

## REOLOGÍA Y MICROESTRUCTURA DE EMULSIONES ACEITE EN AGUA (O/W) ESTABILIZADAS CON MEZCLAS DE HIDROCOLOIDES

Gabriel Lorenzo<sup>1,2</sup>, Noelia Mori Cortés<sup>1</sup>, Noemí Zaritzky<sup>1,2</sup> y Alicia N. Califano<sup>1</sup>

<sup>1</sup>CIDCA, CONICET, Fac. Cs. Exactas, UNLP, 47 y 116, La Plata (1900), Argentina.

<sup>2</sup>Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional de La Plata.

e-mail de contacto: [noe89lp@hotmail.com](mailto:noe89lp@hotmail.com)

### INTRODUCCIÓN

El campo de las emulsiones alimenticias ha sido ampliamente abordado en los últimos años [1,2], dando lugar a una gran diversidad de productos con distintas características estructurales y un comportamiento viscoelástico marcadamente diferente. Las emulsiones aceite en agua (o/w) se utilizan en numerosos procesos industriales y son la base de muchos productos alimenticios. Las emulsiones son sistemas termodinámicamente inestables y cuando el contenido lipídico es reducido esta inestabilidad se hace mayor. Esto hace imprescindible el agregado de emulsificantes y/o espesantes para volverlas cinéticamente estables. La elaboración de emulsiones con bajo contenido lipídico es una de las áreas en desarrollo donde se busca generar sistemas estables, con las características reológicas deseadas, a partir de un porcentaje de aceite reducido. El agregado de hidrocoloides como espesante o gelificante de la fase acuosa en este tipo de emulsiones resulta una interesante alternativa para el incremento de su estabilidad basado en la disminución de la velocidad de cremado, a partir de un aumento en la viscosidad de la fase continua [3,4]. Otra ventaja es que el incremento de la viscosidad del producto es percibido por los consumidores como un aumento en la calidad del mismo. 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.

Uno de los atributos de calidad más relevantes en un alimento, y en particular en una emulsión, es la percepción por parte del consumidor, de una buena textura. La reducción del contenido lipídico genera una pérdida de la cremosidad y una menor aceptabilidad en el mercado de estos productos [4]. Es entonces necesario encontrar componentes que reflejen las cualidades deseadas por el consumidor, manteniendo un bajo contenido de aceite y un sistema estable en el tiempo. La reología resulta, entonces, una herramienta imprescindible a la hora de caracterizar las emulsiones alimenticias, y permite la vinculación de atributos de calidad con el comportamiento del sistema a nivel microestructural.

Las propiedades reológicas de una emulsión dependen del comportamiento reológico de la fase continua, de la fracción de aceite y de las posibles interacciones entre partículas. El objetivo de este trabajo fue analizar el efecto de la composición sobre la viscosidad y propiedades viscoelásticas de emulsiones aceite en agua (o/w) de bajo contenido lipídico, estabilizadas con mezclas de gomas xántica, guar y almidón de papa, a fin de poder predecir el comportamiento reológico en base a la composición del sistema.

## PARTE EXPERIMENTAL

### Materiales

Para la elaboración de las emulsiones se utilizaron: aceite comercial de girasol (AGD, Bs As, Argentina), almidón de papa, gomas xántica y guar y emulsificante monoestearato sorbitano polioxietileno (Tween 60) adquiridos de Sigma Chemical Co (St. Louis, MO). Se utilizó NaCl, ácido acético y sorbato de potasio de grado analítico y agua destilada.

### Preparación de las fases continuas

Se estudiaron 3 diferentes mezclas de hidrocoloides: i) 1% goma xántica (GX) ii) 5% almidón de papa (AP) + 0.5% GX, and iii) 0.5% GX + 0.5% goma guar (GG). Las dispersiones de GX y GX/GG se prepararon disolviendo ambas gomas en una solución acuosa con NaCl (2%) y ácido acético (2%). Las mezclas de AP/GX se prepararon, primero sometiendo a la dispersión de almidón a un tratamiento térmico a 90°C por 30 min y luego mezclando las dispersiones de goma y almidón en la misma solución acuosa.

### Preparación de las emulsiones

Las distintas fases continuas se emulsificaron con 10% y 20% de aceite en un homogenizador Ultra-Turrax T25 (Ika, Steufen, Alemania) a 11500 rpm, durante 4 min [3]. Se utilizó como emulsificante 1% de Tween 60 y para evitar el desarrollo microbiano se incluyó 0.1% de sorbato de potasio.

### Ensayos reológicos

Se realizaron ensayos reológicos dinámicos, en un reómetro de esfuerzo controlado Haake RS600 (Haake, Alemania), con una geometría plato-plato liso (diámetro 60mm), evaluándose los módulos elástico ( $G'$ ) y viscoso ( $G''$ ) en función de la frecuencia, previa determinación del rango de viscoelasticidad lineal mediante ensayos de barridos de esfuerzo a una frecuencia constante de (6.28 rad/s). Asimismo se obtuvieron las curvas de flujo en estado estacionario (viscosidad ( $\eta$ ) vs. velocidad de deformación ( $\dot{\gamma}$ )) de las emulsiones y de las dispersiones acuosas, utilizando una geometría plato-plato rugoso (diámetro 35mm). Los ensayos se realizaron por triplicado.

### Distribución de tamaño de gotas y estabilidad visual

La distribución del tamaño de partículas fue establecida mediante análisis de imágenes obtenidas con un microscopio Leica DC100 equipado con una cámara digital, utilizando el software Global Lab Image/2 3.7 (Data Translation Inc.). Para analizar la estabilidad se colocaron dos alícuotas de cada una de las emulsiones ensayadas en probetas de 25 ml a 20 °C, en un cuarto de temperatura controlada, las cuales fueron observadas periódicamente.

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### Distribución de tamaño de gotas y estabilidad

Todas las emulsiones exhibieron una apariencia cualitativamente semejante, donde las gotas estaban organizadas en clusters o flóculos. Estos clusters pueden ser explicados en

término de la floculación por depleción causada por la presencia de moléculas de polisacáridos no adsorbidas.

A partir del análisis de imágenes se determinó la distribución de tamaño de gotas de las distintas emulsiones y se calculó el diámetro de Sauter ( $D[3,2]$ ) inicial y a los de 28 días de almacenamiento según:

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

donde  $d_i$  es el diámetro de la gota de aceite,  $N$  es el número total de gotas y  $n_i$  es el número de gotas con diámetro  $d_i$ . También se calcularon las varianzas correspondientes, que están relacionadas con la polidispersidad del sistema [5].

La **Tabla 1** muestra los resultados obtenidos. Las emulsiones formuladas con AP + GX mostraron un  $D[3,2]$  ligeramente mayor, pero no se observaron diferencias en la polidispersidad de los distintos sistemas. Durante el almacenamiento no se observaron cambios significativos de diámetro o sus varianzas (**Tabla 1**), lo cual implica que no hubo coalescencia de las gotas.

**Tabla 1:** Diámetro de Sauter en función del tiempo de almacenamiento de emulsiones o/w 20% p/p. Las varianzas correspondientes se encuentran entre paréntesis.

Mezcla de hidrocoloides en la fase acuosa	D[3,2]	
	Inicial	28 días de almacenamiento
0.5% GX + 5% AP	14.2 (0.3)	14.6 (0.5)
1% GX	10.3 (0.2)	10.9 (0.2)
0.5% GX + 0.5% GG	11.1 (0.2)	11.3 (0.2)

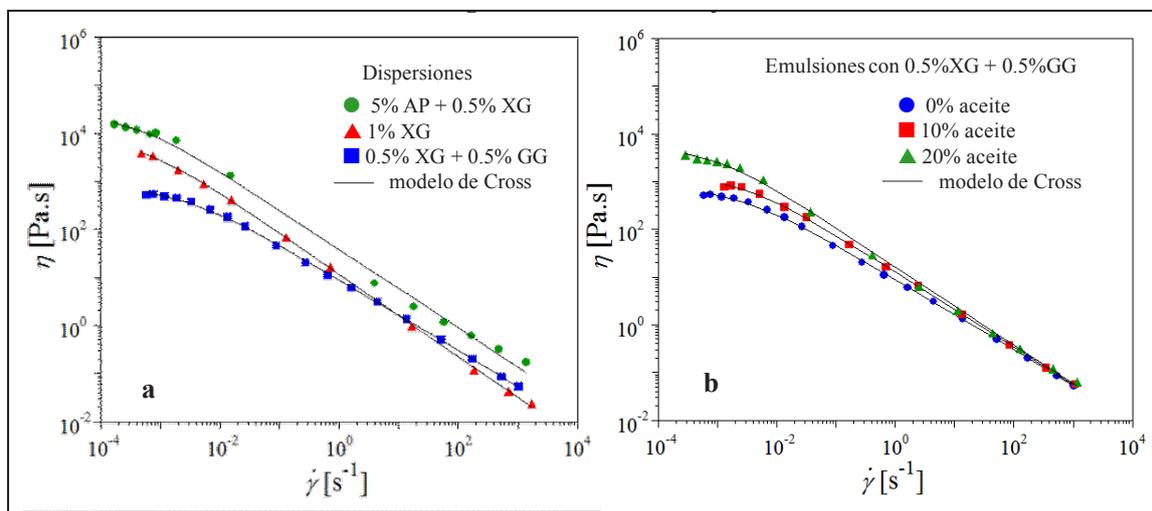
### Comportamiento de flujo de las dispersiones acuosas y emulsiones

Las fases continuas de los sistemas estudiados presentaron un comportamiento pseudoplástico en un amplio rango de velocidades de deformación. La **Figura 1a** muestra una comparación del comportamiento de flujo en estado estacionario de las tres mezclas de hidrocoloides estudiadas.

En las mismas se observan dos zonas distintivas; la primera, a bajas velocidades de cizalla, indica una tendencia hacia un valor constante de viscosidad,  $\eta_0$ . A velocidades de cizalla mayores, la curva de flujo presenta un decaimiento tipo ley de la potencia en la viscosidad. En particular, la mezcla AP + GX presentó las viscosidades aparentes más altas (**Figura 1a**). También las emulsiones formuladas mostraron su características pseudoplásticas, como era esperable (**Figura 1b**); las curvas obtenidas tanto para dispersiones como para las correspondientes emulsiones se modelaron según Cross, sin considerar la segunda viscosidad newtoniana,  $\eta_\infty$ [6]:

$$\eta = \frac{\eta_0}{(1 + (\tau\gamma)^n)} \quad (\text{Ec. 2})$$

$\eta$  es la viscosidad correspondiente a una velocidad de deformación  $\dot{\gamma}$ ;  $\eta_0$  es la viscosidad a  $\dot{\gamma} = 0$ ;  $\tau$  el tiempo de relajación y  $n$  una medida de las características pseudoplásticas. La **Tabla 2** muestra los valores de  $\eta_0$  y  $\tau$  tanto para las emulsiones con 20% de aceite como para las correspondientes fases continuas al inicio y luego de 14 días de almacenamiento. En todos los casos la incorporación de aceite provocó un considerable aumento de  $\eta_0$  (**Figura 1b** y **Tabla 2**).



**Figura 1.** Curvas de flujo al tiempo inicial para: (a) dispersiones con distintos hidrocoloides (b) emulsiones con gomas xántica y guar y distintas concentraciones de aceite.

**Tabla 2.** Parámetros del modelo de Cross ( $\eta_0$ ,  $\tau$ ) para las fases continuas y para emulsiones 20% o/w en función del tiempo de almacenamiento

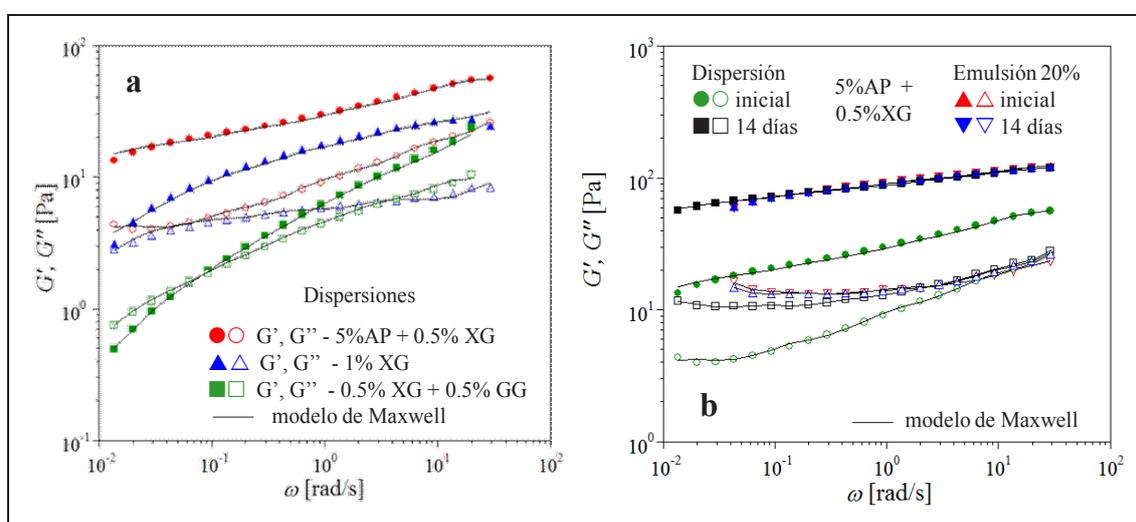
Fase continua	Aceite (%)	almacenamiento (días)	$\eta_0$ (Pa.s) $\times 10^{-3}$	$\tau$ (s) $\times 10^{-3}$
0.5% GX + 5% AP	0 %	1	26	2.9
		14	100	2.8
	20%	1	110	4.9
		14	140	110
1% GX	0 %	1	2.9	0.27
		14	2.8	0.28
	20%	1	6.0	0.82
		14	6.3	0.82
0.5% GX + 0.5% GG	0 %	1	0.79	0.44
		14	0.80	0.59
	20%	1	5.4	1.2
		14	24	5.1

La  $\eta_0$  de la fase dispersa que contenía AP/GX aumentó muy significativamente a lo largo del almacenamiento, debido al avance de la retrogradación del almidón, y el consiguiente reacomodamiento y aumento de zonas de unión (*junction zones*) entre cadenas de amilopectina. Sin embargo, este aumento fue mucho menor en las correspondientes emulsiones 20% O/W, ya que las gotas de aceite retardaron la formación de dichas zonas de

unión. Las fases acuosas preparadas con GX o GX/GG no modificaron su estructura ( $\eta_0$  se mantuvo constante). La mezcla GX/GG presentó una menor  $\eta_0$  que GX, permitiendo la reorganización de las gotas de aceite durante el almacenamiento, con un consecuente aumento de la viscosidad de la emulsión.

### Comportamiento viscoelástico de las dispersiones y emulsiones analizadas

Las dispersiones acuosas con GX/GG evidenciaron bajos valores de los módulos elástico y viscoso, con una marcada dependencia de los mismos con la frecuencia.  $G''$  fue mayor que  $G'$  hasta una cierta frecuencia característica  $\omega_c$  a partir de la cual ambas curvas se cruzaron ( $G' > G''$ ) [7]. Las fases continuas conteniendo AP/GX, y en menor medida las de GX, presentaron un comportamiento tipo gel, con una baja dependencia de  $G'$  y  $G''$  con  $\omega$ , asociado a la presencia de una estructura tridimensional causada por el entrecruzamiento de cadenas poliméricas [7] (**Figura 2a**).



**Figura 2.** Barridos de frecuencias para: (a) Fases continuas con distintos hidrocoloides al tiempo inicial (b) emulsiones con 20% de aceite y fases continuas conteniendo almidón de papa y goma xántica a tiempo inicial y luego de 14 días de almacenamiento.

En el caso de las emulsiones se puede proponer la existencia de una red tridimensional de moléculas de carbohidratos entrelazadas o interactuando, que atrapan las gotas de aceite; la estructura de estos sistemas estaría reforzada por la reversible atracción por depleción entre gotas de aceite adyacentes. Las emulsiones estabilizadas con GX o AP/GX no sufrieron cambios durante el almacenamiento (**Figura 2b**), lo que puede atribuirse a la rigidez estructural y a la naturaleza extendida de las moléculas de goma xántica [3,8]. Por otra parte, las emulsiones formuladas con GX/GG aumentaron sus características elásticas durante el almacenamiento, lo que coincide con lo observado en el ensayo rotacional.

Un material viscoelástico muestra retardo de la deformación y relajación del esfuerzo, dependiendo de la excitación. 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.

El comportamiento viscoelástico de las emulsiones y las fases continuas estudiadas se describió utilizando el modelo generalizado de Maxwell [7], para lo cual se estimaron los módulos de relajación  $G_i$  y sus correspondientes tiempos de relajación  $\lambda_i$ .

El excelente ajuste obtenido se puede apreciar en la **Figura 2**. Una de las funciones materiales calculadas a partir del espectro de relajación de las fases continuas y emulsiones estudiadas fue la capacitancia en estado estacionario ( $J_e^0$ ) de acuerdo a las ecuaciones descritas en Ferry [7]. El mismo fue siempre mayor para las fases continuas que para sus respectivas emulsiones o/w, ya que este parámetro corresponde a la región donde las uniones entre distintas unidades estructurales de los sistemas son estirados elásticamente. La presencia de las gotas de aceite refuerza la estructura de la matriz como se observó en los resultados obtenidos mediante curvas de flujo.

## CONCLUSIONES

Se estudió el efecto de dispersiones de goma xántica sola y en mezclas con almidón de papa o goma guar sobre la viscosidad y propiedades viscoelásticas de emulsiones alimentarias o/w en presencia de NaCl y en pH ácido y sus cambios durante el almacenamiento.

Se observó que el incremento en el contenido de aceite, produjo un aumento en las características elásticas del sistema y en el valor de  $\eta_0$  independientemente del tipo de hidrocoloide utilizado. El tiempo de almacenamiento afectó a la dispersión de almidón de papa/xántica produciendo un reordenamiento de su estructura debido a la retrogradación del almidón. Sin embargo, en presencia de las gotas de aceite este fenómeno se vio impedido y no se registraron cambios en sus propiedades viscoelásticas. La distribución de tamaño de gotas no se vio modificada durante el almacenamiento y la estabilidad de las emulsiones fue superior a los seis meses, lo que muestra que la coalescencia y el cremado de las gotas estuvieron fuertemente impedidos por las mezclas de hidrocoloides utilizadas.

## BIBLIOGRAFÍA

- [1] Tadros, T. *Emulsion formation and stability*: John Wiley & Sons, NY, USA, 2013.
- [2] Lorenzo, G., Zaritzky, N., Califano, A., "Rheological analysis of emulsion-filled gels based on high acyl gellan gum". *Food Hydrocolloids*, Volumen 30, 672-680, 2013.
- [3] Quintana, J., Califano, A.N., Zaritzky, N.E., Partal, P., Franco, J.M., "Linear and nonlinear viscoelastic behavior of oil-in-water emulsions stabilized with polysaccharides". *Journal of Texture Studies*, Volumen 33, 215-236, 2002.
- [4] McClements, D. *Food emulsions: Principles, practices, and techniques (3rd ed.)*. CRC press, Boca Raton, USA, 2015.
- [5] Quintana, J., Lorenzo, G., Zaritzky, N., Califano, A., "Hydrocolloids as o/w emulsion stabilizers: Effect of the structural features during storage". In C. E. Lupano (Ed.), *Functional properties of food components* (pp. 1-22). Research Signpost, 2007.
- [6] Launay, B., Doublier, J., Cuvelier, G., "Flow properties of aqueous solutions and dispersions of polysaccharides". In J. Mitchell & D. Ledward (Eds.), *Functional properties of food macromolecules* (pp. 1-78). Elsevier, 1985.
- [7] Ferry, J.D. *Viscoelastic properties of polymers*. John Wiley & Sons, NY, USA, 1980.
- [8] Chivero, P., Gohtani, S., Yoshii, H., Nakamura, A., "Effect of xanthan and guar gums on the formation and stability of soy soluble polysaccharide oil-in-water emulsions". *Food Research International*, Volumen 70, 7-14, 2015.