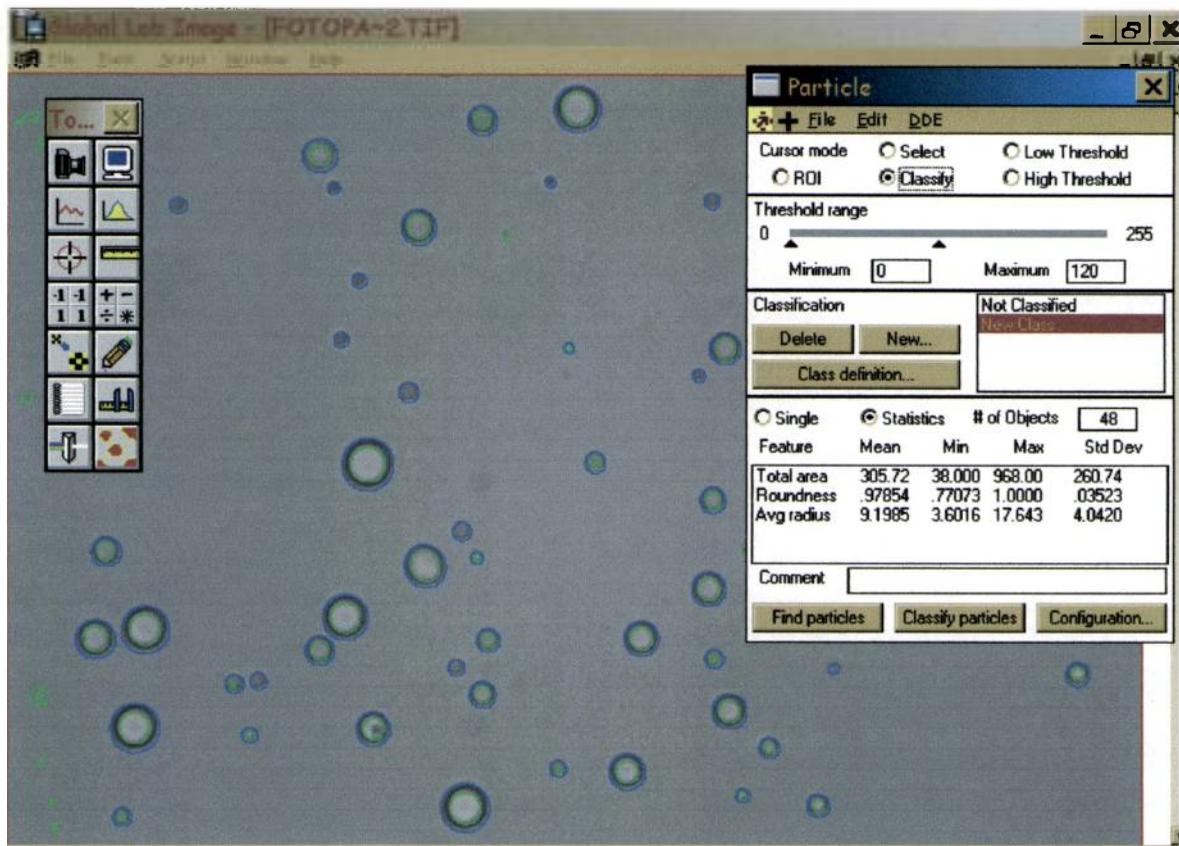


Figura 2-5: Imagen del programa Global Lab mostrando como son computadas las gotas por el programa una vez seleccionado el valor umbral.

Una vez seleccionado el valor umbral las gotas que se encuentran dentro de esos valores son computadas obteniéndose el área de las mismas en unidades de píxeles (Figura 2-5). Para poder determinar el diámetro en micrones de cada una de las gotas es necesario una calibración. La calibración se realiza mediante el empleo de una regla micrométrica la cual permite determinar el tamaño en micrones de un píxel, dicha calibración se realiza para cada serie de muestras. La calibración del tamaño de un píxel permite obtener el límite de resolución. De acuerdo a Jokela y col., 1990, el diámetro mínimo de las gotas que puede ser resuelto en una imagen debe ser al menos el doble de tamaño de un píxel. Por lo tanto, de acuerdo a las calibraciones realizadas, el método puede detectar fehacientemente gotas que sean mayores a $1\ \mu\text{m}$, siendo esta la principal limitación del método pues quedan excluidas del análisis las gotas de tamaño menor.

Aunque las gotas de una emulsión suelen presentar formas algo irregulares, en general, se puede asumir que cuando la fracción de fase dispersa es inferior a 0.74, la geometría de las gotas es aproximadamente esférica; a partir de ese valor las gotas se distorsionan en forma de poliedros

con caras parcialmente planas (Ford y col., 1997). En cualquier caso puede aceptarse la geometría esférica si se emplean diámetros equivalentes como dimensión característica. El diámetro equivalente se define como el diámetro de una esfera de igual volumen que la partícula; en el caso de un sistema bidimensional se considera el diámetro de un círculo de igual área que la partícula.

Así, una vez calibrado el programa, el diámetro de cada una de las partículas se obtiene calculando el diámetro de un círculo equivalente que posee el área determinada por el programa (expresada en micrones). Para la estimación del diámetro medio se midieron alrededor de 400 gotas por cada condición analizada utilizando al menos 5 campos por medida realizada.

2.4.2 Efecto de las condiciones de emulsificación en el tamaño de gotas

La Figura 2-6 muestra el diámetro medio de Sauter para las emulsiones formuladas con T40 (1 %p/v de aceite) y preparadas bajo diferentes condiciones de procesamiento.

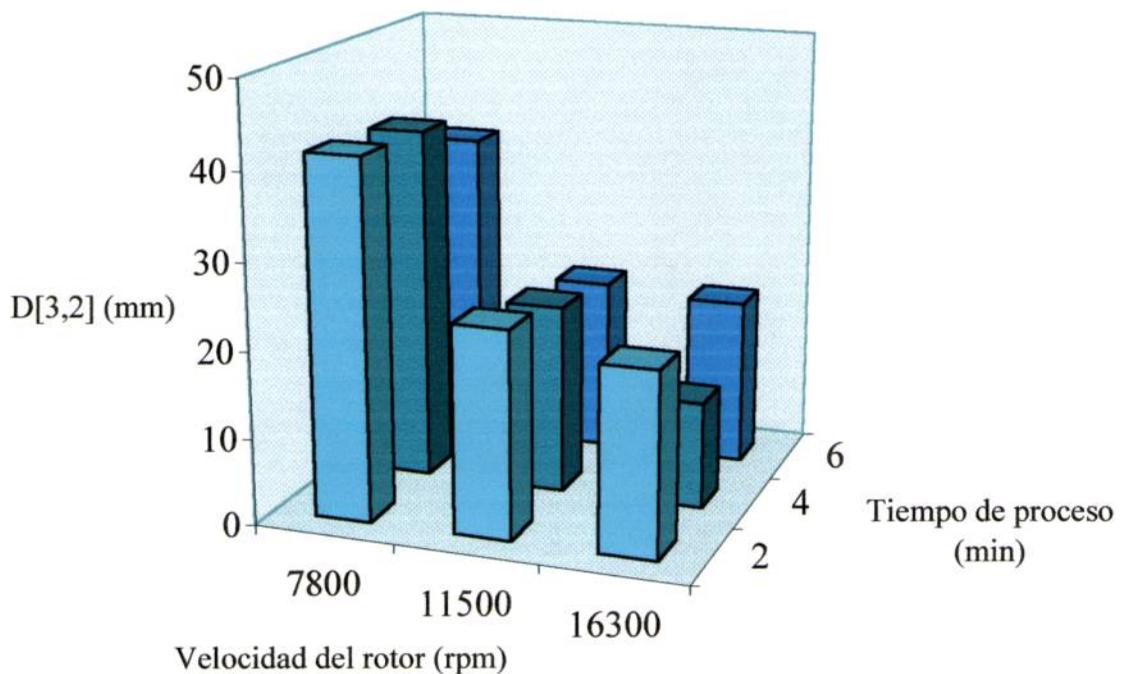


Figura 2-6: Efecto de las condiciones de procesamiento (tiempo del proceso de emulsificación y velocidad del rotor) sobre el diámetro de Sauter ($D[3,2]$).

Un incremento en la velocidad de agitación de 7800 a 11500 rpm produce una reducción importante tanto en el diámetro medio de Sauter de las gotas como en la varianza de $D[3,2]$ (reducción de la polidispersión del sistema), ya que utilizando una velocidad de 7800 rpm se observaron varianzas del $D[3,2]$ entre 6 y 12 (μm^2); mientras que a 11500 y 16500 rpm las varianzas estuvieron comprendidas entre 0.3 y 3 (μm^2). Lo que significa que las gotas de mayor tamaño se vuelven más pequeñas y por lo tanto menos numerosas, mientras que el tamaño de las gotas de menor diámetro aumenta sin variar apreciablemente su tamaño. Sin embargo, un posterior incremento en la velocidad del rotor produce solo un leve descenso en el $D[3,2]$ y prácticamente no modifica la distribución de tamaños de gotas. Estos resultados están de acuerdo con los informados por Franco y col. (1995b) para emulsiones formuladas con una mezcla de estearato de sacarosa y yema de huevo y posteriormente por Franco y col. (1998b) para emulsiones estabilizadas con proteínas de lupines. El tiempo de emulsificación entre 2 y 6 minutos no afectó el diámetro de Sauter ni su varianza entre 2 y 6 minutos.

La Figura 2-7a muestra una micrografía correspondiente a emulsiones preparadas utilizando una velocidad de rotor de 7800 rpm y la Figura 2-8a muestra una emulsión preparada con una velocidad de rotor de 16300 rpm., ambas con sus correspondientes histogramas (Figura 2-7a y Figura 2-8b). Como puede verse la emulsión preparada a menor velocidad posee gotas de mayor tamaño mientras que en la de mayor velocidad son más numerosas las gotas de menor tamaño. Además, las micrografías no evidenciaron la presencia de floculos en las emulsiones.

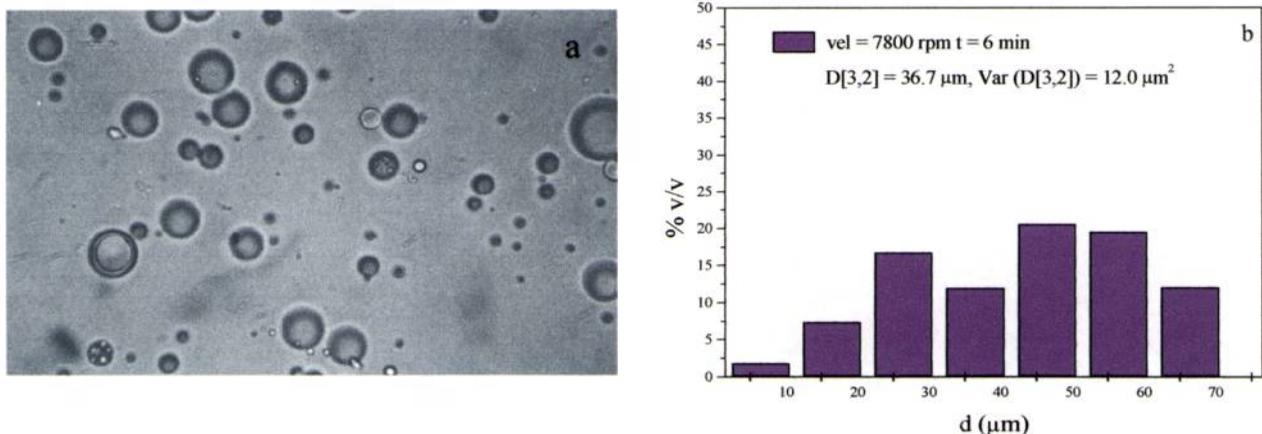


Figura 2-7a: Micrografía de emulsiones aceite en agua 40 %p/p emulsificadas utilizando una velocidad de rotor de 7800 rpm y un tiempo de emulsificación de 6 minutos (dilución 1 en 125; aumento 400X; 7,6 milímetros equivale a 20 micrómetros). b) Histograma de distribución de tamaños de gota.

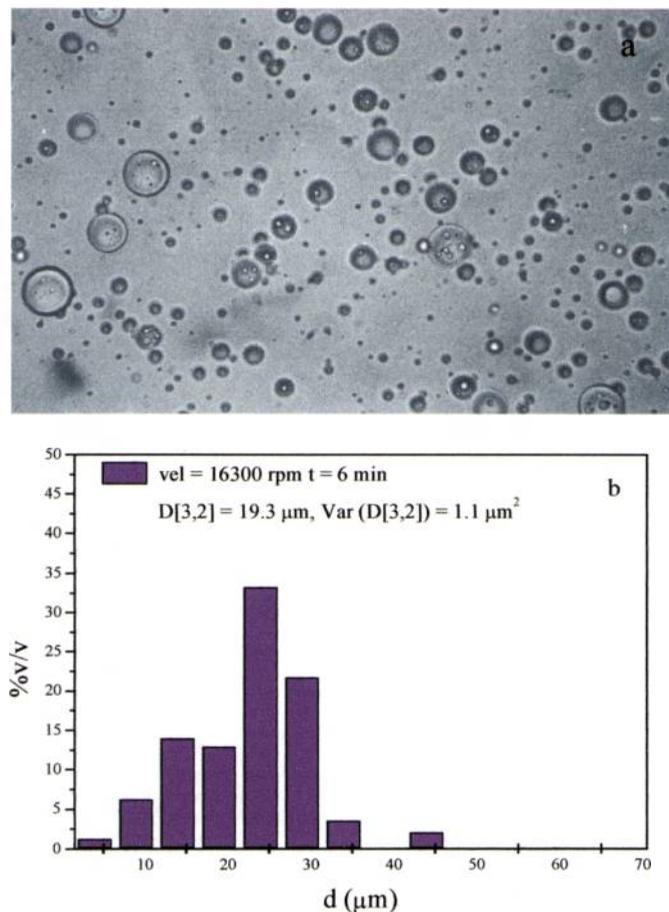


Figura 2-8: Micrografía de emulsiones aceite en agua 40 %p/p emulsificadas utilizando una velocidad de rotor de 16300 rpm y un tiempo de emulsificación de 6 minutos (dilución 1 en 125; aumento 400X; 7,6 milímetros equivale a 20 micrómetros). b) Histograma de distribución de tamaños de gota.

2.4.3 Efecto del tamaño de gotas en la estabilidad de las emulsiones

El período en el cual se detectaba el frente de cremado, a través de la aparición de la interfase agua-aceite en la parte superior de los tubos, se incrementó a medida que el tamaño de las gotas disminuye. Este resultado es esperable ya que la estabilidad de una emulsión hacia la separación gravitatoria puede aumentar mediante la disminución en el tamaño de las gotas, como indica la ley de Stokes (Ec. 1.2). La estabilidad de los sistemas se correlacionó linealmente con la velocidad del rotor durante la emulsificación ($R = 0.996$) y no se afectó significativamente por el tiempo de emulsificación tal como muestra la Figura 2-9. Según Franco y col. (1998b) un incremento en la energía utilizada durante la emulsificación aumenta la formación de una red de entrecruzamientos que favorece la estabilidad de la emulsión.

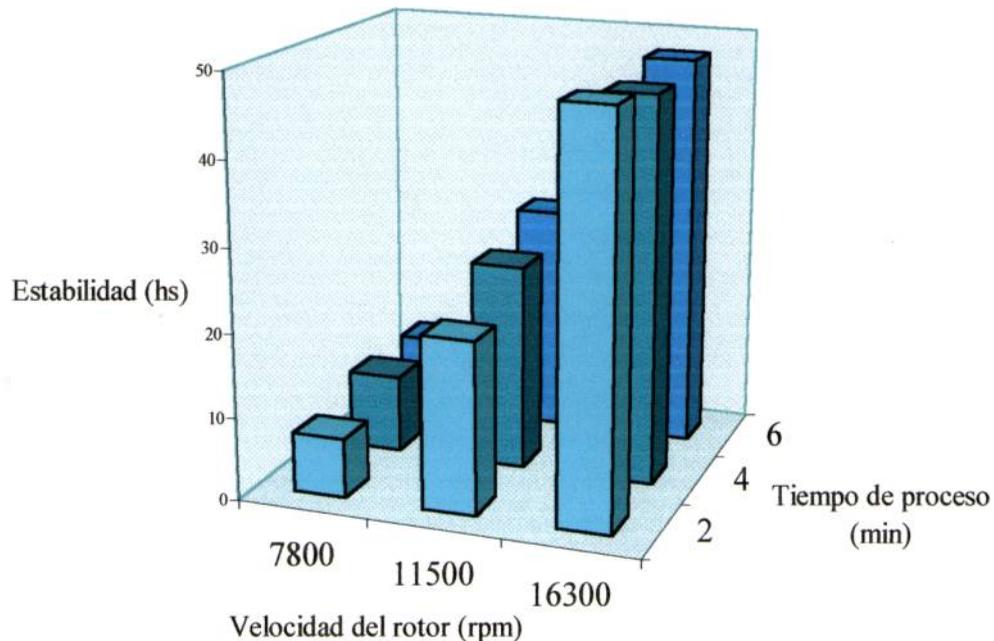


Figura 2-9: Efecto de las condiciones de procesamiento sobre la estabilidad de las emulsiones.

A partir de los resultados obtenidos en esta serie de experiencias se decidieron las condiciones de procesamiento para las otras series de experiencias. Una velocidad de rotor de 11500 rpm produjo una baja polidispersión del sistema independientemente del tiempo de procesamiento, con lo cual permite un mejor control del diámetro medio de las gotas.

2.4.4 Desarrollo de una metodología basada en la luz dispersada para el estudio de la estabilidad de emulsiones.

El estudio de la estabilidad de las emulsiones se basó en la medida y el análisis de las velocidades de cremado utilizando el equipo QuickScan.

Para visualizar solo las variaciones de la luz dispersada o de la luz transmitida como función del tiempo, es útil obtener sus perfiles a lo largo de la celda de medida relativos a uno que se toma como referencia, normalmente el del tiempo inicial. De este modo se puede ver cómo el sistema se va desestabilizando con respecto a la muestra recién preparada. Cabe aclarar que si la muestra permaneciese totalmente estable en el tiempo, todas las curvas se superpondrían en el cero. Los perfiles de luz transmitida y dispersada se obtuvieron cada 5

minutos, una vez que la muestra fue puesta en la celda de medida. La Figura 2-10 muestra los perfiles de luz dispersada, obtenidos por el equipo, durante el proceso de cremado de una emulsión o/w 40% p/p emulsificada con una mezcla de T60 y S60. Dicho proceso se puede evidenciar en estas muestras considerando que la luz dispersada en la parte inferior del tubo es cada vez menor ya que la concentración de gotas va disminuyendo a medida que las gotas ascienden, mientras que la luz dispersada aumenta levemente en la parte superior a medida que la emulsión crema.

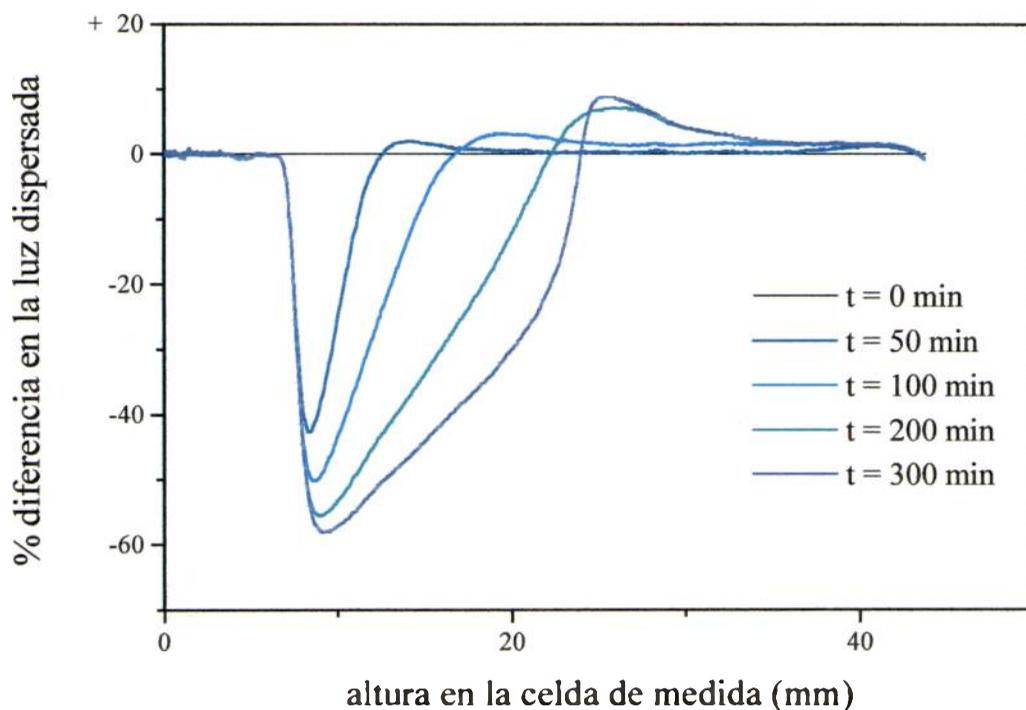


Figura 2-10: Respuesta del equipo QuicScan durante el cremado de una emulsión o/w 40%: diferencia porcentual de luz dispersada respecto al tiempo inicial como función de la altura a diferentes tiempos.

Por otra parte, si conjuntamente con el fenómeno cremado ocurre coalescencia en la parte superior del sistema, la luz dispersada en la parte superior del tubo disminuye, debido a que al coalescer algunas gotas desaparecen generando aceite libre. La Figura 2-11 muestra la respuesta del QuicScan correspondiente a una emulsión aceite en agua sin el agregado de emulsificante. Como puede observarse en la parte inferior del tubo la luz dispersada disminuye respecto a la original ya que está ocurriendo el fenómeno de cremado mientras que en la parte superior

también disminuye la luz dispersada debido a la liberación de aceite provocada por la coalescencia.

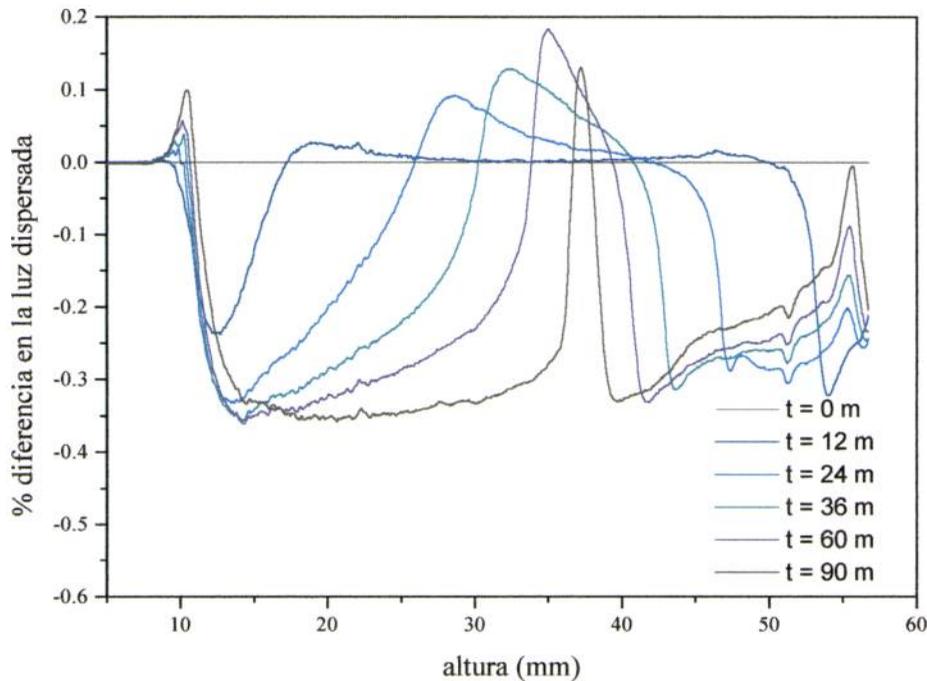


Figura 2-11: Respuesta del sistema óptico frente a una emulsión o/w 40% p/p que no posee emulsificante.

2.4.4.1. Cinética de desestabilización

Para poder seguir la evolución del cremado y la coalescencia, se pueden dividir los perfiles en dos regiones y obtener el valor medio de la variación de la luz dispersada o transmitida en esa zona a cada tiempo, lo cual permite obtener una cinética de desestabilización (diferencia en el porcentaje de luz dispersada, Δ_{BS} , o transmitida, Δ_{BT} , versus tiempo). Para una emulsión que sólo experimentó cremado lo que se observa es que la luz dispersada es cada vez menor en la zona inferior a medida que transcurre el tiempo ya que se va clarificando. En la zona superior, se pueden observar dos fenómenos principales: si sólo ocurre cremado, los cambios en la luz dispersada son poco notorios ya que es demasiado concentrada como para que se detecten diferencias; mientras que si ocurre coalescencia se observaría un descenso en la luz dispersada por la muestra ya que las gotas son más grandes (y dispersan menos) o bien se libera aceite.

En las emulsiones estudiadas en el presente trabajo de Tesis, el análisis de la luz transmitida no es significativo ya que el sistema es tan concentrado que casi no permite el paso de luz a través de la muestra.

La Figura 2-12 muestra las cinéticas de desestabilización correspondientes a la emulsión control sin emulsificante (Figura 2-11), en la cual se observan los cambios descritos anteriormente para las zonas inferior (cremado) y superior (coalescencia). Como se observa claramente en la figura, en la zona superior existe un período en el cual la luz dispersada no cambia. Durante este período, las gotas que cremaron se acumulan en esa zona favoreciendo los contactos entre gotas y como las gotas no poseen una capa de emulsificante, comienza a producirse el fenómeno de coalescencia, que es detectado posteriormente mediante el descenso de la luz dispersada.

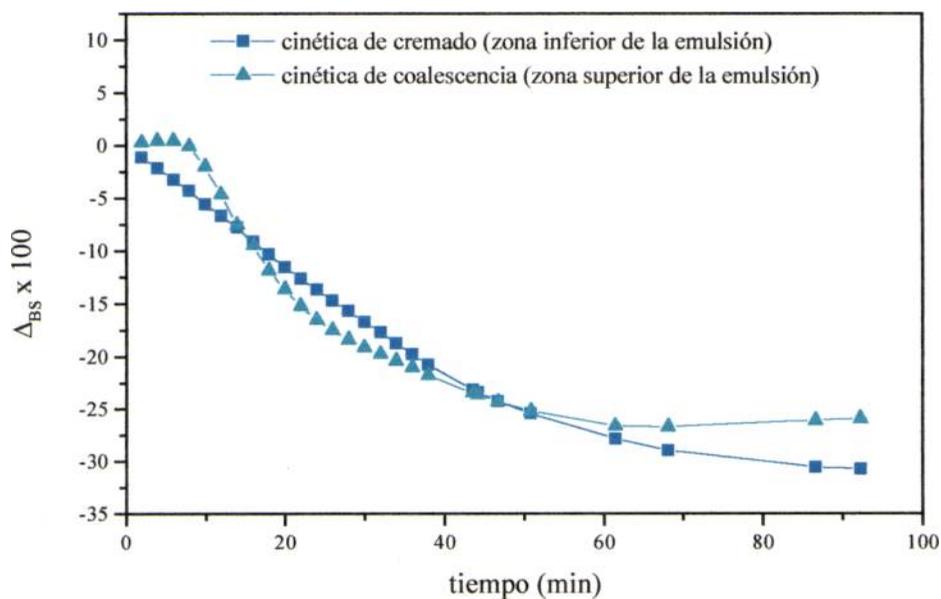


Figura 2-12: Cinéticas de cremado y coalescencia de una emulsión o/w 40% p/p que no posee emulsificante.

2.4.4.2. Análisis de las cinéticas de desestabilización

Para evaluar objetivamente los cambios en las concentraciones de aceite a lo largo del tubo, se analizaron los perfiles de luz dispersada que corresponde únicamente a la zona inferior

ya que en las emulsiones con agregado de emulsificante no se observó coalescencia, es decir, no se observó la disminución de la luz dispersada en la zona superior de la emulsión.

La diferencia entre la luz promedio dispersada a un tiempo con respecto a la inicial se definió como Δ_{BS} , mientras que esta misma diferencia pero a tiempo infinito se definió como $\Delta_{BS\infty}$, la cual es una medida de la clarificación de la región inferior. El cambio de Δ_{BS} en función del tiempo permitió cuantificar la velocidad de clarificación de la fase inferior.

Dado que la pendiente de la curva Δ_{BS} vs. tiempo (velocidad de desestabilización) es máxima al comienzo de la observación y disminuye cuando avanza el cremado (ya que sólo permanecen en el fondo las gotas más pequeñas) se puede plantear que el cambio de Δ_{BS} a través del tiempo es proporcional a la luz dispersada; cuanto más alto es el valor de luz dispersada, mayor es la velocidad de desestabilización y más rápidamente se clarifica la zona inferior del tubo. Sin embargo, la cantidad de luz dispersada alcanza un valor asintótico a tiempos largos, mayor que el correspondiente a la fase continua libre de aceite, debido a la presencia de gotas de aceite muy pequeñas. Estas gotas no ascienden debido a que la fuerza gravitatoria que experimentan se encuentra compensada por el movimiento browniano que poseen. Por lo tanto se puede proponer que:

$$-\frac{d\Delta_{BS}}{dt} = k(\Delta_{BS} - \Delta_{BS\infty}) \quad \text{Ec. 2.6}$$

donde t es el tiempo transcurrido en minutos y k es una constante que es proporcional a la velocidad de desestabilización por lo que la denominaremos velocidad de cremado. Integrando la Ec. 2.6 entre $t = 0$ (donde $\Delta_{BS} = 0$) y el tiempo t , se obtiene la siguiente ecuación:

$$\Delta_{BS} = \Delta_{BS\infty}(1 - \exp(-kt)) \quad \text{Ec. 2.7}$$

De este modo las cinéticas de desestabilización pueden ajustarse a esta ecuación de modo de obtener la constante de velocidad (k)

2.4.5 Efecto del BHL sobre la microestructura y la estabilidad de las emulsiones

La Figura 2-13 muestra el $D[3,2]$ obtenido para emulsiones con diferentes BHL. Como puede observarse, al incrementar la proporción del surfactante hidrofílico (T60), lo cual implica un aumento en el valor BHL, disminuye el tamaño de las gotas debido a que se reduce la tensión interfacial (Owusu Apenten y Zhu, 1996).

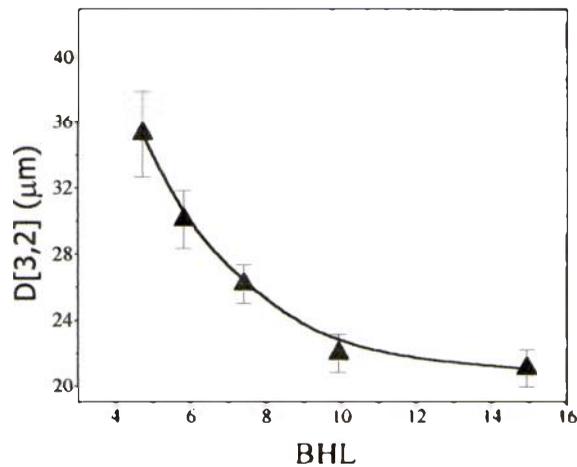


Figura 2-13: Diámetro de Sauter ($D[3,2]$) en función del balance hidrofílico lipofílico para emulsiones aceite en agua 40 %p/p con una concentración total de emulsificante de 1 %p/v aceite. Las barras indican el grado de polidispersión (var $D[3,2]$) de la distribución de tamaños de gotas

La relación entre el diámetro medio de Sauter de las gotas y el BHL fue no lineal:

$$D[3,2] = 14.7 \frac{BHL}{BHL - 2.4} \quad \text{Ec. 2.8}$$

Las varianzas de $D[3,2]$, la cual se relaciona con la polidispersión del sistema, se incrementaron cuando el BHL disminuyó desde 14.9 a 4.7 (Figura 2-13).

La inspección visual de los sistemas no fue un método adecuado para determinar la estabilidad de las emulsiones de la segunda y tercera serie de experiencias debido a que la interfase aceite-agua no se veía claramente. En el caso de emulsiones polidispersas existe toda una serie de velocidades de cremado que impide ver una interfase nítida, que por el contrario sí aparece en sistemas monodispersos o que se comportan como tal. Entonces, para sistemas polidispersos es de fundamental importancia utilizar un método objetivo que permita comparar el comportamiento en el almacenamiento de los mismos.

La Ec. 2-7 se ajustó a las curvas experimentales de Δ_{BS} en función del tiempo mediante un análisis de regresión no lineal, obteniéndose una buena concordancia entre los resultados experimentales y los calculados por el modelo propuesto (Figura 2-14). Aplicando el ensayo de falta de ajuste ("lack of fit") en cada caso, resultó que el modelo propuesto es adecuado para modelar los datos experimentales.

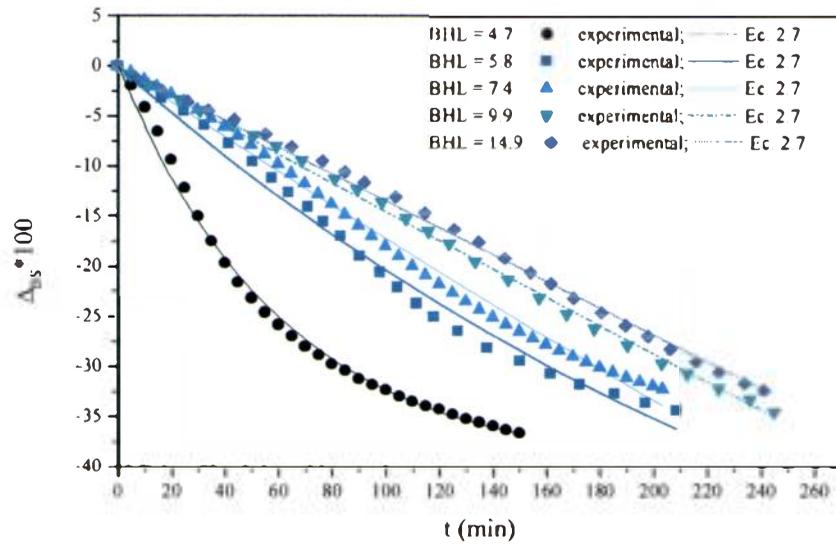


Figura 2-14: ΔA_s en función del tiempo para emulsiones formuladas con diferentes valores de BHL.

La Figura 2-15 muestra los valores de la velocidad de cremado obtenidas mediante el modelo anterior para distintos valores de BHL. Como puede observarse, la estabilidad frente al cremado aumenta marcadamente a medida que los sistemas se formulan con mezclas de emulsificantes de valor de BHL mayor.

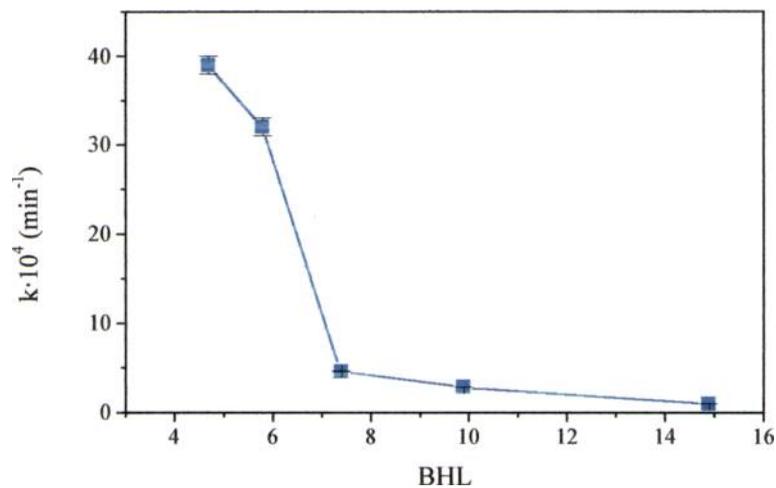


Figura 2-15: Efecto del BHL sobre la velocidad de cremado de emulsiones estabilizadas mezclas de T60 y S60 (concentración total de emulsificante 1%p/v).

La notoria disminución de la estabilidad frente al cremado de los sistemas cuando disminuye el BHL, no puede explicarse únicamente por el incremento en el tamaño de las gotas y en la polidispersión cuando aumenta la proporción de S60. Así como tampoco se lo puede relacionar con un fenómeno de coalescencia ya que si la velocidad de cremado estuviera influenciada por un fenómeno de coalescencia, el método óptico mostraría una disminución en los valores de Δ_{BS} de la zona superior (zona cremada), sin embargo esto no fue observado en las muestras analizadas dentro del período de tiempo estudiado (Figura 2-10). Cabe mencionar además que no se encontró una estabilidad adicional para BHL intermedios tal como ha sido informado anteriormente por Boyd y col., 1972. Dichos autores, trabajando con emulsiones de aceite de nujol en agua, establecieron que el BHL y la constitución química de los emulsificantes ejercían una gran influencia en la velocidad de desestabilización de las emulsiones que contenían mezclas de los emulsificantes Tween y Span. Asimismo, encontraron que las emulsiones aceite en agua mostraron regiones de estabilidad máxima cuando se utilizaban mezclas de emulsificantes que conducían a un BHL de 12, atribuyéndolo al empaquetamiento de los emulsificantes en la interfase. Por otra parte, Chow y Ho (1996) no encontraron un efecto sinérgico entre el T40 y el S40 cuando los utilizaron para preparar emulsiones de aceite de palma en agua. Ellos encontraron que al aumentar el BHL, la estabilidad aumentaba y atribuyó estos resultados a la presencia de emulsificantes naturales presentes en el aceite.

El incremento de la estabilidad cuando aumenta el BHL, puede entonces explicarse en términos de la influencia que ejercen los surfactantes en la naturaleza de las interacciones entre las gotas. Los emulsificantes no iónicos estabilizan una emulsión alimenticia a través de fuerzas estéricas de corto alcance, las cuales son lo suficientemente fuertes como para evitar que las gotas se acerquen demasiado y coalescan (interacción estérica entre polímeros). Cuando el número de cabezas polares que se proyectan a la fase acuosa desde la interfase disminuye al bajar el BHL, se favorece que las gotas puedan acercarse a una menor distancia. Además, cuando la fase continua que rodea las gotas es un solvente pobre, como lo es el agua para el S60, las moléculas de surfactante prefieren estar rodeadas por ellas mismas (Ec. 1.8). Así, el incremento en la concentración de moléculas de S60 en la zona de interpenetración es termodinámicamente favorable debido a que incrementa el número de contactos polímero-polímero y por lo tanto conduce a una interacción atractiva entre las gotas (Mc Clements 1999) que conduce a una mayor agregación del sistema y por lo tanto una mayor velocidad de cremado.

2.4.6 Efecto de la concentración total de surfactante

La velocidad de cremado y la distribución de tamaños de gotas se analizó en función de la concentración total de emulsificante, que varió entre 0.1 y 2% p/v de fase dispersa, utilizando cantidades iguales de T60 a S60 con un valor de BHL cercano a 7.4. La Tabla 2-3 muestra el $D[3,2]$ y la velocidad de cremado para los sistemas estudiados y para el sistema control (sin agregado de emulsificante). Primeramente, lo que puede observarse es que la estabilidad aumenta más de cien veces cuando se agrega un emulsificante, aún a niveles pequeños como un 0.1% p/v de emulsificante. Además, se observa que al incrementar la cantidad de emulsificante mayor es la estabilidad, tendiendo a un valor asintótico cuando la concentración se aproxima a 2% p/v. A partir de los valores de velocidades de cremado encontradas se puede ver que el efecto de la variación del BHL es más notorio que el efecto de la variación en la concentración de emulsificante usado.

Tabla 2-3: Efecto de la concentración total de emulsificante sobre el $D[3,2]$ y la velocidad de cremado de emulsiones estabilizadas con mezclas de T60 y S60 1:1.

Concentración total de emulsificante (%p/v de aceite)	$D[3,2]$ (μm)	Velocidad de Cremado $k \times 10^4$ (min^{-1}) ^a
0	---	182.6 (10.)
0.1 (HLB = 7.4)	26.2	6.51 (0.05)
0.5 (HLB = 7.0)	27.7	5.30 (0.03)
1 (HLB = 7.4)	26.2	4.56 (0.05)
2 (HLB = 7.4)	20.5	3.46 (0.01)

^a: desviación estándar entre paréntesis.

2.4.7 Estabilidad de emulsiones a pH ácido y a diferentes fuerzas iónicas.

El pH de la fase continua se modificó a través del agregado de un búfer acético-acetato 0.01M a la fase continua, resultando un pH de 4,4. Esta modificación incrementó ligeramente la velocidad de cremado de las emulsiones estudiadas, obteniéndose un valor de $k = (25.5 \pm 0.6) \times 10^{-4}$.

La presencia de cloruro de sodio modificó el comportamiento de los sistemas emulsionados con respecto a las muestras control sin el agregado de NaCl; observándose una interfase nítida entre la zona superior, de mayor concentración de gotas y la zona inferior, casi

libre de gotas. Dicha interfase se formó a los pocos minutos de preparada la emulsión. Además, la presencia de NaCl afectó la forma de los perfiles de luz dispersada (Figura 2-16). La luz dispersada disminuía rápidamente en la zona inferior del tubo, permanecía constante en la zona media, y se incrementaba abruptamente en la zona donde se encuentra la interfase entre la capa crema y la capa sérica. Este tipo de curvas está indicando el ascenso de un frente de gotas floculadas.

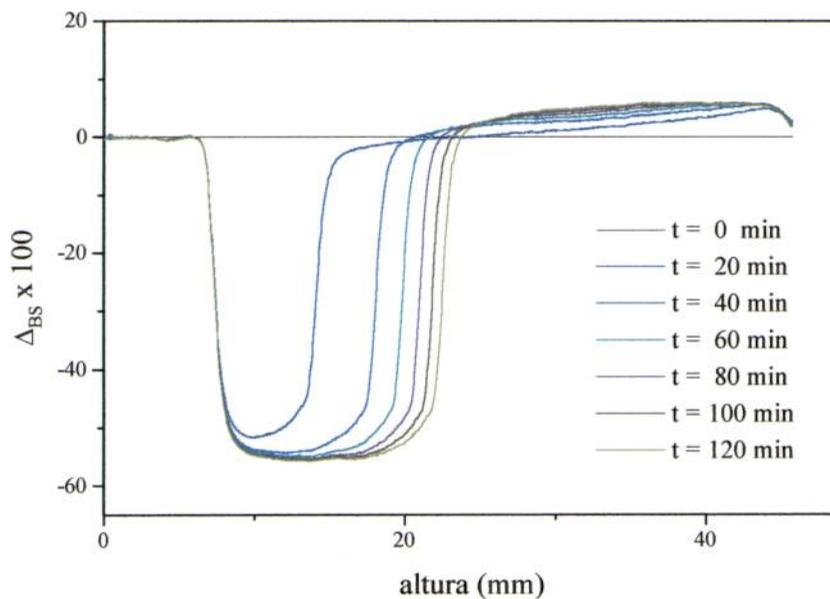


Figura 2-16: Diferencia entre la luz dispersada respecto a la inicial en función de la altura a diferentes tiempos (t). Las curvas corresponden a la emulsión aceite en agua 40 % p/p con una concentración total de emulsificante de 1 % p/v aceite (0.5% y 0.5% S60, BHI. = 7.4) y 0.1 M NaCl.

La Tabla 2-4 muestra el efecto de la fuerza iónica sobre el $D[3,2]$ y la Figura 2-17 muestra el efecto del incremento de la fuerza iónica sobre la velocidad de cremado. Como puede observarse, la estabilidad de la emulsión disminuyó marcadamente cuando aumentaba la concentración de NaCl, aunque no se observaron variaciones significativas en el $D[3,2]$.

Tabla 2-4: Efecto de la concentración de NaCl y la fuerza iónica (I) sobre el D[3,2] de emulsiones 40 %p/p estabilizadas con una concentración total de emulsificante de 1 %p/v aceite (0.5% y 0.5% S60, BHL = 7.4).

Concentración de NaCl y fuerza iónica	D[3,2] (μm)	Velocidad de Cremado $k \times 10^4 (\text{min}^{-1})^a$
0 M NaCl, 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.

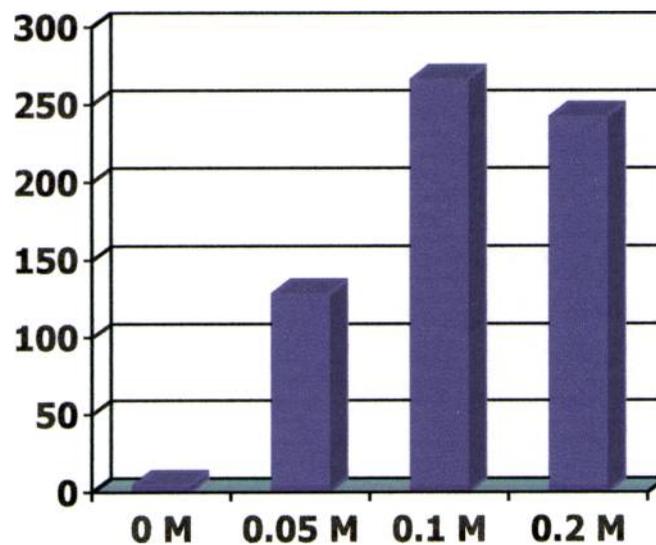


Figura 2-17: Efecto de la concentración de NaCl sobre la velocidad de cremado de emulsiones 40 % p/p estabilizadas con una concentración total de emulsificante de 1 % p/v aceite (0.5% y 0.5% S60, BHL = 7.4).

La interacción estérica entre polímeros es un tipo de interacción repulsiva que puede estabilizar las emulsiones alimenticias, sin embargo, algunas emulsiones están estabilizadas mediante una combinación de interacciones estéricas y electrostáticas. La presencia de NaCl en la fase acuosa de las emulsiones estabilizadas por emulsificantes no iónicos puede afectar las interacciones entre las gotas mediante dos principales mecanismos: (1) los iones pueden apantallar las interacciones electrostáticas. El espesor de la doble capa eléctrica que rodea a las

gotas de aceite se reduce en presencia de electrolitos, lo cual reduce la repulsión electrostática entre las gotas hasta un punto en el cual pueda ocurrir la floculación de las gotas (aparece un mínimo en el potencial de interacción entre las gotas) y posterior aumento en la velocidad de cremado. En otras palabras, la neutralización de la carga superficial sucede a menores distancias cuando aumenta la concentración de las cargas opuestas en el medio que rodea las gotas, de este modo permite que las gotas se agreguen. (2) las sales pueden alterar la organización estructural del agua modificando las asociaciones hidrofóbicas y de este modo afectar la manera en la que los surfactantes se empaquetan en la interfase mixta.

La medición del potencial zeta (ζ) de las emulsiones 40% p/p y estabilizadas con T60 condujo a un valor de $\zeta = -59$ mV, mientras que cuando se utilizó una mezcla de partes iguales de T60 y S60 se obtuvo un valor similar $\zeta = -57$ mV; con lo cual el potencial zeta no se vio afectado significativamente cuando cambia la composición de emulsificantes. Los valores de potencial zeta obtenidos están en el orden de los valores informados por Aizawa y col. (2000) quienes obtuvieron -43.68 mV y -41.28 mV para emulsiones de trioleína en agua estabilizadas con Tween 85 y Tween 40 respectivamente.

Aunque los emulsificantes utilizados son no iónicos y por lo tanto se esperaría que las gotas no posean carga superficial, el aceite utilizado es comercial y por lo tanto contiene pequeñas cantidades de moléculas que son activas superficialmente (ácidos grasos libres, fosfolípidos, etc) y se ubican en la interfase aceite-agua. Además el hecho de que el valor del potencial ζ no se modifique cuando se cambia la composición de la mezcla de surfactantes sugiere que el potencial zeta se origina a partir de las moléculas presentes en la fase dispersa. En presencia de 0.1M NaCl, el potencial zeta de los sistemas se redujo notoriamente obteniéndose un valor de -5.8 mV para los sistemas estabilizados con T60. Así, la disminución del potencial zeta puede explicarse en términos del mecanismo de interacción electrostática que se describió previamente.

La Figura 2-18 corresponde a las micrografías obtenidas inmediatamente después de la emulsificación, las cuales mostraron la presencia de numerosos flóculos en los sistemas que contenían NaCl avalando la hipótesis de que las interacciones electrostáticas son las responsables del comportamiento observado. La hipótesis también se avala por la forma de los perfiles de luz dispersada que indican la presencia de sistema altamente floculado.

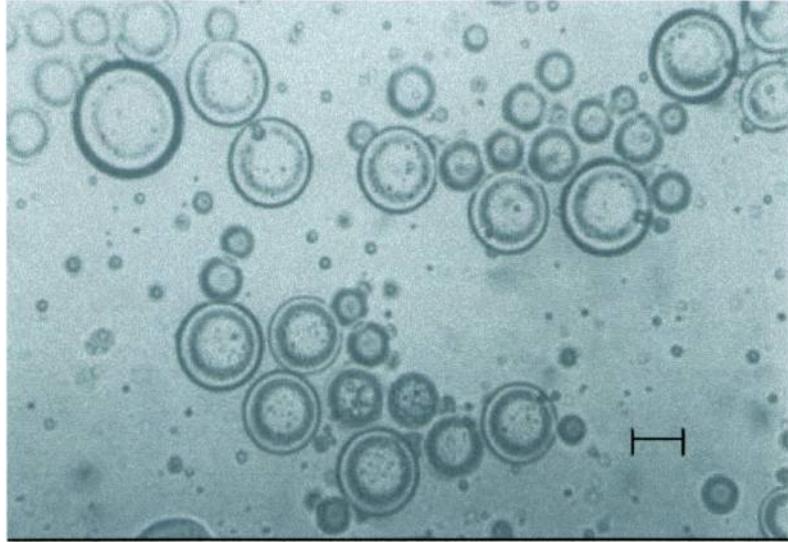


Figura 2-18: Gotas de aceite floculadas de una emulsión aceite en agua 40 %p/p estabilizadas con una concentración total de emulsificante de 1 %p/v aceite (0.5% y 0.5% S60) y una concentración de NaCl de 0.2 M. La barra representa 20 μ M.

2.5 CONCLUSIONES

La microestructura de las emulsiones se determinó a partir de micrografías de las emulsiones para lo cual se aplicó y adaptó un método de determinación de distribuciones de tamaños de gotas mediante el análisis de imágenes.

Las velocidades de cremado se evaluaron utilizando un método óptico. Para analizar los datos experimentales se propuso un modelo cinético de primer orden, obteniéndose un buen ajuste entre las predicciones del modelo y los datos experimentales. La principal ventaja del método óptico es su simplicidad y velocidad de operación, lo cual permite comparar de manera objetiva la estabilidad de los diferentes sistemas.

El efecto del BHL en las emulsiones 40 % p/p aceite en agua sobre el diámetro de Sauter así como también las velocidades de cremado fue no lineal. Valores altos de BHL condujeron a sistemas con mayor estabilidad lo cual se atribuyó al efecto de las interacciones estéricas.

El cloruro de sodio disminuyó la estabilidad de la emulsión, produciendo la floculación del sistema. Las emulsiones estudiadas presentaron un valor de potencial zeta negativo alto, el cual se redujo cuando en el sistema se incorpora NaCl. De este modo, la floculación detectada en estas condiciones fue debida a la reducción de la repulsión electrostática entre las gotas al incrementar la fuerza iónica.

**CAPÍTULO 3: CARACTERIZACIÓN
REOLÓGICA Y MICROESTRUCTURAL DE
EMULSIONES O/W QUE INCLUYEN
HIDROCOLOIDES**

3.1 INTRODUCCIÓN

La goma xántica, goma guar y el almidón de papa son hidrocoloides ampliamente usados como estabilizantes en la industria alimentaria (Sanderson, 1981; Dziezak, 1991; Pszczola, 1999). A continuación se presenta un resumen de las propiedades más relevantes de los mismos.

3.1.1 Goma xántica

La goma xántica es un exopolisacárido producido por la bacteria *Xanthomonas campestris* y puede considerarse un polielectrolito aniónico. Su estructura primaria se muestra en la Figura 3-1. Dicha estructura consiste en un esqueleto de glucosas unidas por enlaces β -1,4; como en la celulosa, pero cada dos residuos de glucosa existe una cadena lateral constituida por un trisacárido cargado de unidades de β -D-manopiranosil- β -(1 \rightarrow 4)-D-glucuronopiranosil-(1 \rightarrow 2)-6-o-acetil- β -D-manopiranosil, con aproximadamente la mitad de ellos teniendo un ácido pirúvico unido al acetal cíclico en posición 4,6 (BeMiller y Whistler, 1996).

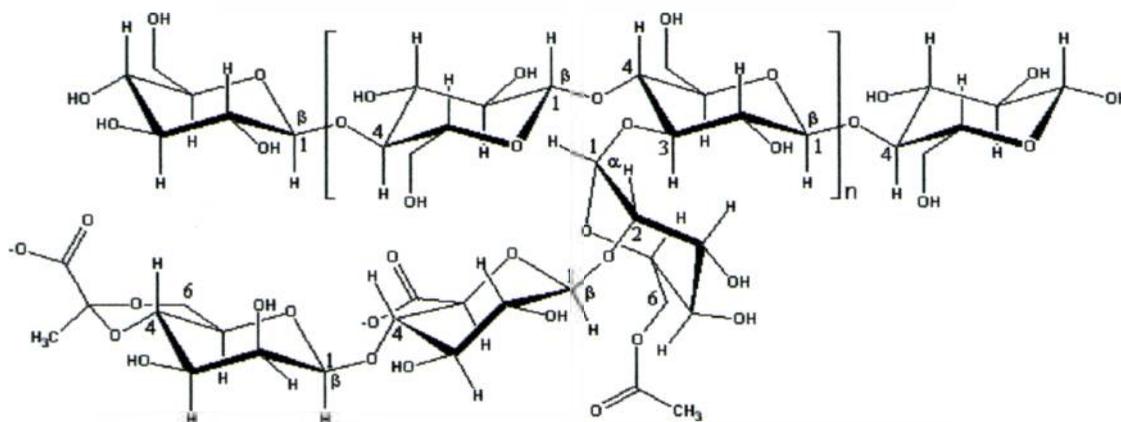


Figura 3-1: estructura molecular de la goma xántica.

El éxito comercial de la goma xántica se debe a su elevada viscosidad, tolerancia al NaCl, estabilidad térmica y compatibilidad para ser utilizada en alimentos (Kwon y col., 1987). Cada molécula está constituida por unos 7000 pentámeros, su peso molecular se encuentra en el rango comprendido entre 0.9 a 1.6 millones y es menos polidispersa que la mayoría de los hidrocoloides. Las moléculas de goma xántica que poseen mayor proporción de ácido pirúvico son las que originan soluciones de mayor viscosidad y estabilidad térmica (BeMiller y Daniels, 2002). Los grupos acetilos estabilizan la estructura ordenada de doble hélice mientras que los grupos piruvato la desestabilizan. Las moléculas de xántica en solución se encuentran bastante extendidas debido a su rigidez estructural; lo cual conduce a una elevada viscosidad y un

marcado comportamiento pseudoplástico (pudiendo incluso comportarse como un gel débil). Sus dispersiones pueden, además, presentar una viscosidad límite para bajas velocidades de cizalla.

La molécula puede adoptar una conformación de doble hélice rígida (tipo cepillo) mediante el “atemperado” de la conformación natural de cadena simple de menor rigidez. La cadena principal se encuentra protegida por las cadenas laterales lo que la hace relativamente estable frente a ácidos, álcalis y enzimas. La conversión entre la conformación de doble hélice helicoidal ordenada y la más flexible de cadena simple conduce a una red débil que es altamente pseudoplástica. Las soluciones de viscosidad elevada (~1% p/p) son aún pseudoplásticas. El comportamiento pseudoplástico se debe principalmente a que las cadenas laterales se aplastan contra la cadena principal durante la aplicación de una cizalladura de modo de reducir las interacciones moleculares. La viscosidad baja a alta cizalla hace que sea fácil de mezclar y fluir, mientras que su elevada viscosidad a baja cizalla aumenta la estabilidad de las emulsiones (BeMiller y Whistler, 1996; Chaplin, 2002; Rodd y col., 2000).

3.1.2 Goma guar

La goma guar es un polisacárido de la familia de los galactomananos que se obtiene a partir de extractos del endospermo de la semilla de *Cyamopsis tetragonolobus*. La cadena principal la constituyen unidades de β -D-manopiranosas unidas mediante enlaces (1 \rightarrow 4); aproximadamente la mitad de las unidades posee una ramificación constituida por unidades de α -D-galactopiranosas que se unen a la cadena principal mediante un enlace en la posición 6. La estructura presenta una relación manosa galactosa de 2:1 (o mejor estimado en 1.8:1). Su peso molecular se encuentra entre 1 a 2 x 10⁶ daltons.

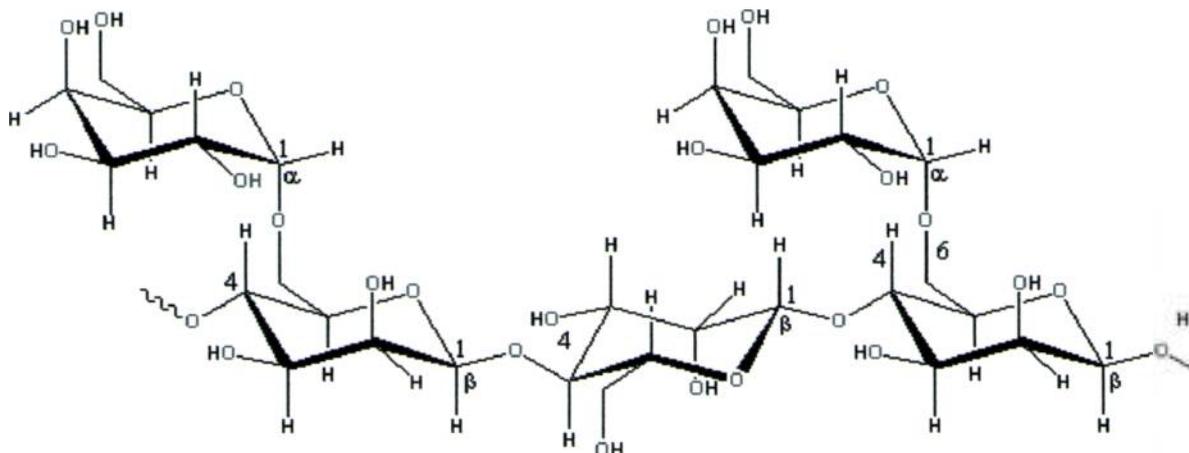


Figura 3-2: estructura molecular de la goma guar.

La goma guar interactúa sinérgicamente con la goma xántica, lo que produce un aumento en la viscosidad de la solución. La viscosidad que se obtiene a partir de sus dispersiones depende de la temperatura, el pH, tiempo, concentración, grado de agitación y tamaño de las partículas de goma. Es muy estable en soluciones de pH entre 4 y 10 debido a que la goma guar es no iónica (Dziezak, 1991).

3.1.3 El almidón

El almidón es el polisacárido de reserva de las plantas, se encuentra ampliamente distribuido en la naturaleza y es de variada y extensa utilización en la industria alimentaria (Sanderson, 1981). El almidón en los tejidos vegetales se encuentra bajo la forma de granos intracelulares compactos; con aspecto y estructura característicos según la especie vegetal de la que provienen (Whistler y BeMiller, 1984). Todos los gránulos presentan una hendidura denominada hilum, que constituye el centro de nucleación alrededor del cual se desarrolla el gránulo. Frente a la luz polarizada los gránulos son refringentes, pudiendo observarse una cruz oscura con centro en el hilum. Ello es indicativo de su estructura esferocristalina, en la que la mayor parte de las moléculas de almidón se arreglan en dirección radial desde el hilum hacia la periferia (BeMiller y Whistler, 1996).

El almidón está formado por dos polímeros: amilosa y amilopectina que son prácticamente incompatibles entre sí (Tolstoguzov, 2003). La amilosa es un polímero esencialmente lineal constituido por unidades de glucosa unidas por enlaces α -D1,4 glucosídicos (Figura 3-3); su peso molecular está comprendido entre 2.2×10^5 (en maíz) y 4.9×10^5 (en papa), (Young, 1984). La amilosa puede adoptar una forma extendida (con un radio hidrodinámico de entre 7 y 22 nm), pero generalmente tiende a presentarse como una hélice simple levógira bastante rígida o formar zonas de unión tipo doble hélices levógiras paralelas que son aún más rígidas.

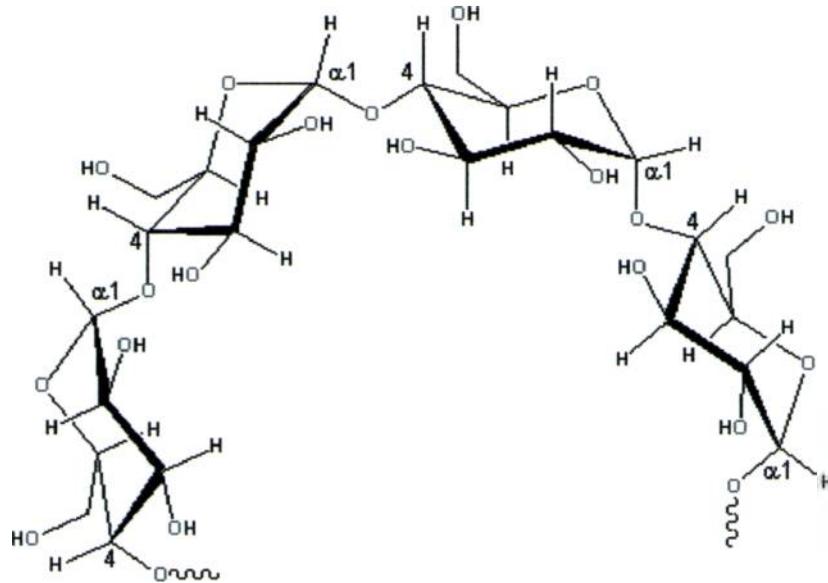


Figura 3-3: Estructura de la amilosa.

La amilopectina es un polisacárido ramificado constituido por el mismo esqueleto que la amilosa pero que posee ramificaciones de glucosas que se unen mediante uniones α -D1,6 glucosídicos resultando una molécula más compacta. El peso molecular varía desde 1×10^7 a 4×10^9 (Young, 1984) y contiene entre 20 y 30 residuos de glucosa entre puntos de ramificación. (Figura 3-4).

Cada molécula de amilopectina posee más de 2 millones de residuos de glucosa que forman una estructura compacta con un radio hidrodinámico de entre 21 y 75 nm. En el gránulo de almidón, las moléculas de amilopectina se encuentran orientadas radialmente y a medida que el radio aumenta también aumenta el número de ramificaciones requeridas para rellenar el espacio, con la consecuente formación de regiones concéntricas de zonas amorfas y zonas cristalinas que se alternan.

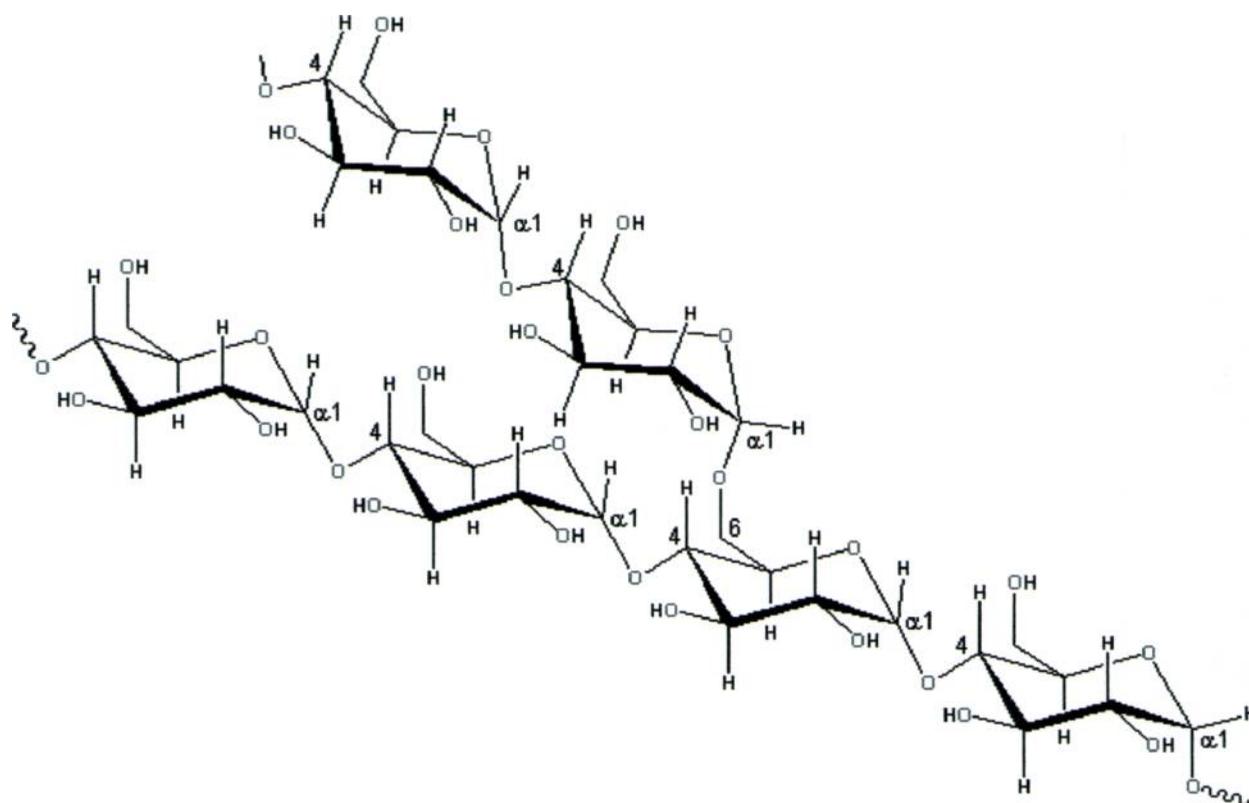


Figura 3-4: Estructura de la amilopectina.

En la Figura 3-5A se muestran las características principales de la amilopectina. La Figura 3-5B muestra cómo se organizan las regiones (o dominios) amorfas y cristalinas que conducen a la formación de capas concéntricas que contribuyen a la observación de anillos de crecimiento que se advierten en el microscopio óptico. La Figura 3-5C esquematiza la orientación de las moléculas de amilopectina en una sección transversal de un gránulo entero de almidón idealizado. Por último, la Figura 3-5D presenta la estructura más probable de doble hélice formada por dos cadenas vecinas y que conduce a la formación de regiones extensas con alto grado de cristalinidad en el gránulo. El carácter cristalino del gránulo de almidón está dado por las moléculas de amilopectina. Existe cierta discusión sobre la forma de la estructura cristalina pero parece más probable que consista de hélices levógiras paralelas que poseen seis residuos por vuelta.

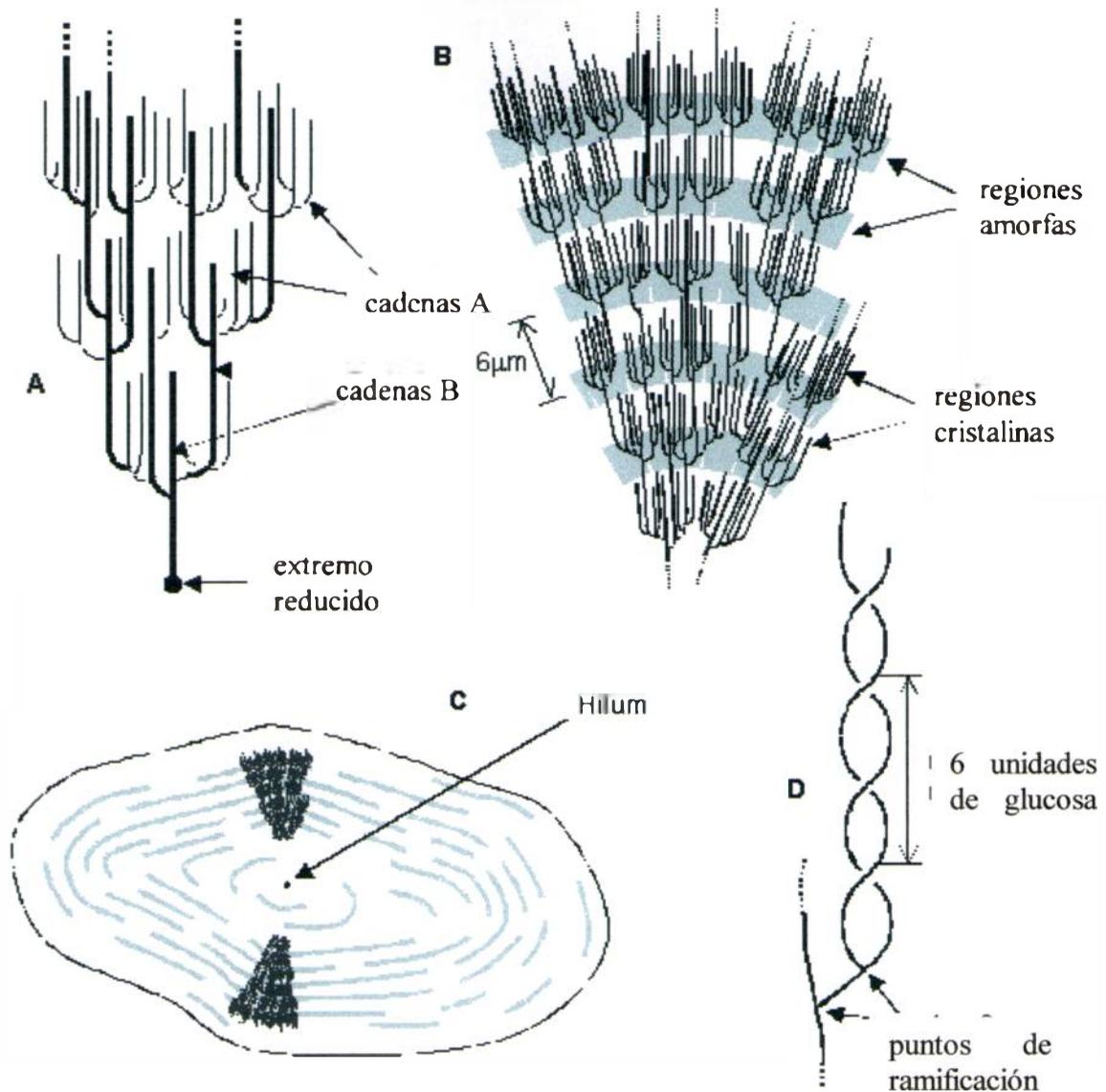


Figura 3-5: Características estructurales de la amilopeptina.

3.1.3.1. Gelatinización y retrogradación del almidón

Cuando una suspensión acuosa de almidón se calienta por encima de una determinada temperatura, llamada temperatura de gelatinización, se produce el hinchamiento irreversible de los gránulos de almidón. Este hinchamiento va acompañado por una pérdida del orden, de cristalinidad y por la solubilización de amilosa. Al enfriar el fluido se convierte en una pasta viscoelástica turbia y a concentraciones de almidón suficientemente altas (mayores que 6% p/p) en un gel viscoelástico opaco. Cuando se enfría dicha pasta, se reduce la energía cinética y

algunas moléculas de amilosa se asocian, alineándose en dobles hélices izquierdas paralelas, rígidas, que constituyen las zonas de unión (“junction zones”) y formando una red tridimensional que retiene agua adicional. Este proceso se conoce como gelificación. La pérdida de agua libre y el flujo restringido del agua debido a que los gránulos hinchados ocupan más espacio contribuye al aumento de la viscosidad de las dispersiones. Este proceso es irreversible.

Debido a que el almidón gelatinizado produce materiales solubles en la matriz de la fase continua y gránulos hinchados que actúan como un relleno disperso, las propiedades reológicas de los sistemas que contienen almidón (“composites”) dependen básicamente de las propiedades viscoelásticas y de las fracciones volumétricas de las fases continua y dispersa, y de las interacciones moleculares entre estas dos fases (Eliasson, 1986; Lai y col., 1999).

Las pastas de almidón se encuentran en un estado metaestable, de no-equilibrio y por lo tanto sufren una transformación en su estructura (agregación de las cadenas, recristalización) durante el almacenamiento; todos estos cambios son descritos con el término de retrogradación (Biliaderis y Zawistowski, 1990). La retrogradación de las moléculas de almidón es de considerable importancia para la industria alimentaria, ya que tiene implicancias directas en la textura y en la digestibilidad de los alimentos que contienen almidón. A medida que transcurre el tiempo, crecen las zonas de unión y la formación de puentes de hidrógeno entre cadenas alineadas de amilosa, expulsándose parte del agua retenida en el gel (sinéresis). Las cadenas alineadas pueden formar microcristales resistentes a la acción de las amilasas ya que poseen una extensa red de uniones por puente de hidrógeno intra e intermoleculares.

Pequeñas cantidades de otros hidrocoloides son agregadas a las pastas de almidón para impartir características texturales particulares a los productos así como para proveer ventajas en el procesamiento (Alloncle y col., 1989). Las propiedades funcionales del almidón se modifican por la incorporación de estos hidrocoloides, produciéndose aumento de la viscosidad, comportamiento de flujo modificado, tendencia a la sinéresis reducida y mayor estabilidad frente a los procesos de congelación-descongelación (Ferrero, 1992; Conde-Petit y col., 1997).

El almidón de papa tiene características particulares que lo hacen muy útil para muchos procesos industriales: una elevada consistencia durante la formación de la pasta seguida por un descenso en la viscosidad durante el posterior calentamiento y agitación (BeMiller & Daniels, 2002). El almidón de papa posee átomos de fósforo bajo la forma de ésteres monofosfóricos que aparecen en las moléculas de amilopectina uno cada 200-550 unidades de D-glucopiranosas, como grupos que se localizan cerca de las ramificaciones, principalmente en la posición O-6. Los grupos fosfatos cargados negativamente bajan la temperatura de gelatinización y producen una tendencia media a baja a retrogradar. La presencia de estos grupos origina que el almidón de

papa tenga un $pK_a = 3,7$. Además, dichos grupos pueden afectar las propiedades de las pastas de almidón en presencia de un electrolito (Chiotelli y col., 2002; Lii y col., 2002).

3.1.4 Comportamiento reológico de emulsiones

Una de las características fisicoquímicas más importantes de una emulsión es su comportamiento reológico; ya sea desde un punto de vista técnico como en su relación con las propiedades físicas y estructurales del producto final y a la función a la que está destinado.

Se han realizado numerosos estudios sobre el efecto de diversos parámetros estructurales, como la distribución de tamaños de gota y la fracción de fase dispersa (ϕ) sobre las propiedades reológicas. Sobre dicho comportamiento, se ha comprobado que emulsiones muy diluidas ($\phi < 0.01$) muestran un comportamiento newtoniano. La relación entre la viscosidad de la emulsión y ϕ se puede expresar mediante diferentes ecuaciones. Una de ellas es la propuesta por Einstein que relaciona la viscosidad de una suspensión de esferas rígidas con su composición:

$$\eta = \eta_c (1 + 2.5\phi) \quad \text{Ec. 3.1}$$

donde η_c es la viscosidad de la fase continua.

Sin embargo, la mayoría de las emulsiones de interés práctico exceden ampliamente el rango de concentraciones de aceite para el cual vale la ecuación de Einstein. Por lo tanto, se han desarrollado modificaciones de dicha ecuación, que en general, se pueden representar como un desarrollo polinómico en ϕ (Campanella y col., 1995):

$$\eta = \eta_c (1 + a\phi + b\phi^2 + c\phi^3 + d\phi^4 + \dots) \quad \text{Ec. 3.2}$$

donde a, b, c, d , son constantes que varían según la emulsión y con la velocidad de cizalla.

Las emulsiones concentradas generalmente muestran un comportamiento no newtoniano. Este comportamiento se ha relacionado tanto con la floculación de gotas de la fase dispersa como con el comportamiento no newtoniano de la fase continua. Las curvas de flujo corresponden generalmente a las de un fluido estructurado, aunque dependiendo de la fracción en volumen de fase dispersa y del rango de velocidades de cizalla aplicadas es posible que no puedan ser observadas todas las regiones que caracterizan a este tipo de comportamiento. Las suspensiones de partículas coloidales floculadas tienden a exhibir comportamiento pseudoplástico.

La Figura 3-6 muestra un esquema del comportamiento de flujo de un sistema emulsionado que se encuentra floculado.

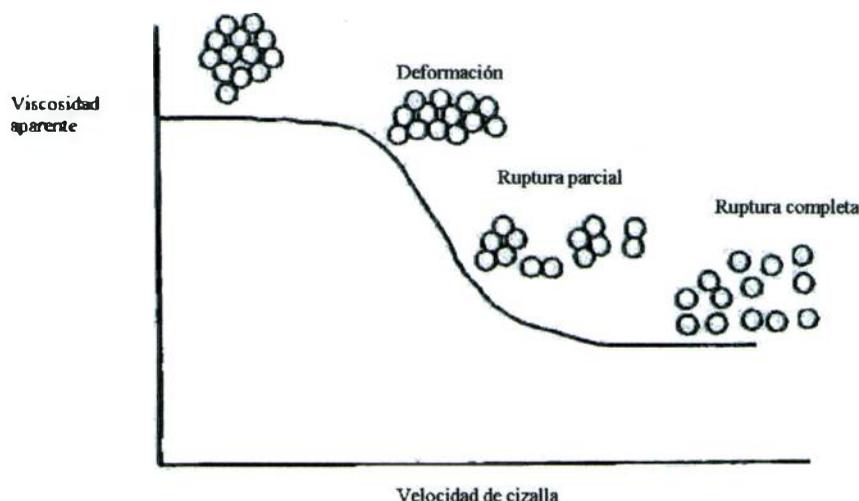


Figura 3-6: Comportamiento de flujo de una emulsión que presenta flóculos.

A velocidades de cizalla bajas, las fuerzas hidrodinámicas no son suficientemente fuertes como para lograr que las partículas salgan del mínimo de energía potencial que las mantiene unidas, de modo que los flóculos se comportan como una partícula de tamaño y forma definidos sin alterarse obteniéndose una viscosidad constante. A medida que la velocidad de cizalla aumenta, las fuerzas hidrodinámicas se vuelven lo suficientemente grandes como para provocar que los flóculos se deformen y o bien se destruyan. La deformación de los flóculos provoca que los mismos se vayan alineando en la dirección de la cizalla disminuyendo la viscosidad aparente. La ruptura de los flóculos disminuye su volumen efectivo y por lo tanto también contribuye a la disminución de la viscosidad aparente de la dispersión. La misma alcanza un valor constante para velocidades de cizalla elevadas, debido a que los flóculos se hallan completamente destruidos de modo que solo quedan gotas individuales o bien porque el número de gotas floculadas permanece constante debido a que la velocidad de formación de los flóculos es igual a la de ruptura (Campanella y col., 1995). Es importante mencionar que dependiendo de la naturaleza del potencial de interacción entre las partículas, es posible observar que una dispersión se espese por cizalla debido a la floculación de las partículas. Algunas emulsiones contienen gotas que no están floculadas en condiciones normales debido a la existencia de una barrera energética elevada que impide que caigan en un mínimo de energía potencial. Sin

embargo, cuando se aplica un esfuerzo de cizalla a la emulsión, la frecuencia de colisión y la fuerza de impacto entre las gotas se incrementa, lo cual puede causar que las gotas adquieran suficiente energía para superar la barrera y floculen, conduciendo a un espesamiento por aplicación de un esfuerzo de cizalla. El conocimiento del potencial de interacción entre gotas es por lo tanto importante para comprender y predecir el comportamiento reológico de emulsiones alimenticias (McClements, 1999). Por otra parte, la viscosidad de una emulsión es directamente proporcional a la viscosidad de la fase continua (Ec. 3.1, Ec. 3.2) y en consecuencia cualquier alteración en las propiedades reológicas de la misma tendrá influencia sobre la reología de la emulsión completa. Por esta razón la presencia de un agente espesante en la fase acuosa de una emulsión aceite en agua determina, en gran medida, las propiedades reológicas del sistema (Pettitt y col., 1995; Pal, 1996). En este sentido, la reología de la fase dispersa (aceite) tiene sólo una influencia menor sobre la reología de la emulsión debido a que las gotas están cubiertas de una membrana bastante viscoelástica, lo cual significa que tiene propiedades similares a esferas rígidas (Walstra, 1996).

La variación de la viscosidad con la velocidad de cizalla o el esfuerzo ha sido descrita generalmente mediante diversos modelos, tales como los de Sisko, Cross o Carreau (Partal y col., 1994; Franco y col., 1995a). Como se ha mencionado anteriormente, estas curvas de flujo son el resultado de una dramática ruptura estructural que puede ser atribuida tanto a un proceso irreversible (coalescencia entre gotas), como a uno reversible (defloculación, deformación de las gotas, etc). Consecuentemente, las relaciones entre viscosidad y fracción de volumen de fase dispersa deben incluir la influencia de la velocidad de cizalla.

3.1.4.1. Viscoelasticidad lineal de emulsiones

Las emulsiones alimentarias se comportan como fluidos viscoelásticos. La evolución de los módulos de almacenamiento y pérdida con la frecuencia es extremadamente dependiente de la concentración de la emulsión, condiciones de procesado, naturaleza del emulsionante usado y composición de la fase continua. Ma y Barbosa-Canovas (1995) trabajaron con sistemas modelo de mayonesas formuladas con distintas concentraciones de aceite y de goma xántica y encontraron que en la mayoría de las condiciones el módulo de almacenamiento o elástico (G') presenta valores mayores que el módulo de pérdidas o viscoso (G'') en un amplio intervalo de frecuencias, con un mínimo de este último a frecuencias intermedias y una región plateau en G' . Este comportamiento corresponde a emulsiones floculadas con características de gel donde las gotas se encuentran formando una red estructural. El comportamiento tipo gel se incrementaba

con el aumento en la concentración de aceite y de goma xántica siendo más pronunciado el efecto de la concentración de la fase dispersa. La caracterización reológica de mayonesas comerciales realizada por Peresini y col. (1998) determinó que todas las emulsiones exhibían un comportamiento viscoelástico con el módulo de almacenamiento mayor que el módulo de pérdidas ($G' > G''$); el módulo de almacenamiento fue mayor para las emulsiones con mayor contenido de aceite exceptuando una muestra en la cual la reducción en G' , por el menor contenido de aceite, fue contrabalanceado por el incremento de carbohidratos en la formulación que estructura el material. Por el contrario en emulsiones aceite en agua no floculadas el módulo de pérdidas puede presentar valores más altos que el módulo de almacenamiento.

A pequeñas fracciones de fase dispersa la separación entre gotas es mayor y por lo tanto se experimentan menos interacciones repulsivas entre las gotas, por lo que la emulsión muestra un carácter predominantemente viscoso. A mayores fracciones de fase dispersa, la separación entre gotas es menor, por lo que las capas de emulsificantes se comprimen conduciendo a fuertes repulsiones estéricas y mostrando una respuesta predominantemente elástica (Pérez Riscardo, 2000).

Sin embargo, cuando se ha usado un éster de sacarosa de alto BHL como emulsionante, sólo o junto con proteínas de la yema de huevo en emulsiones concentradas, aparecían tres regiones características en un barrido de frecuencias; una región pseudoterminal a bajas frecuencias con una tendencia a un cruce entre ambas funciones viscoelásticas, una región plateau intermedia y el comienzo de una región de transición a elevadas frecuencias (Guerrero y col., 1998). En cambio, en emulsiones con yema de huevo como emulsificante, solamente se aprecian las regiones de transición y plateau (Gallegos y col., 1992a).

3.2 OBJETIVOS

- Analizar el efecto del agregado de hidrocoloides y almidón sobre la estabilidad de emulsiones o/w con una concentración lipídica de 40% p/p.
- Caracterizar el comportamiento reológico lineal y no lineal de dichas emulsiones.
- Aplicar la ecuación generalizada de Maxwell para la descripción de los ensayos viscoelásticos lineales (ensayos oscilatorios).
- Calcular el espectro de relajación de las emulsiones estudiadas, modelar los espectros obtenidos y analizar a través de los mismos las propiedades estructurales de los sistemas
- Obtener las curvas de relajación del esfuerzo correspondiente al rango viscoelástico no lineal y a partir de éstas, las funciones de amortiguación de las emulsiones estudiadas.

- Predecir las curvas de flujo transiente a partir del modelo constitutivo de Wagner y compararlas con los resultados experimentales obtenidos.

3.3 MATERIALES Y MÉTODOS

3.3.1 Materiales utilizados

Los sistemas emulsionados se prepararon empleando aceite comercial de girasol (100%) que fue utilizado sin ningún tratamiento. Para emulsificar las fases inmiscibles se utilizó monoestearato de sorbitano polioxietilenado (Tween 60, T60). Se utilizó almidón de papa Sigma Chemical Co. (St Louis, EEUU). Las gomas xántica y guar fueron de grado alimenticio y provistas por Saporiti Hermanos SACIF (Argentina). Como agente antimicrobiano se utilizó azida de sodio de grado analítico. En la preparación de las soluciones y emulsiones se utilizó agua destilada y deionizada.

3.3.2 Preparación de las emulsiones

Las emulsiones aceite en agua 40% p/p se prepararon utilizando aceite de girasol y se estabilizaron con 1% p/p de T60. Los agentes espesantes utilizados fueron:

- 1% p/p de goma xántica (GX)
- 5% p/p de almidón de papa gelatinizado (AP)
- 5% p/p de almidón de papa gelatinizado + 0.5% goma xántica
- 1% p/p de goma guar (GG)
- 0.5% p/p goma xántica + 0.5% goma guar

Las dispersiones de gomas se prepararon disolviendo el sólido en agua con un agitador magnético durante tres horas. El almidón se suspendió en agua o en una solución 0.5% goma xántica y se calentó a 90 °C durante 30 minutos de modo de conseguir su gelatinización. Todas las gomas y el almidón gelatinizado se dejaron toda la noche de modo de lograr una óptima solubilización. El emulsificante T60 se agregó a la fase acuosa previo a la homogeneización.

La preparación de las emulsiones se realizó utilizando un homogeneizador de escala de laboratorio Ultra Turrax T-25 (Ika, Alemania). El aceite de girasol se añadía lentamente a la fase acuosa conteniendo los restantes ingredientes, mientras se comenzaba la homogeneización utilizando una velocidad de rotor de 11500 rpm durante 4 minutos a temperatura ambiente. Se agregó 0.01% de azida de sodio a las muestras utilizadas para la determinación de la estabilidad visual a los efectos de lograr estabilidad microbiológica.

3.3.3 Distribución de tamaños de gotas

La determinación de tamaños de partículas mediante la técnica de dispersión de luz se realizó en un equipo Malvern MasterSizer-X (Malvern, R.U.). El fundamento del método de medición del equipo es el siguiente: cuando un haz de luz pasa a través de una emulsión, éste se dispersa en un ángulo que es inversamente proporcional al tamaño de las gotas presentes. La intensidad de la luz dispersada es leída mediante una serie de detectores que se encuentran en diferentes ángulos; el subsiguiente análisis del patrón de difracción permite calcular la distribución de tamaños de partículas. La interpretación del patrón de difracción requiere de la aplicación de un modelo matemático que describa la dispersión de luz de las partículas. El modelo matemático que utiliza el equipo es el de la teoría de Mie de dispersión de la luz por partículas coloidales, que tiene en cuenta las propiedades ópticas del sistema en estudio. La distribución de tamaños de gotas que informa es aquella que mejor ajusta los datos experimentales del patrón de difracción con los predichos por la teoría de Mie.

Paralelamente se realizaron observaciones microscópicas de las emulsiones. Alícuotas de las muestras recién preparadas fueron diluidas para ser observadas en un microscopio óptico Leica DC100 equipado con una cámara digital.

3.3.4 Estabilidad visual

La estabilidad visual se determinó como se explicó en el punto 2.3.4.

3.3.5 Ensayos reológicos

Todos los ensayos reológicos se realizaron a una temperatura de 25°C; después de colocar la muestra en el sistema sensor, esta permanecía en el equipo durante 10 minutos antes de comenzar el ensayo, para permitir que se termostatizara a la temperatura deseada. Para evitar la evaporación de la muestra durante las medidas, se cubrió la misma con una delgada película de silicona. En todos los casos, los ensayos se realizaron al menos por duplicado.

3.3.5.1 Flujo en estado estacionario

El comportamiento de flujo en estado estacionario (viscosidad (η) versus velocidad de cizalla ($\dot{\gamma}$)) se estudió en un reómetro de esfuerzo controlado Rheometer RS150 (Haake, Alemania). El sistema sensor utilizado fue de geometría plato-plato rugoso PP35-S (Figura 3-7).

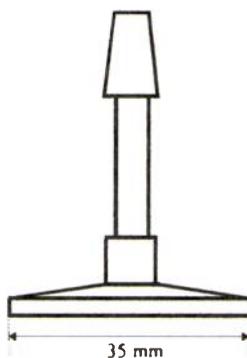


Figura 3-7 Esquema del sensor PP35-S

El empleo del plato rugoso permite evitar el fenómeno de deslizamiento que puede ocurrir durante la medida de la viscosidad en estado estacionario (Sánchez y col., 2001). Las medidas de flujo se obtuvieron imponiendo una rampa de esfuerzos de cizalla en el rango entre 1 y 100 Pa y esperando que la pendiente de la velocidad de cizalla resultante versus el tiempo sea menor que 0.001 % en cada punto, de modo de asegurar el estado estacionario.

3.3.5.2. Ensayos de flujo transiente

Los ensayos de flujo transiente (η vs tiempo) se realizaron en un reómetro de deformación controlada ARES (Rheometrics Sci., Alemania). Los ensayos se realizaron a tres velocidades de cizalla: 0.1, 1 y 10 s^{-1} . La geometría del sistema sensor fue plato rugoso-plato (25 mm de diámetro y 1 mm de distancia entre placas).

3.3.5.3. Ensayos oscilatorios

Las medidas reológicas dinámicas se realizaron en un reómetro de esfuerzo controlado Rheometer RS150 (Haake, Alemania) utilizando una geometría plato-plato (60 mm de diámetro, 1 mm de distancia entre platos). La frecuencia varió entre 0.0428 y 92.32 s^{-1} . La región viscoelástica lineal se determinó a través de ensayos de barrido del esfuerzo a una frecuencia fija (6.28 s^{-1}).

3.3.5.4. Ensayos de relajación del esfuerzo

Las curvas de relajación del esfuerzo se realizaron en un reómetro de deformación controlada ARES (Rheometrics Sci., Alemania) utilizando diferentes deformaciones (10 a 200%) correspondiente al rango viscoelástico no lineal. La geometría del sistema sensor fue plato rugoso-plato (25 mm de diámetro y 1 mm de distancia entre placas).

3.3.6 Modelado y Análisis estadístico

El ajuste de los parámetros en el caso de modelos no lineales fue llevado a cabo utilizando el programa SYSTAT (SYSTAT Inc., Evanston, EEUU). La diferencia entre los parámetros informados fue considerada como significativa cuando un ensayo “t” de comparación de parámetros arrojó probabilidades menores que 0.05 ($P < 0.05$).

Para la obtención del espectro mecánico de relajación (G_i, λ_i), a partir del modelo de Maxwell se desarrolló un programa utilizando el software MathCAD 7 (Mathsoft Inc., EEUU).

3.4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.4.1 Distribución de tamaños de gotas y estabilidad

Las emulsiones formuladas con agentes espesantes permanecieron estables aún después de 6 meses, salvo las emulsiones que contenían 1% de goma guar que se desestabilizaron en un periodo de tres meses. Tal como se mostró en el Capítulo 2, las emulsiones preparadas sin el agregado de ningún agente espesante mostraban una interfase incipiente luego de un periodo de 24 horas. Así, la adición del polisacárido prolongó claramente la vida útil de las emulsiones aceite en agua.

La reología de las emulsiones se encuentra afectada por diversos parámetros estructurales: interacciones entre partículas (en emulsiones concentradas es más importante), tamaño de las partículas, forma y polidispersión (Rahalkar 1992). Más aún, la estabilidad de una emulsión depende, entre otras cosas, del tamaño de las gotas ya que la ley de Stokes indica que la velocidad a la cual las gotas se mueven es proporcional al cuadrado de su radio. Las distribuciones de tamaños de gotas se muestran en la Figura 3-8 y Figura 3-9. Como puede observarse las distribuciones son bimodales. Los diámetros de Sauter de las emulsiones formuladas con almidón o hidrocoloides no difirieron significativamente. En todos los casos los diámetros estaban comprendidos entre 2 y 3 μm .

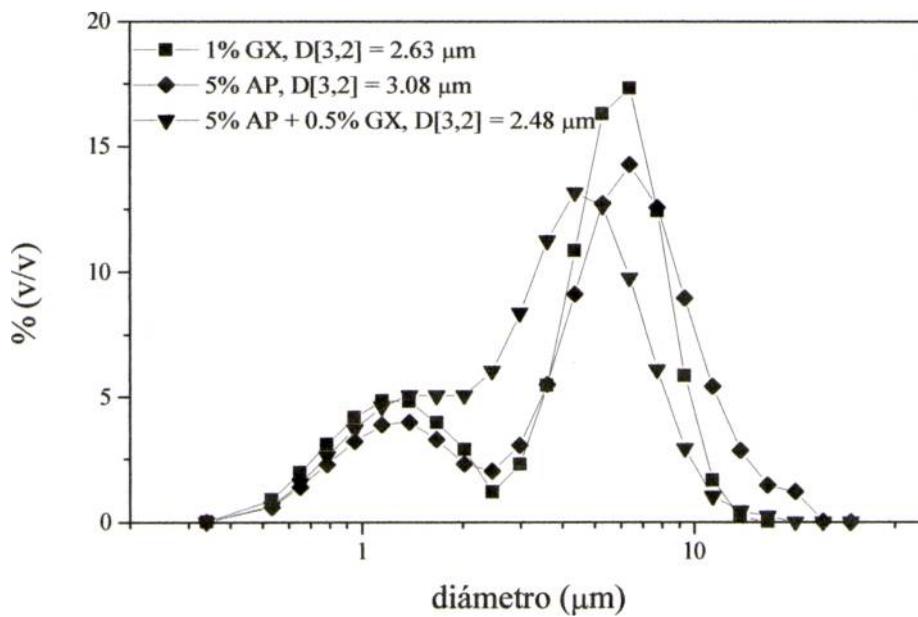


Figura 3-8: Distribución de tamaños de gotas y diámetro de Sauter de emulsiones 40% p/p aceite en agua estabilizadas con 1% p/p T60 y formuladas con AP y/o GX obtenidas por dispersión de luz.

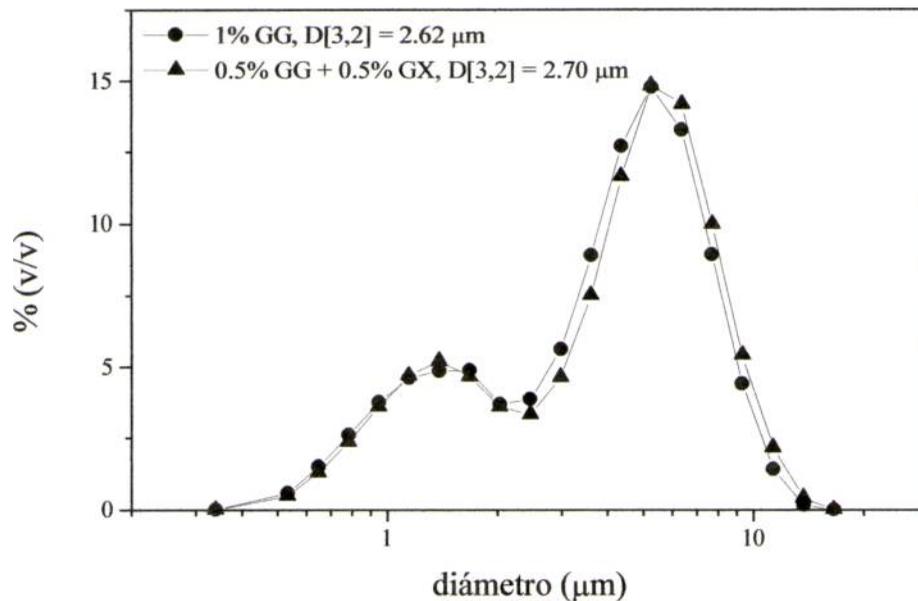


Figura 3-9: Distribución de tamaños de gotas y diámetro de Sauter de emulsiones 40% p/p o/w estabilizadas con 1% p/p T60 y formuladas con GX y GG.

Las Figura 3-10 y Figura 3-11 muestran las micrografías obtenidas de las emulsiones 40% p/p formuladas con polisacáridos. Como puede observarse, las mismas presentan numerosos flóculos, los cuales no se hallaban presentes en los sistemas análogos formulados sin espesantes (Figura 2.8a).

Los agregados de gotas observados pueden ser explicados en términos de la floculación por exclusión causada por la presencia de moléculas de polisacárido no adsorbido. Se ha sugerido que la formación de una red débil de partículas podría ayudar a prevenir el cremado cuando el volumen entero de la emulsión está floculada (Parker y col., 1995). Además, la adición de los polisacáridos estabiliza la emulsión contra el cremado aumentando la viscosidad de la fase continua, como consecuencia de la formación de una red tipo gel débil (Dickinson y col., 1994; McClements, 2000).

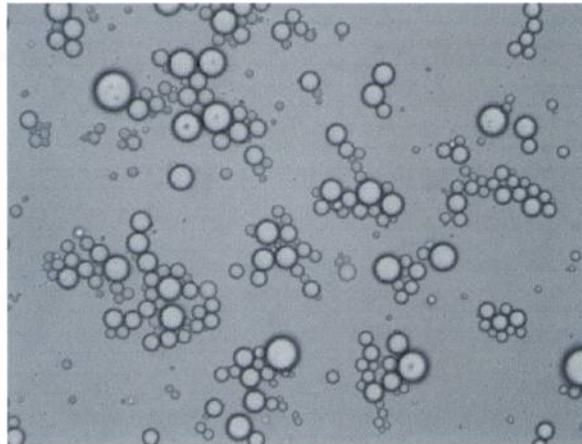


Figura 3-10: Micrografía de una emulsión 40% p/p aceite en agua estabilizada con 1% T60 conteniendo 1% p/p de GX donde se observa la presencia de flóculos. (Dilución 1 en 25; aumento 400X).

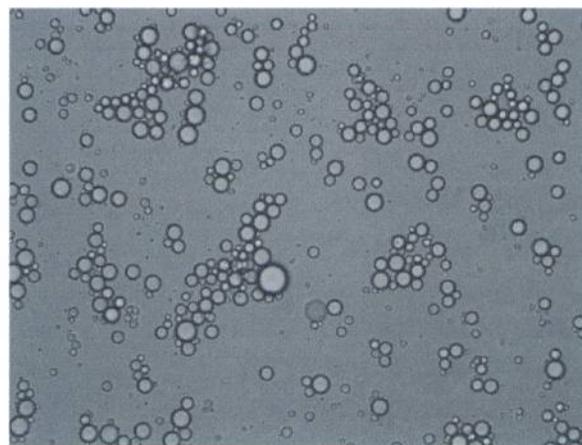


Figura 3-11: Micrografía de una emulsión 40% p/p o/w estabilizada con 1% T60 conteniendo 5% de AP + 0.5% p/p de GX donde se observa la presencia de flóculos. (Dilución 1 en 25; aumento 400X).

3.4.2 Curvas de flujo en estado estacionario

Las emulsiones formuladas con polisacáridos mostraron un comportamiento pseudoplástico. Las curvas de flujo (η en función de $\dot{\gamma}$) para las emulsiones formuladas con goma xántica o almidón de papa presentan dos regiones diferentes (Figura 3-12, Figura 3-13, y Figura 3-14). La primer región, a velocidad de cizalla bajas, indica una tendencia a una viscosidad constante, η_0 . A velocidad de cizalla altas, las curvas de flujo presentan un decaimiento de la viscosidad aparente tipo ley de potencia.

El comportamiento de flujo observado puede explicarse teniendo en cuenta la naturaleza de los componente presentes en la emulsión. Las gotas de aceite se hallan dispersas en una fase continua que presenta características tipo gel débil debido a la presencia de goma xántica o de almidón de papa (Clegg, 1995).

Las soluciones de goma xántica presentan viscosidades elevadas a velocidades de cizalla bajas y un fuerte comportamiento pseudoplástico; este comportamiento se relaciona con la estructura semi flexible que presentan las moléculas de goma xántica (Rodd y col., 2000).

Por otra parte, el almidón de papa presenta enlaces intramoleculares débiles y se hincha considerablemente para producir pastas que poseen viscosidades elevadas. Los gránulos de almidón de dicha pasta se rompen fácilmente debido a que se encuentran hinchados, por lo cual la viscosidad disminuye rápidamente cuando se aplica una fuerza de cizalla (BeMiller y Whistler, 1996).

Además de las contribuciones anteriores, el comportamiento pseudoplástico también se presenta debido al proceso de floculación-defloculación que sufren las gotas cuando se someten a una cizalladura (Franco y col., 1995a). Un comportamiento pseudoplástico pronunciado en emulsiones floculadas se atribuye tanto a un proceso irreversible en el cual la cizalla induce cambios en la distribución de tamaño de gotas como a un proceso reversible debido a la ruptura de los flóculos al aplicar la cizalladura.

Los sistemas estabilizados mediante la adición de goma guar exhibieron valores de viscosidad menores para todo el rango de velocidades de cizalla (Figura 3-14).

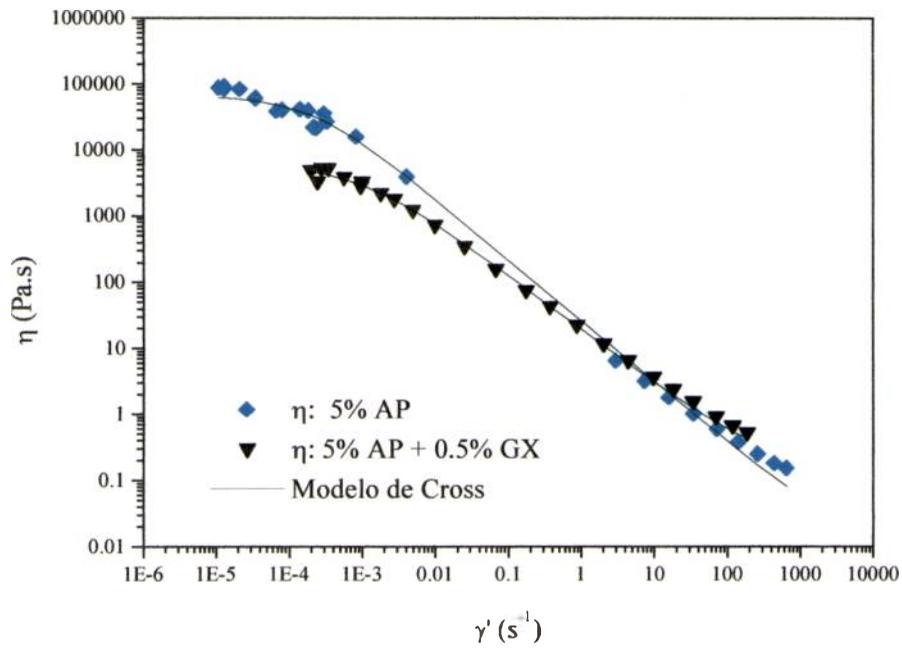


Figura 3-12: Curvas de flujo en estado estacionario de emulsiones aceite en agua 40% p/p estabilizadas con 1% p/p T60 y formuladas con 5% de almidón de papa (AP) o 5% de almidón de papa y 0.5% de goma xántica (GX).

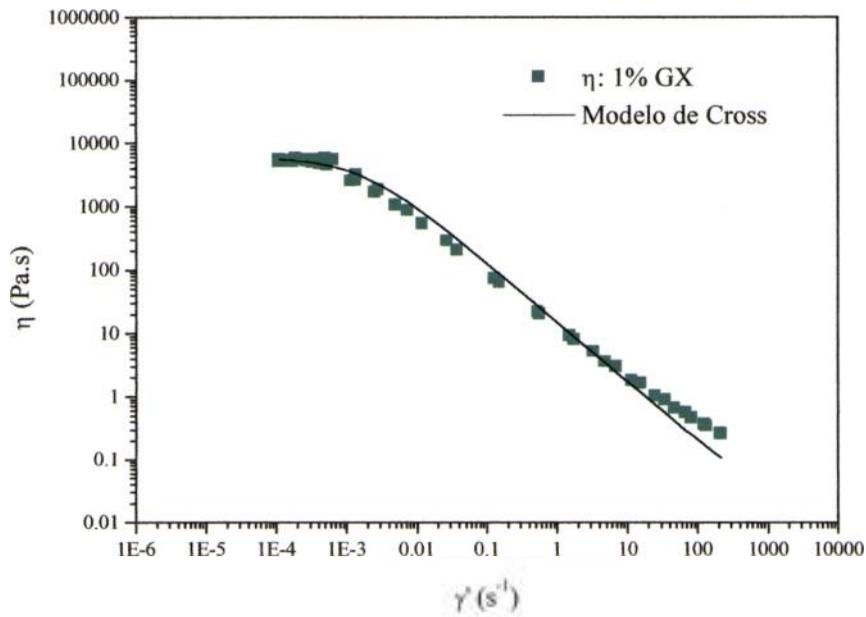


Figura 3-13: Curvas de flujo en estado estacionario de emulsiones aceite en agua 40% p/p estabilizadas con 1% p/p T60 y formuladas con 1% de goma xántica (GX).

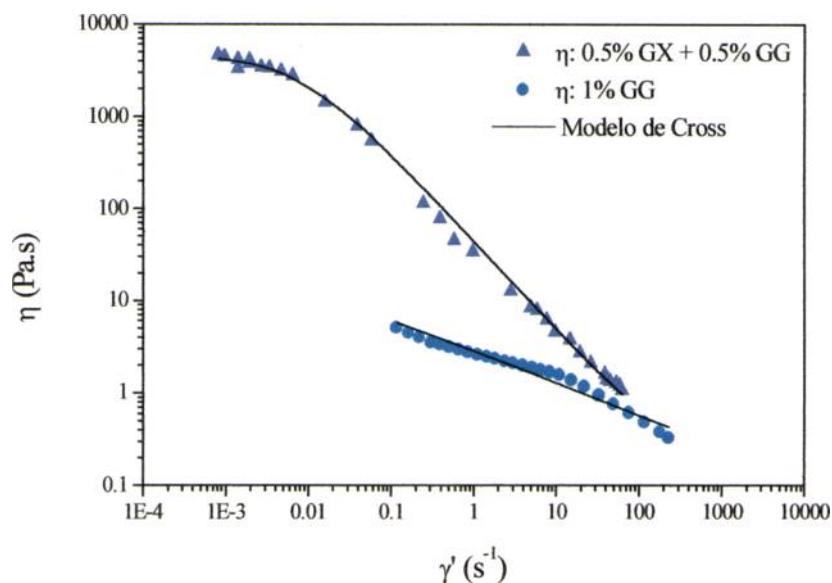


Figura 3-14: Curvas de flujo en estado estacionario de emulsiones aceite en agua 40% p/p estabilizadas con 1% p/p T60 y formuladas con goma xántica y goma guar (GG).

El comportamiento de flujo de los sistemas emulsionados fue descrito ajustado el modelo de Cross a los datos experimentales, para el cual no se presenta la segunda viscosidad newtoniana, η_{∞} (Launay y col., 1986):

$$\eta = \left(\frac{\eta_0}{1 + (\tau\gamma')^m} \right) \quad \text{Ec. 3.3}$$

donde η_0 es la viscosidad límite a velocidades de cizalla bajas, τ es un tiempo de relajación y m es un exponente adimensional. Cuando $\eta < \eta_0$, la Ec.3.3 predice un comportamiento tipo ley de potencia, donde $(1-m)$ es cercano al índice de flujo n de la ley de la potencia. La tabla 1 muestra los parámetros ajustados del modelo de Cross así como también los coeficientes de correlación.

Tabla 3-1: Parámetros del modelo de Cross y coeficientes de correlación (R) para emulsiones aceite en agua 40% p/p conteniendo hidrocoloides.

Composición de la fase continua	η_0 (Pa.s)	τ (s)	m	R
1% goma xántica	6.0×10^3 ^a	6.0×10^2 ^a	0.94 ^a	0.96
5% almidón de papa	6.5×10^4 ^b	4.8×10^3 ^b	0.92 ^a	0.98
0.5% goma xántica + 5% almidón de papa	5.9×10^3 ^a	1.0×10^3 ^c	0.82 ^b	0.97
0.5% goma xántica + 0.5% goma guar	4.6×10^3 ^c	1.2×10^2 ^d	0.97 ^a	0.96
1% goma guar	61. ^d	4. ^e	0.29 ^c	0.98

^{a, b, c, d, e}:supraíndices diferentes dentro de la misma columna indican que los valores difieren significativamente (P<0.05). R: coeficiente de correlación.

3.4.3 Ensayos dinámicos (viscoelasticidad lineal)

La Figura 3-15 y 3-16 muestran el módulo elástico (G') y viscoso (G'') en función de la frecuencia (ω) para las emulsiones que contienen los polisacáridos ensayados. Las diferencias en los módulos para los distintos replicados eran en todos los casos menores que el 7%.

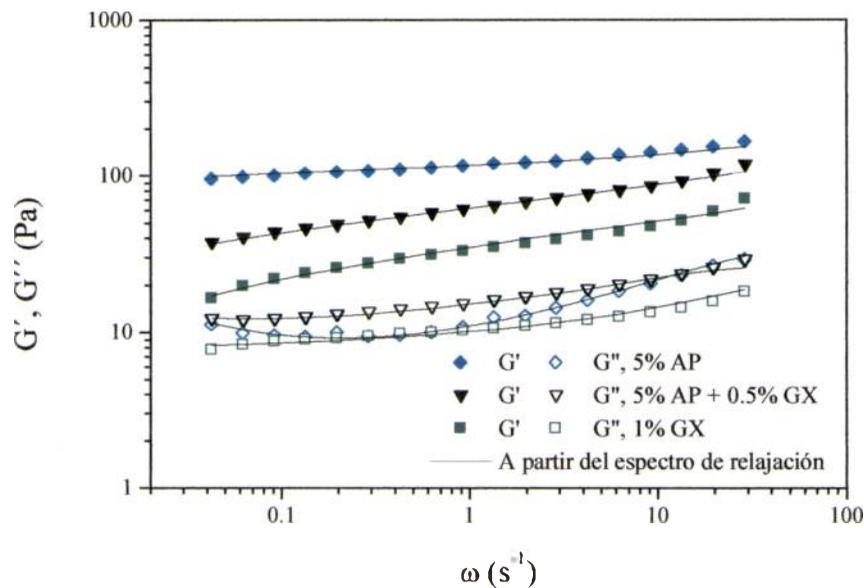


Figura 3-15: Módulos elástico (G') y viscoso (G'') en función de la frecuencia (ω) para emulsiones aceite en agua 40% p/p emulsificadas con 1% p/p T60 y estabilizadas con almidón de papa y/o goma xántica.

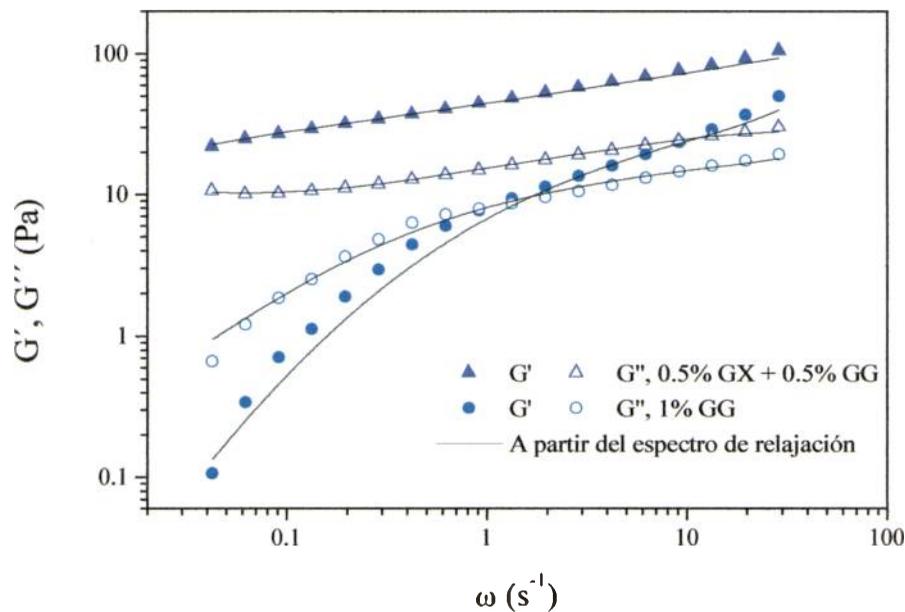


Figura 3-16: Módulos elástico (G') y viscoso (G'') en función de la frecuencia (ω) para emulsiones aceite en agua 40% p/p emulsificadas con 1% p/p T60 y estabilizadas con goma guar o con una mezcla de gomax guar y xántica.

Como se ha mencionado anteriormente, los resultados de los ensayos de cizalla oscilatoria en el rango viscoelástico lineal se expresan en términos del módulo elástico (G') y el módulo de pérdida (G''). Es sabido que si $G' > G''$, el sistema exhibe un comportamiento predominantemente sólido (es decir, que la deformación en rango lineal será esencialmente elástica o sea recuperable); sin embargo si $G'' > G'$, el sistema se comportará como líquido (así, la energía utilizada para deformar el material será disipada a través de la viscosidad del fluido).

El comportamiento de los módulos elástico y viscoso con la frecuencia en sistemas emulsionados depende fundamentalmente de la naturaleza y concentración del espesante presente en la emulsión y de las interacciones coloidales presentes.

En la Figura 3-15 se puede observar el comportamiento viscoelástico de las emulsiones estabilizadas con 5% AP; en la misma se observa que el módulo de almacenamiento es superior al módulo de pérdida en todo el rango de frecuencias. De acuerdo a la definición fenomenológica de gel dada por Almdal y col. (1993): "...los geles con características predominantemente sólidas se caracterizan por poseer un módulo elástico, $G'(\omega)$, que exhibe un plateau pronunciado que se extiende en un tiempo de al menos del orden de los segundos, y por un módulo de pérdidas, $G''(\omega)$, que es considerablemente más pequeño que el módulo de almacenamiento en la zona

plateau". En este sentido, las emulsiones formuladas con 5% de almidón de papa presentaron los valores más grandes de G' , exhibiendo un plateau bien pronunciado en G' , con $G' \gg G''$ por cerca de tres décadas y un mínimo en G'' a frecuencias bajas. Este tipo de comportamiento también ha sido informado previamente para emulsiones tipo aderezo de ensaladas estabilizadas con mezclas de surfactantes iónicos y no iónicos (Muñoz y Sherman, 1990; Ma y Barbosa-Cánovas, 1995; Franco y col., 1995b; Guerrero y col., 1998; Partal y col., 1999). La aparición de un mínimo en G'' o de una región plateau en la dependencia de los módulos con la frecuencia ha sido relacionada previamente a la formación de entrecruzamientos físicos entre las moléculas de polímeros (Ferry, 1980) que a su vez, forman una red tridimensional de moléculas interactuantes que atrapan las gotas de la emulsión aceite en agua (Dickinson, 1992).

En los barridos de frecuencia para las emulsiones formuladas con 1% GX (Figura 3-15) también se observó una zona plateau, en donde G' es mayor que G'' para todo el rango de frecuencias ensayadas, sin embargo no se observó la aparición de un mínimo en G'' ; este tipo de comportamiento se lo suele designar como estructura tipo gel débil, el cual es característico de las dispersiones de goma xántica (Schorsch y col., 1997). Para los sistemas estabilizados con AP + GX (Figura 3-15) se observó un comportamiento similar, aunque si se observó la presencia de un mínimo en G'' , lo cual se corresponde con el hecho de que este sistema contiene almidón gelatinizado.

En el caso de las emulsiones estabilizadas con 1% goma guar (Figura 3-16), se observó un comportamiento típico de una solución concentrada de polímeros, con una marcada dependencia de G' y G'' con la frecuencia y un cruce entre los módulos a frecuencias intermedias. En este sistema se hallaron presentes dos regiones: una región pseudo terminal a frecuencias bajas, en donde G'' es mayor que G' y una tendencia a una región plateau para frecuencias más altas. La presencia de una región pseudo terminal a frecuencias bajas ha sido informada previamente para emulsiones estabilizadas mediante una mezcla de yema de huevo y estearato de sacarosa de BHL alto (Franco y col., 1995b) y también para emulsiones estabilizadas por proteínas de lupines y emulsificantes de bajo peso molecular (Raymundo y col., 1999). Este comportamiento refleja, además, el bajo efecto de estabilización de la goma guar en las emulsiones ensayadas; de este modo la goma guar sola no es apropiada para prolongar la vida útil de estas emulsiones.

Los barridos de frecuencia de los sistemas estabilizados con GX+GG (Figura 3-16) presentaron un comportamiento similar al de GX sola, es decir tipo gel débil; lo cual se debe al efecto sinérgico existente entre ambas moléculas.

En las Figura 3-17, 3-18 y 3-19 se comparan la viscosidad compleja (obtenida en los ensayos dinámicos) con la viscosidad en estado estacionario de modo de analizar si las emulsiones estudiadas cumplen con la regla de Cox-Merz (Ec. 1.28). Como puede observarse, las emulsiones no obedecen dicha regla debido a que las viscosidades complejas (η^*) fueron mayores que las correspondientes viscosidades en estado estacionario (η). Los valores menores de viscosidad en estado estacionario de emulsiones floculadas se atribuyen frecuentemente al daño estructural que tiene lugar en los ensayos de cizalla estacionaria. Por otra parte, los valores de viscosidad compleja son superiores debido a que los ensayos oscilatorios se llevan a cabo dentro del rango de viscoelasticidad lineal, donde no se produce destrucción estructural. Este tipo de comportamiento también fue observado para geles débiles (Clegg, 1995), para emulsiones aceite en agua estabilizadas con yema de huevo y estaearato de sacarosa (Franco y col, 1995a) y para emulsiones estabilizadas por palmitato de sacarosa de BHL alto (Partal y col., 1994).

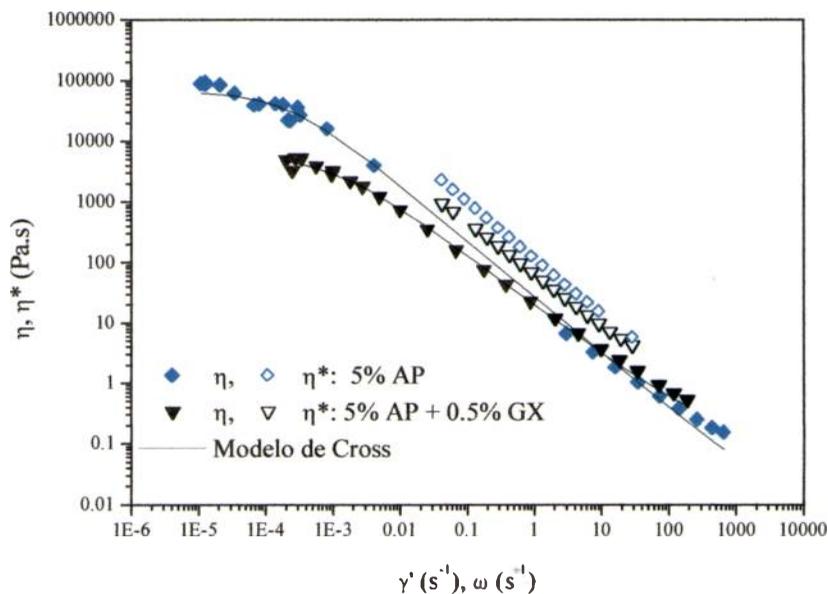


Figura 3-17: Comparación entre las curvas de flujo en estado estacionario y viscosidad compleja de emulsiones aceite en agua 40% p/p estabilizadas con 1% p/p T60 y formuladas con 5% de almidón de papa (AP) o 5% de almidón de papa y 0.5% de goma xántica (GX).

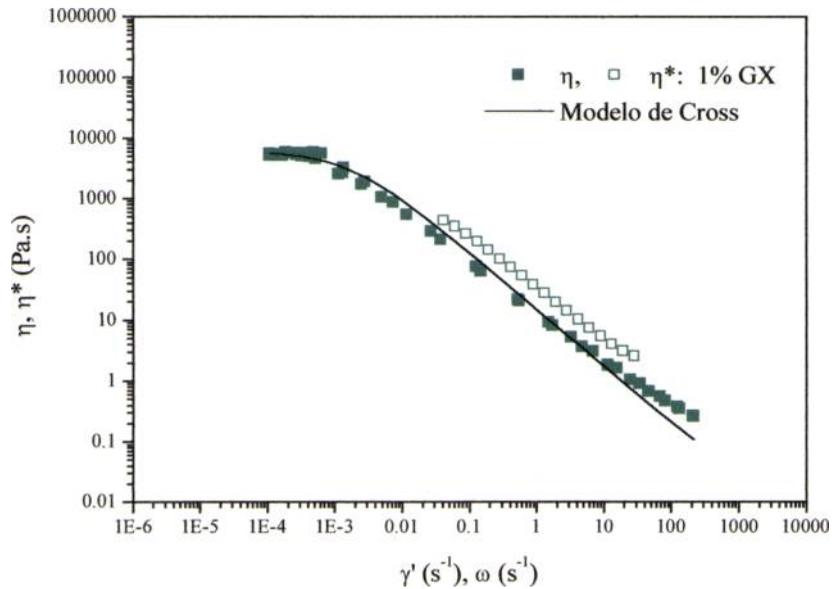


Figura 3-18: Comparación entre las curvas de flujo en estado estacionario y viscosidad compleja de emulsiones aceite en agua 40% p/p estabilizadas con 1% p/p T60 y formuladas con 1% de GX.

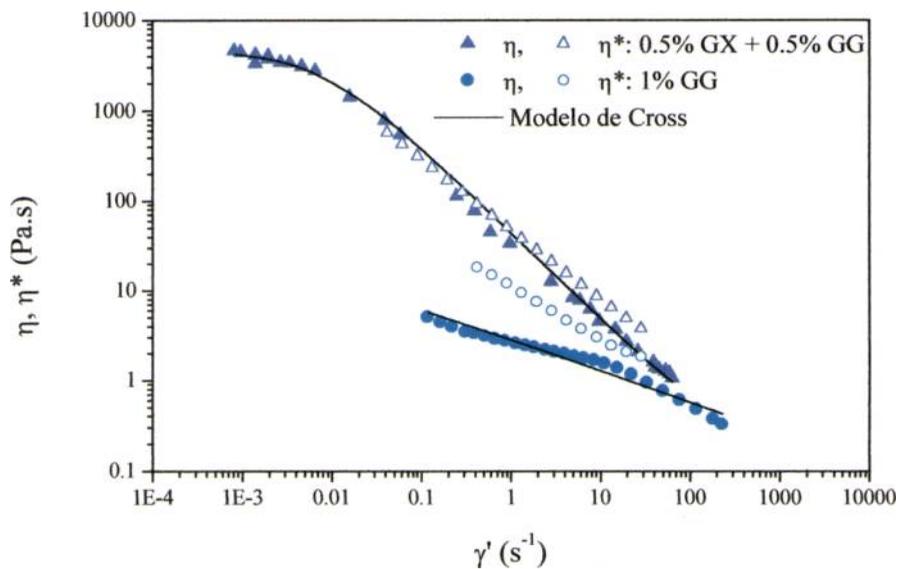


Figura 3-19: Comparación entre las curvas de flujo en estado estacionario y viscosidad compleja de emulsiones aceite en agua 40% p/p estabilizadas con 1% p/p T60 y formuladas con GX y GG.

3.4.4 Modelado de la viscoelasticidad lineal aplicando el modelo generalizado de Maxwell. Obtención del espectro de tiempos de relajación.

El modelo de Maxwell simple, descrito en el Capítulo 1, constituye la base para obtener un modelo más complejo. Por sí mismo, no puede representar el comportamiento viscoelástico, porque no responde de forma adecuada a las excitaciones producidas tanto por deformación como por esfuerzo. Un material viscoelástico muestra retardo de la deformación y relajación del esfuerzo, dependiendo de la excitación. El modelo de Maxwell de un solo elemento es capaz de predecir relajación del esfuerzo, pero no retardo de la deformación.

Un número n de elementos de Maxwell (resorte y amortiguador en serie) conectados en paralelo con un elemento constituido por un resorte, conforma el modelo de Maxwell generalizado tal como se observa en la Figura 3-20:

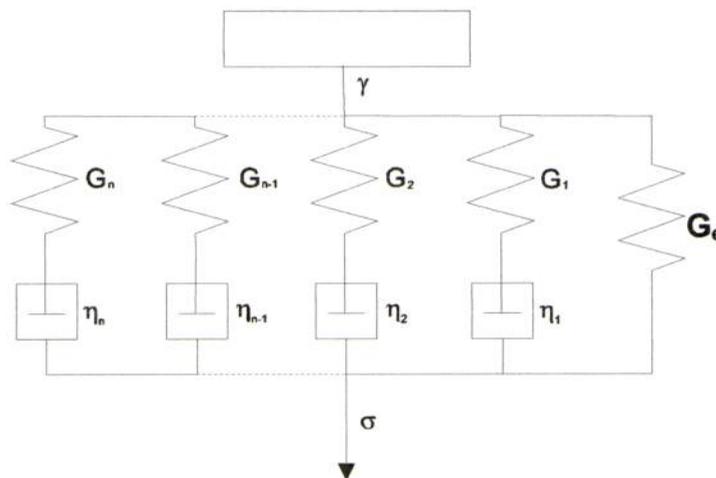


Figura 3-20: Elementos de Maxwell

Generalizando para n elementos la ecuación descrita anteriormente (Ec. 1.32), resulta para el módulo de relajación (Ferry, 1980):

$$G(t) = G_e + \sum_{i=1}^N G_i e^{-\frac{t}{\lambda_i}} \quad \text{Ec. 3.4}$$

donde $G(t)$ representa una superposición de términos exponenciales y G_e es el módulo de equilibrio que corresponde al elemento elástico compuesto por un resorte. $G(t)$ tiende a G_e cuando el tiempo de relajación tiende a infinito, en el caso de sólidos y posee valor cero, en el caso de líquidos. G_i es el módulo de relajación del i -ésimo elemento de Maxwell y λ_i es el tiempo de relajación correspondiente a ese elemento, relacionado con G_i y η_i mediante la siguiente ecuación:

$$\lambda_i = \frac{\eta_i}{G_i} \quad \text{Ec. 3.5}$$

De esta forma, la relajación viscoelástica puede ser interpretada como una superposición de procesos elementales en los cuales el esfuerzo relaja exponencialmente (Ferry, 1980; Tschoegl, 1989).

De igual modo que en 1.7.3.2 se pueden obtener expresiones generales para las componentes real y compleja del módulo de relajación cuando se aplica una deformación sinusoidal, así para el módulo elástico o de almacenamiento resulta:

$$G'(\omega) = G_e + \sum_{i=1}^N G_i \frac{(\omega\lambda_i)^2}{1 + (\omega\lambda_i)^2} \quad \text{Ec. 3.6}$$

y para el módulo de pérdidas se tiene:

$$G''(\omega) = \sum_{i=1}^N G_i \frac{\omega\lambda_i}{1 + (\omega\lambda_i)^2} \quad \text{Ec. 3.7}$$

Si se dispone de un sistema de Maxwell con infinitos elementos en una escala de tiempos infinita, situación inalcanzable prácticamente, se puede definir un espectro continuo de relajación del material en función del tiempo, $H(\lambda)$. Entonces, el módulo de relajación lineal ($G(t)$) se puede calcular a partir de este espectro mediante las relaciones siguientes (Mours y Winter, 2000):

$$G(t) = G_e + \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{H(\lambda)}{\lambda} e^{-\frac{t}{\lambda}} d\lambda \quad \text{Ec. 3.8}$$

en las que $H(\lambda)$ representa la contribución infinitesimal para una variación infinitesimal del tiempo de relajación, y las expresiones para los módulos de almacenamiento y pérdidas son (Mours y Winter, 2000):

$$G' = G_e + \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{H(\lambda)}{\lambda} \frac{(\omega\lambda)^2}{1 + (\omega\lambda)^2} d\lambda \quad \text{Ec. 3.9}$$

$$G'' = \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{H(\lambda)}{\lambda} \frac{(\omega\lambda)}{1+(\omega\lambda)^2} d\lambda \quad \text{Ec. 3.10}$$

El disponer del espectro de un material representa una gran ventaja, ya que se puede tener un conocimiento de su comportamiento en un amplio intervalo de tiempo. En su obtención se pueden combinar distintos tipos de ensayos para cubrir este intervalo, ya que todas las funciones viscoelásticas están relacionadas y pueden ser calculadas a partir del mismo.

El espectro de un material caracteriza su comportamiento mecánico representado por las funciones viscoelásticas lineales. El conocimiento del espectro permite el cálculo de unas funciones viscoelásticas a partir de otras, lo que hace versátil su utilización. Por otra parte, el espectro de un material no es una función medible experimentalmente, por lo que se tiene que calcular a partir de valores experimentales de las funciones viscoelásticas lineales, las cuales sí son accesibles experimentalmente.

Para el cálculo se toman valores experimentales de G' y G'' , ajustables mediante las expresiones definidas en las Ec.3.6 y Ec. 3.7 en el intervalo de tiempos de relajación. A la vista de estas expresiones, el ajuste es un problema no lineal. La mayor dificultad en el cálculo del espectro radica en que, al ser elegido el conjunto de tiempos de relajación o retardación arbitrariamente, no es único el conjunto que produce un buen ajuste desde el punto de vista matemático, lo que constituye un problema "mal condicionado".

El comportamiento viscoelástico de las emulsiones estudiadas se describió utilizando el modelo generalizado de Maxwell. El espectro de relajación discreto (G_i) y los tiempos de relajación (λ_i) de las emulsiones se estimaron a partir de los valores experimentales de G' y G'' de las emulsiones y de los valores predichos por las Ec. 3.6 y Ec. 3.7, mediante un proceso iterativo que minimiza la desviación estándar (s):

$$s^2 = \frac{1}{M} \sum_{j=1}^M \left(\left[1 - \frac{1}{G'(\omega_j)} \sum_{i=1}^N \frac{G_i(\omega_j \lambda_i)^2}{1+(\omega_j \lambda_i)^2} \right]^2 + \left[1 - \frac{1}{G''(\omega_j)} \sum_{i=1}^N \frac{G_i(\omega_j \lambda_i)}{1+(\omega_j \lambda_i)^2} \right]^2 \right) \quad \text{Ec. 3.11}$$

Una forma de abordar el problema, que se ha seguido en esta Tesis, es mantener un número mínimo pero suficiente de tiempos de relajación, N . Se ajustan entonces N parámetros G_i , λ_i , para un conjunto de M valores experimentales, $G'(\omega)$, $G''(\omega)$, en función de la frecuencia, siendo necesariamente $N < M$.

Los valores obtenidos de G_i y λ_i se usaron para predecir los módulos elástico y viscoso representado por las curvas graficadas en las Figura 3-15 y Figura 3-16 y que se indican como las obtenidas a partir del espectro; como puede verse existe una excelente concordancia entre ambas series de valores, confirmando la precisión de los cálculos. La Tabla 3-2 informa el error porcentual medio (e%) entre los valores experimentales y predichos para ambos módulos. Esta concordancia es un modo de verificar la unicidad de los valores de G_i y λ_i obtenidos.

Tabla 3-2: Error porcentual medio (e%) entre los módulos medidos y los valores predichos por el modelo de Maxwell para emulsiones aceite en agua 40% p/p.

Composición de la fase acuosa	e% (G') [*]	e% (G'') [*]
1% goma xántica	2.7	0.9
5% almidón de papa	0.5	0.6
0.5% goma xántica + 5% almidón de papa	0.6	2.2
0.5% goma xántica + 0.5% goma guar	1.8	1.4
1% goma guar	13	0.5

* Los errores porcentuales fueron calculados como sigue:

$$e\%(G') = (\Sigma(G'_{\text{exp}} - G'_{\text{pred}})/G'_{\text{pred}}) \cdot 100/N$$

$$e\%(G'') = (\Sigma(G''_{\text{exp}} - G''_{\text{pred}})/G''_{\text{pred}}) \cdot 100/N$$

Los valores de G_i y λ_i obtenidos constituyen la versión discreta del espectro de tiempos de relajación. La relación que existe entre el espectro continuo y el valor de G_i de los elementos de Maxwell se puede calcular mediante la siguiente ecuación (Mours y Winter, 2000):

$$G_i = H(\lambda_i) \ln \frac{\lambda_i}{\lambda_{i+1}} \quad \text{Ec. 3.12}$$

donde λ_i es el tiempo de relajación correspondiente al i -ésimo elemento de Maxwell y λ_{i+1} es el tiempo de relajación del $i+1$ elemento de Maxwell que posee un menor tiempo de relajación.

Para una completa deducción de la ecuación anterior se puede consultar a Baumgärtel y Winter (1989) o Mours y Winter (2000).

La Figura 3-21 y Figura 3-22 muestran el espectro de relajación lineal de las emulsiones aceite en agua estudiadas. En ellas se pueden observar claramente las regiones que aparecen en el mismo ya que estas se manifiestan de un modo más evidente que en el barrido de frecuencias.



Las regiones experimentales que se presentan en el espectro de relajación lineal, $H(\lambda)$, de emulsiones aceite en agua han sido descritas satisfactoriamente (Franco y col., 1995b; 1997) mediante el modelo empírico de BSW-CW para polímeros fundidos dado por De Rosa y Winter (1994). Este modelo se deriva del espectro BSW (Baumgaertel, Schausberger y Winter, 1990) y el espectro CW (Chambon y Winter, 1985):

$$\text{espectro BSW : } H(\lambda) = A \left[\left(\frac{\lambda}{\lambda_c} \right)^m + \left(\frac{\lambda}{\lambda_p} \right)^n \right] \quad \text{para } \lambda_{\min} < \lambda < \lambda_p \quad \text{Ec. 3.13}$$

$$\text{espectro CW : } H(\lambda) = A \left[\left(\frac{\lambda}{\lambda_p} \right)^c \right] \quad \text{para } \lambda_p < \lambda < \lambda_{\max} \quad \text{Ec. 3.14}$$

donde λ_c y λ_p son los tiempos de relajación característicos para el comienzo de las regiones plateau y pseudoterminal; λ_{\max} y λ_{\min} son las recíprocas de las frecuencias mínimas y máximas obtenidas experimentales; m , n y c son los exponentes de la ley de potencia para las tres regiones diferentes, y A es una constante empírica. La Ec. 3.13 y la Ec. 3.14 pueden ser usadas para ajustar el espectro de relajación de las emulsiones estudiadas. El espectro BSW describe las regiones del espectro correspondientes a la región de transición y la región plateau mientras que el espectro CW describe la región terminal del espectro de tiempos de relajación. La predicción del modelo BSW-CW también se muestra en la Figura 3-21 y Figura 3-22.

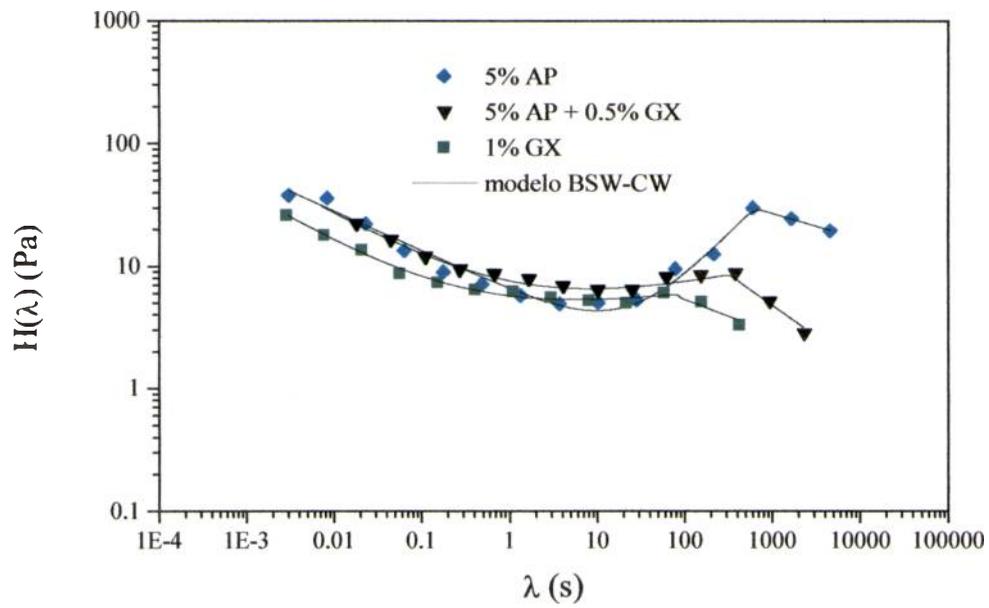


Figura 3-21: Espectro de relajación correspondiente a emulsiones aceite en agua 40% p/p emulsificadas con 1% T60 y estabilizadas con almidón de papa y/o goma xántica.

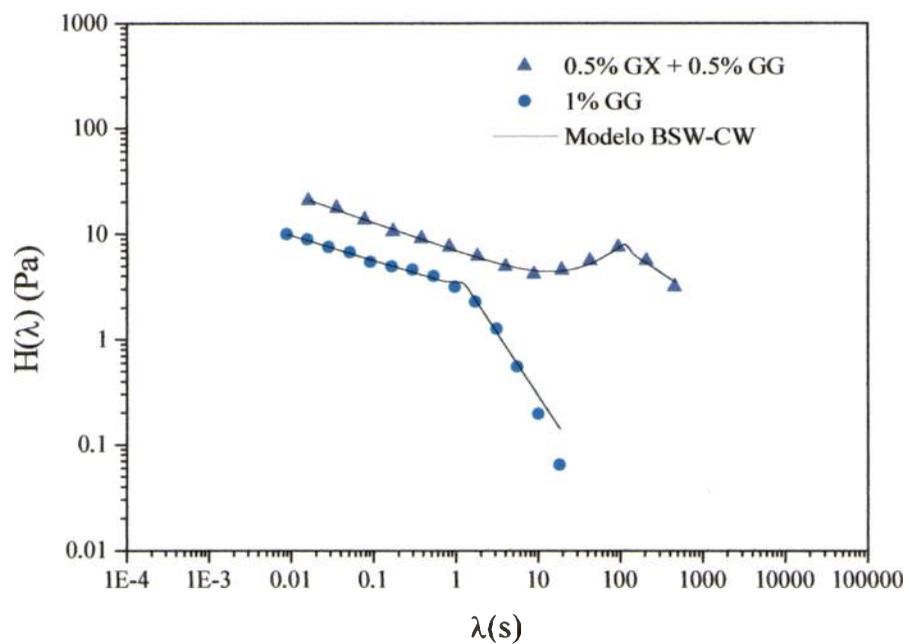


Figura 3-22: Espectro de relajación correspondiente a emulsiones aceite en agua 40% p/p emulsificadas con 1% T60 y estabilizadas con goma xántica y/o goma guar.

La Tabla 3-3 muestra el valor de los parámetros A, m, n, c, λ_c y λ_p para las emulsiones estudiadas.

Tabla 3-3: Efecto de la composición de la fase acuosa (hidrocoloideos y almidón) sobre los parámetros del modelo BSW-CW.

Composición de la fase acuosa	A	m	n	c	λ_c (s)	λ_p (s)	R
1% GX	5.8 ^a	-0.44 ^a	0.08 ^a	-0.44 ^a	0.07 ^a	121 ^a	0.998
5% AP	30. ^b	-0.32 ^a	0.76 ^b	-0.022 ^a	0.008 ^b	654 ^b	0.97
0.5% GX + 5% AP	8.8 ^a	-0.43 ^b	0.12 ^a	-0.67 ^{ab}	0.032 ^a	131 ^a	0.997
0.5% GX + 0.5% GG	7.5 ^a	-0.27 ^b	0.86 ^b	-0.72 ^{ab}	0.7 ^c	139 ^a	0.998
1% GG	3. ^c	-0.38 ^a	-0.21 ^c	-1.2 ^b	0.003 ^b	1. ^c	0.995

^{a, b, c}: supraíndices diferentes dentro de la misma columna indican que los valores difieren significativamente ($P < 0.05$). R: coeficiente de correlación.

La pendiente de la región plateau (n) es mayor para las emulsiones formuladas con AP y XG+GG. De acuerdo a Franco y col. (1997), el incremento en el valor de la pendiente de la región plateau puede relacionarse al desarrollo de una red más entrecruzada. Es bien conocido que cuando una pasta de almidón de papa caliente se enfría, la gelación de amilosa ocurre a medida que las moléculas de almidón hidratado y disperso se reasocian (Zobel, 1984); lo cual explica que las emulsiones preparadas con 5% AP tienen los valores más altos de η_0 , de n y del módulo elástico (G').

Los valores de η_0 y de la pendiente de la región plateau n , así como también el módulo elástico de la emulsión (Figura 3-15, Figura 3-13, Tabla 3-1 y Tabla 3-3) disminuyen marcadamente cuando el almidón de papa se gelatiniza en presencia de goma xántica (AP+GX). Navarro y col. (1997), informaron que las pastas de almidón de maíz 10% p/p con 0.3% p/p de goma xántica presentaban valores de G' menores comparados con los obtenidos para almidón sin goma xántica y propusieron que la goma xántica dificulta la formación de dobles hélices entre las moléculas de amilosa. Entonces, podría sugerirse que la presencia del hidrocoloide interfiere con la formación de zonas de unión entre las cadenas de almidón.

Las emulsiones estabilizadas mediante una mezcla de goma xántica y goma guar también presentan valores altos de la pendiente de la región plateau n y los valores del módulo elástico observados fueron mayores que aquellos correspondientes a emulsiones que contenían sólo goma

xántica. La presencia de goma guar, debido a su interacción sinérgica con la goma xántica, favorece el desarrollo de una red más entrecruzada que cuando se usa goma xántica sola (BeMiller y Whistler, 1996; Casas y col., 2000). La naturaleza exacta de las interacciones sinérgicas entre la goma guar y la goma xántica no han sido todavía esclarecidas (Schorsch y col., 1997). Algunos autores proponen la formación de una red a través de zonas de unión específicas. Dea y col. (1977) propusieron que la asociación ocurría entre regiones no sustituidas de los moléculas con el esqueleto de la goma xántica; mientras que otros proponen que las cadenas de manosas sustituidas regularmente por galactosas se localizan hacia a un lado de la cadena y entonces se unen a la cadena a de la goma xántica (McCleary y col., 1984).

En las emulsiones que contienen solamente goma guar, la presencia del polisacárido produce un descenso marcado en la pendiente de la región plateau, tendiendo a desaparecer, lo cual implica que no se ha desarrollado una red de entrecruzamientos en presencia de esta goma.

La Tabla 3-3 también muestra que las emulsiones con almidón de papa tienen el valor mayor de λ_p lo cual implica características elásticas importantes a tiempos de relajación grandes. Además, la región intermedia se extiende a través de un mayor número de décadas en el barrido de frecuencias.

3.4.5 Viscoelasticidad no lineal

Si la relación entre el esfuerzo aplicado a un material y la deformación producida es función de la magnitud del esfuerzo o viceversa, se dice que el comportamiento viscoelástico es no lineal. Las modificaciones estructurales que sufre un material cuando se lo somete a un comportamiento viscoelástico no lineal es de suma importancia en el diseño de proceso ya que durante el procesamiento, envasado o uso el fluido es sometido a deformaciones que se encuentran fuera del intervalo lineal.

Las funciones viscoelásticas descritas anteriormente (G' , G'' , η^*) son válidas en un intervalo lineal, por lo tanto, deben definirse las condiciones experimentales en las que pueden obtenerse relaciones entre el esfuerzo, deformación y tiempo.

El comportamiento viscoelástico no lineal de un material se puede estudiar y caracterizar mediante ensayos de flujo transiente, ensayos de flujo en estado estacionario o relajación del esfuerzo en donde las funciones son dependientes del valor del esfuerzo o deformación aplicados.

Las ecuaciones constitutivas no lineales deben reflejar la influencia del valor del esfuerzo o deformación. En este sentido, en algunos casos existe la posibilidad de desglosar el módulo de

relajación no lineal en dos funciones distintas, una dependiente de la deformación y la otra del tiempo (Carriere y Inglett, 2003).

En muchas operaciones de la industria alimentaria, las deformaciones que se aplican son grandes y rápidas (mezclado, flujo a través de tuberías, etc.). Consecuentemente las propiedades viscoelásticas lineales no son adecuadas para la caracterización del material necesario para el control de calidad y el diseño de procesos (Kokini y col., 2000), de modo que resultan de suma importancia los ensayos viscoelásticos no lineales. Debe reiterarse que uno de los fenómenos no lineales más relevantes es la dependencia de las propiedades reológicas no sólo con el tiempo sino también con la magnitud de la deformación.

3.4.5.1. Curvas de relajación del esfuerzo

Las curvas de relajación del esfuerzo se obtuvieron a diferentes deformaciones en cizalla (γ), comprendidas entre 10 y 200%, en un equipo de deformación controlada. Después que la cizalla era removida, se obtenían los valores del módulo de relajación no lineal a partir de la siguiente ecuación:

$$G(t-t', \gamma) = \frac{\sigma(t-t', \gamma)}{\gamma} \quad \text{Ec. 3.15}$$

donde $\sigma(t-t', \gamma)$ son los valores del decaimiento del esfuerzo y γ la deformación total impuesta sobre la muestra. La Figura 3-23 muestra, a modo de ejemplo, el módulo de relajación no lineal en función del tiempo y la deformación aplicada previamente para las emulsiones estabilizadas con 1% de goma xántica.

Como puede observarse en la Figura 3-23, la forma de las curvas de $\sigma(t-t', \gamma)$ es independiente de la deformación aplicada previamente sobre la muestra, es decir que son desplazamientos paralelos al módulo de relajación lineal. Un comportamiento similar se encontró para el resto de las emulsiones estudiadas. Dicho comportamiento fue similar al observado para emulsiones aceite en agua emulsificadas con palmitato de sacarosa (Partal y col., 1999) y para emulsiones tipo mayonesa (Gallegos y col., 1992b).

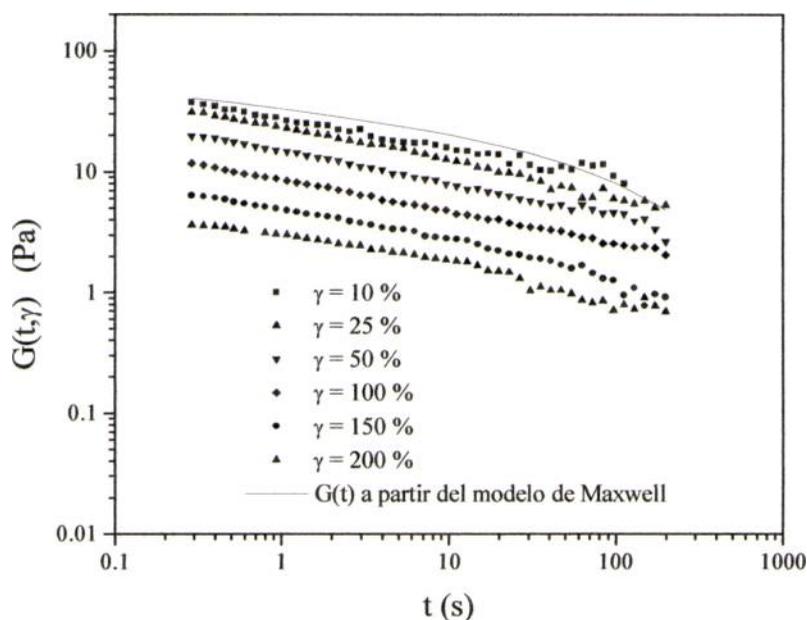


Figura 3-23: Evolución del módulo de relajación a diferentes deformaciones para una emulsión aceite en agua 40% p/p estabilizadas con 1% p/p de goma xántica en la fase acuosa.

Consecuentemente, el módulo de relajación no lineal puede ser factorizado en dos contribuciones, una dependiente del tiempo, $G(t-t')$ y otra dependiente de la deformación, denominado función de amortiguación (“damping function”, $h(\gamma)$) (Kokini y col., 1995; 2000):

$$G(t-t', \gamma) = G(t-t') h(\gamma) \quad \text{Ec. 3.16}$$

La Figura 3-23 también muestra el módulo de relajación lineal predicho por el modelo generalizado de Maxwell (Ec. 3.4). Como puede verse, existe una buena concordancia entre los datos experimentales y el modelo predictivo cuando se aplican las deformaciones menores (dentro del rango viscoelástico lineal); esto indica que la aplicación de una deformación mayor del 10% genera comportamiento viscoelástico no lineal.

La función de amortiguación da cuenta de los efectos no lineales; su valor se puede obtener a partir del cálculo de la relación $G(t-t', \gamma)/G(t-t')$ y provee información acerca del daño estructural inducido por la cizalla.

La Figura 3-24 muestra el comportamiento de $h(\gamma)$ con la deformación aplicada (γ) para las emulsiones estudiadas.

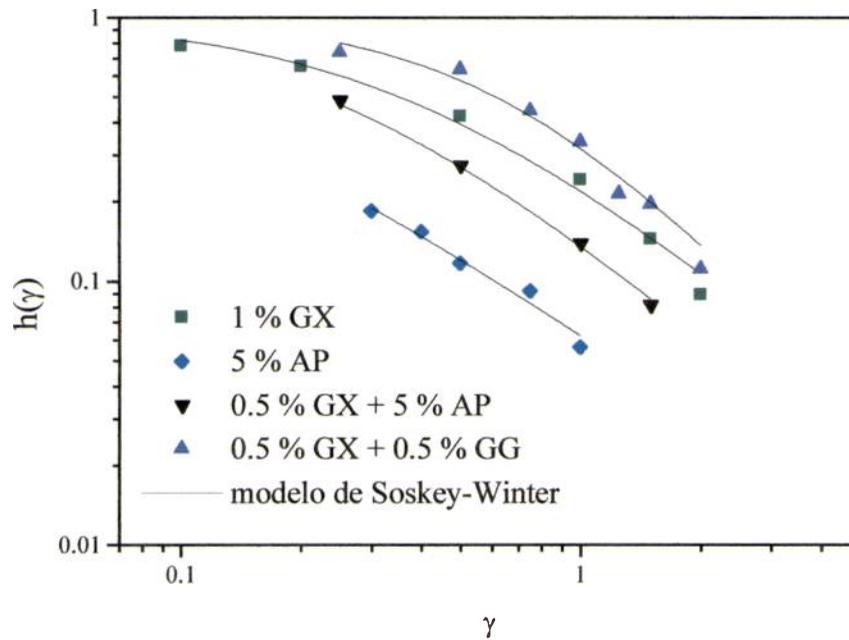


Figura 3-24: Función de amortiguación ($h(\gamma)$) en función de la deformación (γ) para emulsiones formuladas con diferentes polisacáridos.

La función de amortiguación disminuye a medida que la deformación aumenta, es decir que el daño estructural producido a la muestra es mayor, sin embargo, el comportamiento específico es diferente dependiendo del estabilizante usado. Las emulsiones estabilizadas con una mezcla de goma xántica y guar presenta los valores más grandes de $h(\gamma)$, lo cual indicaría una microestructura más resistente. En contraste, la microestructura de las emulsiones estabilizadas por almidón de papa se ve altamente afectada por la deformación a pesar de presentar los valores más elevados en las funciones viscoelásticas lineales mostradas previamente. Una situación intermedia se presentó para los sistemas estabilizados con GX y con AP+GX.

El comportamiento de la función de amortiguación puede ser analizado cuantitativamente utilizando el modelo de Soskey-Winter (Soskey y Winter, 1999):

$$h(\gamma) = \frac{1}{1 + a \gamma^b} \quad \text{Ec. 3.17}$$

donde a y b son parámetros del material.

El modelo ajusta satisfactoriamente los valores de la función de amortiguación obtenidos a partir de los datos de relajación (Figura 3-24). Los parámetros del modelo de Soskey-Winter y los coeficientes de correlación del modelo con los datos experimentales se muestran en la Tabla 3-4.

Tabla 3-4: Parámetros del modelo de Soskey-Winter para la función de amortiguación para emulsiones formuladas con distintos espesantes.

Composición de la fase acuosa	a	b	R
1% goma xántica	3.6 ^a	1.22 ^a	0.999
5% almidón de papa	15.0 ^b	1.0 ^a	0.999
0.5% goma xántica + 5% almidón de papa	6.4 ^c	1.25 ^a	0.999
0.5% goma xántica + 0.5% goma guar	2.1 ^d	1.6 ^a	0.996

^{a, b, c, d}: supraíndices diferentes dentro de la misma columna indican que los valores difieren significativamente ($P < 0.05$). R: coeficiente de correlación.

El valor del parámetro a está relacionado con el daño estructural que sufre la emulsión. Así, cuanto menor es el valor de a , menor es el daño que sufre la muestra; b está relacionada con la velocidad con la cual se destruye el material. Así, las emulsiones formuladas con una mezcla de goma xántica y guar presentaron menor valor de a , con lo cual resultó la emulsión más resistente, debido a la interacción sinérgica entre dichas gomas. La emulsión menos resistente fue la formulada con almidón de papa, que presenta los valores mayores de a . En una zona intermedia se encuentran los sistemas formulados con goma xántica sola y los formulados con una mezcla de almidón de papa y goma xántica. Como puede observarse en la tabla, no existieron diferencias significativas entre las emulsiones en cuanto al valor de b .

3.4.5.2. Flujo transiente y aplicación del modelo de Wagner

Diferentes autores han estudiado el comportamiento de flujo transiente de emulsiones alimentarias (Partal y col., 1999; Gallegos y col., 1988; Iahinen, 1987). Todos ellos encontraron la existencia de un sobreesfuerzo seguido de una caída del esfuerzo de cizalla hasta un valor de equilibrio de éste. Este comportamiento se ha justificado desde dos puntos de vista diferentes: tixotropía y viscoelasticidad no lineal. Desde el punto de vista de la tixotropía, algunos autores

han intentado describir este comportamiento usando un modelo cinético, suma de dos funciones cinéticas de primer orden, donde las constantes cinéticas se relacionan con dos procesos inducidos por cizalla, defloculación y coalescencia de las gotas (Lahtinen, 1987).

Sin embargo, teniendo en cuenta que estos ensayos oscilatorios pueden considerarse una respuesta viscoelástica no lineal, otros autores han aplicado eficazmente una variante del modelo integral de Wagner (Partal y col., 1999; Gallegos y col., 1992).

Así, la viscosidad del flujo transiente puede ser predicha a partir de las medidas de relajación del esfuerzo, usando el modelo constitutivo de Wagner (Wagner, 1976). Dicho modelo, factoriza los efectos no lineales en una contribución dependiente del tiempo ($G(t)$) mientras que los efectos no lineales los tiene en cuenta la función de amortiguación (dependiente de la deformación). Utilizando la Ec. 3.4 y la función de amortiguación de Soskey Winter (Madiedo y col., 2000) se tiene:

$$\eta(t-t', \gamma') = \int_{-\infty}^t \sum_{i=1}^N \frac{G_i}{\lambda_i} \exp\left(-\frac{t-t'}{\lambda_i}\right) \frac{1}{1+a[\gamma'(t-t')]^b} (t-t') dt' \quad \text{Ec. 3.18}$$

donde la integración se realiza sobre todos los tiempos pasados t' hasta el tiempo presente t .

La Figura 3-25 muestra los valores experimentales de la viscosidad en flujo transiente, obtenida a tres velocidades de cizalla diferentes, para las emulsiones formuladas con goma xántica.

La respuesta es dependiente claramente de la velocidad de cizalla aplicada sobre la muestra. Inicialmente, existe un incremento de la viscosidad que alcanza posteriormente un valor constante para la velocidad de cizalla aplicada más baja (siendo este valor el de la viscosidad en estado estacionario para esa velocidad de cizalla). Cuando se aplica una velocidad de cizalla mayor aparece un sobreesfuerzo (“overshoot”), disminuyendo después hasta volverse constante y alcanzar los valores de estado estacionario. Este comportamiento es característico de sistemas que contienen gotas en suspensión.

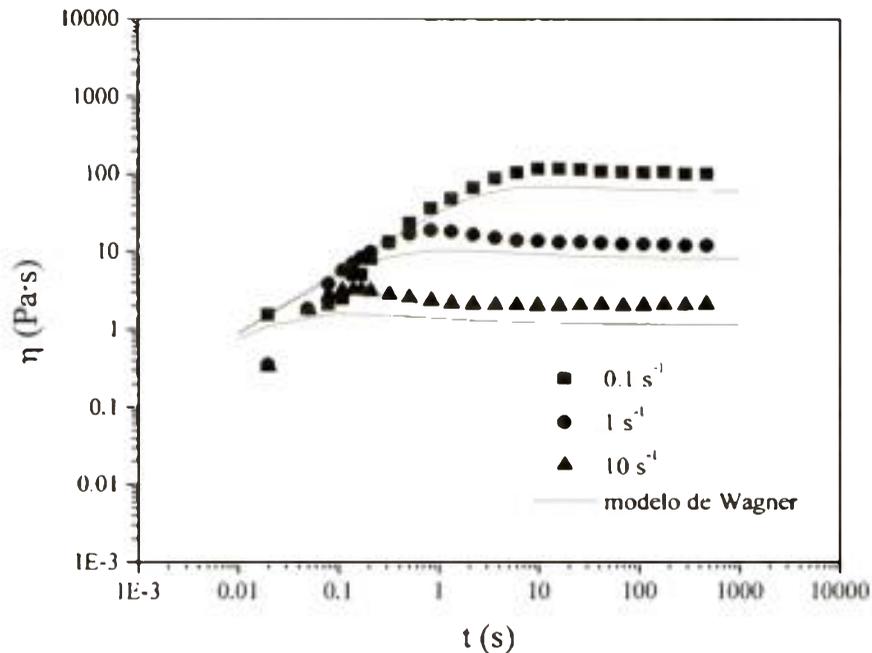


Figura 3-25: Viscosidad en flujo transiente a distintas velocidades de cizalla para emulsiones aceite en agua 40% p/p conteniendo 1% p/p de goma xántica en la fase acuosa.

Los valores de viscosidad predichos mediante la Ec. 3.18 también se muestran en la Figura 3-25. Como puede verse el modelo predice razonablemente bien los valores experimentales. Además, los valores de viscosidad aparente que se obtienen a tiempos largos (viscosidades aparentes en estado estacionario), coinciden razonablemente bien con los valores experimentales obtenidos en los ensayos del punto 3.4.2. de flujo en estado estacionario. Un comportamiento similar fue observado para los otros sistemas estudiados.

3.5 CONCLUSIONES

Las emulsiones estabilizadas con 5% AP presentaron los valores más elevados de η_0 , desarrollando una estructura tipo gel que se extendió a través de varias décadas en el barrido de frecuencias, con valores elevados de los módulos elástico y viscoso y una elevada pendiente de la zona plateau del espectro de relajación lo cual indicó la presencia de numerosos entrecruzamientos en la estructura de la emulsión.

Los sistemas estabilizados con 1% GX, 0.5%GX+0.5%GG y 5%AP+0.5%GX presentaron valores similares de η_0 y mostraron una estructura tipo gel débil ($G' > G''$) que

permitió incrementar la vida útil de los sistemas. La pendiente de la zona plateau del espectro de tiempos de relajación de los sistemas estabilizados con una mezcla de GX y GG fue mayor que la de las otras emulsiones debido al efecto sinérgico que muestran dichas gomas, lo cual se traduce en una elevada estabilidad frente al cremado de dichos sistemas.

El agregado de 1%GG no resultó eficaz para incrementar la estabilidad de las emulsiones comparada con la de los otros sistemas ya que no permitió la formación de una estructura suficientemente rígida.

El modelo generalizado de Maxwell describió satisfactoriamente el comportamiento viscoelástico lineal de los sistemas permitiendo la obtención del espectro de tiempos de relajación.

Las emulsiones estabilizadas con goma xántica y goma guar presentaron una microestructura más resistente, tal como se derivó del análisis de los parámetros del modelo de Soskey-Winter para la función de amortiguación. En cambio, las emulsiones estabilizadas con AP presentaron una estructura más sensible cuando se la somete a grandes deformaciones.

Los ensayos de viscoelasticidad no lineal fueron descriptos satisfactoriamente por el modelo de Wagner, lo cual permitió la predicción de las propiedades reológicas no lineales, ensayos de flujo transiente y de las viscosidades aparentes en estado estacionario.

**CAPÍTULO 4: EFECTO DEL NaCl SOBRE
LAS PROPIEDADES REOLÓGICAS Y
MICROESTRUCTURALES DE
EMULSIONES O/W**

4.1 INTRODUCCIÓN

La presencia de NaCl, un componente frecuente de las emulsiones alimentarias, puede desestabilizar el sistema y alterar sus propiedades reológicas (Kokini y Fischbach, 1988; Yilmazer y Kokini, 1992; Chiralt y col., 1994; Dickinson y col., 1994). El NaCl puede modificar tanto las interacciones entre las gotas, tal como se estudió en el capítulo 2, como afectar las propiedades de la fase continua.

El comportamiento viscoso de dispersiones de polisacáridos cargados puede verse afectado por la presencia de solutos, dado que contienen grupos cargados del mismo signo, lo cual produce una expansión de la macromolécula debido a repulsiones electrostáticas intracatenarias (tercer efecto electroviscoso). La intensidad de las fuerzas de repulsión electrostáticas depende principalmente de los siguientes factores: número, localización y grado de disociación de los grupos ionizables; la fuerza iónica de la solución y naturaleza de los contraiones (Launay y col., 1986). El grado de expansión (equilibrio de hinchamiento) que sufre el polímero debido a la presencia de estas fuerzas es inversamente proporcional a la rigidez intrínseca de la cadena. En el caso de una macromolécula flexible, esta repulsión expande el ovillo a una conformación promedio que minimiza la interacción repulsiva. En la nueva conformación de equilibrio, la energía libre contráctil de la cadena de la macromolécula es igual a la energía libre debido a la repulsión coulombica (Pasika, 1977).

La gelatinización y las propiedades reológicas de almidones, generalmente, se encuentran significativamente afectadas por la presencia de sales. Se ha encontrado que éstas pueden causar un aumento o una disminución de la temperatura de gelatinización (Wooton y Bamunuarachchi, 1980; Evans y Haisman, 1982; Oosten, 1982; Fasihuddin y Williams, 1999) y de la entalpia de gelatinización (Wooton y Bamunuarachchi, 1980; Chiotelli y col., 2002) y de modo similar, puede aumentar y disminuir la velocidad y el grado de gelación y/o retrogradación (Fasihuddin y Williams, 1999). Se ha sugerido que el mecanismo de gelatinización de almidón en soluciones salinas puede atribuirse al efecto del soluto en las propiedades del agua y a interacciones directas polímero-soluto; estos dos efectos son contrapuestos y el resultado conduce a un comportamiento complejo que depende de la concentración de las sales (Chiotelli y col., 2002). Sin embargo, si el soluto es agregado después de la gelatinización no se ve afectada la temperatura ni la entalpia de gelatinización, pero sí puede afectar la posterior gelación y retrogradación del sistema. Y esto a su vez puede afectar las propiedades reológicas de emulsiones formuladas con este tipo de sistemas.

4.2 OBJETIVOS

- Analizar el efecto del NaCl sobre las propiedades reológicas de emulsiones o/w con un contenido lipídico de 35% p/p.
- Caracterizar el comportamiento reológico lineal de dichas emulsiones
- Aplicar el modelo generalizado de Maxwell para el modelado de los ensayos oscilatorios.
- Calcular el espectro de relajación de las emulsiones estudiadas, modelar los espectros obtenidos y analizar a través de los mismos cómo afecta el NaCl las propiedades estructurales de los sistemas.

4.3 MATERIALES Y MÉTODOS

4.3.1 Materiales

La preparación de las emulsiones se realizó utilizando aceite comercial 100% de girasol y utilizado sin ningún tratamiento. Se utilizó monoestearato de sorbitano polioxietilenado (Tween 60, T60) como agente emulsificante. El almidón de papa y el cloruro de sodio utilizado fue provisto por Sigma Chemical Co. (St Louis, EEUU), y las gomas xántica y guar fueron de grado alimenticio y provistas por Saporiti Hermanos SACIF (Argentina). Como agente microbiano se utilizó azida de sodio de grado analítico. Para la preparación de las soluciones y emulsiones se utilizó agua destilada y desionizada.

4.3.2 Preparación de las emulsiones

A los efectos de continuar analizando emulsiones de contenido lipídico reducido, se prepararon emulsiones aceite en agua de un contenido lipídico de 35% p/p, el cual fue menor que las emulsiones con las que se trabajó en el capítulo anterior estabilizadas con 1% p/p de T60. El emulsificante fue siempre añadido a la fase acuosa previo a la emulsificación. La emulsificación a escala laboratorio se llevó a cabo mediante un Ultra-Turrax (Ika, Alemania) utilizando las mismas condiciones de emulsificación que en el capítulo anterior, es decir velocidad de rotor 11500 rpm, tiempo de emulsificación 4 minutos y sin control térmico durante el procesamiento. El aceite de girasol fue añadido lentamente a la fase acuosa conteniendo el resto de los ingredientes a temperatura ambiente.

Los agentes estabilizantes utilizados fueron: 1% p/p de goma xántica (GX), 5% p/p de almidón de papa (AP) y una mezcla constituida por 5% p/p almidón de papa y 0.5% p/p de goma xántica. Las dispersiones de las gomas fueron realizadas disolviendo el polvo en agua mientras se agitaba levemente durante 3 horas para permitir una buena hidratación de la misma, El almidón se suspendió en agua o en 0.5% p/p GX y las muestras se calentaron a 90 °C durante 30 minutos. Todas las gomas y las dispersiones de almidón se dejaron toda la noche hasta su utilización para lograr una buena hidratación.

El efecto de la fuerza iónica fue estudiado agregando NaCl a las emulsiones aceite en agua 35% p/p de modo de obtener una concentración en fase acuosa de 2% p/p. Este nivel de concentración es el que usualmente se encuentra en las emulsiones tipo aderezo.

4.3.3 Distribución de tamaños de gota

La determinación de tamaños de partículas mediante la técnica de dispersión de luz se realizó en un equipo Malvern MasterSizer-X (Malvern, R.U.). El diámetro medio de Sauter fue calculado para cada muestra mediante la Ec. 2.3. Alicuotas de las muestras recién preparadas fueron diluidas para ser observadas en un microscopio Leica DC100 equipado con una cámara digital.

4.3.4 Ensayos reológicos

Los ensayos reológicos se llevaron a cabo a 25°C, de acuerdo a lo detallado en 3.3.5. Los ensayos de flujo en estado estacionario se realizaron utilizando platos rugosos de modo de evitar el fenómeno de deslizamiento en las paredes (Franco y col., 1998a). Según Sánchez y col. (2001) en emulsiones, la región en la cual el fenómeno de deslizamiento es más evidente, está asociado con el proceso de defloculación inducido por la cizalla que conduce a un descenso en la viscosidad. Por el contrario, se ha informado que el fenómeno de deslizamiento no afecta las medidas reológicas que se llevan a cabo dentro del rango de viscoelasticidad lineal (Gallegos y Franco, 1999).

El comportamiento de flujo en estado estacionario (viscosidad (η) versus velocidad de cizalla ($\dot{\gamma}$)) se estudió en un reómetro de esfuerzo controlado Rheometer RS100 (Haake, Alemania) usando la misma geometría y procedimientos explicados en 3.3.5.1.

Las medidas reológicas dinámicas se realizaron en un reómetro de esfuerzo controlado Rheometer RS150 (Haake, Alemania) de acuerdo a lo indicado en 3.3.5.3.

4.4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.4.1 Distribución de tamaños de partículas

Las distribuciones de tamaños de gotas medidas en todas las emulsiones mediante dispersión elástica de luz resultaron ser bimodales (Figura 4-1 y Figura 4-2).

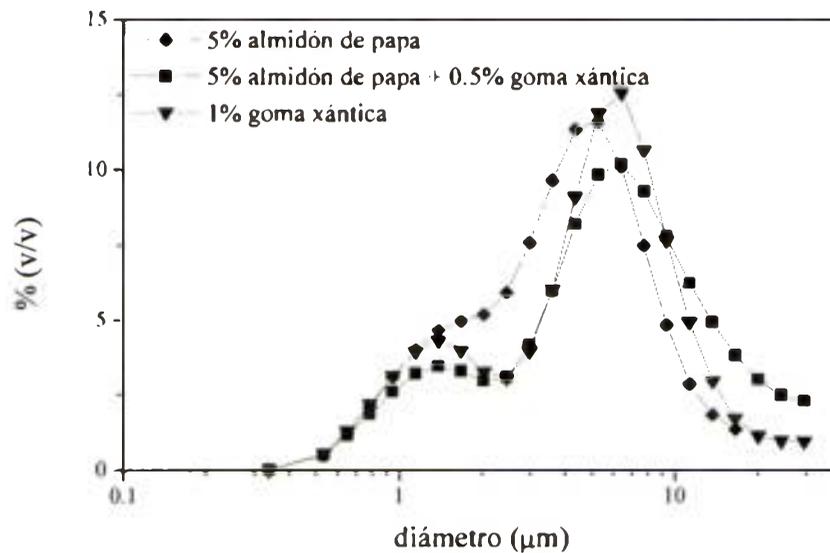


Figura 4-1: Distribuciones de tamaños de gotas de emulsiones 35% p/p estabilizadas con polisacáridos.

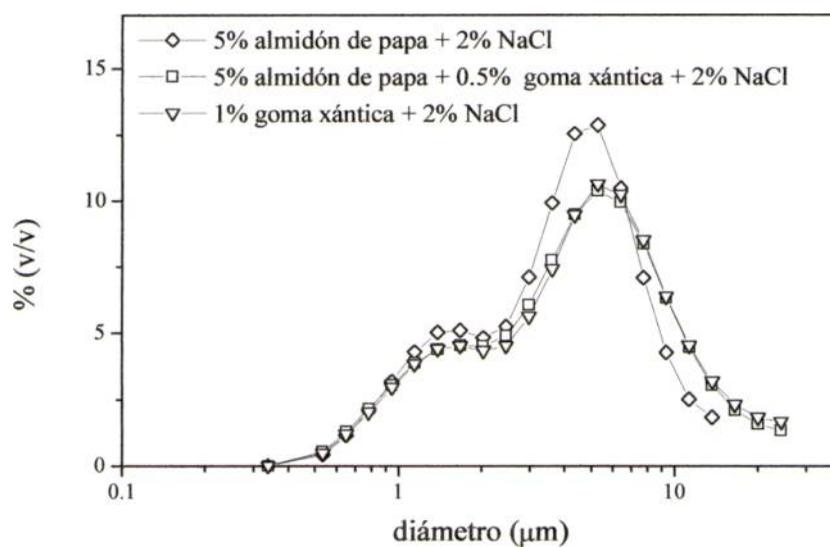


Figura 4-2: Distribuciones de tamaños de gotas de emulsiones 35% p/p estabilizadas con polisacáridos y con 2% NaCl.

La Tabla 4-1 muestra los diámetros de Sauter obtenidos para los sistemas estudiados. El diámetro de Sauter no varió significativamente entre las emulsiones estabilizadas con almidón de papa y/o goma xántica. De igual modo, la presencia de NaCl no afectó la distribución de tamaños de gota. Los valores de $D[3,2]$ estuvieron en el rango entre 2.6 y 3.5 μm . Resultados similares fueron encontrados por Yilmazer y Kokini (1992), quienes informaron que la adición de NaCl en una concentración entre 1% y 2% a emulsiones aceite en agua con 0.4% de goma xántica no provocaba cambios en el tamaño de las gotas.

Tabla 4-1: Diámetro medio de Sauter de emulsiones 35% p/p estabilizadas con polisacáridos y con y sin 2% NaCl.

Composición de la fase acuosa	Diámetro de Sauter, $D[3,2]$ (μm)
5% almidón de papa	2.72
0.5% goma xántica + 5% almidón de papa	3.39
1% goma xántica	3.02
5% almidón de papa + 2% NaCl	2.68
0.5% goma xántica + 5% almidón de papa + 2% NaCl	2.87
1% goma xántica + 2% NaCl	2.94

Las micrografías obtenidas en el microscopio óptico mostraron que todas las emulsiones se encontraban floculadas (Figura 4-3 y Figura 4-4). Esta agregación se puede explicar en términos de la floculación por exclusión causada por la presencia de macromoléculas no adsorbidas.

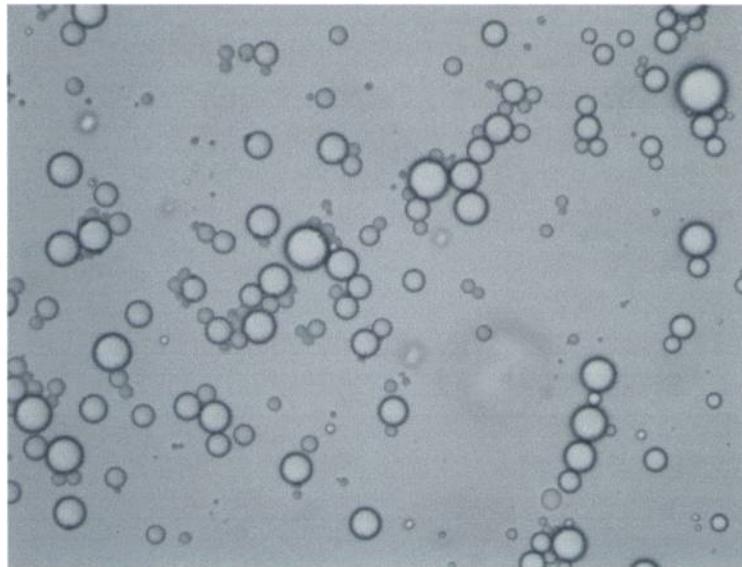


Figura 4-3: Micrografía de una emulsión o/w 35% p/p estabilizada con 1% T60 conteniendo 1% de GX donde se observa la presencia de flóculos. (Dilución 1 en 25; aumento 400X).

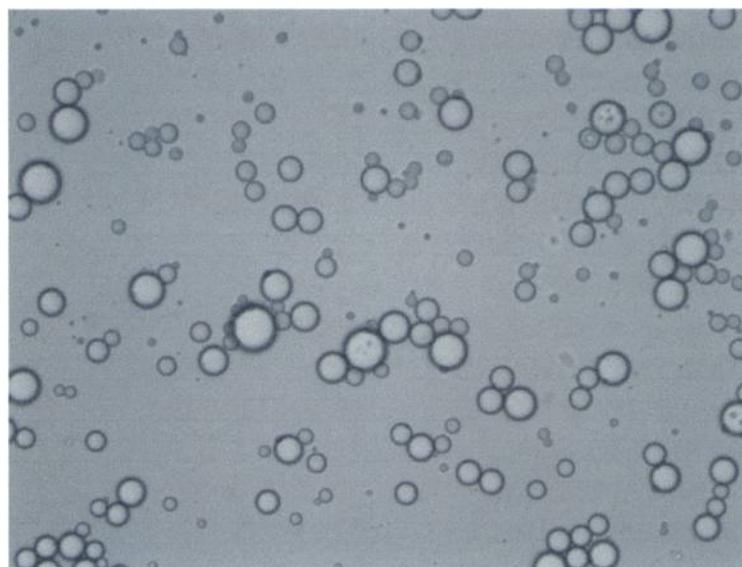


Figura 4-4: Micrografía de una emulsión o/w 35% p/p estabilizada con 1% T60 conteniendo 1% de GX y 2% NaCl donde se observa la presencia de flóculos. (Dilución 1 en 25; aumento 400X).

4.4.2 Efecto del NaCl sobre las curvas de flujo en estado estacionario

Las curvas de flujo obtenidas en un amplio rango de velocidades de cizalla se muestran en la Figura 4-5, Figura 4-6 y Figura 4-7.

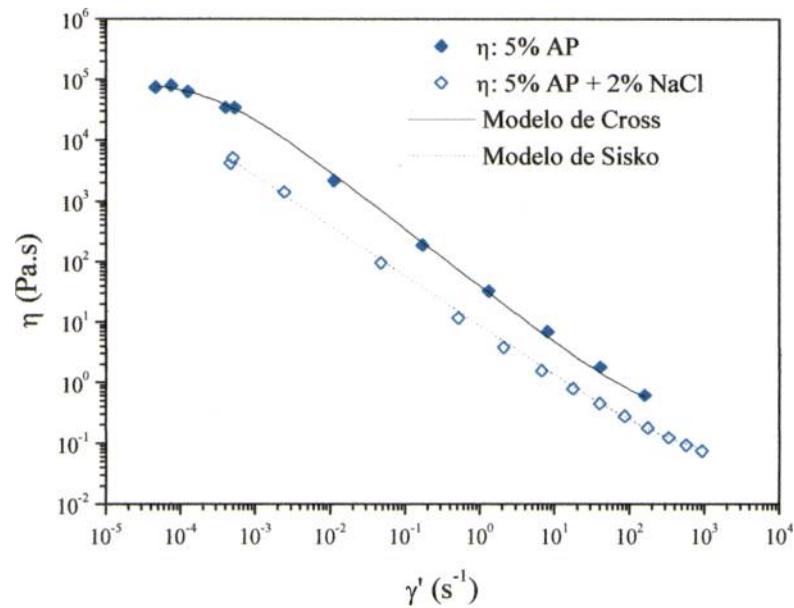


Figura 4-5: Efecto del agregado de 2% NaCl sobre las curvas de flujo en estado estacionario y viscosidad compleja para emulsiones o/w 35% p/p emulsificadas con 1% p/p T60 y estabilizadas con AP.

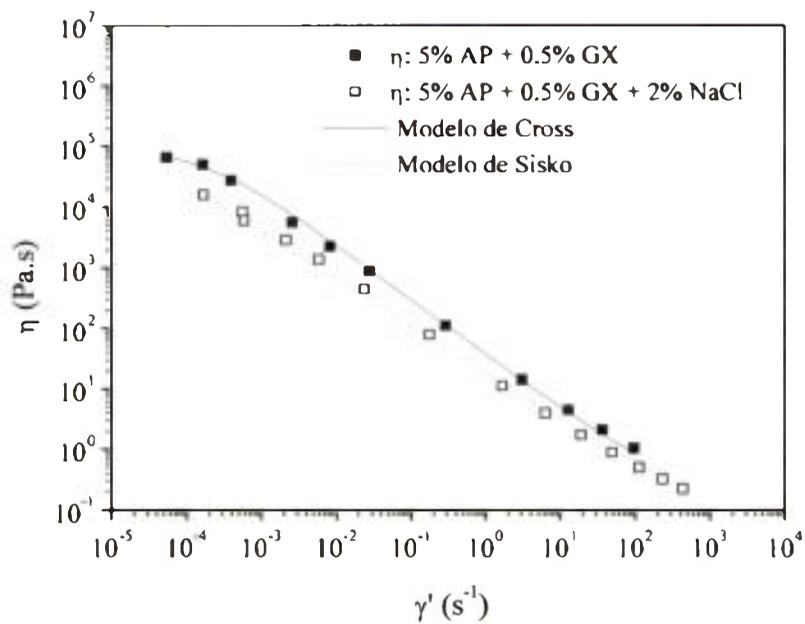


Figura 4-6: Efecto del agregado de 2% NaCl sobre las curvas de flujo en estado estacionario y viscosidad compleja para emulsiones o/w 35% p/p emulsificadas con 1% p/p T60 y estabilizadas con una 5% AP + 0.5% GX.

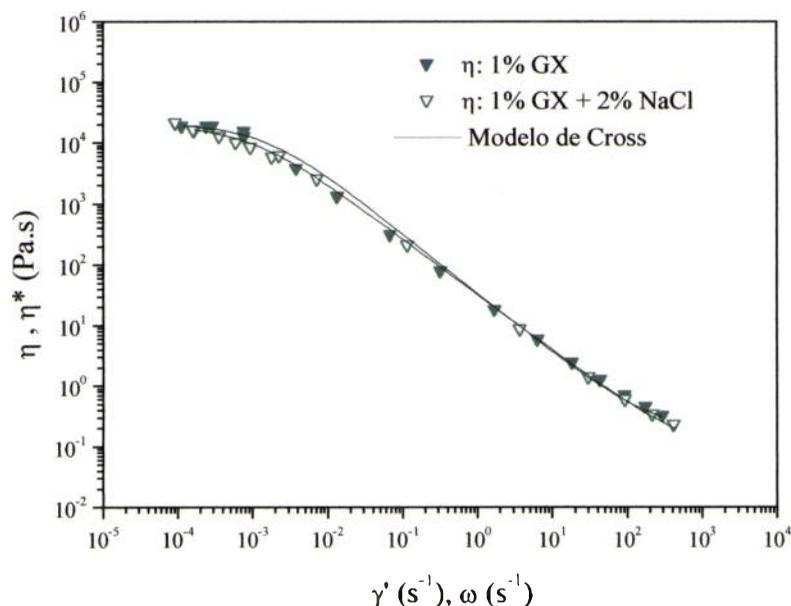


Figura 4-7: Efecto del agregado de 2% NaCl sobre las curvas de flujo en estado estacionario y curvas de flujo dinámicas para emulsiones aceite en agua 35% p/p emulsificadas con 1% p/p T60 y estabilizadas con 5% AP + 0.5% GX.

Las emulsiones formuladas con 5% AP, 5% AP + 0.5% GX, 1% GX o 1% GX + 2% NaCl (Figuras 4-5, 4-6 y 4-7) exhibieron una tendencia hacia una viscosidad newtoniana a bajas velocidades de cizalla, luego presentaron un descenso en el valor de la viscosidad tipo ley de la potencia y a altas velocidades de cizalla una tendencia a una segunda viscosidad newtoniana (η_x). El modelo de Cross, que ha sido empleado satisfactoriamente para describir las propiedades de flujo de las soluciones de goma xántica (Rodd y col., 2000), ajustó satisfactoriamente las curvas de flujo de estas emulsiones:

$$\eta = \eta_{\infty} + \frac{(\eta_0 - \eta_{\infty})}{1 + (\tau\gamma')^m} \quad \text{Ec. 4.1}$$

donde η_0 es la viscosidad límite a velocidad de cizalla cero, m es un exponente adimensional y τ es un tiempo de relajación igual a la recíproca del valor de γ' cuando $\eta = (\eta_0 + \eta_{\infty})/2$.

Las curvas de flujo de las emulsiones formuladas con NaCl y 5% AP o 5% AP + 0.5% GX, también presentaron un descenso tipo ley de potencia seguido de una tendencia hacia un plateau que corresponde a la viscosidad límite para velocidades de cizalla elevadas, como se puede observar en la Figura 4-5 y la Figura 4-6. Sin embargo, debido a que no presentaron η_0 , se utilizó el modelo de Sisko para ajustar los resultados experimentales, el cual describe satisfactoriamente este tipo de comportamiento de flujo:

$$\eta = \eta_{\infty} + k_s (\dot{\gamma})^{n-1} \quad \text{Ec. 4.2}$$

donde η_{∞} es la viscosidad límite a velocidades de cizalla grandes, n es un parámetro tipo índice de flujo. Además de las regiones descritas,

La Tabla 4-2 muestra el efecto del agregado del NaCl sobre los parámetros obtenidos a partir de los modelos de las emulsiones estudiadas.

Tabla 4-2: Parámetros de ajuste de los modelos de Sisko y Cross y coeficientes de correlación para emulsiones 35% p/p estabilizadas con polisacáridos y con y sin 2% NaCl.

Composición de la fase acuosa	η_0 (Pa.s)	η_{∞} (Pa.s)	τ (s)	m	k_s	n	R
5% AP	9.3×10^4	0.3	3.6×10^3	0.95	-	-	0.97
5% AP + 2% NaCl	-	0.05	-	-	8.75	0.17	0.99
0.5% GX + 5% AP	8.7×10^4	0.26	5.5×10^3	0.9	-	-	0.98
0.5% GX + 5% AP + 2% NaCl	-	0.09	-	-	18.7	0.22	0.98
1% GX	2.0×10^4	0.18	6.8×10^2	0.98	-	-	0.99
1% GX + 2% NaCl	2.0×10^4	0.1	1.0×10^3	0.9	-	-	0.95

En las emulsiones que contienen almidón de papa, las gotas de aceite de este tipo de emulsiones se hallan dispersas en una fase continua que posee características tipo gel débil (Clegg, 1995), siendo las propiedades reológicas gobernadas usualmente por las propiedades de la fase continua, para el análisis del efecto del NaCl debe analizarse que efectos tiene sobre la fase continua del sistemas. La adición de sal produjo un descenso marcado en las curvas de flujo de las emulsiones estabilizadas con almidón de papa y un menor efecto en las que están

estabilizadas con almidón de papa y goma xántica. En ambos casos se observó la desaparición del valor asintótico de η_0 dentro del rango de velocidades de cizallas aplicadas motivo por el cual se aplicó el modelo de Sisko para estos sistemas, como se mencionó previamente. Los valores de η_0 para las emulsiones con 5% AP o 5% AP + 0.5% GX fueron similares y mayores que los que contenían solo goma xántica, debido a la estructura tipo gel débil aportada por el almidón. Por otra parte, el cloruro de sodio no afectó los valores de η_0 para las emulsiones con 1% de goma xántica.

La reología de muchos coloides alimentarios está dominada por el comportamiento del coloide estabilizador. El agregado de 0.5% de goma xántica al agua provoca que la viscosidad se incremente 10 veces a velocidades de cizalla alta y por un factor de 10^5 para velocidades de cizalla bajas (Rodd y col., 2000). En el rango de velocidades de cizalla bajas, las interacciones no covalentes débiles entre las moléculas alineadas de goma xántica, condujo a una red débil tipo gel capaz de suspender las gotas de la emulsión; dicha red se rompe gradualmente debido al incremento de la cizalla (Rodd y col., 2000) y el comportamiento reológico es básicamente independiente de la concentración de sal (Pettit, 1980; Dickinson y Stainsby, 1982). En las emulsiones que contenían almidón de papa, aunque el NaCl fue añadido después de la gelatinización y entonces no afectó el grado de gelatinización, los iones de la sal compiten con las moléculas de amilosa y amilopectina por el agua presente afectando las interacciones polímero-solvente y polímero-polímero lo cual conduce al debilitamiento de la estructura de la fase continua (Mc Clements, 2000).

4.4.3 Efecto del NaCl sobre las propiedades viscoelásticas lineales

4.4.3.1. Rango viscoelástico lineal

Para las emulsiones estabilizadas con goma xántica o con mezclas de xántica y almidón de papa (ambas con y sin el agregado de cloruro de sodio), el valor máximo del esfuerzo que garantizaba comportamiento viscoelástico lineal fue de 2 Pa, mientras que para las emulsiones estabilizadas con almidón de papa un esfuerzo máximo de 0.2 Pa garantizaba el comportamiento lineal. El rango de esfuerzos en el cual las emulsiones tipo mayonesa o aderezos de ensalada exhiben comportamiento viscoelástico lineal puede ser un indicio de la naturaleza de las fuerzas intermoleculares entre las moléculas de lipoproteína que están adsorbidas alrededor de las gotas vecinas (Muñoz y Sherman, 1990). De este modo, el rango viscoelástico lineal más pequeño encontrado para las emulsiones de almidón de papa con y sin NaCl mostraría que las fuerzas intermoleculares entre las moléculas amilosa del almidón son más sensibles a la cizalla que las

interacciones que se producen cuando está presente la goma xántica. Para polímeros de alto peso molecular el comportamiento reológico está controlado por la formación de entrecruzamientos, causados por la incapacidad de las cadenas de polímeros de moverse libremente entre ellas (Kokini y col., 1995).

4.4.3.2. Efecto del NaCl sobre los módulos de almacenamiento y pérdida

El comportamiento del módulo de almacenamiento y de pérdidas con la frecuencia de las distintas emulsiones se muestra en las Figuras 4-8, 4-9 y 4-10. Las emulsiones 35% estabilizadas con 5% AP mostraron un comportamiento tipo gel, en el cual el módulo elástico es poco afectado por el incremento de la frecuencia y el módulo viscoso presenta un mínimo a bajas frecuencias. El agregado de cloruro de sodio disminuye los valores de ambos módulos, aunque el módulo elástico se vio más afectado. Además, la dependencia de G' con la frecuencia se hace más notoria, indicando que el sistema se encuentra menos estructurado. En este sentido, la región plateau se volvió más angosta (menor número de entrecruzamientos) y apareció una región pseudoterminal a bajas frecuencias que muestra una tendencia a que se crucen ambos módulos viscoelásticos y además comienza a notarse el comienzo de una región de transición a altas frecuencias (Figura 4-8).

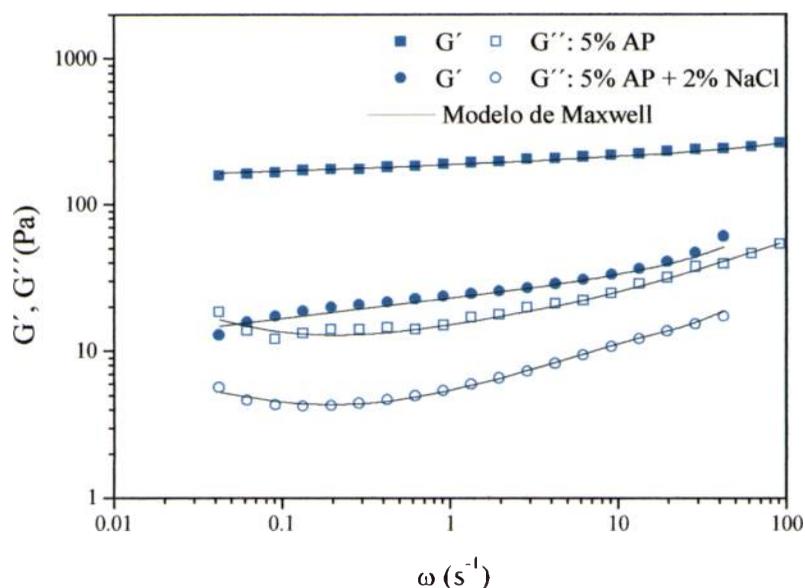


Figura 4-8: Efecto del agregado de 2% NaCl sobre el módulo de almacenamiento y de pérdida para emulsiones aceite en agua 35% p/p, emulsificadas con 1% p/p T60 y estabilizadas con almidón de papa

Los barridos de frecuencia de las emulsiones que contenían AP+GX fueron cualitativamente similares a los de 5% AP, pero el módulo elástico fue comparativamente menor y más dependiente de la frecuencia (Figura 4-9). Los barridos de frecuencia de las emulsiones formuladas con AP+GX en presencia de NaCl mostraron una disminución en los valores absolutos de los módulos, y además no evidenciaron el mínimo en G'' . Conde-Petit y col. (1997) informaron que los geles formados por almidón complejado con un emulsificante eran más blandos cuando se añadía goma xántica, sugiriendo que dicha goma interfiere con la formación de una red amilosa emulsificante intergranular.

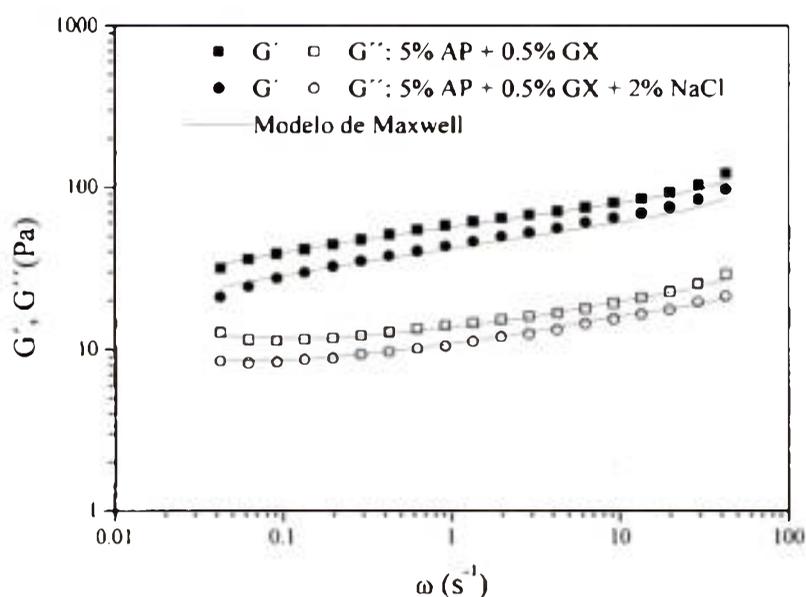


Figura 4-9: Efecto del agregado de 2% NaCl sobre el módulo de almacenamiento y de pérdida para emulsiones aceite en agua 35% p/p emulsificadas con 1% p/p T60 y estabilizadas con una mezcla de 5% almidón de papa y 0.5% goma xántica.

Los sistemas que contenían sólo GX también presentaron características tipo gel débil, sin la presencia de un mínimo en G'' . Los valores de G' y G'' fueron levemente menores en presencia de NaCl (Figura 4-10).

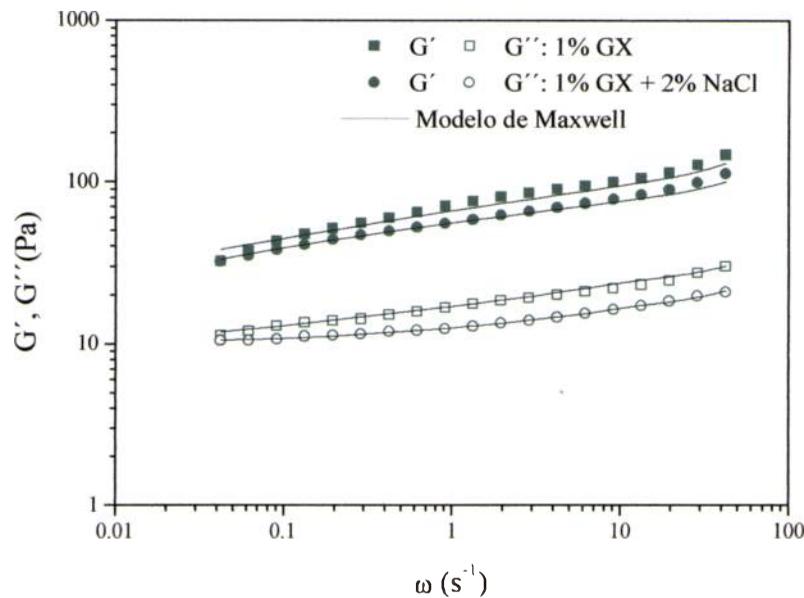


Figura 4-10: Efecto del agregado de 2% NaCl sobre el módulo de almacenamiento y de pérdida para emulsiones aceite en agua 35% p/p emulsificadas con 1% p/p T60 y estabilizadas 1% goma xántica.

4.4.3.3. Tangente de pérdida

La tangente de pérdida, $\tan(\delta) = G''/G'$, es un valor adimensional que compara la cantidad de energía perdida durante un ciclo de ensayo con la cantidad de energía almacenada durante ese tiempo (Ferry, 1980). La tangente de pérdida indica si las propiedades viscosas o elásticas predominan en una muestra. La Figura 4-11 muestra la evolución de la tangente de pérdida con la frecuencia para los sistemas estudiados. La tangente de pérdida cambió poco dentro del rango de frecuencias aplicadas para las emulsiones formuladas con GX o AP+GX; además la tangente de pérdida de estos sistemas no se vieron afectadas cuando se incorporó el NaCl.

Por otra parte, la tangente de pérdida varió entre 0.08 y 0.2 (que corresponde a ángulos de desfase comprendidos entre 4.6° y 11.3°) en el rango de frecuencias experimentales de las emulsiones estabilizadas con 5%AP. Estos ángulo de desfase indican la presencia de una estructura con una considerable "fracción sol", en contraste con geles de biopolímeros donde la elevada componente elástica conduce a valores de la tangente de pérdida mucho menores (Paraskevopoulou y col., 1997); así, los geles de gelatina poseen valores de $\tan(\delta)$ de alrededor de 0.6° (Papageorgiou y col., 1994). Valores similares a los encontrados en las emulsiones en estudio han sido informados para la región viscoelástica lineal de mayonesas comerciales y cremas para ensaladas (Muñoz y Sherman, 1990); para aderezos de ensaladas bajos en colesterol

(Paraskevopoulou y col., 1997) y para mayonesas preparadas con diferentes concentraciones de aceite y goma xántica (Ma y Barbosa-Cánovas, 1994).

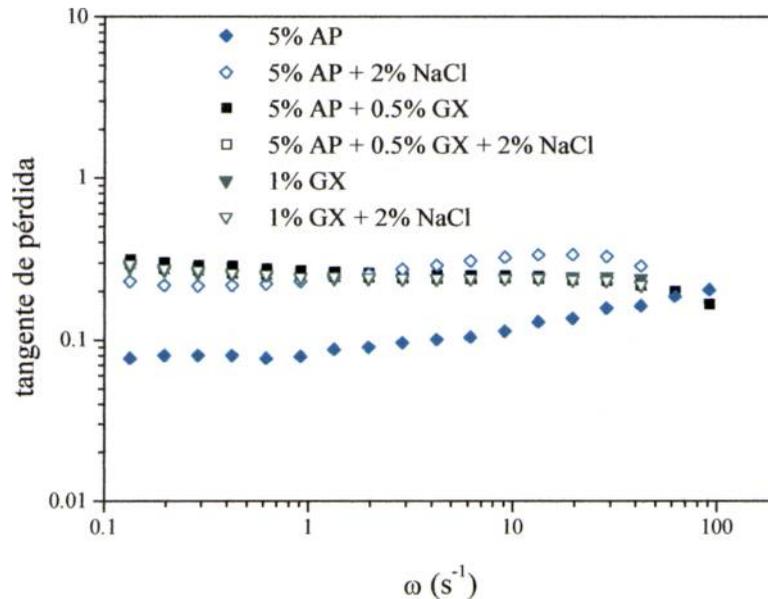


Figura 4-11: Efecto de la adición de 2% NaCl sobre la tangente de pérdida de emulsiones 35% p/p emulsificadas con 1% T60 y estabilizadas con diferentes polisacáridos.

4.4.3.4. Viscosidad compleja

Las viscosidades dinámicas (Figuras 4-12, 4-13 y 4-14) fueron siempre superiores a las correspondientes viscosidades medidas en estado estacionario cuando las emulsiones se estabilizaron con AP; así las emulsiones con AP y AP + sal no obedecen la regla de Cox-Merz (Figura 4-12).

Las emulsiones estabilizadas con GX o GX+sal presentaron diferencias mínimas entre las viscosidades dinámica y las viscosidades obtenidas a partir de los ensayos de flujo en estado estacionario, asimismo coincidieron las viscosidades dinámicas medidas de las emulsiones estabilizadas con goma xántica con y sin sal (Figura 4-14). El comportamiento de la viscosidad dinámica de las emulsiones conteniendo AP+GX se asemeja al de la goma xántica sola, aunque el agregado de NaCl produjo un leve descenso en los valores observados (Figura 4-13). Esto indica que GX imparte al sistema resistencia a la alta deformación y baja sensibilidad a la presencia de NaCl.

Las razones físicas por las cuales es válida la regla de Cox-Merz no han sido todavía totalmente comprendidas. Sin embargo, se puede obtener información útil sobre la estructura de

un sistema basándose en si se cumple o no dicha regla. La mayoría de los apartamiento de la regla descritos en la literatura son atribuidos a un debilitamiento estructural debido al grado de deformación aplicado (Yu y Gunasekaran, 2001). Por definición, la deformación aplicada es pequeña en los ensayos dinámicos, pero lo es lo suficientemente alta en los ensayos de cizalla estacionaria para romper asociaciones estructurales inter e intramoleculares, en este caso la viscosidad compleja es usualmente mayor que la obtenida en cizalla estacionaria (Mills y Kokini, 1984; Rochefort y Middleman, 1987). Así, las desviaciones de la regla de Cox-Merz podrían implicar fuertes asociaciones inter e intra moleculares. Da Silva y col (1993), trabajando con dispersiones de almidón de maíz seroso, sugirieron que el alejamiento de la regla de Cox-Merz implicaba que el sistema poseía una estructura tipo gel débil en vez del de una solución simple. Esta interpretación concuerda con los resultados obtenidos para las emulsiones estudiadas.

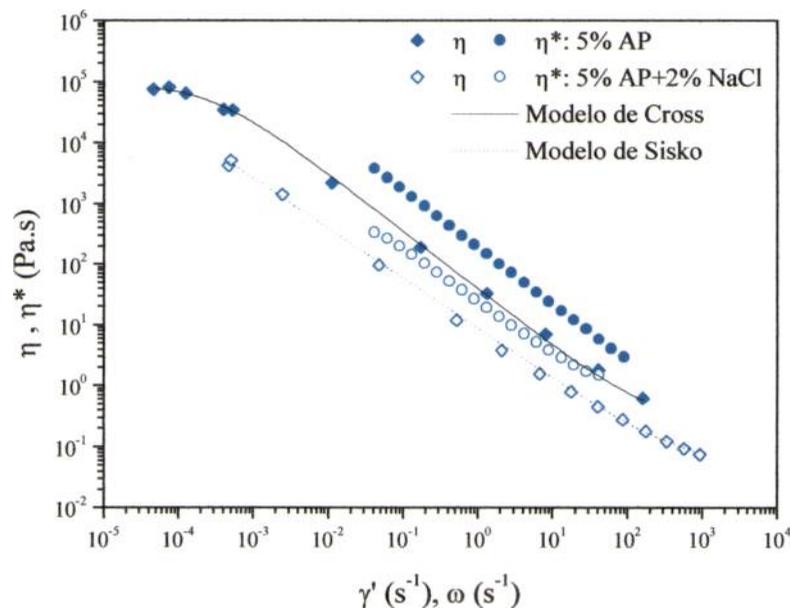


Figura 4-12: Comparación entre las curvas de flujo en estado estacionario y viscosidad compleja para emulsiones o/w 35% p/p emulsificadas con 1% p/p T60, formuladas con 5% AP, con y sin 2% NaCl.

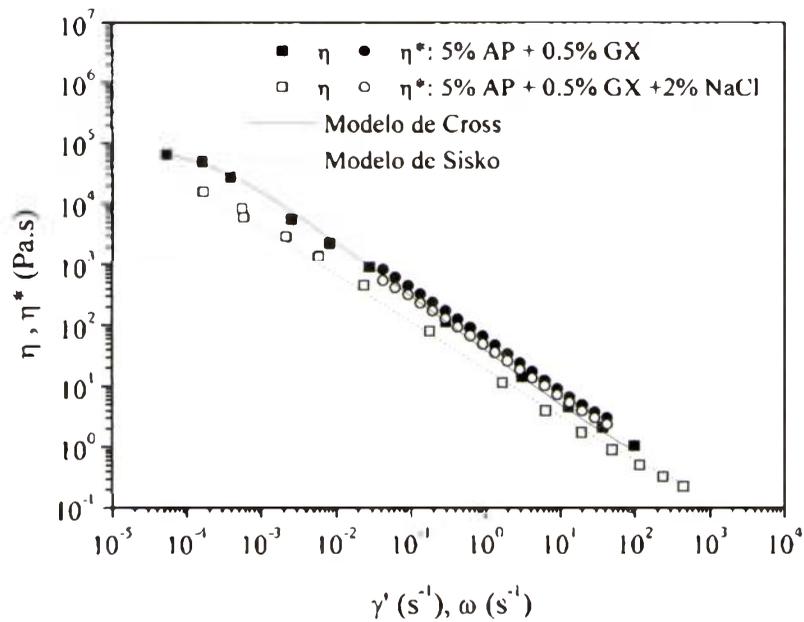


Figura 4-13: Comparación entre las curvas de flujo en estado estacionario y viscosidad compleja para emulsiones o/w 35% p/p emulsificadas con 1% p/p T60, formuladas con 5% AP + 0.5% GX, con y sin el agregado de 2% NaCl.

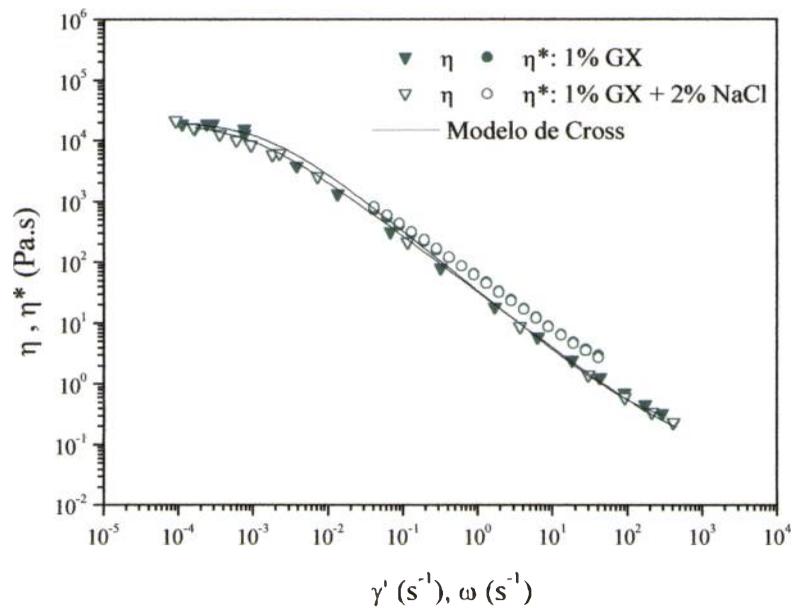


Figura 4-14: Comparación entre las curvas de flujo en estado estacionario y viscosidad dinámicas para emulsiones o/w 35% p/p emulsificadas con 1% p/p T60, formuladas con 5% AP + 0.5% GX, con y sin el agregado de 2% NaCl.

4.4.3.5. Efecto del NaCl sobre el espectro de relajación.

El comportamiento viscoelástico lineal se describió de acuerdo al modelo generalizado de Maxwell (Ferry, 1980) que ha sido descrito en detalle en el capítulo 3. La predicción de los módulo elástico y viscoso aplicando dicho modelo con los datos experimentales fue satisfactorio (Figura 4-8, Figura 4-9 y Figura 4-10).

Las Figuras 4-15, 4-16 y 4-17 muestran los espectros de relajación obtenidos a partir de los valores G_i y λ_i del modelo de Maxwell. Para describir las características estructurales de las distintas regiones que aparecen, el espectro de relajación se modelizó las ecuaciones derivadas del espectro BSW-CW (Ec. 3.13 y 3.14).

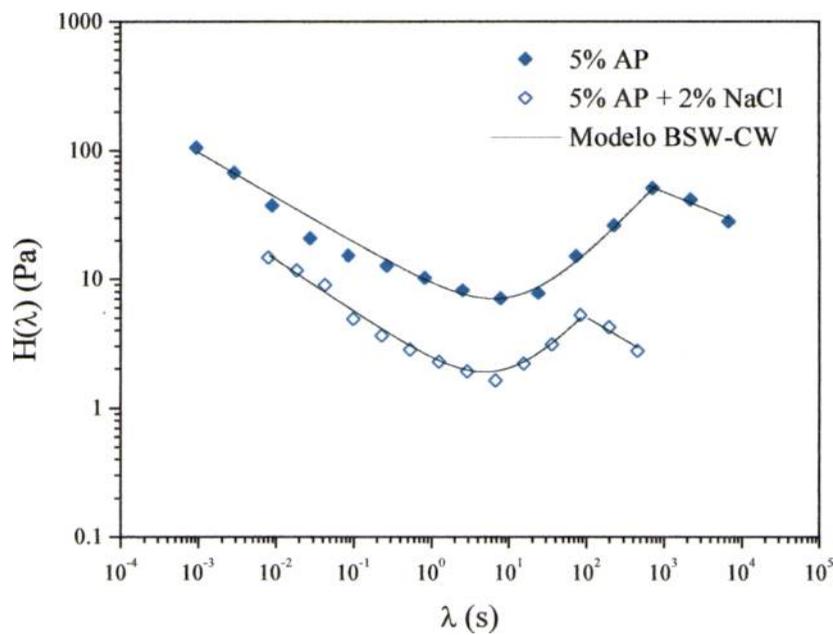


Figura 4-15: Efecto del NaCl sobre el espectro de relajación correspondiente a emulsiones aceite en agua 35% p/p emulsificadas con 1% T60 y estabilizadas con 5% almidón de papa.

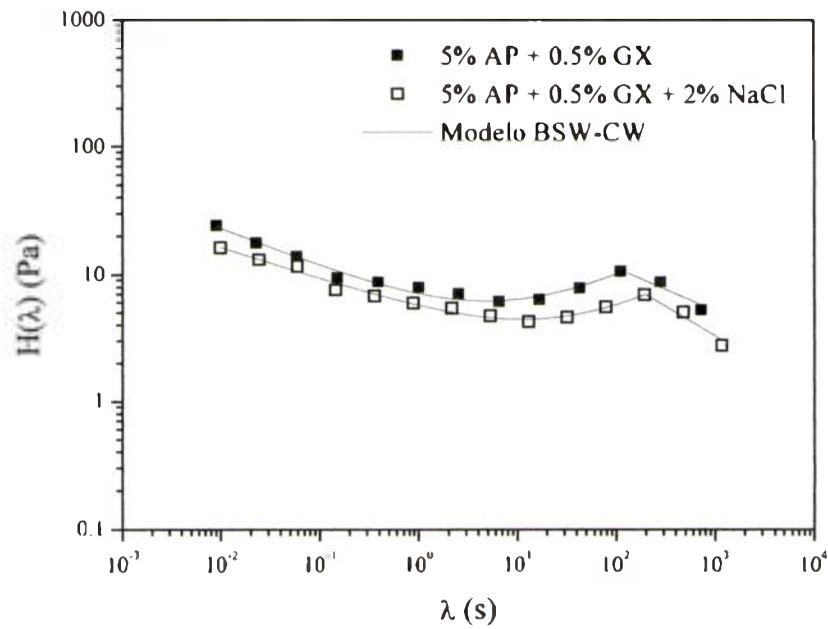


Figura 4-16: Efecto del NaCl sobre el espectro de relajación de emulsiones aceite en agua 35% p/p emulsificadas con 1% T60 y estabilizadas con una mezcla de 5% AP y 0.5% GX.

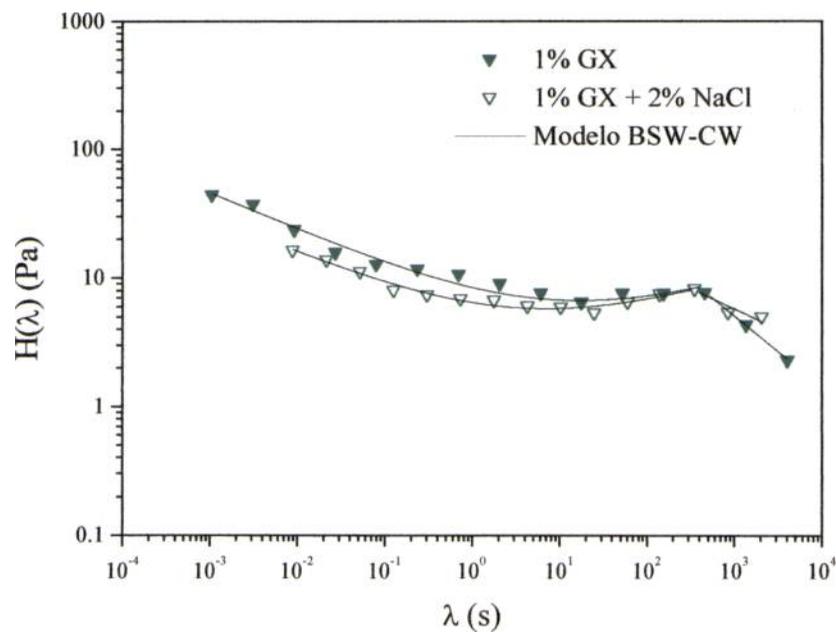


Figura 4-17: Efecto del NaCl sobre el espectro de relajación correspondiente a emulsiones aceite en agua 35% p/p emulsificadas con 1% T60 y estabilizadas con 1% goma xántica.

La Tabla 4-3 muestra los parámetros obtenidos luego del ajuste del espectro de relajación mediante el modelo BSW-CW.

Tabla 4-3: Efecto del NaCl sobre los parámetros del modelo BSW-CW de los sistemas emulsionados aceite en agua formulados con hidrocoloide y almidón de papa.

Composición de la fase acuosa	A	m	n	c	λ_c (s)	λ_p (s)	R
5% AP	51 ^a	-0.43 ^a	0.6 ^a	-0.25 ^a	0.006 ^a	759 ^a	0.97
5% AP + 2% NaCl	5.1 ^b	-0.4 ^a	0.65 ^a	-0.36 ^b	0.12 ^b	102 ^b	0.98
0.5% GX + 5% AP	9.1 ^c	-0.3 ^b	0.38 ^b	-0.34 ^b	0.21 ^c	111 ^b	0.99
0.5% GX + 5% AP + 2% NaCl	7.9 ^b	-0.25 ^c	0.44 ^b	-0.46 ^{bc}	0.18 ^{bc}	439 ^c	0.99
1% GX	7.7 ^b	-0.29 ^{bc}	0.2 ^c	-0.55 ^c	0.47 ^d	488 ^d	0.98
1% GX + 2% NaCl	7.8 ^b	-0.28 ^{bc}	0.2 ^c	-0.31 ^b	0.11 ^b	455 ^c	0.98

* valores seguidos por diferentes subíndices difieren significativamente ($P < 0.05$).

La presencia de NaCl en los sistemas que contienen AP provocó un corrimiento del espectro de relajación hacia menores valores. La pendiente de la región plateau no se vió afectada por la presencia de NaCl. Sin embargo, se observó un corrimiento de λ_p hacia tiempos de relajación más cortos, lo cual indica que el sistema posee mayor movilidad molecular y que disminuye la zona de tiempos de relajación entre los cuales se desarrolla la zona plateau.

La presencia de 2% NaCl en las emulsiones preparadas con GX o AP+GX no modificó significativamente ($P < 0.05$) la pendiente de la región plateau y así el grado de entrecruzamientos no se vio afectado, mostrando las propiedades estabilizantes de la goma xántica. La rigidez estructural y la naturaleza extendida de las moléculas de goma xántica, que resultan de su esqueleto celulósico lineal, que es fortalecido y apantallado por las cadenas aniónicas de los trisacáridos que forman las ramificaciones, pueden explicar el pequeño efecto del NaCl sobre las propiedades reológicas de los sistemas estabilizados con esta goma (BeMiller y Whistler, 1996).

4.5 CONCLUSIONES

El modelo de Maxwell se ajustó satisfactoriamente al comportamiento reológico de estos sistemas lo cual permitió obtener el espectro de tiempo de relajación.

La adición de NaCl en las formulaciones de emulsiones 35% p/p condujo, en algunos de los sistemas, a variaciones de las propiedades reológicas. Las emulsiones formuladas con GX

fueron levemente afectadas por el NaCl, como se observó a través de los valores de η_0 lo cual se debe a que dicha goma posee una estructura molecular rígida.

La presencia de NaCl no afectó la pendiente de la región plateau (valor de n del espectro) de las emulsiones estabilizadas con AP+NaCl, sin embargo se redujo el rango de tiempos de relajación en la cual se extiende dicha región (valores entre λ_c y λ_p), en particular redujo λ_p , lo cual indica un sistema que posee mayor movilidad y además no se observó una región newtoniana a bajas velocidades de cizalla.

La incorporación de NaCl a la formulación de las emulsiones preparadas con AP+GX provocó la desaparición de la región newtoniana a bajas frecuencias, lo cual es atribuible al efecto del NaCl sobre el almidón de papa.

**CAPÍTULO 5: OPTIMIZACIÓN DE
EMULSIONES O/W DE BAJO CONTENIDO
LIPÍDICO ESTABILIZADAS CON
HIDROCOLOIDES**

5.1 INTRODUCCIÓN

Las propiedades globales de una emulsión son muy dependientes de la presencia de floculación de las gotas. Bajo la influencia de una fuerza atractiva, las gotas de una emulsión pueden formar flóculos que creman rápidamente o, en fracciones volumétricas elevadas formar un sistema de partículas tipo gel que es metaestable frente al cremado (Robins y col., 2002). Las emulsiones floculadas debido a una interacción por exclusión causada por la presencia de moléculas no adsorbidas pueden formar temporalmente sistemas homogéneos que espontáneamente creman después de un determinado tiempo de retraso que es dependiente de la composición del medio (Parker y col., 1995). Moates y col. (2002) encontraron que el periodo de retraso podía correlacionarse con el producto de la viscosidad compleja por una deformación crítica que marca el final de la respuesta viscoelástica lineal, siendo este factor el que limita la vida útil de una emulsión tipo aderezo.

Debido a que las emulsiones son termodinámicamente inestables, durante este período pueden ocurrir reacomodamientos en la estructura que se traducen en cambios en las propiedades reológicas del sistema, y, en su caso más extremo conducir a una separación de fases. Si bien el fenómeno más evidente de pérdida de calidad es la ruptura de la emulsión, también es importante estudiar las características reológicas durante el almacenamiento ya que ciertos cambios en las mismas, tales como incremento de la fluidez, pueden ser detectados por el consumidor y disminuir la aceptabilidad del producto.

Dado que la predicción de la evolución del sistema a partir de la medición de parámetros iniciales de la emulsión no ha sido convenientemente esclarecida, los estudios de estabilidad que involucran además el seguimiento de la reología del sistema permiten estimar la vida útil del producto. En una primera etapa se focalizará el estudio de los cambios producidos durante el almacenamiento debido a la presencia de NaCl en las emulsiones 35% p/p.

En una segunda etapa, dado que las emulsiones alimentarias tipo aderezo siempre incorporan ácido acético, cloruro de sodio y sorbato de potasio, para la formulación adecuada de una emulsión de reducido contenido lipídico se incluirá la presencia conjunta de estos componentes en el sistema. Como vimos anteriormente, la presencia de NaCl puede afectar las propiedades reológicas iniciales de los sistemas. Sin embargo su efecto puede ser modificado por el agregado de un agente acidificante. En consecuencia se optimizarán las propiedades de emulsiones o/w de bajo contenido lipídico, 20 y 25% p/p, con énfasis en la obtención de emulsiones alimentarias estables y de características texturales adecuadas a las necesidades del consumidor.

5.2 OBJETIVOS

- Estudiar la estabilidad y las propiedades reológicas durante el almacenamiento a 20 °C, de las emulsiones o/w 35% p/p caracterizadas reológicamente en el Capítulo 4, analizando además cómo se ven afectadas estas propiedades debido al agregado del NaCl.
 - Estudiar las propiedades reológicas de las fases continuas de dichas emulsiones.
 - Determinar la cinética de desestabilización de dichas emulsiones en términos de los posibles mecanismos intervinientes.
 - Vincular el cambio de las propiedades reológicas durante el almacenamiento con la cinética de desestabilización de las emulsiones.
- Optimizar la formulación de emulsiones o/w para la producción de aderezos de bajo contenido lipídico (20 y 25% p/p), de pH ácido y en presencia de NaCl.

5.3 MATERIALES Y MÉTODOS

5.3.1 Materiales

Los sistemas emulsionados se prepararon utilizando aceite comercial de girasol (100%), el que fue utilizado sin ningún tratamiento. Se emplearon T60, NaCl, azida de sodio, almidón de papa y goma xántica marca Sigma Chemical Co. (St Louis, EEUU). En la preparación de las soluciones y emulsiones se utilizó agua destilada y desionizada.

5.3.2 Preparación de las emulsiones

Las emulsiones 35% p/p estabilizadas con hidrocoloides, con y sin NaCl se prepararon como se indicó en 4.2.2. Las emulsiones de 20 y 25% p/p se prepararon de un modo similar, incorporando a la fase continua, previo a la emulsificación, 2% p/p de ácido acético, 2% NaCl y 0.1% de sorbato de potasio, como agente antimicrobiano. Los hidrocoloides ensayados, en este caso, fueron: 1% p/p goma xántica (GX), una mezcla de 5% de almidón de papa (AP) + 0.5% GX y una mezcla de 0.5% GX + 0.5% de goma guar (GG)

5.3.3 Distribución de tamaños de gotas

La distribución de tamaños de gotas se determinó mediante el procedimiento explicado en el Capítulo 2. Para el mismo se utilizaron un microscopio Leica DC100 equipado con una cámara digital y el programa Global Lab Image 2.0. El diámetro medio de Sauter y su respectiva varianza se calcularon según lo explicado en 2.4.1.

5.3.4 Medición de la estabilidad de emulsiones

La estabilidad visual se determinó mediante el procedimiento explicado en el punto 2.3.4.

El análisis objetivo de la estabilidad de las emulsiones se llevó a cabo utilizando el equipo QuickScan descrito en detalle en 2.3.5.

5.3.5 Ensayos reológicos

5.3.5.1. Curvas de flujo en estado estacionario

Las curvas de flujo en estado estacionario de la fase continua correspondientes se determinaron en un reómetro de esfuerzo controlado RS600 (Haake, Alemania) utilizando una geometría plato-plato rugoso. La curva de flujo se obtuvo en un rango de valores del esfuerzo comprendidos entre 0,2 a 150 Pa asegurando las mediciones en estado estacionario como se explicó en 3.3.5.1. Las curvas de flujo de las fases continuas se obtuvieron a 25 °C inicialmente y luego de 2 semanas de almacenamiento. Asimismo, se evaluaron las curvas de flujo de las emulsiones con un contenido lipídico de 20 y 25% p/p.

5.3.5.2. Comportamiento viscoelástico lineal de las emulsiones

Los ensayos reológicos dinámicos (módulo de almacenamiento y de pérdida versus frecuencia) correspondientes a las emulsiones 35% p/p fueron realizados en un reómetro de velocidad de deformación controlada (Haake CV20, Alemania) utilizando una geometría plato-plato (30mm de diámetro y 1 mm de espaciado entre los platos). El barrido de frecuencias se realizó entre 0.14 y 43.6 s⁻¹. De modo de obtener la región viscoelástica lineal, se llevaron a cabo ensayos oscilatorios a 6.28 s⁻¹ variando la amplitud de la deformación aplicada a las muestras. Los ensayos se realizaron a 25°C, teniendo en cuenta las precauciones indicadas en 3.3.5.

Se empleó un reómetro de esfuerzo controlado (Haake RS600, Alemania) para estudiar el cambio durante el almacenamiento de las propiedades viscoelásticas lineales de las fases continuas de las emulsiones 35% p/p y para el estudio de las emulsiones 20 y 25% p/p. La geometría utilizada se describió en 3.3.5.3; la frecuencia se varió entre 0.01 y 80 s⁻¹. Previamente se determinó la región viscoelástica lineal a una frecuencia de 6.28 s⁻¹.

5.3.5.3. Ensayos de almacenamiento

Una vez preparada las emulsiones, se colocaron por duplicado 100 ml de las mismas en sendos recipientes de boca ancha y se almacenaron a 20°C en un cuarto de temperatura controlada y 6 ml de la misma se dispusieron en celdas cilíndricas de modo de medir la

estabilidad en el equipo QuickScan. Durante los dos primeros meses, todas las semanas se obtenían dos muestras de cada recipiente de 100 ml de modo de realizar los ensayos reológicos y las observaciones microscópicas. Además se obtenían los perfiles de luz dispersada de las muestras contenidas en las celdas cilíndricas. Las medidas de estabilidad se llevaron a cabo a lo largo de un periodo máximo de 6 meses. Los ensayos reológicos y observaciones microscópicas se realizaron hasta que se detectó el fenómeno de cremado a través del análisis de los perfiles de luz dispersada.

5.4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.4.1 Vinculación entre las propiedades reológicas y la estabilidad de emulsiones 35% p/p con y sin NaCl durante el almacenamiento

5.4.1.1. Observación microscópica

Las observaciones microscópicas mostraron que la estructura de flóculos se mantenía durante el almacenamiento. La Figura 5-1 muestra, a modo de ejemplo, una micrografía de una emulsión o/w 35% p/p formulada con goma xántica y sal luego de 28 días de almacenamiento.

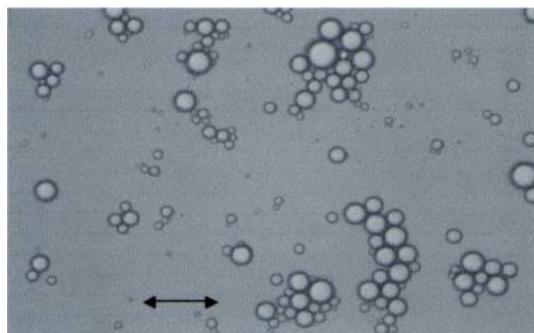


Figura 5-1: Flóculos presentes en las emulsiones estabilizadas con 1% de goma xántica luego de 28 días de almacenamiento. La marca indica 20 μm .

Las distribuciones de tamaños de gota iniciales de las emulsiones estudiadas se muestran en la Figura 5-2. En todos los casos, los diámetros medios de Sauter ($D[3,2]$) obtenidos por microscopía se hallaron comprendidos entre 10.2 y 12.8 μm .

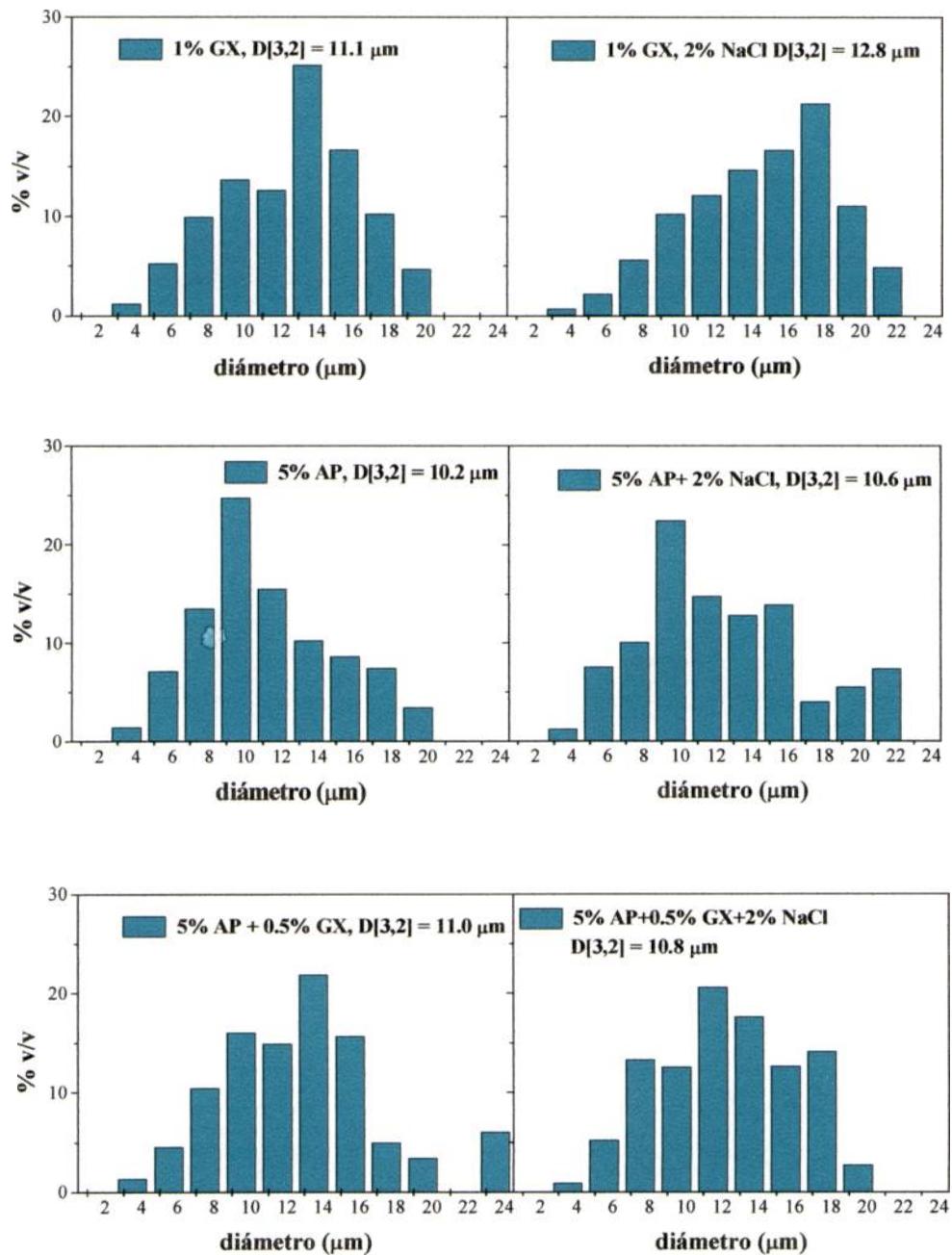


Figura 5-2: Distribución de tamaños de gotas y diámetro de Sauter iniciales.

La Tabla 5-1 muestra los valores iniciales y a los 28 días del diámetro de Sauter y su varianza correspondiente para las muestras estudiadas.

Tabla 5-1: Diámetro de Sauter en función del tiempo de almacenamiento de emulsiones o/w 35% p/p. Las varianzas correspondientes se encuentran entre paréntesis.

Composición de la fase continua	D[3,2] (μm) Inicial	Después del almacenamiento	
		Tiempo (días)	D[3,2] (μm)
1% de goma xántica	11.1 (0.2)	28	12.8 (0.4)
1% de goma xántica + 2% NaCl	12.8 (0.2)	28	11.2 (0.3)
5% de almidón de papa	10.2 (0.3)	14	10.2 (0.2)
5% de almidón de papa + 2% NaCl	10.6 (0.4)	14	10.7 (0.2)
0.5% de goma xántica + 5% de almidón de papa	11.0 (0.2)	28	10.6 (0.3)
0.5% de goma xántica + 5% de almidón de papa + 2% NaCl	10.8 (0.1)	28	11.0 (0.2)

Como puede observarse ni el D[3,2] ni su varianza aumentaron apreciablemente durante el tiempo de almacenamiento indicado, con lo cual se puede inferir que durante dicho período no se ha detectado el fenómeno de coalescencia. Este hecho es importante para la posterior discusión de los cambios observados en las propiedades reológicas.

5.4.1.2. Análisis de la estabilidad

En el Capítulo 2, se presentaron los estudios realizados con emulsiones aceite en agua 40% p/p emulsificadas con 1% p/p T60, sin la presencia de ningún espesante y con el agregado de NaCl; las emulsiones mostraban una interfase nítida entre la zona cremada superior y la zona inferior libre de partículas que era visible a simple vista después de unos minutos.

La inspección visual de las emulsiones que contenían goma xántica y la mezcla de almidón de papa y goma xántica, con y sin el agregado de NaCl, presentaron una estabilidad superior a los 6 meses. Las emulsiones estabilizadas con almidón de papa (sin el agregado de sal) mostraron una interfase incipiente después de cuatro meses de almacenamiento, mientras que las que contengan 2% p/p NaCl se desestabilizaron en menos de un mes. La misma tendencia se obtuvo mediante el análisis objetivo de las cinéticas de cremado de las emulsiones para lo cual se utilizaron las medidas del equipo QuickScan.

Los perfiles de luz dispersadas fueron registrados a diferentes tiempos de almacenamiento de modo de evaluar los posibles cambios en la concentración de aceite a lo largo de la muestra. La diferencia entre la luz dispersada con respecto a la inicial (tiempo = 0) se

definió en el Capítulo 2 como Δ_{BS} ; un valor de $\Delta_{BS} < 0$ corresponde a una zona de la emulsión donde hay menor número de gotas respecto al inicial.

La Figura 5-3 muestra la respuesta del equipo para las emulsiones formuladas con almidón de papa y NaCl a distintos tiempos de almacenamiento. En la misma se observa claramente el fenómeno de cremado ya que la luz dispersada disminuyó en la zona inferior del tubo. Asimismo no se detectó el fenómeno de coalescencia en las muestras, ya que la luz dispersada no disminuyó en la zona superior del tubo.

Cabe mencionar, que los perfiles de luz dispersada se han interpretado cualitativamente, en la bibliografía, como perfiles de concentración de aceite, o sea que un determinado valor de Δ_{BS} está directamente relacionado con una determinada concentración de aceite para un sistema dado (Chanamai y McClements, 2000), aunque esta relación no es sencilla de establecer cuantitativamente debido a la complejidad del sistema (Robins, 2000).

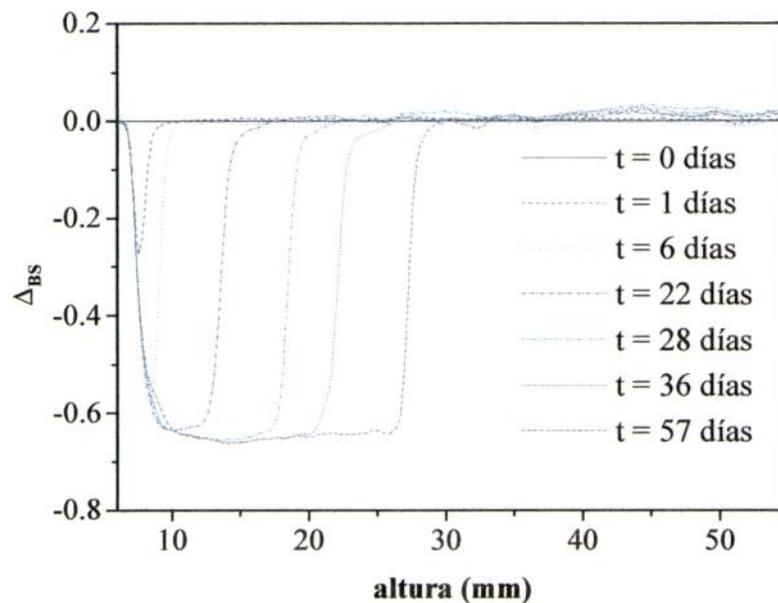


Figura 5-3: Respuesta del equipo QuickScan durante el almacenamiento de una emulsión 35% p/p formulada con 5% AP y 2% NaCl. Δ_{BS} diferencia de luz dispersada al tiempo t respecto a la inicial.

En el presente trabajo de Tesis se estudió la evolución de la posición de la zona de la emulsión correspondiente a $\Delta_{BS} = -0.1$ para analizar la cinética de cremado en la zona inferior del tubo. Entonces, a partir de los perfiles de luz dispersada de cada emulsión, se determinaron las alturas para dicho Δ_{BS} a los distintos tiempos. El valor elegido de $\Delta_{BS} = -0.1$ corresponde a una

porción de la emulsión ligeramente clarificada y donde la observación visual no permite, aún, la detección de ningún cambio. Esta metodología permitió seguir el avance de la zona inferior desde el comienzo del proceso. Es decir, cuanto menor es el valor absoluto de Δ_{BS} utilizado, más pronto se detectan los cambios en la concentración de aceite a lo largo del tubo.

La Figura 5-4 muestra las curvas de altura de frente de cremado en función del tiempo obtenidas para las emulsiones en estudio a partir de los perfiles de luz dispersada, tal como el de la Figura 5-3. Como puede observarse, no se produjeron cambios significativos en las emulsiones estabilizadas con goma xántica o con una mezcla de almidón de papa y goma xántica en ambos tipo de emulsiones (con y sin el agregado de NaCl). La Figura 5-4 muestra los datos obtenidos hasta los 64 días de almacenamiento, si bien estos sistemas permanecieron estables durante los seis meses estudiados.

En contraposición, hubo un incremento de la altura de la zona clarificada a medida que transcurría el tiempo, en las emulsiones estabilizadas únicamente con almidón de papa. La adición de NaCl a las emulsiones estabilizadas con almidón de papa condujo a un avance más rápido de la región inferior con respecto a las muestras sin NaCl. Además, se observó una marcada diferencia en la altura en la cual el cremado prácticamente se detiene. En el caso del sistema con AP con NaCl, la altura de equilibrio fue mayor que la alcanzada en el sistema sin NaCl (35% y 8% del total de la altura, respectivamente), lo cual sugiere que la zona de cremado de las emulsiones con AP+sal se encontraba densamente empaquetada. Según Pinfield y col. (1997) cuanto mayor es la altura de equilibrio alcanzada por un frente de cremado, menor es la barrera energética frente a la floculación, lo cual permite la comparación entre diferentes sistemas floculados. Así, la mayor altura alcanzada por la interfase y la velocidad de cremado más rápida de las emulsiones de AP+sal indican que, en estos sistemas, la red de partículas presenta una menor barrera energética a la floculación que las emulsiones estabilizadas con AP solamente.

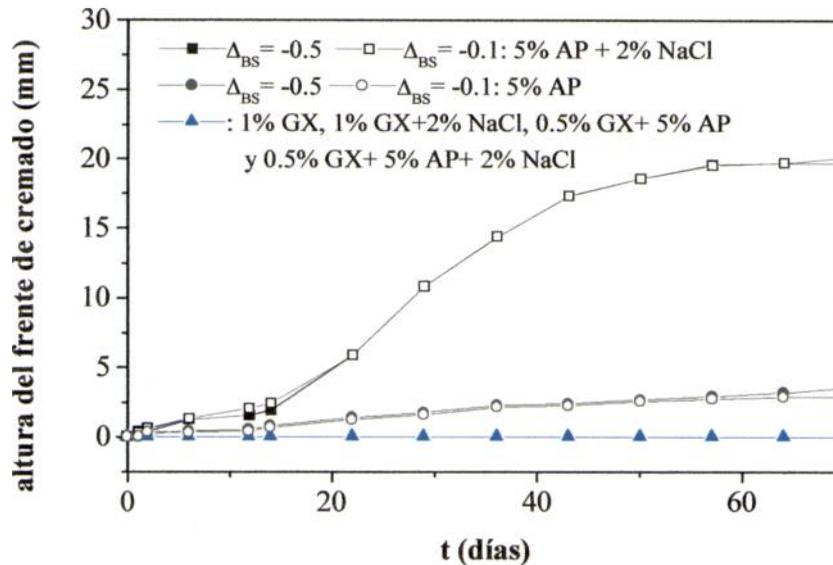


Figura 5-4: Curvas de estabilidad de emulsiones, obtenidas para distintos valores de Δ_{BS} . (■, □ son coincidentes)

La curva de estabilidad para la emulsión con almidón de papa y sal mostró la presencia de un periodo de demora (delay). Durante este periodo (de aproximadamente 1 día), la emulsión parece homogénea; pero al final de este periodo, el cremado comienza súbitamente y continúa esencialmente uniforme hasta que se forma una zona de crema densa en la parte superior del tubo que impide el posterior ascenso (Parker y col., 1995). Moates y col. (2001) también detectaron una fase de retraso en emulsiones de alcano en agua estabilizadas con el polisacárido hidroxietilcelulosa. El fenómeno de retraso también ha sido informado en diversos sistemas particulados en suspensión débilmente floclados (Pusey y col., 1993; Verhaegh y col., 1996).

La Figura 5-4 también muestra el avance del frente de cremado correspondiente a un valor de $\Delta_{BS} = -0.5$ para la emulsión formulada con AP+NaCl. Se puede observar, entonces, que las curvas de estabilidad son prácticamente coincidentes con aquella obtenida para $\Delta_{BS} = -0.1$. Las curvas de estabilidad para distintos valores de Δ_{BS} también coinciden para las emulsiones formuladas con AP solamente. Dichas coincidencias se pueden explicar teniendo en cuenta que para una distribución polidispersa de gotas, como en este caso, si las gotas se movieren individualmente, existiría un rango de velocidades de Stokes (Robbins y Hibberd, 1998). Así, la zona más concentrada se enriquecería con las gotas de mayor tamaño que son las que cremarían más rápido. El hecho de que se observe la misma velocidad de cremado para diferentes concentraciones de gotas ($\Delta_{BS} = -0.1$ ó -0.5) implica que las gotas se mueven como una única

entidad con el mismo volumen hidrodinámico. Considerando que los sistemas estudiados son polidispersos, estos resultados pueden explicarse solamente si el sistema entero es una red floculada, que se va compactando y por lo tanto aumentando la fracción de aceite en la zona superior del porta muestra, por lo tanto puede concluirse que los flóculos no ascienden independientes unos de otros.

5.4.1.3. Viscosidad en estado estacionario de la fase continua

Las fases continuas de los sistemas estudiados presentaron un comportamiento pseudo-plástico en un amplio rango de velocidades de deformación. Las figuras 5-5 a 5-10 muestran las curvas de flujo obtenidas. En las mismas se observan dos zonas distintas. La primera, a bajas velocidades de cizalla, indica una tendencia hacia un valor constante de viscosidad, η_0 . A velocidades de cizalla mayores, la curva de flujo presenta un decaimiento tipo ley de la potencia en la viscosidad. En el caso de la dispersión 1% de GX, el elevado valor de la viscosidad a bajas velocidades de cizalla y el marcado comportamiento pseudoplástico se relacionan con la estructura semi flexible de las moléculas de goma xántica (Rodd y col., 2000). Como se ha mencionado anteriormente, cuando se gelatinizan gránulos de almidón estos se hinchan produciendo una pasta que posee una elevada viscosidad. Debido a que los gránulos hinchados de almidón se rompen fácilmente, la viscosidad de estas dispersiones disminuye al aumentar la velocidad de deformación.

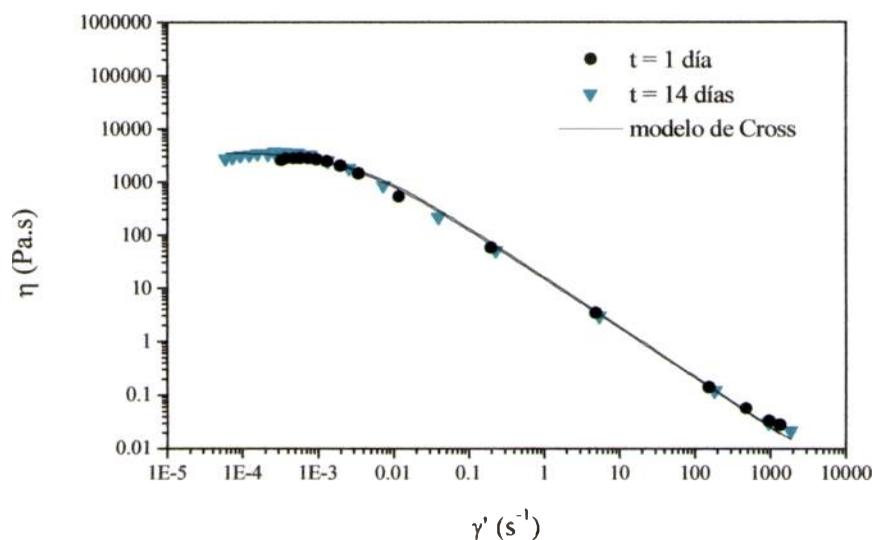


Figura 5-5: Curvas de flujo en estado estacionario durante el transcurso del almacenamiento para dispersiones de 1% de goma xántica (fase continua).

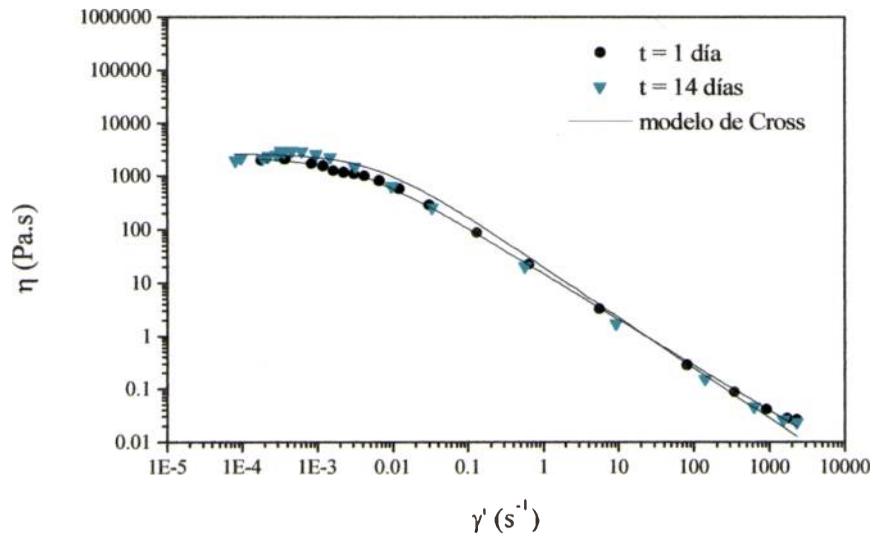


Figura 5-6: Curvas de flujo en estado estacionario durante el transcurso del almacenamiento para dispersiones de 1% de goma xántica + 2% NaCl.

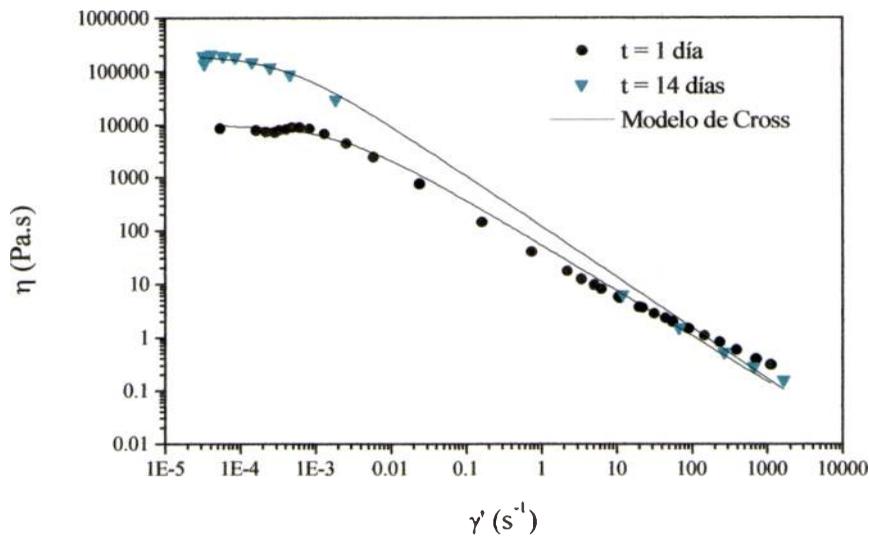


Figura 5-7: Curvas de flujo en estado estacionario durante el transcurso del almacenamiento para dispersiones de 5% almidón de papa.

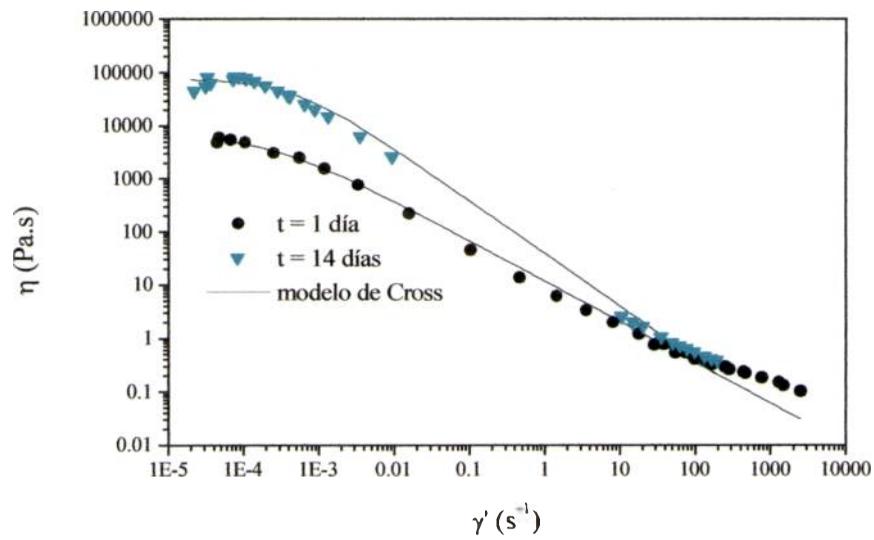


Figura 5-8: Curvas de flujo en estado estacionario durante el transcurso del almacenamiento para dispersiones de 5% almidón de papa + 2% NaCl.

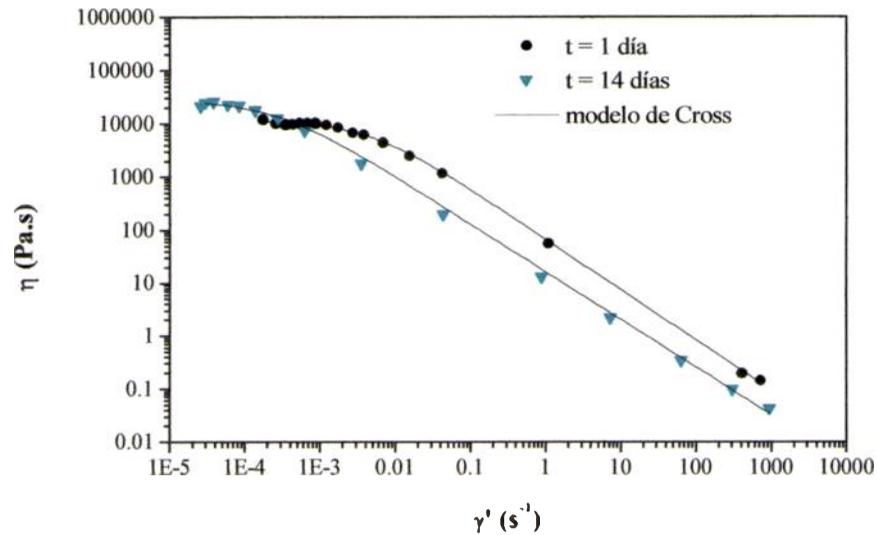


Figura 5-9: Curvas de flujo en estado estacionario durante el transcurso del almacenamiento para dispersiones de 5% almidón de papa + 0.5% goma xántica.

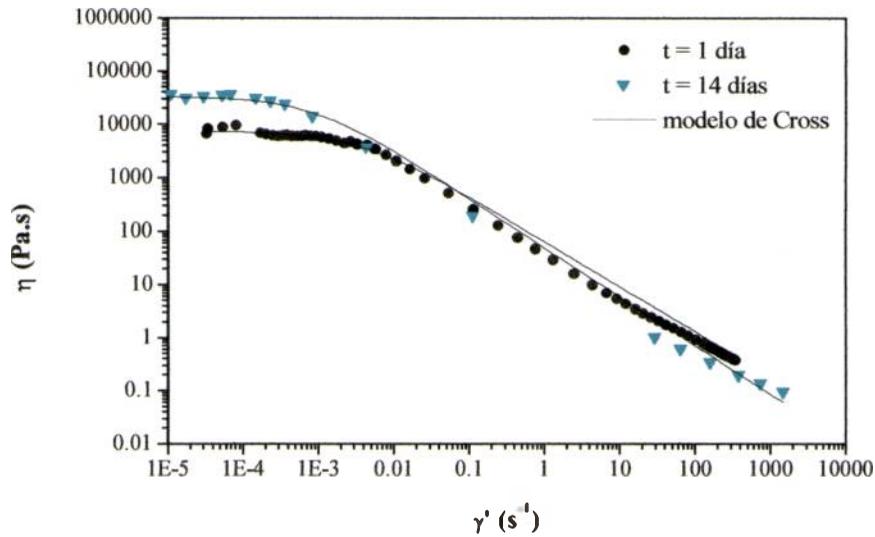


Figura 5-10: Curvas de flujo en estado estacionario durante el transcurso del almacenamiento para dispersiones de 5% almidón de papa + 0.5% goma xántica + 2% NaCl

Las curvas de flujo se ajustaron de modo satisfactorio al modelo de Cross (Ec. 3.3). La Tabla 5-2 muestra parámetros correspondientes al modelo de Cross inicial y luego de 14 días de almacenamiento para las fases continuas de los sistemas estudiados.

Tabla 5-2: Efecto del almacenamiento sobre los parámetros del modelo de Cross para las fases continuas estudiadas con y sin el agregado de NaCl.

Composición de la fase continua	tiempo (días)	η_0 (Pa.s)	τ (s)	m
1% de goma xántica	1	3.4×10^3 ^a	3.5×10^2 ^a	0.93 ^a
	14	3.6×10^3 ^a	3.4×10^2 ^a	0.95 ^a
1% de goma xántica + 2% NaCl	1	2.3×10^3 ^b	3.5×10^2 ^a	0.86 ^a
	14	2.7×10^3 ^b	1.7×10^2 ^b	0.95 ^a
5% de almidón de papa	1	1.0×10^4 ^c	4.7×10^2 ^c	0.85 ^b
	14	2.0×10^5 ^d	2.5×10^3 ^d	0.95 ^a
5% de almidón de papa + 2% NaCl	1	7.1×10^3 ^e	4.5×10^3 ^e	0.76 ^b
	14	7.7×10^4 ^f	2.1×10^3 ^d	0.98 ^c
0.5% de goma xántica + 5% de almidón de papa	1	1.07×10^4 ^c	4.4×10^2 ^c	0.98 ^c
	14	3.7×10^4 ^g	3.8×10^3 ^f	0.9 ^a
0.5% de goma xántica + 5% de almidón de papa + 2% NaCl	1	7.4×10^3 ^e	2.7×10^2 ^c	0.85
	14	3.3×10^4 ^g	1.2×10^3 ^d	0.9

* supraindices diferentes dentro de la misma columna indican que los valores difieren significativamente (P<0.05).

La adición de NaCl produjo una marcada disminución en el valor de η_0 de las dispersiones que contenían AP o AP+GX mientras que provocó una disminución leve en las dispersiones con 1% GX. Es importante mencionar, que en estas dispersiones que contienen AP, el NaCl fue añadido después de la gelatinización del mismo, de modo que no afectó a dicho proceso (Zobel, 1984). Sin embargo, debido a que las moléculas de amilopectina del almidón de papa poseen grupos fosfatos que se encuentran cargados negativamente, se comportan como un polielectrolito en solución. Debido al tercer efecto electroviscoso, cuando el NaCl es añadido, las interacciones repulsivas entre los grupos fosfatos disminuye y el polielectrolito se contrae, lo cual conduce a una disminución en su volumen hidrodinámico (Pasika, 1977) y a una disminución en la viscosidad del sistema (Launay y col., 1986).

Los valores de η_0 obtenidos para las emulsiones que contenían AP o AP+GX fueron más altos que los correspondientes a GX solamente.

El almacenamiento no afectó ni los valores de η_0 ni las curvas de flujo de las dispersiones de GX con o sin NaCl. Sin embargo, se observó un incremento notorio en el valor de η_0 luego de dos semanas de almacenamiento para las dispersiones formuladas con AP o AP+GX con y sin el agregado de NaCl debido a la retrogradación de las moléculas de almidón. Si bien, este incremento fue menor para los sistemas con AP+GX, debido al efecto inhibitorio que poseen las moléculas de goma xántica sobre la retrogradación del almidón (Ferrero y col., 1993).

5.4.1.4. Comportamiento viscoelástico de la fase continua

Las fases continuas de todas las dispersiones presentaron un comportamiento en el cual G' fue mayor que G'' en todo el rango de frecuencias ensayadas (Figura 5-11 a 5-16). En el caso de las dispersiones de GX se observó, además una tendencia a un cruce entre G' y G'' a bajas frecuencias. El almacenamiento no afectó los módulos elástico y viscoso de las dispersiones de GX con o sin NaCl. En estos sistemas, las moléculas de GX se encuentran bastante extendidas debido a su rigidez estructural (Rodd y col., 2000), lo que puede explicar el pequeño efecto que produce el NaCl sobre las propiedades reológicas. Más aún, el módulo de almacenamiento y de pérdida de dichas emulsiones no se modificó durante el almacenamiento.

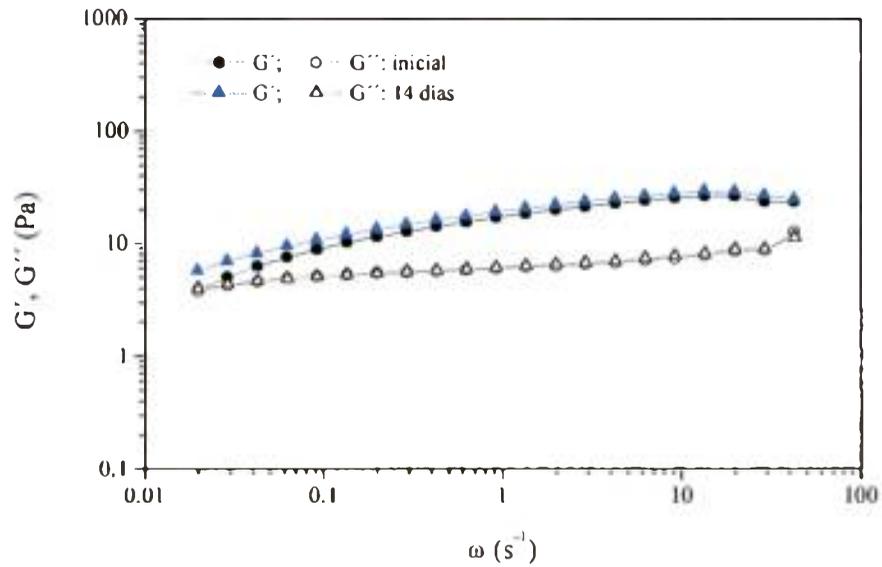


Figura 5-11: Módulo elástico (G') y de pérdidas (G'') en función de la frecuencia (ω) durante el transcurso del almacenamiento para dispersiones de 1% de goma xántica.

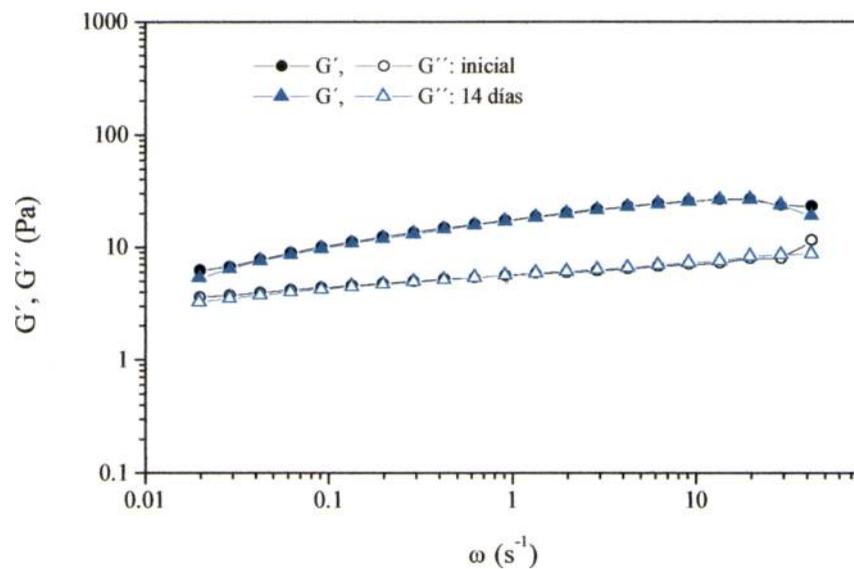


Figura 5-12: Módulo elástico (G') y de pérdidas (G'') en función de la frecuencia (ω) durante el transcurso del almacenamiento para dispersiones de 1% de goma xántica + 2% NaCl.

En los sistemas que contenían AP durante el almacenamiento se observó un aumento en el valor de ambos módulos, aunque fue más notorio en G' , debido a la retrogradación de la amilopectina (Figura 5-13 y Figura 5-14). Estas dispersiones son sistemas complejos compuestos de moléculas de amilosa y amilopectina en una solución acuosa (Launay y col., 1986). Durante el almacenamiento, las moléculas de amilosa y de amilopectina pueden retrogradar debido a la formación de zonas de unión. Las moléculas de amilosa sufren retrogradación a una velocidad más alta que las moléculas de amilopectina, siendo la responsable del incremento de la rigidez de pastas de almidón durante las primeras horas después del enfriamiento (Biliaderis y Zawistowsky, 1990). La retrogradación de la amilopectina requiere mucho más tiempo que la de amilosa y se cree que primeramente están involucradas las asociaciones entre las ramificaciones más externas de la molécula y (BeMiller y Whistler, 1996). Según Tolstoguzov (2003), las diferencias en longitud y flexibilidad entre ambas moléculas podría prevenir que dichas moléculas se reconozcan mutuamente en la pasta, con lo cual no es posible que interactúen entre ambas; sino que cada una de las moléculas se asocia con las de igual tipo. Las asociaciones polímero-polímero producen un aumento en el grado de cristalinidad de las dispersiones, lo cual se ve reflejado en un endurecimiento del sistema (Biliaderis y Zawistowsky, 1990; Parker y Ring, 2001).

Cabe mencionar, que luego de 14 días, las dispersiones que contenían AP comenzaron a presentar sinéresis debido fundamentalmente a la retrogradación de la amilopectina, con lo cual no fue posible proseguir midiendo las propiedades viscoelásticas.

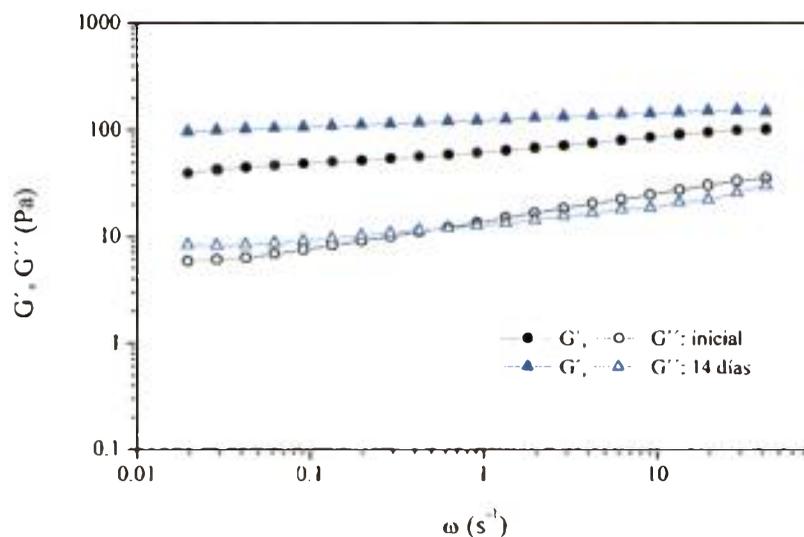


Figura 5-13: Módulo elástico (G') y de pérdidas (G'') en función de la frecuencia (ω) durante el transcurso del almacenamiento para dispersiones de 5% AP.

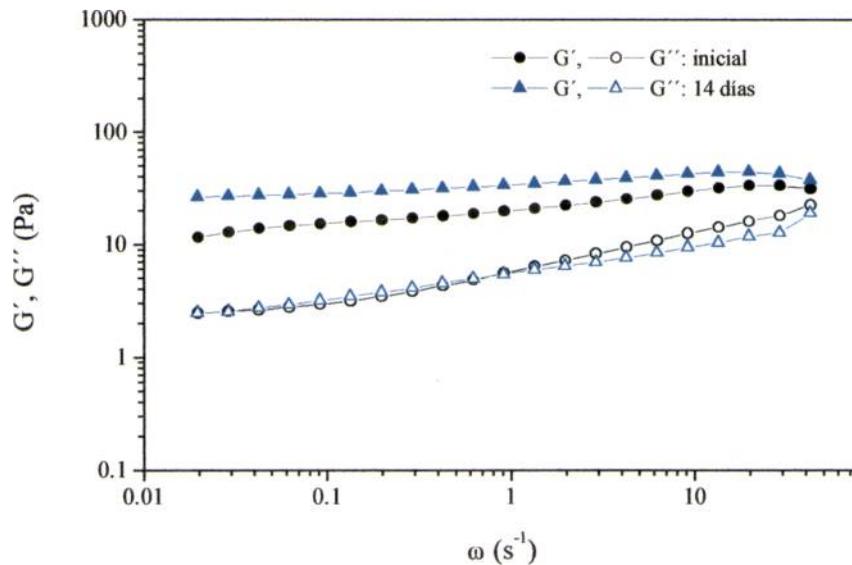


Figura 5-14: Módulo elástico (G') y de pérdidas (G'') en función de la frecuencia (ω) durante el transcurso del almacenamiento para dispersiones de 5% AP + 2% NaCl.

En las dispersiones que incluían almidón de papa y goma xántica, se observó que ambos módulos fueron menores que los de la dispersión que contenía AP solamente, debido a que la presencia de la goma podría afectar el desarrollo del gel (Tolstoguzov, 2003). Además, la goma xántica disminuye la retrogradación del almidón ya que no se observa un incremento de los módulos como en el sistema con AP solo luego de 14 días de almacenamiento.

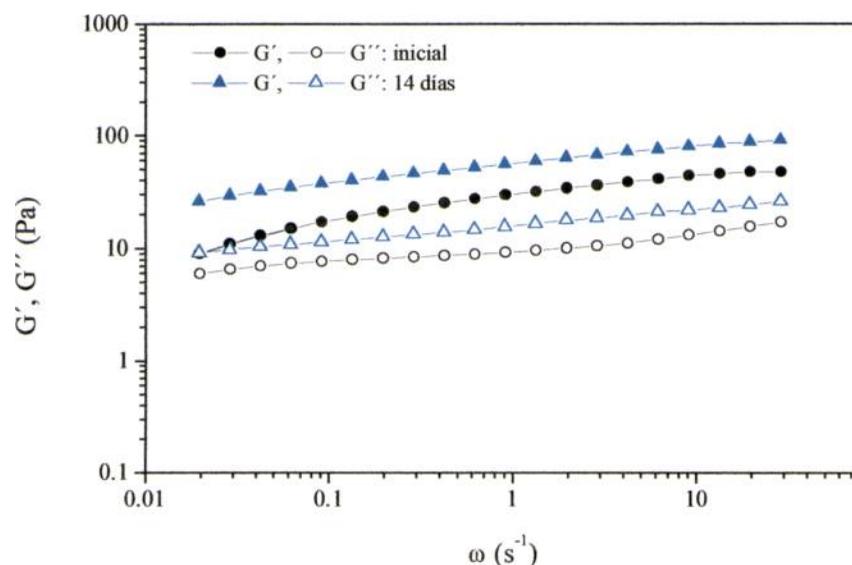


Figura 5-15: Módulo elástico (G') y de pérdidas (G'') en función de la frecuencia (ω) durante el transcurso del almacenamiento para dispersiones de 5% AP + 0.5% GX.

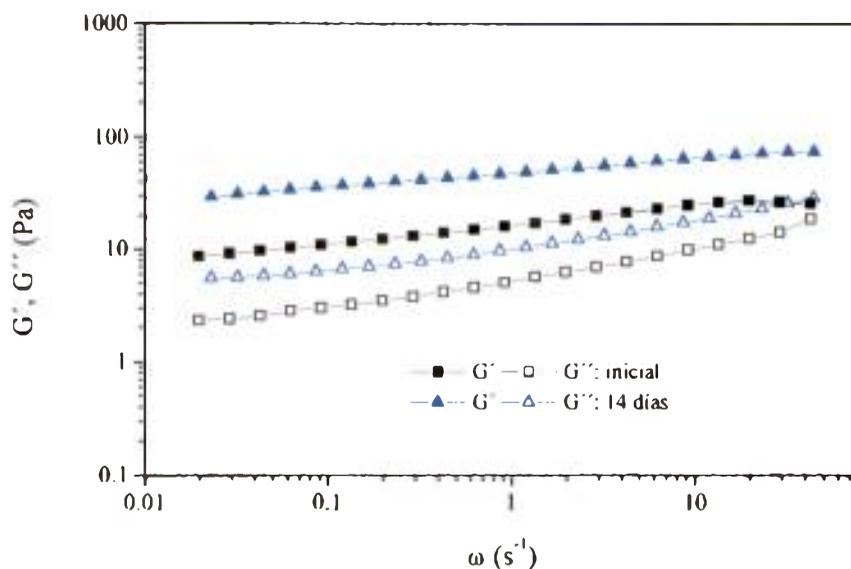


Figura 5-16: Módulo elástico (G') y de pérdidas (G'') en función de la frecuencia (ω) durante el transcurso del almacenamiento para dispersiones de 5% AP + 0.5% GX + 2% NaCl.

5.4.1.5. Comportamiento viscoelástico de emulsiones durante el almacenamiento

El comportamiento viscoelástico lineal durante los ensayos reológicos dinámicos se garantizó, en todas las muestras, utilizando una amplitud máxima de deformación de 5%.

Los barridos de frecuencia de los sistemas en estudio mostraron, en todos los casos, que inicialmente los valores de G' y G'' correspondían a los de una red estructural tipo gel débil, en donde G' es siempre mayor que G'' en el rango de frecuencias estudiado, tal como se observó en las Figuras 4-8 a 4-10. Para analizar el efecto del tiempo de almacenamiento sobre los sistemas estudiados se estudiaron los cambios en G' y en la tangente de pérdida.

La Figura 5-17 muestra los cambios en los valores del módulo elástico a medida que progresaba el almacenamiento de las emulsiones estabilizadas con 5% AP, como puede observarse dicho módulo disminuyó a lo largo del almacenamiento. Un comportamiento similar fue observado en las emulsiones estabilizadas con una mezcla de AP y GX, aunque el efecto fue menos pronunciado (Figura 5-18). Como puede observarse en la Figura 5-19, las emulsiones estabilizadas con GX sola, no mostraron ningún cambio en el transcurso del almacenamiento. Yilmazer y Kokini (1992) encontraron que las emulsiones estabilizadas mediante la adición de una mezcla de alginato de propilenglicol y goma xántica también presentaban una disminución del módulo elástico durante el almacenamiento a temperatura ambiente.

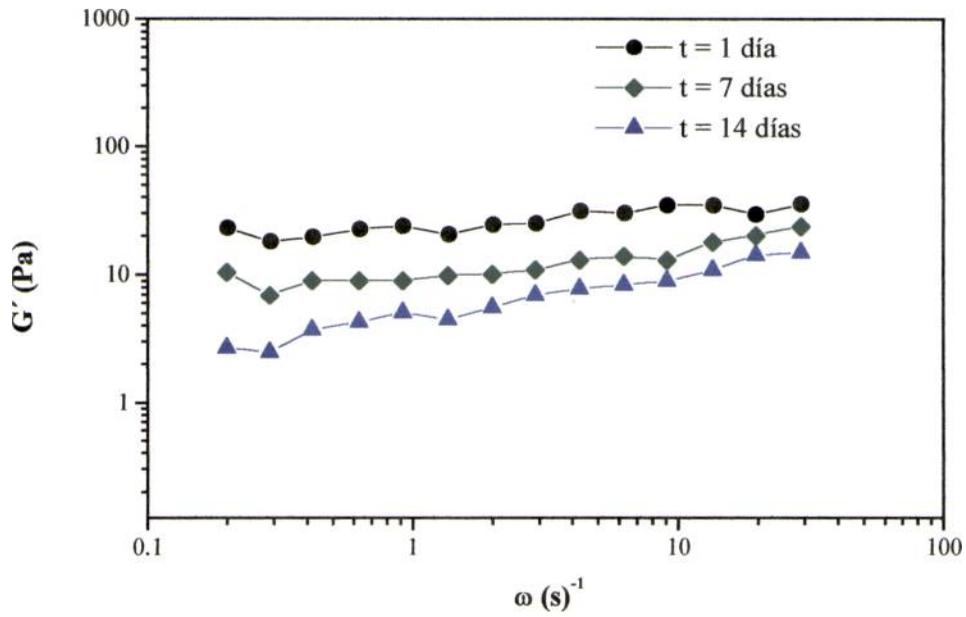


Figura 5-17: Módulo elástico dinámico (G') en función de la frecuencia (ω) durante el transcurso del almacenamiento para emulsiones o/w 35% p/p emulsificadas con 1% T60 y estabilizadas con 5% AP.

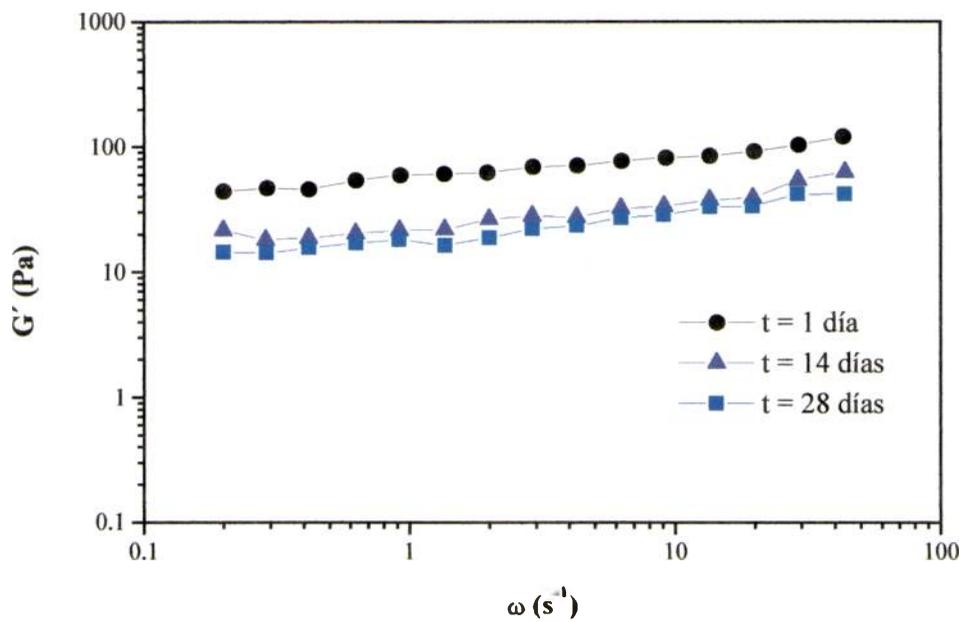


Figura 5-18: Módulo elástico dinámico (G') en función de la frecuencia (ω) durante el transcurso del almacenamiento para emulsiones o/w 35% p/p emulsificadas con 1% T60 y estabilizadas con 5% AP + 0.5% GX.

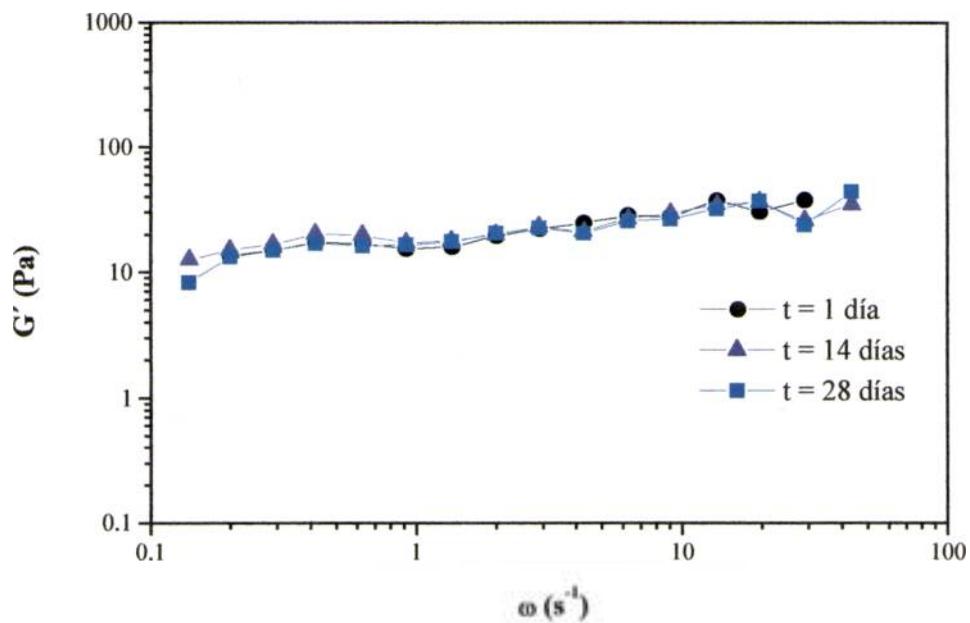


Figura 5-19: Módulo elástico dinámico (G') en función de la frecuencia (ω) durante el transcurso del almacenamiento para emulsiones o/w 35% p/p emulsificadas con 1% T60 y estabilizadas con 1% GX.

La Figura 5-20 muestra el efecto del agregado de NaCl sobre el módulo elástico durante el almacenamiento de las emulsiones estabilizadas con AP. Como puede observarse los valores iniciales del módulo mostraron una disminución pronunciada con respecto al sistema sin NaCl, tal como lo observado en las dispersiones. Sin embargo, el módulo elástico disminuyó luego, lentamente, con el almacenamiento.

En presencia de NaCl, las emulsiones estabilizadas con AP+GX, también se vieron afectadas durante el almacenamiento, ya que mostraron una disminución en el módulo elástico, aunque fue menos notorio que en las emulsiones con AP y NaCl (Figura 5-20). En cambio, el tiempo de almacenamiento no afectó a las emulsiones estabilizadas con GX y NaCl (Figura 5-22).

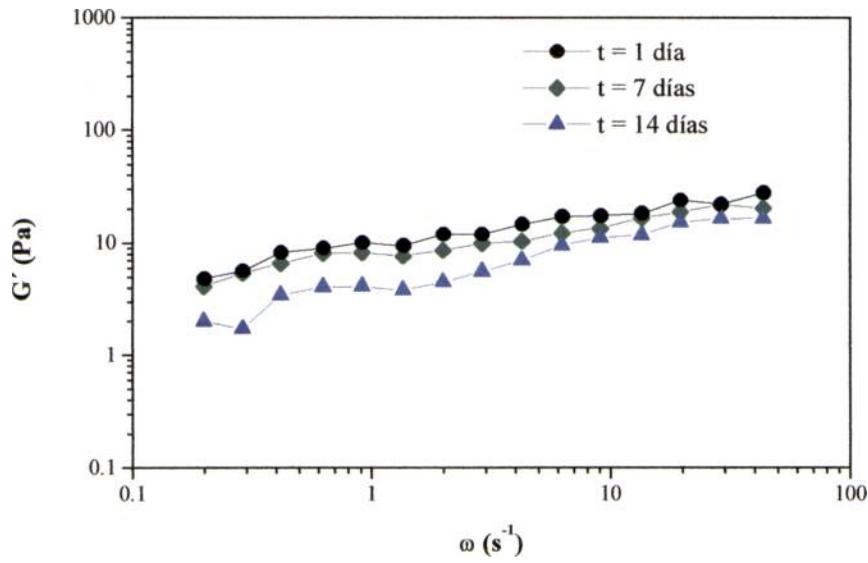


Figura 5-20: Módulo elástico (G') en función de la frecuencia (ω) durante el almacenamiento para emulsiones o/w 35% p/p con 1% T60 y estabilizadas con 5%AP+2% NaCl.

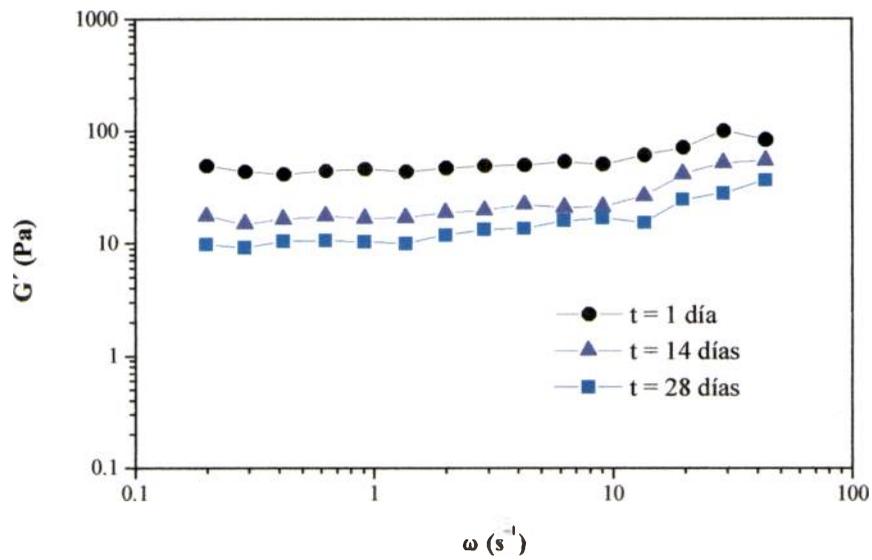


Figura 5-21: Módulo elástico (G') en función de la frecuencia (ω) durante el transcurso del almacenamiento para emulsiones o/w 35% p/p emulsificadas con 1% T60 y estabilizadas con 5% AP + 0.5% GX + 2% NaCl.

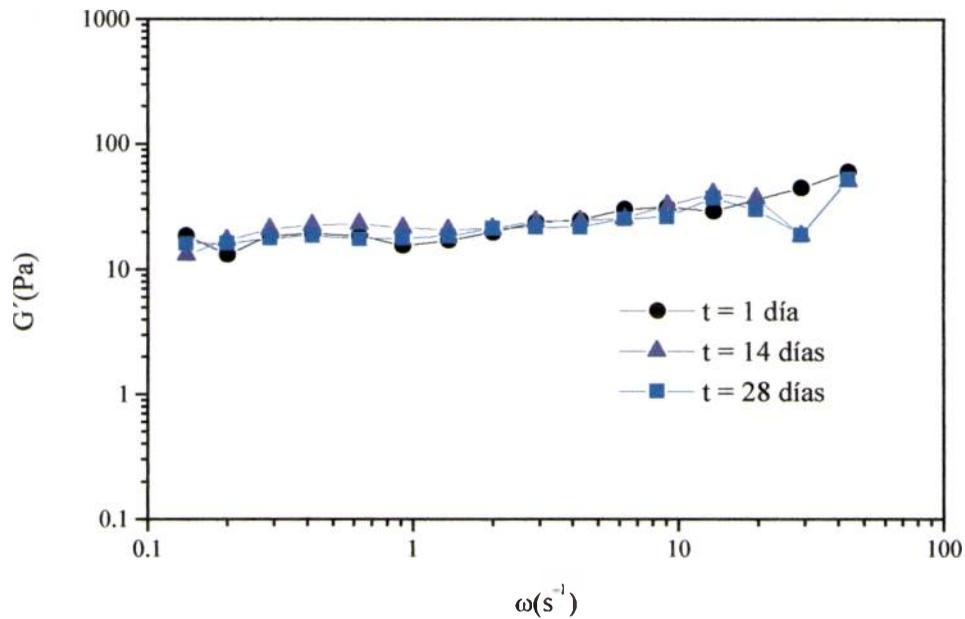


Figura 5-22: Módulo elástico (G') en función de la frecuencia (ω) durante el almacenamiento para emulsiones o/w 35% p/p emulsificadas con 1% T60 y estabilizadas con 1% GX + 2% NaCl.

La Figura 5-23 muestra la tangente de pérdida durante el almacenamiento de los distintos sistemas estudiados. El valor de la tangente de pérdida inicial fue similar para los sistemas estabilizados con GX o AP+GX y el agregado de NaCl no modificó sustancialmente su valor. En cambio, se observó una marcada disminución en el valor de dicha tangente de los que contenían AP + NaCl respecto a los que estabilizados con AP conduciendo a sistemas con mayores características fluidas.

La tangente de pérdida se incrementó durante el almacenamiento de las emulsiones estabilizadas con AP, AP+NaCl o AP+GX+NaCl, sin embargo no se vio significativamente afectada en los sistemas con GX o AP+GX. Los ensayos reológicos de los sistemas con AP y AP+NaCl se realizaron hasta los 14 días debido a que luego de este período el análisis de la luz dispersada por la emulsión mostraba un sistema en el cual las fases ya se encontraban separadas, con lo cual no era posible seguir midiendo los parámetros viscoelásticos.

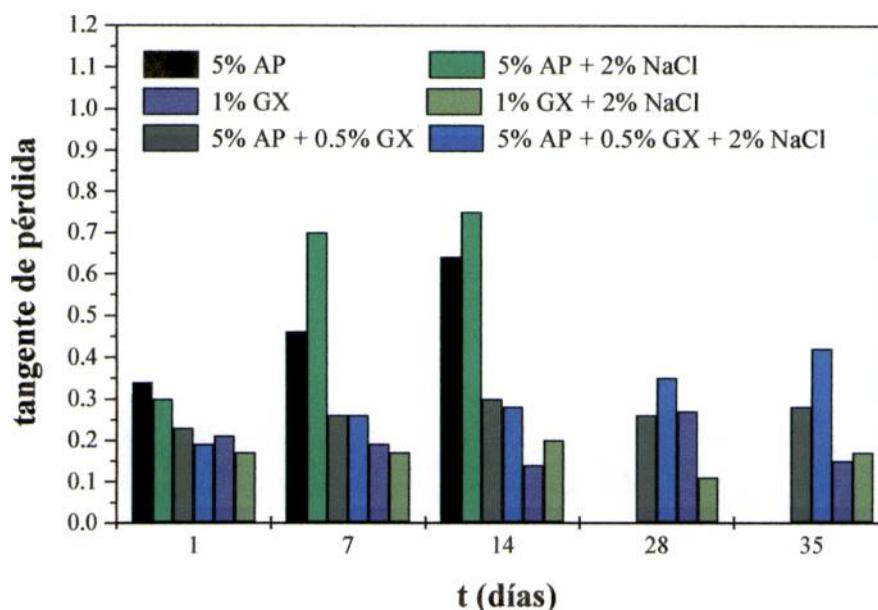


Figura 5-23: Tangente de pérdida, a $\omega = 6.2 \text{ s}^{-1}$, en función del tiempo de almacenamiento para emulsiones o/w 35% p/p estabilizadas con 1% T60.

5.4.1.6. Relación entre las características estructurales de la fase continua, comportamiento viscoelástico y estabilidad de las emulsiones

La disminución de las características elásticas de las emulsiones estabilizadas con AP pueden ser explicadas teniendo en cuenta los factores que afectan las fases dispersa y continua y las interacciones entre ambas (Reiffers-Magnani y col., 1999). Por un lado la retrogradación del almidón produce un aumento en las características elásticas de la dispersión cuando se la analiza aisladamente, como se vio en 5.4.1.3 y 5.4.1.4. Sin embargo, a medida que la retrogradación prosigue, las interacciones polisacárido-polisacárido aumentan, la fracción en volumen de las partículas disminuye y moléculas de agua son liberadas al medio (Launay y col., 1986). Ellis y col. (1988) mostraron que los gránulos de almidón gelatinizado disminuyen su tamaño cuando se los almacena durante un periodo de días a una temperatura de 20°C o inferior a ésta. A su vez, la disminución en el volumen hidrodinámico de las moléculas de carbohidrato haría disminuir la interacción por exclusión, provocando que las fuerzas atractivas entre gotas, que mantienen la estructura, disminuyan. Parker y col (1995) propuso que en una red de partículas que inicialmente posee una estructura bien ramificada y conectada (controlada por la difusión), las

gotas poseen una cierta libertad de movimiento, de modo que es posible que lentamente esta red se vuelva más grosera, debido a que las gotas que se encuentran unidas con pocas gotas vecinas se disocian y se vuelvan a unir a una posición donde el número de vecinos es mayor (la red deja de encontrarse tan ramificada). Así, dicha reestructuración reduce el número de enlaces entre los floculos que se encuentran conectados, lo cual produce una disminución en las características elásticas de la red (evidenciado por el incremento en la tangente de pérdida y la disminución de G'). A su vez, la disminución de las fuerzas atractivas podría causar un aumento subsiguiente en la movilidad de las gotas menos unidas (Haw y col., 1994; Moates y col., 2001). El hecho de que esta red se encuentre debilitada y que la movilidad molecular sea mayor permite la formación de floculos no conectados que pueden sufrir entonces, un movimiento ascendente que conduzca al inicio del cremado en el sistema.

La presencia de NaCl en las emulsiones con AP + NaCl produciría una mayor reducción en el radio efectivo de las moléculas del agente espesante debido al apantallamiento de las cargas de los grupos fosfatos presentes en el almidón lo cual causa una reducción en la viscosidad de la fase continua (Demetriades y McClements, 1998), mayor reestructuración de la emulsión por menor fuerza atractiva entre las gotas y, por lo tanto, un aumento en la velocidad de cremado.

En las emulsiones estabilizadas con goma xántica, el módulo de almacenamiento y de pérdida de dichas emulsiones no cambiaron durante el almacenamiento, reflejando una resistencia mayor de la red frente a la reestructuración, lo cual resulta en una vida útil mayor.

Las emulsiones estabilizadas con AP + GX mostraron características y estabilidad que fueron una combinación del comportamiento de los diferentes polisacáridos presentes. La tendencia de AP a debilitar la red que mantiene estable al sistema se evidenció por la disminución del módulo de pérdida a lo largo del tiempo, pero la presencia de goma xántica contrarrestó los reajustes de gotas lo suficiente como para que la emulsión no cremara.

En resumen, los cambios en las propiedades viscoelásticas y en la estabilidad observadas pueden ser explicados en términos de la reversibilidad de la floculación la cual se ve afectada por las fuerzas atractivas entre las gotas así como también por la reestructuración de la fase continua. Sin embargo, aún cuando el valor inicial de η_0 de la fase continua de las emulsiones estabilizadas con AP fue mayor, esto no implicó una mayor estabilidad de estas emulsiones; con lo cual, el almidón por sí solo no puede ser utilizado para formular un sistema emulsionado estable de contenido lipídico bajo.

En cambio, en las emulsiones estabilizadas con GX la estructura se encuentra inmovilizada debido a una intensa interconexión de las gotas que permiten la estabilización del sistema.

5.4.2 Optimización de emulsiones o/w de bajo contenido lipídico.

5.4.2.1. Reología de fases continuas que incluyen ácido acético

La Figura 5-24 muestra las curvas de viscosidad en estado estacionario al inicio del almacenamiento para las potenciales dispersiones que podrían ser utilizadas en la elaboración de emulsiones alimentarias en presencia de 2% NaCl, 2% ácido acético y 0.1% sorbato de potasio. Los hidrocoloides ensayados fueron: 1% p/p goma xántica (GX), una mezcla de 5% de almidón de papa (AP) + 0.5% GX y una mezcla de 0.5% GX + 0.5% de goma guar (GG).

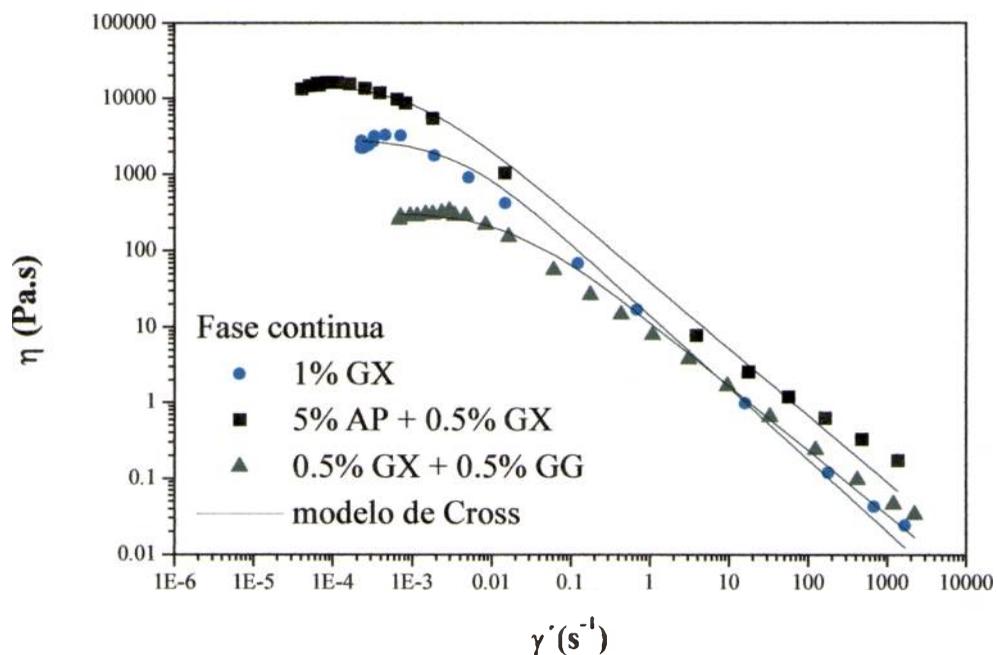


Figura 5-24: Curvas de viscosidades en cizalla en estado estacionario iniciales de las fases continuas que incluyen NaCl y ácido acético.

El modelo de Cross (Ec. 3.3) se ajustó a dichas curvas de flujo, así como también a las obtenidas luego de 14 días de almacenamiento para las mismas dispersiones, ya que durante este período se observaron los principales cambios en las curvas de flujo, las cuáles permanecieron

prácticamente sin modificaciones a partir de dicho tiempo. Los parámetros resultantes se muestran en la Tabla 5-3.

Tabla 5-3: Parámetros del modelo de Cross (η_0 , τ y m) iniciales y luego de 28 días de almacenamiento para las fases continuas que incluyen NaCl y ácido acético.

Composición de la fase continua	tiempo (días)	η_0 (Pa.s)	τ (s)	m
0.5% GX + 5% AP + 2% NaCl + 2% ácido acético	1	1.6×10^4 ^a	9.3×10^2 ^a	0.90 ^a
	14	6.1×10^4 ^b	7.3×10^2 ^a	0.96 ^a
1% GX+ 2% NaCl + 2% ácido acético	1	2.9×10^3 ^c	2.7×10^2 ^b	0.95 ^a
	14	2.8×10^3 ^c	2.8×10^2 ^b	0.94 ^a
0.5% GX+ 0.5% GG + 2% NaCl + 2% ácido acético	1	3.2×10^2 ^d	48 ^c	0.85 ^b
	14	2.5×10^2 ^d	58 ^c	0.80 ^b

supraíndices diferentes dentro de la misma columna indican que los valores difieren significativamente ($P < 0.05$).

Las dispersiones de goma xántica nuevamente se mostraron estables frente al almacenamiento mientras que las que contenían también almidón de papa aumentaban su viscosidad. Sin embargo, en este último caso, η_0 inicial fue considerablemente mayor que las dispersiones que no contenían ácido acético (Tabla 5-2). Dado que ambos hidrocoloides son aniónicos, a pH ácido los grupos ácidos débiles no se encuentran totalmente disociados, lo que favorece la compatibilidad entre ambas moléculas. Las dispersiones que incluyen GX y GG no se afectaron significativamente durante el almacenamiento, aunque el valor de η_0 de dichas dispersiones fue mucho menor que los sistemas anteriores.

Los cambios en las propiedades viscoelásticas durante el almacenamiento de las dispersiones que incluyen almidón de papa se muestran en la Figura 5-25. Como se observa claramente, nuevamente durante el almacenamiento se desarrolló una estructura con mayores características de gel; G' aumentaba y su dependencia con la frecuencia disminuía a medida que avanzaba la retrogradación. Cuando se comparan estos resultados con los obtenidos para la misma dispersión a pH neutro (Figura 5-16) se puede apreciar que tanto los valores iniciales como finales de ambos módulos fueron mayores para el sistema de pH ácido, además se observa para este último la presencia de un mínimo en G'' lo cual indica el desarrollo de una red con mayor grado de entrecruzamiento; concordando con lo observado para la viscosidad en estado estacionario.

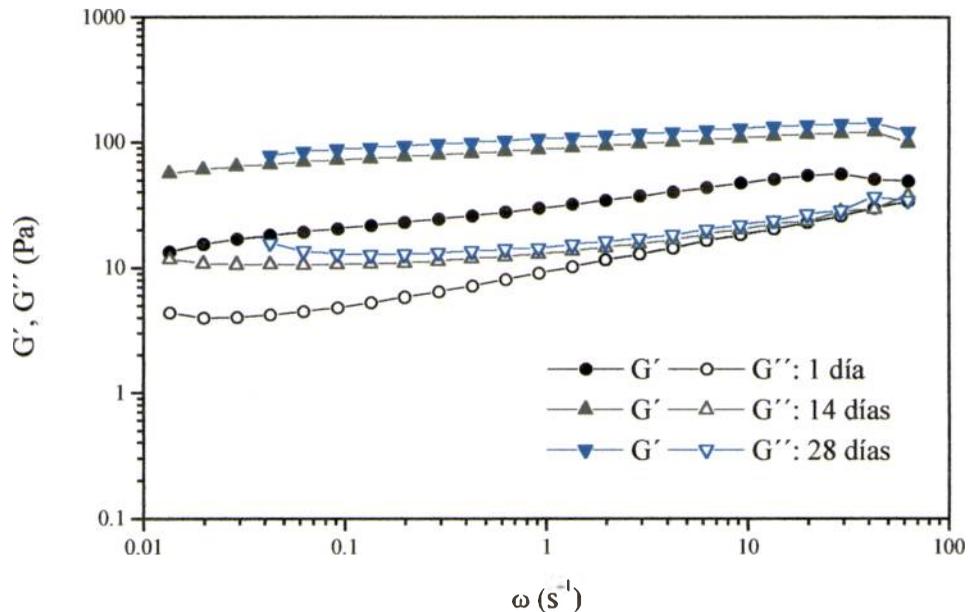


Figura 5-25: Módulos elástico y viscoso durante el almacenamiento de las dispersiones formuladas con 5% AP + 0.5% GX que incluyen NaCl y ácido acético.

El comportamiento viscoelástico lineal inicial de las dispersiones con 1% GX y 0.5% GX + 0.5% GG puede observarse en la Figura 5-26; dicho comportamiento no se modificó a lo largo del almacenamiento. En el caso de la mezcla de GX y GG, se observó un cruce de G' con G'' a una frecuencia de 0.2 s^{-1} y una zona “plateau” estrecha a mayores frecuencias. A modo de comparación en la Figura 5-27, también se muestra el comportamiento viscoelástico de dicha mezcla con y sin NaCl, pero sin ácido acético. La presencia de ácido acético no modifica sustancialmente la dependencia de los módulos con la frecuencia. En cambio, el sólo agregado de NaCl provocó la aparición de un cruce en G' y G'' y la desaparición casi total de la zona plateau que se encontró cuando el sistema no contenía ningún aditivo. Por lo tanto la adición de NaCl y ácido acético disminuyó significativamente la interacción entre ambos polisacáridos. Clark (1987) relacionó este fenómeno a los cambios conformacionales en la molécula de goma xántica inducidos por la presencia de cationes. De acuerdo a este autor la conformación de la molécula de goma xántica controla los cambios en la interacción a diferentes niveles iónicos. Resultado similares fueron informados por López y col. (1992).

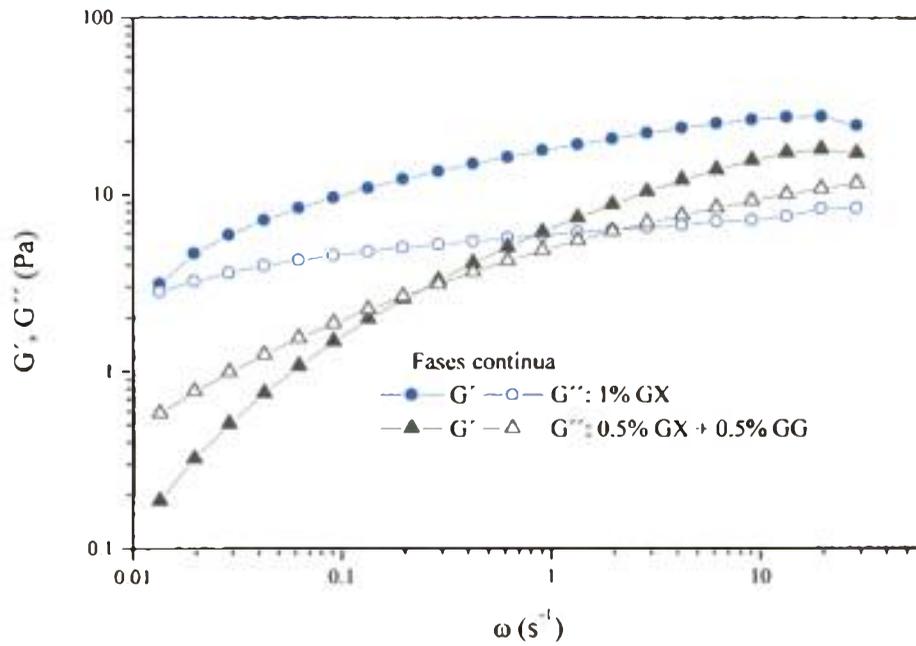


Figura 5-26: Comportamiento viscoelástico lineal inicial de las fases continuas formuladas con 1% GX o 0.5% GX + 0.5% GG que incluyen NaCl y ácido acético.

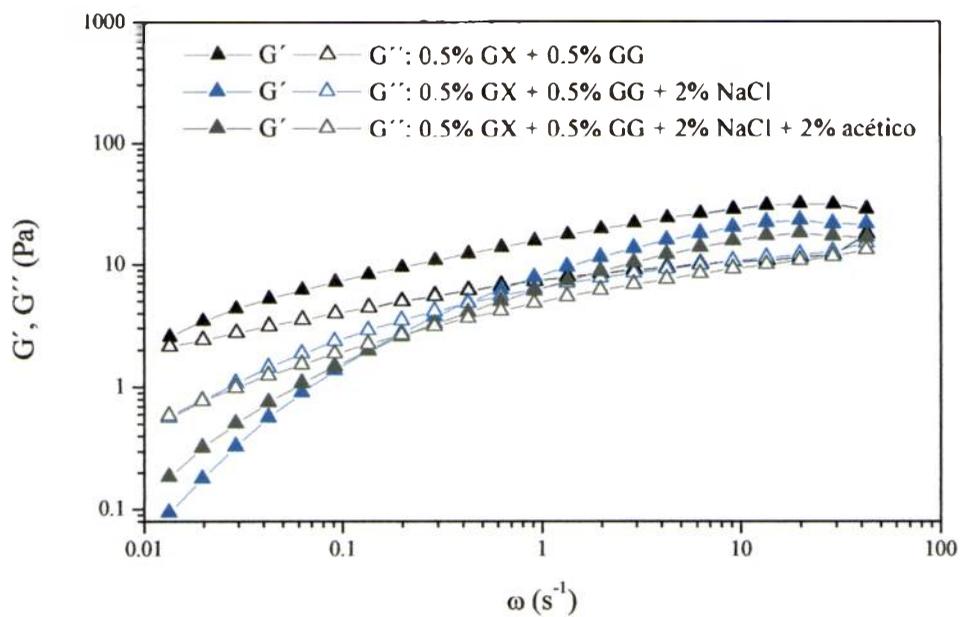


Figura 5-27: Efecto del agregado de NaCl y/o ácido acético sobre los módulos viscoelásticos de dispersiones 0.5% GX + 0.5% GG.

5.4.2.2. Caracterización de las emulsiones a los efectos de su utilización en la industria alimentaria

A los efectos de lograr una mayor disminución de la concentración de aceite en los sistemas, se analizó el comportamiento de emulsiones con un contenido lipídico de 25% o 20% p/p. Las distribuciones de tamaños de gota y el diámetro de Sauter inicial de estos sistemas se muestran en la Figura 5-28.

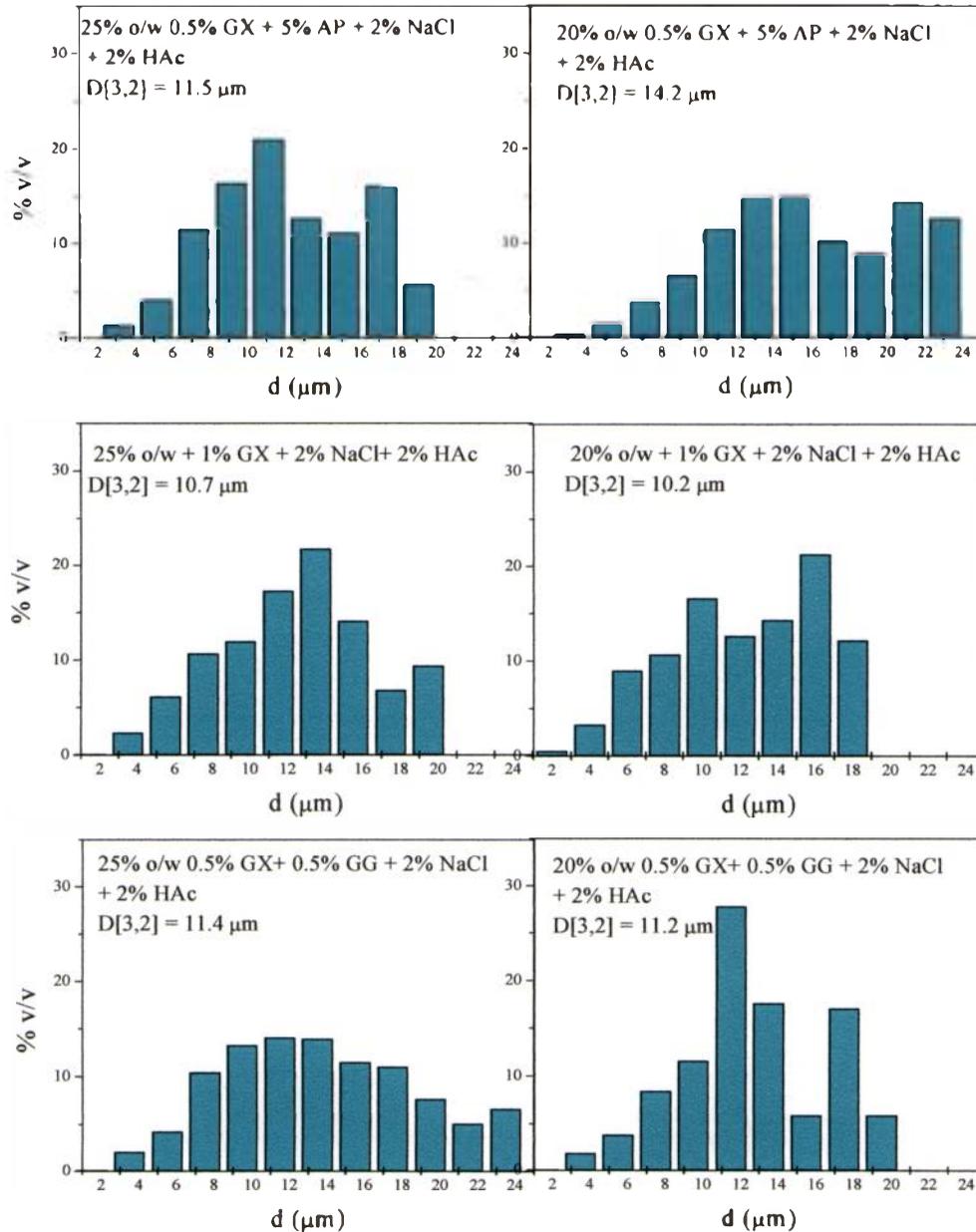


Figura 5-28: Distribución de tamaños de gotas y diámetro de Sauter iniciales para las emulsiones de bajo contenido lipídico.

Durante el almacenamiento de estas emulsiones no se observó un cambio notorio en el diámetro de Sauter o en su respectiva varianza (Tabla 5-4), lo cual implica que no se observó el fenómeno de coalescencia.

Tabla 5-4: Diámetro de Sauter en función del tiempo de almacenamiento de emulsiones o/w 25% y 20% p/p. Las varianzas correspondientes se encuentran entre paréntesis.

	Composición de la fase continua	D[3,2] (μm)	
		Inicial	28 días
Emulsiones 25% p/p	0.5% GX + 5% AP + 2% NaCl + 2% ácido acético	11.5 (1.2)	13.0 (0.6)
	1% GX+ 2% NaCl + 2% ácido acético	10.7 (0.4)	10.8 (0.3)
	0.5% GX+ 0.5% GG + 2% NaCl + 2% ácido acético	11.4 (0.4)	12.8 (0.7)
Emulsiones 20% p/p	0.5% GX + 5% AP + 2% NaCl + 2% ácido acético	14.2 (0.3)	14.6 (0.5)
	1% GX+ 2% NaCl + 2% ácido acético	10.2 (0.2)	10.9 (0.2)
	0.5% GX+ 0.5% GG + 2% NaCl + 2% ácido acético	11.1 (0.2)	11.3 (0.2)

En cuanto a la estabilidad de los sistemas estudiados, todas las emulsiones resultaron estables durante un periodo mayor de 6 meses, ya que los perfiles de luz dispersadas no evidenciaron cambios durante este periodo.

5.4.2.3. Comportamiento reológico de las emulsiones de bajo contenido lipídico

Las curvas de flujo en estado estacionario iniciales junto con el ajuste dado por el modelo de Cross, se presenta en la Figura 5-29. Los parámetros del modelo de Cross iniciales y luego de 28 días de almacenamiento correspondientes a las emulsiones de contenido lipídico de 25% p/p y 20% p/p se muestran en la Tabla 5-5.

Las emulsiones estabilizadas con una mezcla de almidón de papa y goma xántica mostraron las viscosidades más elevadas; los sistemas con 1% de goma xántica mostraron valores de η_0 un orden inferior; los menores valores de η_0 se registraron para GX + GG. En todos los casos η_0 fue levemente inferior cuando el contenido lipídico se redujo al 20%. En concordancia con lo visto para las fases continuas, las viscosidades en estado estacionario no se afectaron con el almacenamiento.

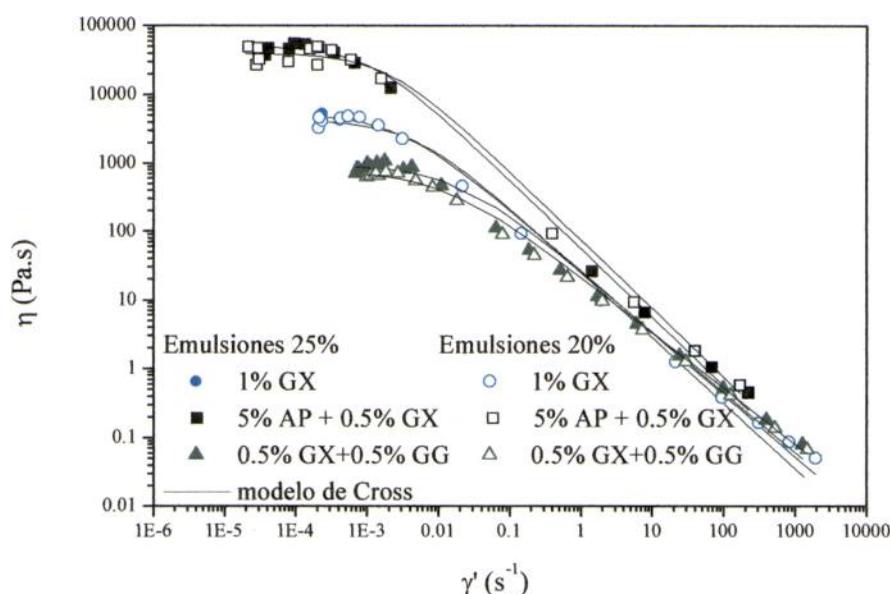


Figura 5-29: Curvas de flujo en estado estacionario de las emulsiones de bajo contenido lipídico que incluyen 2% de ácido acético y 2% NaCl.

Tabla 5-5: Parámetros del modelo de Cross (η_0 , τ y m) iniciales y luego de 28 días de almacenamiento para las emulsiones 25% p/p que incluyen NaCl y ácido acético.

Composición de la fase continua		tiempo (días)	η_0 (Pa.s)	τ (s)	m
Emulsiones 25% p/p	0.5% GX + 5% AP + 2% NaCl + 2% ácido acético	1	5.0×10^4 ^a	9.0×10^2 ^a	1.0 ^a
		28	4.8×10^4 ^a	1.1×10^3 ^a	0.99 ^a
	1% GX+ 2% NaCl + 2% ácido acético	1	5.6×10^3 ^b	3.6×10^2 ^b	0.9 ^a
		28	5.7×10^3 ^b	5.1×10^2 ^b	0.88 ^a
	0.5% GX+ 0.5% GG + 2% NaCl + 2% ácido acético	1	9.3×10^2 ^c	58 ^c	0.88 ^a
		28	3.5×10^2 ^d	1.3×10^2 ^d	0.74 ^a
Emulsiones 20% p/p	0.5% GX + 5% AP + 2% NaCl + 2% ácido acético	1	3.9×10^4 ^e	5.3×10^2 ^e	1.0 ^a
		28	3.2×10^4 ^e	6.6×10^2 ^e	0.96 ^a
	1% GX+ 2% NaCl + 2% ácido acético	1	4.5×10^3 ^f	2.2×10^2 ^f	0.95 ^a
		28	4.3×10^3 ^f	2.2×10^2 ^f	0.95 ^a
	0.5% GX+ 0.5% GG + 2% NaCl + 2% ácido acético	1	7.8×10^2 ^g	84 ^g	0.81 ^a
		28	3.2×10^2 ^d	1.0×10^2 ^d	0.75 ^a

* supraíndices diferentes dentro de la misma columna indican que los valores difieren significativamente ($P < 0.05$).

Los barridos de frecuencia durante el almacenamiento de los sistemas estabilizados con almidón y goma xántica se muestran en las Figuras 5-30 (para 25% p/p) y 5-31 (para 20% p/p). Como puede observarse, el comportamiento es similar al de la fase continua, aunque con valores más altos de G' y G'' . El almacenamiento produjo, para las dos concentraciones lipídicas, sólo un ligero incremento en ambos módulos en contraste con lo observado en 5.4.1.5 para los sistemas que contenían NaCl pero no incluía ácido acético, en donde se reducía el módulo elástico. A pH bajo, la compatibilidad entre ambos polímeros mejora, lo cual conduce al desarrollo de una fase continua más estructurada en la cual puede ocurrir menor número de reacomodamientos y en consecuencia las propiedades reológicas de la emulsión no se ven afectadas.

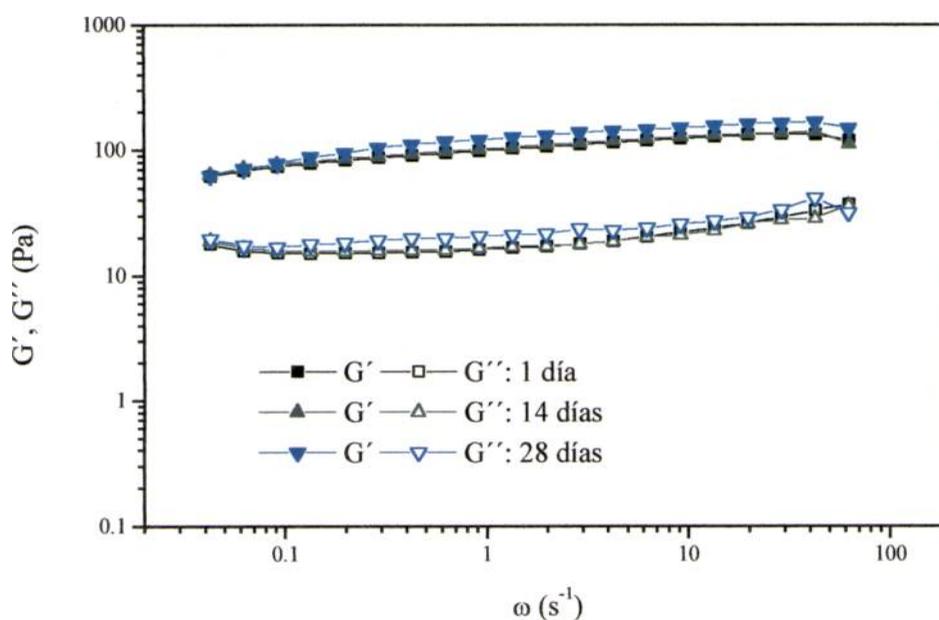


Figura 5-30: Módulos elástico y viscoso durante el almacenamiento de emulsiones o/w 25% estabilizadas con 5% AP + 0.5% GX que incluyen NaCl y ácido acético.

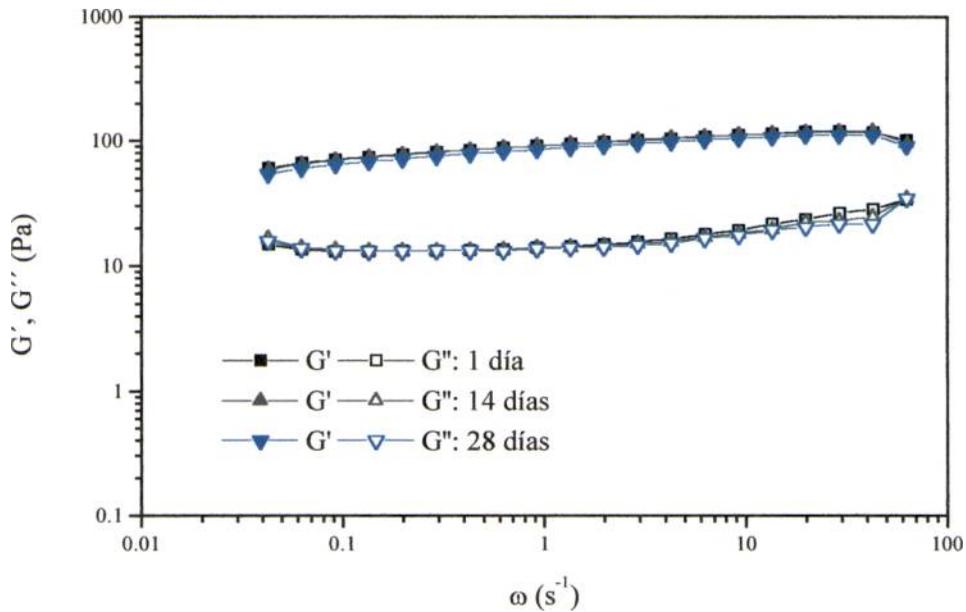


Figura 5-31: Módulos elástico y viscoso durante el almacenamiento de emulsiones o/w 20% estabilizadas con 5% AP + 0.5% GX que incluyen NaCl y ácido acético.

Las Figuras 3-32 y 3-33 muestran los barridos de frecuencia iniciales para las emulsiones 25% y 20% p/p respectivamente, estabilizadas con GX o con la mezcla de GX y GG. En ambos casos el almacenamiento no afectó significativamente las curvas obtenidas.

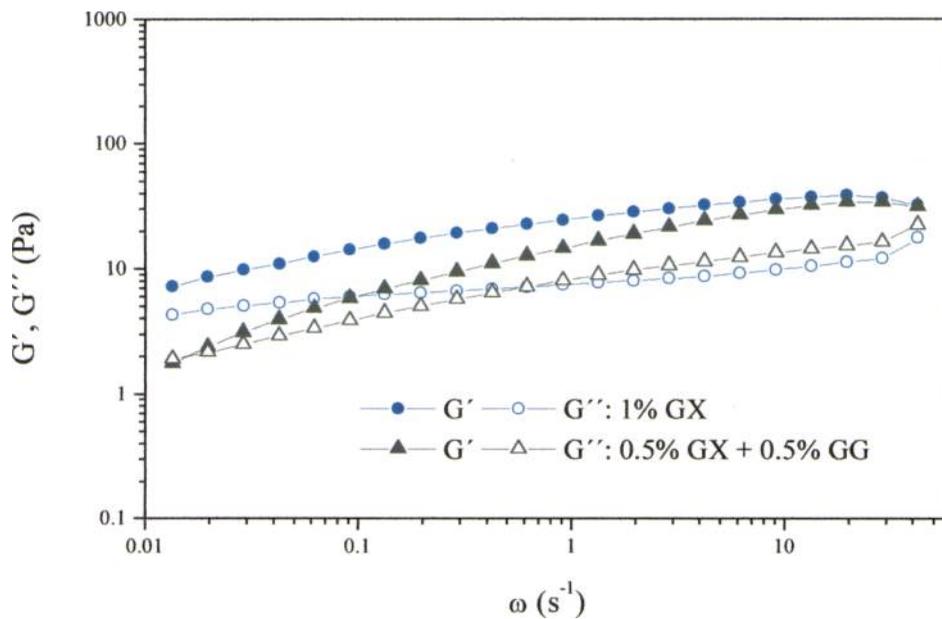


Figura 5-32: Comportamiento viscoelástico lineal inicial de las emulsiones 25% p/p estabilizadas con 1% GX o 0.5% GX + 0.5% GG, que incluyen NaCl y ácido acético.

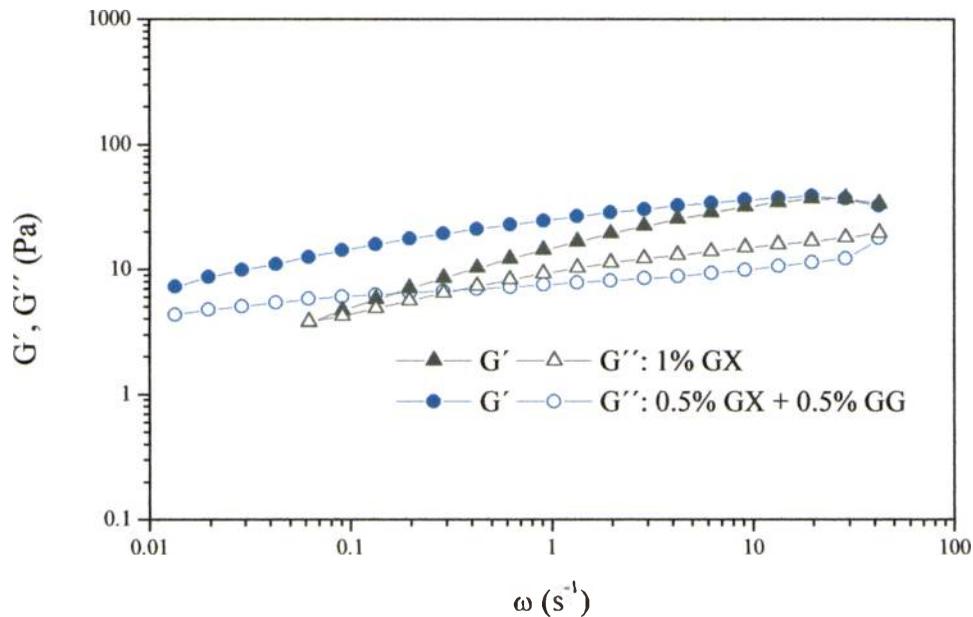


Figura 5-33: Comportamiento viscoelástico lineal inicial de las emulsiones 20% p/p estabilizadas con 1% GX o 0.5%GX + 0.5% GG, que incluyen NaCl y ácido acético.

Cuando la fase continua consistió en una mezcla de goma xántica y guar se observó un corrimiento en la frecuencia a la cual se produce el cruce de G' y G'' hacia menores valores cuando el contenido de aceite se incrementa. Así, para la fase continua, el cruce aparecía a una frecuencia de 0.2 s^{-1} , mientras que para la emulsión 20% aparece a 0.07 s^{-1} y para 25% p/p ocurre a 0.015 s^{-1} . Esto implica que cuanto mayor es el contenido de aceite de la emulsión se produce una red más entrecruzada y con mayor tiempo de relajación (mayor carácter sólido). En el caso de las emulsiones formuladas con 1% de goma xántica, el cruce de G' y G'' no fue observado mostrando un comportamiento tipo gel débil sobre todo el rango de frecuencias.

Los valores de η_0 de las emulsiones 20% y 25%, fueron del mismo orden que los caracterizados para los aderezos comerciales (Apéndice). En particular, las emulsiones con AP+GX con sal y ácido permitieron formular una emulsión de bajo contenido lipídico estable y con propiedades reológicas similares a las de un aderezo comercial no vertible, de contenido lipídico más de dos veces superior (54% p/p). Las emulsiones de bajo contenido lipídico estabilizadas con 1% GX tuvieron propiedades reológicas análogas a las de aderezos comerciales vertibles de contenido lipídico 34% p/p. Por otra parte las emulsiones estabilizadas con una mezcla de xántica y guar resultaron demasiado fluidas para ser aceptables comercialmente.

5.5 CONCLUSIONES

El problema de encontrar una composición de fase continua adecuada para una emulsión de bajo contenido lipídico no se resuelve simplemente con formular una dispersión de alta viscosidad ya que no siempre ésta asegura que no se producirán cambios en las propiedades reológicas, y lo que es todavía más importante tampoco garantiza que las emulsiones no se desestabilicen por cremado.

Los sistemas estabilizados únicamente con AP se desestabilizaron por cremado, siendo el sistema con NaCl el que cremó más rápidamente; a pesar de que los mayores valores de viscosidad se obtuvieron para estas dispersiones (con AP). Además, el módulo elástico de las emulsiones estabilizadas con AP disminuyó durante el almacenamiento. La disminución de las características elásticas de la red condujo a la pérdida de estabilidad de los sistemas debido al debilitamiento de la red gotas floculadas.

En cambio, las emulsiones estabilizadas con goma xántica presentaron una red fuertemente unida que no permitió reestructuraciones que condujeran al desarrollo de un frente de cremado.

Los sistemas estabilizados con una mezcla de GX + AP mostraron características de ambos polisacáridos, el debilitamiento de la red debido a AP y estabilidad debido a GX.

La reducción del contenido lipídico de las emulsiones hasta un 20% en presencia de 2% de NaCl y 2% de ácido acético condujo a emulsiones estables para todas las formulaciones ensayadas y con características reológicas similares a las de sistemas comerciales. La acidificación de la fase continua mejoró la compatibilidad entre la goma xántica y el almidón de papa inhibiéndose los cambios reológicos observados a pH neutro y permitiendo por su elevada viscosidad, obtener una formulación de un aderezo tipo no vertible de bajo contenido lipídico.

Las dispersiones de goma xántica fueron adecuadas para producir un aderezo tipo vertible cuyas características reológicas fueron poco afectadas con la incorporación de 2% NaCl y 2% ácido acético.

CONCLUSIONES GENERALES

En el presente trabajo de Tesis se llevaron a cabo estudios microestructurales, ópticos, reológicos para analizar el efecto de emulsificantes con distintos BHL, composición de la fase continua (con inclusión de diversos hidrocoloides: goma xántica, goma guar, almidón de papa) en la estabilidad de emulsiones con bajo contenido lipídico.

Las conclusiones a las que arribó a partir de los diferentes estudios realizados se detallan a continuación:

Aspectos microestructurales y estabilidad de emulsiones

- La microestructura de las emulsiones se determinó a partir de micrografías de las mismas para lo cual se aplicó y adaptó un método de determinación de distribuciones de tamaños de gotas mediante análisis de imágenes obtenidas con microscopio óptico.
- Esta metodología permitió detectar la presencia de flóculos, debido a la disminución de la repulsión electrostática causada por el agregado de NaCl en las emulsiones estabilizadas con emulsificantes no iónicos (ésteres de sorbitano).
- Las emulsiones estudiadas, a pesar de estar formuladas con un surfactante no iónico, presentaron potencial zeta, el cual se redujo cuando el sistema contenía NaCl. De este modo, la floculación detectada en estas condiciones fue debida a la reducción de la repulsión electrostática entre las gotas al incrementar la fuerza iónica.
- En los sistemas que contenían hidrocoloides, esta metodología permitió detectar agregados de gotas; estos agregados pueden ser explicados en términos de la floculación por exclusión causada por la presencia de moléculas de polisacárido no adsorbido. En estos casos se puede formar una red débil de partículas que ayuda a prevenir el cremado cuando el volumen entero de la emulsión está floculada.
- La técnica de análisis de imágenes permitió descartar la presencia del fenómeno de coalescencia en los ensayos de almacenamiento. Esta metodología tiene la ventaja de permitir discriminar entre gotas que han floculado y gotas que han sufrido coalescencia, lo cual es difícil de determinar mediante las otras técnicas.
- La principal desventaja de la técnica de análisis empleada es que no permite la cuantificación objetivo de tamaños de gota menores a 1µm, lo cual si se puede realizar con la técnica de dispersión de luz láser; la aplicación de esta técnica permitió detectar que las emulsiones que incluían hidrocoloides tenían una distribución bimodal de tamaños de partículas.
- Se desarrolló una metodología para evaluar las velocidades de cremado utilizando un método óptico basado en el análisis de la luz dispersada por las emulsiones. Para analizar los datos

experimentales de luz dispersada en sistemas polidispersos se empleó un modelo cinético de primer orden, que condujo al cálculo de constantes cinéticas que resultaron apropiadas para analizar la influencia de diversos factores que afectan la estabilidad frente al cremado. En particular, permitió analizar el efecto del BHL en las emulsiones 40 % p/p aceite en agua sin el agregado de hidrocoloides, observándose una relación no-lineal entre el balance hidrofílico-lipofílico y las constantes cinéticas.

- Valores altos de BHL condujeron a sistemas con mayor estabilidad lo cual se atribuyó al efecto de las interacciones estéricas. Además, no se detectó un efecto sinérgico entre mezclas de emulsificantes, a partir de lo cual en el resto del trabajo de Tesis se utilizó monoestearato de sorbitano polioxietilenado como agente emulsificante, ya que condujo a emulsiones con menores valores de tamaño de gota y mayor estabilidad.
- En los estudios de estabilidad durante el almacenamiento de emulsiones que incluyen hidrocoloides, se propuso un método de análisis alternativo que involucró el seguimiento de la posición del frente de cremado; esto pudo llevarse a cabo en este caso ya que existió un frente de avance de cremado nítido debido a que las emulsiones se encontraban altamente floculadas.
- La principal ventaja del método óptico para el análisis de la estabilidad de emulsiones es su simplicidad y velocidad de operación, lo cual permite comparar de manera objetiva la estabilidad de diferentes sistemas.

Comportamiento reológico

- El comportamiento reológico se estudió a través del análisis de las curvas de flujo en cizalla estacionaria, estudios dinámicos lineales, estudios no lineales de relajación del esfuerzo y ensayos transientes.
- Los ensayos de flujo en estado estacionario permitieron determinar que todos los sistemas estudiados presentaron un comportamiento pseudoplástico; además se observó en la mayoría de los sistemas, la presencia de una viscosidad newtoniana límite a bajas frecuencias (η_0), que tiene importantes consecuencias sobre la estabilidad de los sistemas.
- Se utilizó el modelo de Cross para el modelado de los datos experimentales de las curvas de flujo en estado estacionario obteniéndose los parámetros η_0 , τ (tiempo de relajación, relacionado con el comienzo de la región pseudoplástica) y m (relacionado con la velocidad de disminución de la viscosidad al aumentar la cizalla aplicada); dichos parámetros permitieron la comparación de los distintos sistemas en estudio.

- Los ensayos dinámicos en el rango viscoelástico lineal permitieron caracterizar las propiedades reológicas de los sistemas cuando éstos no son perturbados. En esos casos, se aplicó satisfactoriamente el modelo generalizado de Maxwell, que permitió obtener el espectro de tiempos de relajación. El espectro de tiempos de relajación es una función fundamental de los materiales viscoelásticos, ya que posee toda la información de las propiedades lineales de un material y es muy útil para determinar las características estructurales del sistema. Se utilizaron las ecuaciones de Baumgaertel-Schausberger-Winter y Chambon-Winter para modelizar los espectros obtenidos, obteniendo diferentes parámetros que permitieron caracterizar la estructura de los sistemas.
- Los estudios de relajación del esfuerzo, realizados a velocidades de deformación fuera del rango lineal, permitieron caracterizar el comportamiento no lineal de los sistemas, y evaluar las propiedades cuando se aplican grandes deformaciones como las que corresponden al procesamiento de alimentos o en fenómenos de tipo sensorial. En todos los casos se observó que el módulo de relajación no lineal podía ser factorizado en dos contribuciones, una dependiente del tiempo y otra dependiente de la deformación (función de amortiguación), con lo cual los ensayos de viscoelasticidad no lineal fueron descritos satisfactoriamente por el modelo de Wagner. La aplicación de este modelo permitió la predicción de las propiedades reológicas no lineales en ensayos de flujo transiente y de las viscosidades aparentes en estado estacionario en los sistemas estudiados.
- El agregado de hidrocoloides (goma xántica, GX; goma guar, GG; almidón de papa, AP) permitió incrementar la estabilidad y modificar las propiedades reológicas de los sistemas emulsionados. Las fases continuas de las emulsiones estudiadas presentaron un comportamiento pseudo-plástico en un amplio rango de velocidades de deformación. En las mismas se observan dos zonas distintas: la primera, a bajas velocidades de cizalla, indica una tendencia hacia un valor constante de viscosidad, η_0 . A velocidades de cizalla mayores, la curva de flujo presentaba un decaimiento tipo ley de la potencia en la viscosidad. Las fases continuas de la mayoría de las dispersiones presentaron un comportamiento en el cual G' fue mayor que G'' en todo el rango de frecuencias ensayadas, indicando la presencia de una estructura tipo gel débil. Salvo en el caso de las dispersiones de GG y de las dispersiones de GX+GG en presencia de NaCl y ácido acético, en los cuales se observó un cruce de las curvas a frecuencias intermedias entre los módulos viscoelásticos.

- Los polisacáridos utilizados para incrementar la vida útil de las emulsiones actuaron de diversas maneras ya sea a través del incremento de la viscosidad de la fase continua lo cual disminuyó la velocidad de cremado y/o a través de la formación de una red de partículas tipo gel débil que proporciona propiedades elásticas adicionales a la emulsión completa, de modo que el cremado pueda verse fuertemente.
- Las emulsiones formuladas con hicrocoloides, retuvieron esencialmente, las características de su fase continua aunque con diferencias de acuerdo al polisacárido utilizado. En particular, las emulsiones estabilizadas con 5% AP presentaron los valores más elevados de η_0 , estructura tipo gel y una elevada pendiente de la zona "plateau" indicando la presencia de numerosos entrecruzamientos en la estructura de la emulsión. Sin embargo a través del estudio de las propiedades reológicas no lineales se observó que la estructura tipo gel de las emulsiones estabilizadas con 5% AP fue la más sensible cuando se la sometió a grandes deformaciones.
- La presencia de NaCl en las emulsiones 35% formuladas con almidón de papa no afectó la pendiente de la región plateau (valor de n del espectro), sin embargo se redujo el rango de tiempos de relajación en la cual se extiende dicha región (valores entre λ_c y λ_p); en particular se redujo λ_p , indicando que el sistema posee mayor movilidad y además no se observó una región newtoniana a bajas velocidades de cizalla.
- Los sistemas estabilizados con 1% GX, 0.5% GX + 0.5% GG y 5% AP + 0.5% GX presentaron valores similares de η_0 mostrando una estructura tipo gel débil ($G' > G''$). La pendiente de la zona plateau del espectro de tiempos de relajación de los sistemas estabilizados con una mezcla de GX y GG fue mayor que la de las otras emulsiones debido al efecto sinérgico que mostraron dichas gomas. Además, las emulsiones estabilizadas con goma xántica y con una mezcla de xántica y guar presentaron una microestructura más resistente, tal como se derivó del análisis de los parámetros del modelo de Soskey-Winter para la función de amortiguación.
- Las emulsiones estabilizadas con 1% GG presentaron bajas viscosidades y un comportamiento viscoelástico lineal tipo solución concentrada, con lo cual no fue adecuada para la formulación de sistemas emulsionados.
- La adición de NaCl a las emulsiones 35% p/p que contenían GX afectó levemente a las propiedades reológicas debido a que dicha goma posee una estructura molecular rígida.
- Las emulsiones preparadas con AP+GX presentaron características reológicas intermedias entre los sistemas estabilizados solamente con AP o con GX. La presencia de NaCl en estos

sistemas provocó la desaparición de η_0 , lo cual es atribuible al efecto del NaCl sobre el almidón de papa.

Propiedades reológicas y estabilidad durante el almacenamiento de emulsiones

- El estudio de las propiedades reológicas y la estabilidad durante el almacenamiento permitió observar que el problema de encontrar una composición de fase continua adecuada para las emulsiones no se resuelve simplemente con formular una dispersión de alta viscosidad ya que no siempre ésta asegura propiedades reológicas constantes durante el almacenamiento, y lo que es todavía más importante, tampoco garantiza que las emulsiones no se desestabilicen por cremado.
- Se observó que los sistemas formulados únicamente con AP se desestabilizaron por cremado, aún cuando la fase continua poseía un elevado valor inicial de η_0 . En particular, el sistema con NaCl cremó más rápidamente, presentando una fase de retraso en el cremado característica de una emulsión altamente floculada.
- El módulo elástico de las emulsiones estabilizadas con AP disminuyó durante el almacenamiento debido a las complejas interrelaciones entre las fases dispersa y continua del sistema (retrogradación del almidón). La disminución de las características elásticas de la red condujo a una pérdida de estabilidad de las emulsiones debido al debilitamiento de la red de gotas interconectadas. Por lo tanto, el almidón por sí solo no resultó conveniente para formular un sistema emulsionado estable de bajo contenido lipídico.
- En las emulsiones con GX la estructura se encontró inmovilizada debido a una intensa interconexión de las gotas que persistió durante el almacenamiento, permitiendo la estabilidad cinética y reológica de esos sistemas.
- La tendencia de AP a debilitar la red que mantiene estable al sistema se evidenció en las emulsiones que contenían una mezcla de GX + AP ya que el almidón producía una disminución del módulo de pérdida a lo largo del tiempo, mientras que la presencia de goma xántica contrarrestó los reajustes de las gotas resultando que la emulsión no cremara.
- Las dispersiones con AP+GX permitieron formular emulsiones de bajo contenido lipídico (20%) estables frente a la presencia de NaCl y ácido acético lográndose además propiedades reológicas similares a las de un aderezo comercial no vertible y de contenido lipídico más de dos veces superior que la emulsión propuesta.
- Las emulsiones de bajo contenido lipídico (20%) estabilizadas con 1% GX tuvieron propiedades reológicas análogas a las de aderezos comerciales vertibles, de contenido lipídico

34% p/p. Las emulsiones estabilizadas con una mezcla de xántica y guar resultaron demasiado fluidas, en presencia de NaCl y medio ácido, para ser aceptables comercialmente.

En resumen, se logró reducir el contenido lipídico de las emulsiones hasta un 20% en presencia de un agente acidificante y NaCl, consiguiendo emulsiones estables y con características reológicas similares a las comerciales.

APÉNDICE

REOLOGÍA DE ADEREZOS COMERCIALES

Se realizó la caracterización reológica (curvas de viscosidad en estado estacionario y viscoelasticidad lineal de aderezos comerciales (origen, Estados Unidos): uno tipo French vertible y uno tipo Ranch no vertible.

La composición de los aderezos informada por el fabricante fue la siguiente:

Tabla A-1: Composición de los aderezos comerciales ensayados

Componente cada 100g	Aderezo tipo French	Aderezo tipo Ranch
Lípidos totales	34.4 g	54.1 g
Sodio	0.96 g	0.91 g
Carbohidratos totales	18.8 g	4.7 g
Proteínas	0 g	0 g

Las curvas de flujo en estado estacionario de los aderezos comerciales se muestran en la Figura 1 y los barridos de frecuencia en la Figura 2.

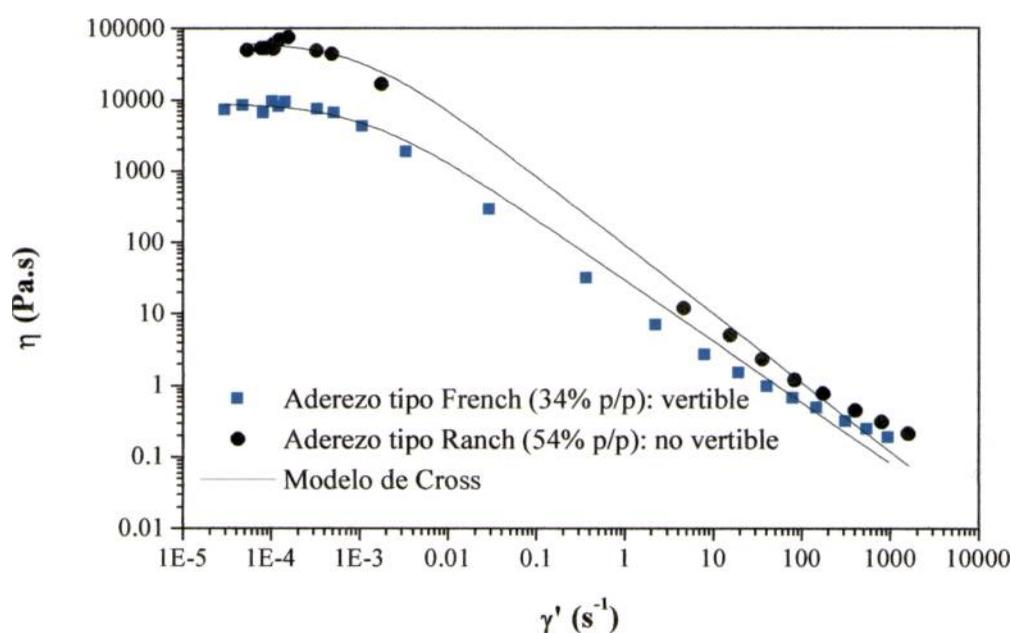


Figura A-1: Curvas de flujo en estado estacionario y η_0 (modelo de Cross) para los aderezos comerciales.

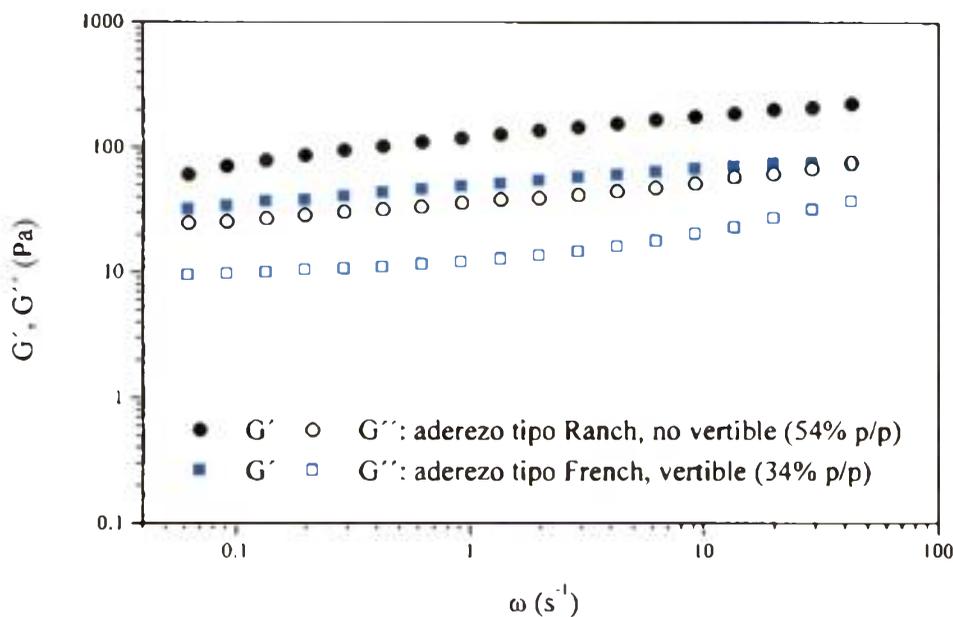


Figura A-2: Barridos de frecuencia para los aderezos comerciales ensayados.

Los aderezos no vertibles presentaron valores de η_0 mayores que los vertibles, 9.0×10^4 y 6.4×10^3 Pa.s respectivamente. En ambos casos, el módulo de almacenamiento fue mayor que el módulo de pérdida indicando una estructura tipo gel débil. En el rango de frecuencias estudiado (0.063 s^{-1} a 42.8 s^{-1}), el módulo complejo del aderezo no vertible varió entre 65.5 y 236.6 Pa; mientras que para el aderezo vertible se obtuvieron valores menores del módulo complejo, entre 33.3 y 82.1 Pa.

REFERENCIAS

-
- Aizawa, H.; Tsutsumi, M.; Masaki, T.; Liu, X.Q.; 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). *Journal of Japanese Society of Food Science and Technology* 47 (7): 487-495.
 - Akoh, C.C. (1998). Fat Replacers. *Food Technology* 52 (3): 47-55.
 - Al-Sabagh, A.M. (2002). The relevance HLB of surfactants on the stability of asphalt emulsion. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 204: 73-83.
 - Alloncle, M.; Lefebvre, J.; Llamas, C.; Doublier, J.L. (1989). A rheological characterization of cereal starch-galactomannan mixtures. *Cereal Chemistry* 66 (2): 90-93.
 - Almdal, K.; Dyre, J.; Hvidt, S.; Kramer, O. (1993). Towards a phenomenological definition of the term "gel". *Polymers gels networks* 1(1): 5-18.
 - Bani-Jaber, A.; McGuirre, J.; Ayres, J.W.; Daeschel, M.A. (2000). Efficacy of the antimicrobial peptide nisin in emulsifying oil in water. *Journal of Food Science* 65 (3): 502-506.
 - Barnes, H.A.; Hutton, J.F.; Walters, K. (1989). *An Introduction to Rheology*, Rheology Series 3. Elsevier Scientific Pub. Co., Amsterdam.
 - Baumgaertel, M.; Schausberger, A.; Winter, H.H. (1990). The relaxation of polymer with linear flexible chains of uniform length. *Rheological Acta* 29: 400-408.
 - BeMiller, J.N.; Whistler, R.L. (1996). Carbohydrates. En *Food Chemistry* (3). Ed. Fennema, O.R. Marcel Dekker, New York. Pág.157-223.
 - BeMiller, J.N.; Daniels, J.R. (2002). Phosphate esters in potato starch. Disponible de: www.cfs.purdue.edu/class/F&N630/Virt_Class_2/starch630.htm.
 - Bergenståhl, B. (1995). Emulsions. En *Physico-chemical Aspects of Food Processing*. Ed. Beckett, S.T. Blackie Academic and Professional, Glasgow. Pág. 49-64.
 - Berli, C.; Deiber, J.A.; Añon, M.C. (1999). Heat-induced phenomena in soy protein suspensions. Rheometric data and theoretical interpretation. *Journal of Agriculture and Food Chemistry* 47: 893-900.
 - Berli, C.; Quemada, D.; Parker, A. (2002). Modelling the viscosity of depletion flocculated emulsions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 203: 11-20.
 - Biliaderis, C.G.; Zawistowsky, J. (1990). Viscoelastic behavior of aging starch gels: effects of concentration, temperature, and starch hydrolysates on network properties. *Cereal Chemistry* 67 (3): 240-246.

-
- Binks, B.P. (1998). Emulsions-Recent Advances in understanding. En: Modern Aspects of Emulsion Science. Ed. Binks, B. P. Royal Society of Chemistry, London. Pág. 1-18.
 - Bistany, K.L.; Kokini, J.L. (1983). Comparison of steady shear rheological properties and small amplitude dynamic viscoelastic properties of fluid food materials. *Journal of Textures Studies* 14: 113-124.
 - Boyd, J.; Parkinson, C.; Sherman, P. (1972). Factors affecting emulsion stability, and the HLB concept. *Journal of Colloid and Interface Science* 41 (2): 359-370.
 - Burns, J.L.; Yan, Y.; Jameson, G.L.; Biggs, S. (1999). Relationship between interaction forces and the structural compactness of depletion flocculated colloids. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 162: 265-277.
 - Campanella, O.H.; Dorward, N.M.; Singh, H. (1995). A study of the rheological properties of concentrated food emulsions. *Journal of Food Engineering* 25: 427-440.
 - Carriere, C.J.; Inglett, G.R. (2003). Constitutive analysis of the nonlinear viscoelastic properties of cellulosic fiber gels produced from corn or oat hulls. *Food Hydrocolloids* 17: 605-614.
 - Carreau, P.J., De Kee, D.C.R.; Chhabra, R.P. (1997). *Rheology of polymeric systems: principles and applications*. Hanser Gardner Publications Inc., Cincinnati.
 - Casas, J.A., Mohedano, A.F.; García-Ochoa, F. (2000). Viscosity of guar gum and xanthan/guar gum mixture solutions. *Journal of Science of Food and Agriculture* 80: 1722-1727.
 - Cenens, C.; Van Beurden K.P.; Jenné, R.; Van Impe, J.F. (2001). On the development of a novel image analysis technique to distinguish between flocs and filaments in activated sludge images. *Proceeding 3 IWA International Conference on microorganisms in activated sludge and biofilm processes*. Pág. 282-289.
 - Chambon, F.; Winter, H.H. (1985). Stopping of crosslinking reaction in PDMS polymer at the gel point. *Polymer Bulletin* 13: 499-503.
 - Chaplin, M. (2002). Xanthan gum. Available from: http://www.sbu.ac.uk/water/xanthan_gum.htm, accessed March 10.
 - Chanamai, R; McClements, D.J. (2000). Creaming stability of flocculated monodisperse oil-in-water emulsions. *Journal of Colloid and Interface Science* 225: 214-218.
 - Charalambous, G.; Doxastakis, G. (1989). *Food Emulsifiers: chemistry, technology. Functional properties and applications*. Elsevier, Amsterdam.
 - Chiotelli, E.; Pilosio, G.; Le Meste, M. (2002). Effect of sodium chloride on the gelatinization of starch: a multimeasurement study. *Biopolymers* 63 (1): 41-58.

- Chiralt, A.; Salazar, J.A.; Ferragut, V. (1994). Rheological study of o/w emulsions containing dried whole egg and locust bean gum. *Journal of Texture Studies* 25: 33-43.
- Chow, M.C.; Ho, C.C. (1996). Properties of palm-oil-in-water emulsions: Effects of mixed emulsifiers. *Journal of American Oil Chemistry Society* 73: 47-53.
- Clark R.C. (1987). Viscoelastic response of xanthan/guar gum blends. En: *Gums and stabilizers for the food industry*, Vol. 4. Eds. Phillips, G.; Williams, P.; Wedlock, D. IRL Press, Oxford. Pág. 165-172,
- Clegg, S.M. (1995). Thickeners, gells and gelling. En: *Physico-chemical Aspects of Food Processing*. Ed. Beckett, S.T. Blackie Academic and Professional, Glasgow. Pág. 117-141.
- Código Alimentario Argentino. (1996). Capítulo XVIII. de la Canal y Asociados SRL, Buenos Aires.
- Codex Alimentarius. (1984). Aditivos Alimentarios. Programa conjunto FAO/OMS sobre normas alimentarias. Comisión del Codex Alimentarius, Roma.
- Conde-Petit, B.; Pfrirer, A.; Escher, F. (1997) Influence of xanthan on the rheological properties of aqueous starch-emulsifier systems. *Food Hydrocolloids* 11: 393-399.
- Courthaudon, J.L.; Dickinson, E.; Christie, W.W. (1991). Competitive adsorption of lecithin and β -casein in oil in water emulsions. *Journal of Agriculture and Food Chemistry* 39 (8): 1365-1368.
- da Silva, L.; Gonçalves, M.P.; Rao, M.A. (1993). Viscoelastic behavior of mixtures of locust bean gum and pectin dispersions. *Journal of Food Engineering* 18: 211-228.
- De Rosa, M.E.; Winter, H.H. (1994). The effect of entanglements on the rheological behavior of polybutadiene critical gels. *Rheological Acta* 33: 220-237.
- Dea, I.; Morris, E.; Rees, D.; Welsh, J. (1977). Associations of like and unlike polysaccharides: Mechanism and specificity in galactomannans, interacting bacterial polysaccharides, and related systems. *Carbohydrate Research* 57: 249-272.
- Demetriades, K.; Coupland, J.N.; McClements, D.J. (1997a) Physical properties of whey protein stabilized emulsions as related to pH and NaCl. *Journal of Food Science* 62 (2): 342-347.
- Demetriades, K.; Coupland, J.N.; McClements, D.J. (1997b) Physicochemical properties of whey protein-stabilized emulsions as affected by heating and ionic strength. *Journal of Food Science* 62 (3): 462-467.
- Demetriades, K.; McClements, D.J. (1998). Influence of dextran sulfate and NaCl on the flocculation of oil-in-water emulsions stabilized by a nonionic surfactant. *Journal of Agriculture and Food Chemistry* 46: 3929-3935.

-
- Demetriades, K.; McClements, D.J. (1999). Flocculation of whey protein stabilized emulsions as influenced by dextran sulfate and electrolyte. *Journal of Food Science* 64 (2): 206-210.
 - Dickinson, E.; Murray, B.S.; Stainsby, G. (1989). A rapid routine method for monitoring creaming behaviour in small samples of food emulsions. *Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie* 22: 25-28.
 - Dickinson, E.; Stainsby G. (1982). *Colloids in food*. Applied Science Publishers Ltd., Essex.
 - Dickinson, E. (1992). *Introduction to food colloids*. Oxford University Press, Oxford.
 - Dickinson, E.; Owusu, R.K.; Tan, S.; Williams, A. (1993). Oil-soluble surfactants have little effect on the competitive adsorption of α -lactalbumin and β -lactoglobulin in emulsions. *Journal of Food Science* 54 (2): 295-298.
 - Dickinson, E.; Ma, J.; Povey, M.J.W. (1994). Creaming of concentrated oil-in-water emulsions containing xanthan. *Food Hydrocolloids* 8 (5): 481-497.
 - Dickinson, E. (1997). Properties of emulsions stabilized with milk proteins: overview of some recent developments. *Journal of Dairy Science* 80 (10): 2607-2619.
 - Dickinson, E. (1998). Proteins at interfaces and in emulsions: stability, rheology and interactions. *Journal of Chemical Society, Faraday Transactions* 94 (12): 1657-1669.
 - Dickinson, E. (2003). Hydrocolloids at interfaces and the influence on the properties of dispersed systems. *Food Hydrocolloids* 17: 25-39.
 - Dukhin, S.S.; Sjöblom, J.; Wasan, D.T.; Sæther, Ø. (2001). Coalescence coupled with either coagulation or flocculation in dilute emulsions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 180: 223-234.
 - Dziezak, J.D. (1991). A focus on gums. *Food Technology* 45 (3): 116-132.
 - Eliasson, A.V. (1986). Viscoelastic behaviour during the gelatinization of starch I: Comparison of wheat, maize, potato and waxy-barley starches. *Journal of Texture Studies* 17 (3): 253-265.
 - Ellis, H.S.; Ring, S.G.; Whittman, M.A. (1988). Time-dependent changes in the size and volume of gelatinized starch granules on storage. *Food Hydrocolloids* 2 (4): 321-328.
 - Evans, I.D.; Haisman, D.R. (1982). The effect of solutes on the gelatinisation temperature range of potato starch. *Starch* 34: 224-231.
 - Fasihuddin, B.A.; Williams, P.A. (1999). Effect of salts on the gelatinization and rheological properties of sago starch. *Journal of Agriculture and Food Chemistry* 47: 3359-3366.

- FDA. (2000). A Food Additive Database. Center for Food Safety & Applied Nutrition, U.S. Food & Drug Administration, U.S. Department of Health & Human Services. Disponible de: <http://vm.cfsan.fda.gov/~dms/eafus.html>.
- Ferrero, C. (1992). Efecto de la congelación y almacenamiento en el deterioro de suspensiones de almidón gelatinizado. Tesis Doctoral. Facultad de Ciencias Exactas, UNLP.
- Ferrero, C.; Martino, M.; Zaritzky, N. (1993). Stability of frozen starch pastes: effect of freezing, storage and xanthan gum addition. *Journal of Food Processing and Preservation* 17: 191-211.
- Ferry, J.D. (1980). *Viscoelastic properties of polymers*. John Wiley and Sons, New York.
- Ford, L.D.; Borwankar, R.; Martin, R.W.; Halcomb, D.N. (1997). Dressing and Sauces. En *Food Emulsions* (3). Eds. Friberg, S.; Larsson, K. Marcel Dekker, New York. Pag. 367-412
- Franco, J.M.; Berjano, M.; Guerrero, A.; Muñoz, J.; Gallegos, C. (1995a). Flow behavior and stability of light mayonnaise containing a mixture of egg yolk and sucrose stearate as emulsifiers. *Food Hydrocolloids* 9: 111-121.
- Franco, J.M.; Guerrero, A.; Gallegos, C. (1995b). Rheology and processing of salad dressing emulsions. *Rheology Acta* 34: 513-524.
- Franco, J.M.; Berjano, M.; Gallegos, C. (1997). Linear viscoelasticity of salad dressing emulsions. *Journal of Agriculture and Food Chemistry* 45 (3): 713-719.
- Franco, J.M.; Gallegos, C.; Barnes, H.A. (1998a). On Slip effects in steady-state flow measurements of oil-in-water foods emulsions. *Journal of Food Engineering* 36: 89-102.
- Franco, J.M.; Raymundo, A.; Sousa, I.; Gallegos, C. (1998b). Influence of processing variables on the rheological and textural properties of lupin protein-stabilized emulsions. *Journal of Agriculture and Food Chemistry* 46: 3109-3115.
- Friberg, S. (1997). Emulsion stability. En *Food Emulsions* (3). Eds. Friberg, S.; Larsson, K. Marcel Dekker, New York. Pag. 1-55
- Gallegos, C.; Berjano, M.; García, F.P.; Muñoz, J.; Flores, V. (1988). Aplicación de un modelo cinético al estudio del flujo transitorio en mayonesas. *Grasas y aceites* 39: 254-263.
- Gallegos, C.; Berjano, M.; Choplin, L. (1992). Linear viscoelastic behavior of commercial and model mayonnaise. *Journal of Rheology* 36: 465-478.
- Gallegos, C.; Berjano, M.; Muñoz, J.; Flores, V. (1992). Transient flow of mayonnaise described by a nonlinear viscoelasticity. *Journal of Texture Studies* 23: 153-168.
- Gallegos, C.; Franco, J.M. (1999). Rheology of food, cosmetics and pharmaceuticals. *Current Opinion in Colloid & Interface Science* 4: 288-293.

-
- Gaonkar, A.G. (1991). Surface and interfacial activities and emulsion characteristics of some food hydrocolloids. *Food Hydrocolloids* 5 (4): 329-337.
 - Garti, N. (1997) Progress in stabilization and transport phenomena of double emulsions in food applications. *Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie* 30: 222-235.
 - Garti, N. (1999). Hydrocolloids as emulsifying agents for oil-in-water emulsions. *Journal of dispersions science and technology* 20: 327-355.
 - Garti, N., Aserin, A., Slavin, Y. (1999b). Competitive adsorption in o/w emulsions stabilized by the new *Portulaca oleracea* hydrocolloid and nonionic emulsifiers. as emulsifying agents for oil-in-water emulsions. *Food Hydrocolloids* 13: 139-144.
 - Giboreau, A.; Cuvelier, G.; Launay, B. (1994). Rheological behaviour of three biopolymer/water systems, with emphasis on yield stress and viscoelastic properties. *Journal of Textures Studies* 25: 119-137.
 - Green, J.M.; Margerison D. (1978). *Statistical treatment of experimental data*. Elsevier Scientific Pub. Co., Amsterdam.
 - Guerrero, A.; Partal, P.; Gallegos, C. (1998). Linear viscoelastic properties of sucrose ester-stabilized oil-in-water emulsions. *Journal of Rheology* 42 (6): 1375-1388.
 - Haw, M.D.; Poon, W.C.K.; Pusey, P.N. (1994). Structure factors from cluster-cluster aggregation simulation at high concentration. *Physica A* 208: 8-17.
 - Huang, X.; Kakuda, Y.; Cui, W. (2001). Hydrocolloids in emulsions: particle size distribution and interfacial activity. *Food Hydrocolloids* 15: 533-542.
 - Hunt, J.; Dalgleish, D. (1994). Effect of pH on the stability and surface composition of emulsions made with whey protein isolate. *Journal of Food Science* 59: 2131- 2136.
 - Hunt, J.; Dalgleish, D. (1995). Heat stability of oil-in-water emulsions containing milk proteins: effect of ionic strength and pH. *Journal of Food Science* 60 (5): 1120-1131.
 - Jayme, M.L.; Dunstan, D.E.; Gee, M.L. (1999). Zeta potentials of gum arabic stabilised oil in water emulsions. *Food Hydrocolloids* 13: 459-465.
 - Jokela, P.; Fletcher, P.D.; Aveyard, R.; Lu J.R. (1990). The use of computerized microscopic image analysis to determine emulsion droplet size distributions. *Journal of Colloid and Interface Science* 134 (2): 417-426.
 - Kokini, J.L.; Fischbach, E.R. (1988). Storage stability of model sucrose, salt added o/w emulsions through steady shear and creep rheological measurements. *Journal of Food Processing and Preservation* 12 (4): 293-308.

- Kokini, J.L.; Wang, C-F.; Huang, H.; Shrimanker, S. (1995). Constitutive models of foods. *Journal of Texture Studies* 26: 421-455.
- Kokini, J.L.; Dhanasekharan, M.; Wang, C-F.; Huang, H. (2000). Integral and differential linear and nonlinear constitutive models for the rheology of wheat flour doughs. In *Food Preservation Technology Series: Trends in Food Engineering*. Eds. Lozano, J.; Añon, M.C.; Parada-Arias, E.; Barbosa-Cánovas, G. Technomic Publishing Co. Inc., Lancaster. Pag. 99-115.
- Krog, N.J. (1997). Food Emulsifiers. En *Food Emulsions* (3). Eds. Friberg, S.; Larsson, K. Marcel Dekker, New York.
- Kwon, B.D; Foss, P.A.; Rha, CH.K. (1987). Rheological characterization of high viscosity polysaccharides. En *Industrial Polysaccharides: Genetic Engineering, Structure/Property Relations and Applications*. Ed. Yalpani, M. Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam. Pag. 223-266.
- Lahtinen, S. (1987). A dynamic analysis model for stress decay in emulsions under steady shear rate. *Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie* 20: 26-28.
- Lai, V.M.F.; Huang, A.L.; Lii, C.Y. (1999). Rheological properties and phase transition of red algal polysaccharide-starch composites. *Food Hydrocolloids* 13: 409-418.
- Latreille, B.; Paquin, P. (1990). Evaluation of emulsion stability by centrifugation with conductivity measurements. *Journal of Food Science* 55(6): 1666-1668.
- Launay, B.; Doublier, J.L.; Cuvelier, G. (1986). Flow properties of aqueous solutions and dispersions of polysaccharides. En *Functional Properties of Food Macromolecules*. Eds. Mitchell, J.R.; Ledward, D.A. Elsevier Applied Science Publishers, Essex. Pag: 1-78.
- Liang, W.; Tadros, Th.F.; Luckham, P.F. (1993). Effect of volume fraction and particle size on depletion flocculation of a sterically stabilized latex dispersion induced by addition of poly(ethylene oxide). *Journal of Colloid and Interface Science* 155: 156-164.
- Lii, Ch.; Tomasik, P; Hung, W.; Lai, V. (2002). Revised look at the interaction of starch with electrolyte: effect of salts of metals from the first non-transition group. *Food Hydrocolloids* 16: 35-45.
- Lopes, I.; Andrade, C.T.; Milas, M.; Rinaudo, M. (1992). Role of conformation and acetylation of xanthan on xanthan-guar interaction. *Carbohydrate Polymers* 17: 121-126.
- Ma, L.; Barbosa-Cánovas, G.V. (1995). Rheological characterization of mayonnaise. Part II: flow and viscoelastic properties at different oil and xanthan gum concentrations. *Journal of Food Engineering* 25: 409-425.

-
- Madiedo, J.M.; Franco, J.M.; Valencia, C.; Gallegos, C. (2000). Modeling of the non-linear rheological behavior of a lubricating grease at low-shear rates. *Journal of Tribology* 122: 590-596.
 - McCleary, B.V.; Dea, I.; Windust, J.; Cooke, D. (1984). Interaction properties of D-galactose-depleted guar galactomannan samples. *Carbohydrate Polymers* 4 (4): 253-270.
 - McClemens D.J. (1999). *Food Emulsions: Principles, Practice and Techniques*. CRC Press, Boca Raton.
 - McClements, D.J. (2000). Comments on viscosity enhancement and depletion flocculation by polysaccharides. *Food Hydrocolloids* 14: 173-177.
 - Mills, P.L.; Kokini, J.L. (1984). Comparison of the steady shear and dynamic viscoelastic properties of guar and karaya gums. *Journal of Food Science* 49: 1-4.
 - Moates, G.K.; Watson, A.D.; Robins, M.M. (2001). Creaming and oscillation rheology of weakly flocculated concentrated emulsions. *Colloids and Surfaces A* 190: 167-178.
 - Mours, M.; Winter, H.H. (2000). Mechanical Spectroscopy. En: *Methods in Polymer Science: Modern Methods in Polymer Research and Technology*. Ed: Tanaka, T. Academic Press, San Diego. Pag. 495-546.
 - Narsimhan, G. (1992). Emulsions. En: *Physical chemistry of foods*. Ed: Schwartzberg, H.G.; Hartel, R.W. Marcel Decker, Inc. Nueva York. Pag. 307-386.
 - Muñoz, J.; Sherman, P. (1990). Dynamic viscoelastic properties of some commercial salad dressings. *Journal of Texture Studies* 21: 411-426.
 - Navarro, A.; Martino, M.; Zaritzky, N. (1997). Viscoelastic properties of frozen starch-triglycerides systems. *Journal of Food Engineering* 34: 411-427.
 - Oosten, B.J. (1982). Tentative hypothesis to explain how electrolytes affect the gelatinisation temperature of starches in water. *Starch* 34: 233-239.
 - Owusu Apenten, R.K.; Zhu, Q.H. (1996). Interfacial parameters for selected Spans and Tweens at the hydrocarbon-water interface. *Food Hydrocolloids* 10 (1): 27-30.
 - Pal, R. (1996). Rheology of emulsions containing polymeric liquids. En *Encyclopedia of Emulsion Technology*, Vol. 4. Ed.: Becher, P. Marcel Decker, Nueva York. Pag. 94-263.
 - Papageorgiou, M.; Kasapis, S.; Richardson, R.K. (1994). Steric exclusion phenomena in gellan/gelatin systems I. Physical properties of single and binary gels. *Food Hydrocolloids* 8: 97-112.

-
- Paraskevopoulou, A.; Kiosseoglou, V.; Alevisopoulos, S.; Kasapis, S. (1997). Small deformation properties of model salad dressings prepared with reduced cholesterol egg yolk. *Journal of Texture Studies* 28: 221-237.
 - Parker, A.; Gunning, P.A.; Ng, K.; Robins, M.M. (1995). How does xanthan stabilise salad dressing?. *Food Hydrocolloids* 9 (4): 333-342.
 - Parker, R.; Ring, S. (2001). Aspects of physical chemistry of starch. *Journal of Cereal Science* 34: 1-17.
 - Partal, P.; Guerrero, A.; Berjano, M.; Muñoz, J.; Gallegos, C. (1994). Flow behavior and stability of oil-in-water emulsions stabilized by a sucrose palmitate. *Journal of Texture Studies* 25: 331-348.
 - Partal, P.; Guerrero, A.; Berjano, M.; Gallegos, C. (1999). Transient flow of o/w sucrose palmitate emulsions. *Journal of Food Engineering*. 41: 33-41.
 - Pasika, W.M. (1977). Polysaccharide Polyelectrolytes. En *Extracellular microbial polysaccharides*. Eds: Sandford, P.A. y Laskin, A. ACS Symposium Series. Washington D.C. Pag. 128-143.
 - Peressini, D.; Sensidoni, A.; de Cindio, B. (1998). Rheological characterization of traditional and light mayonnaises. *Journal of Food Engineering* 35: 409-417.
 - Pérez Riscardo, M.A. (2000). Comportamiento reológico de emulsiones o/w de bajo contenido en aceite estabilizadas con yema de huevo. Tesis de Maestría. Universidad de Huelva, España.
 - Pettitt, D.J. (1980). Xanthan Gum. En: *Food Hydrocolloids-I*. Ed: Glicksman, M. CRC Press, Boca Ratón. Pag. 127-149.
 - Pettitt, D.J.; Waybe, J.E.B.; Nantz, J.R.; Shoemaker, C.F. (1995). Rheological properties of solutions and emulsions stabilized with xanthan gum and propylene glycol alginate. *Journal of Food Science* 60: 528-531
 - Pilhofer, G.M.; McCarthy, M.J.; Kauten, R.J.; German, J.B. (1993). Phase separation in optically opaque emulsions. *Journal of Food Engineering* 20: 369-380.
 - Pinfield, V.; Dickinson, E.; Povey, M. (1997). Modeling of combined creaming and flocculation in emulsions. *Journal of Colloid and Interface Science* 186: 80-89.
 - Pszczola, D.E. (1999). Starches and gums move beyond fat replacement. *Food Technology* 53 (8): 74-81.
 - Pusey, P.N.; Pirie, A.D.; Poon, W.C.K. (1993). Dynamics of colloid-polymer mixtures. *Physica A* 201: 322-331.

-
- Quemada, D; Berli, C. (2002). Energy of interaction in colloids and its implications in rheological modeling. *Advances in Colloid and Interface Science* 98: 51-85.
 - Rahalkar, R.R. (1992). Viscoelastic properties of oil-water emulsions. En *Viscoelastic properties of food*. Eds. Rao, M.A.; Steffe, J.F. Elsevier Applied Science Publishers, London.
 - Raymundo, A.; Franco, J.M.; Partal, P.; Sousa, I.; Gallegos, C. (1999). Effect of the lupin protein/surfactant ratio on the linear viscoelastic properties of oil-in-water emulsions. *Journal of Surfactants and Detergents* 4: 545-551.
 - Reiffers-Magnani, C.K.; Cuq, J.L.; Watzke, H.J. (1999). Composite structure formation in whey protein stabilized O/W emulsions. I. Influence of the dispersed phase on viscoelastic properties. *Food Hydrocolloids* 13: 303-316.
 - Robins, M.M.; Hibberd, D.J. (1998). Emulsion flocculation and creaming. En: *Modern Aspects of Emulsion Science*. Ed. Binks, B. P. Royal Society of Chemistry, London. Pag. 115-144.
 - Robins, M.M. (2000). Emulsions – creaming phenomena. *Current Opinion in Colloid and Interface Science* 5: 265-272.
 - Robins, M.M.; Watson, A.; Wilde, P. (2002). Emulsions-creaming and rheology. *Current Opinion in Colloid and Interface Science* 7: 419-425.
 - Rochefort, W.E.; Middleman, S. (1987). Rheology of xanthan gum: salt, temperature, and strain effects in oscillatory and steady shear experiments. *Journal of Rheology* 31: 337-369.
 - Rodd, A.B.; Dunstan, D.E.; Boger, D.V. (2000). Characterization of xanthan gum solutions using dynamic light scattering and rheology. *Carbohydrate Polymers* 42: 159-174.
 - Sánchez, M.C.; Valencia, C.; Franco, J.M.; Gallegos, C. (2001). Wall slip phenomena in oil-in-water emulsions: effect of some structural parameters. *Journal of Colloids and Interface Science* 241: 226-232.
 - Sanderson, G.R. (1981). Polysaccharides in foods. *Food Technology* 35 (7): 50-83
 - Schorsch, C.; Garnier, C; Doublier, J.L. (1997). Viscoelastic properties of xanthan/galactomannan mixtures: comparison of guar gum with locust bean gum. *Carbohydrate Polymers* 34: 165-175.
 - Soskey, P.R.; Winter, H.H. (1984). Large step shear strain experiments with parallel-disk rotational rheometers. *Journal of Rheology* 28 (5): 625-634.
 - Smittle, R.B. (2000). Microbiological Safety of mayonnaise, salad dressings, and sauces produced in the United States: a review. *Journal of Food Protection* 63 (8): 1144-1153.

- Steffe, J.F. (1996). *Rheological methods in food process engineering*. Freeman Press, East Lansing, EEUU.
- Tolstoguzov, V. (2003). Thermodynamic considerations of starch functionality in foods. *Carbohydrate Polymers* 51: 99-111.
- Tschoegl, N. W. (1989). *The Phenomenological Theory of Linear Viscoelastic Behaviour*. Suringer, New York.
- Verhaegh, N.A.M.; Vanduijneveldt, J. S.; Dhont, J.K.G.; Lekkerkerker, H.N.W. (1996). Fluid-fluid phase separation in colloid-polymer mixtures studied with small angle light scattering and light microscopy. *Physica A* 230: 409-436.
- Wagner, M.H. (1976). Analysis of time-dependent nonlinear stress-growth data for shear and elongational flow of a low-density branched polyethylene melt. *Rheology Acta* 15 (2): 136-145.
- Walstra, P. (1996). Dispersed systems. En *Food Chemistry* (3). Ed. Fennema, O.R. Marcel Dekker, New York. Pag. 95-155.
- Whistler, R.L.; BeMiller, J. (1984). Molecular structure of starch. En: *Starch, chemistry and technology*. Ed: Whistler, R.L.; BeMiller, J; Paschall, E. Academic Press, Orlando.
- Wooton, M.; Bamunuarachchi, A. (1980). Application of DSC to starch gelatinisation. *Starch* 32: 126-132.
- Yilmazer, G.; Kokini, J.L. (1992). Effect of salt on the stability of propylene glycol alginate/xanthan gum/polysorbate-60 stabilized oil-in-water emulsions. *Journal of Texture Studies* 23: 195-213.
- Young, A.H. (1984). Fractionation of Starch. En *Starch, chemistry and technology* (2). Eds. Whistler, R.L.; BeMiller, J.N.; Paschall, E.F. Academic Pres, Orlando. Pag. 249-283.
- Yu, C.; Gunasekaran, S. (2001). Correlation of dynamic and steady flow viscosities of food material. *Applied Rheology* 11 (3): 134-140.
- Zobel, H.F. (1984). Gelatinization of Starch and Mechanical Properties of Starch Pastes. En: *Starch. Chemistry and Technology* (2). Eds. Whistler, R.L; BeMiller, J.N.; Paschall, E.F. Academic Press, Orlando. Pag. 285-305.