

UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA

IZTAPALAPA

DIVISION DE CIENCIAS BASICAS E INGENIERIA



*DOCTORADO EN CIENCIAS
EN INGENIERIA QUIMICA*

“ESTUDIO DE LA ADSORCION COMPETITIVA ENTRE
POLIELECTROLITOS Y TENSOACTIVOS: EFECTO EN LA
MICROESTRUCTURA, PROPIEDADES REOLOGICAS
INTERFACIALES Y ESTABILIDAD DE LAS EMULSIONES
 $W_1/O/W_2$.”

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
DOCTOR EN CIENCIAS EN INGENIERIA QUIMICA

PRESENTA:

JUAN PABLO PEREZ OROZCO

ASESOR:

Dr. EDUARDO JAIME VERNON CARTER

MARZO DE 2006

AGRADECIMIENTOS

A Dios sobre todo y sobre todos.

A mis padres Maximino Pérez Arce (†) y Leobarda Orozco Zuñiga por el valor de haberme traído al mundo y enseñarme a vivir en él; y por todo el apoyo que me brindaron estos años.

En especial a mi novia, amiga y ahora esposa Enue Barrios Salgado; por su amor, comprensión y apoyo que me ha dado...gracias por compartir tu vida con la mía.

A mí hermana María de Jesús Pérez Orozco, ya que siempre ha estado a mi lado apoyándome incondicionalmente.

A mi asesor Dr. Eduardo Jaime Vernon Carter por toda la ayuda que me brindó en este trabajo; sus consejos, comentarios y correcciones fueron de gran ayuda en la realización del mismo y, sobre todo, en mi formación profesional.

A los miembros del comité revisor de esta tesis: Dr. Alberto Soria, Dr. Humberto Vázquez, Dra. Judith Cardoso, Dr. Alberto Tecante y Dr. Leonardo Rejón, por su invaluable participación en la revisión de la misma.

A todos mis amigos (as) y compañeros (as) quienes me han brindado su amistad, sus consejos y experiencias; pero sobre todo, me han hecho vivir muy gratos momentos... en especial a mis amigos del laboratorio T-166.

A la Biol. Yolanda Ornelas de Uribe del Instituto de Limnología y Ciencias del Mar de la Universidad Nacional Autónoma de México, por su colaboración durante la realización de las pruebas de Microscopia Electrónica de Barrido.

Al consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por el apoyo económico otorgado para la realización de los estudios de doctorado y por la beca otorgada para la conclusión de esta tesis, a través del proyecto 45992 que lleva por nombre: “Estructuras y Propiedades Físicoquímicas de Películas Interfaciales y su Interrelación con la Protección de Nutracéuticos Emulsificados y Microencapsulados”.

Al Instituto Tecnológico de Zacatepec que vía Dirección General de Educación Superior Tecnológica (DGEST) me brindó su apoyo para la realización de los estudios de doctorado.

RESUMEN

En el presente trabajo, se llevó a cabo un estudio de las interacciones entre la goma de Mezquite (GM, polielectrolito aniónico con actividad superficial) y Quitosano (Q, polielectrolito catiónico sin actividad superficial) que tienen lugar en la interfase agua-aceite, determinando las propiedades reológicas interfaciales y estructura de las películas de biopolímeros adsorbidas en ésta. Además, se estableció el efecto de estas interacciones sobre la estabilidad de la emulsión múltiple agua-aceite-agua ($W_1/O/W_2$) formulada a partir de la mezcla de ambos biopolímeros.

La evaluación de las propiedades reológicas interfaciales se realizó proponiendo una metodología a partir del uso de un reómetro convencional Paar-Physica (MCR 300) que trabaja bajo control de esfuerzo y/o deformación. Para ello, al reómetro se le adaptó una geometría tipo bicono y un baño refrigerante, lo que le permitió medir los parámetros mínimos requeridos (momento de fuerza y ángulo de desplazamiento del bicono) que, junto con los modelos y/o ecuaciones existentes en la literatura, fueron empleados en la determinación de la viscosidad aparente interfacial y propiedades de fluencia-capacitancia interfaciales.

Se usó esta técnica para determinar las propiedades reológicas interfaciales de películas adsorbidas en la interfase agua-aceite Mineral y agua-aceite de Canola, obtenidas a partir de soluciones de mezclas de biopolímeros con 10% en peso de GM y diferentes concentraciones de Q (0-1% en peso). Los resultados mostraron que existe una interacción de tipo electrostática que, a pH constante (pH~3.8), depende de la concentración relativa de ambas macromoléculas. Cuando las soluciones presentan un balance de cargas entre la GM y Q, originando una neutralización en la densidad de carga evaluada mediante la determinación del potencial Z, se incrementa la viscosidad aparente interfacial y los módulos elásticos de la película adsorbida, presentándose los mayores valores para la concentración de 10%GM-0.4%Q y en la interfase agua-aceite de Canola.

Este mismo comportamiento se observó en el estudio de las interacciones entre los polielectrolitos en emulsiones aceite-en-agua (O/W) formuladas con las mismas relaciones de biopolímeros. La emulsión O/W formulada con el complejo 10%GM-0.4%Q y aceite de Canola presentó la menor cinética de coalescencia y un comportamiento reológico que exhibió un mayor carácter elástico que viscoso, con poca dependencia respecto al tiempo de envejecimiento de la emulsión. Lo anterior permitió inferir la relación que existe entre las propiedades reológicas y la estabilidad de la emulsión con las propiedades reológicas evaluadas en la interfase agua-aceite. Un mayor módulo elástico interfacial y una mayor viscosidad aparente interfacial son el resultado de la formación de una película rígida y homogénea, como resultado de una mejor orientación de las moléculas en la interfase, esto permite tener un mejor control sobre los mecanismos de desestabilización en los sistemas dispersos. Finalmente, se utilizaron los resultados de los análisis realizados en la interfase y en las emulsiones O/W, para la selección de la mezcla de biopolímeros que permitió la formación de complejos electrostáticos capaces de estabilizar los glóbulos de la emulsión múltiple $W_1/O/W_2$.

INDICE

	PAG.
INDICE DE TABLAS	iv
INDICE DE FIGURAS	v
NOMENCLATURA	viii
I INTRODUCCION	1
II ANTECEDENTES	
2.1 Definiciones	5
2.2 Partes que constituyen a una emulsión	7
2.3 Mecanismos de desestabilización	8
2.4 Formulación de emulsiones múltiples	10
2.5 Biopolímeros	12
2.5.1 Interacciones entre biopolímeros	12
2.5.1.1 Interacciones en solución	13
2.5.1.2 Interacciones entre especies no adsorbidas y adsorbidas	14
2.5.2 Goma de Mezquite	15
2.5.3 Quitosano	16
2.6 Reología	17
2.6.1 Reología interfacial	18
III OBJETIVOS	
3.1 General	21
3.2 Particulares	21
IV HIPOTESIS	22

V MATERIALES Y METODOS

5.1 Materiales	23
5.2 Metodología	24
5.2.1 Estudio de las interacciones entre las moléculas adsorbidas en la interfase agua-aceite	24
5.2.2 Preparación de las fases para el estudio interfacial	27
5.2.3 Determinación del potencial Z	28
5.2.4 Microestructura	28
5.2.5 Caracterización de las interacciones entre los biopolímeros en emulsiones O/ W	28
5.2.5.1 Formulación de emulsiones O/W	28
5.2.5.2 Determinación de las cinéticas de coalescencia	28
5.2.5.3 Caracterización reológica	29
5.2.5.4 Medición del potencial Z	29
5.2.6 Selección del tensoactivo en emulsiones W/O	30
5.2.6.1 Formulación de las emulsiones W/O	30
5.2.6.2 Estabilidad y caracterización reológica	30
5.2.7 Formulación y caracterización de la emulsión $W_1/O/W_2$	30

VI RESULTADOS Y DISCUSION

6.1 Comparación del método propuesto para medición de la viscosidad interfacial	32
6.2 Estudio de las interacciones entre los biopolímeros en interfases agua-aceite	33
6.2.1 Viscosidad interfacial de corte para la interfase agua-aceite Mineral	33
6.2.2 Propiedades de fluencia-capacitancia	38
6.2.3 Efecto de la fase oleosa	43
6.2.4 Microestructura de las películas adsorbidas	45
6.3 Caracterización de las interacciones entre los biopolímeros en emulsiones O/W	48

6.3.1 Estabilidad de emulsiones AM-en-Agua	48
6.3.2 Caracterización reológica de las emulsiones O/W	50
6.4 Selección de la concentración del tensoactivo lipofílico	57
6.5 Formulación y caracterización de la emulsión $W_1/O/W_2$	62
VII CONCLUSIONES	71
VIII PERSPECTIVAS	72
IX REFERENCIAS	74
APENDICE A	
Determinación de las expresiones que describen la viscosidad aparente interfacial y las propiedades de fluencia-capacitancia interfacial	84
APENDICE B	
Cálculo de los parámetros de fluencia-capacitancia interfacial	89
APENDICE C	
Potencial Zeta	91
APENDICE D	
Pruebas reológicas dinámicas	95

INDICE DE TABLAS

	PAG.
Tabla 2.1 Ingredientes típicos encontrados en las emulsiones	8
Tabla 6.1 Parámetros de fluencia-capacitancia para las películas formadas por soluciones 10%GM y diferentes concentraciones de Q.	41
Tabla 6.2 Parámetros de fluencia-capacitancia para la película formada por 10%GM-0.4%Q, a diferentes tiempos de envejecimiento. Fase oleosa: Aceite Mineral.	43
Tabla 6.3 Parámetros de fluencia-capacitancia para las películas formadas por soluciones 10%GM y diferentes concentraciones de Q. Fase oleosa: Aceite de Canola.	45
Tabla 6.4 Variación del diámetro promedio volumétrico durante un tiempo de envejecimiento de 30 días. Emulsiones AM en Agua.	48
Tabla 6.5 Variación del diámetro promedio volumétrico durante un tiempo de envejecimiento de 30 días. Emulsiones AC en Agua.	49

INDICE DE FIGURAS

	PAG
Figura 2.1 Representación esquemática de una emulsión múltiple. Existen tres morfologías diferentes, las cuales son caracterizadas por el número de gotas de la fase interna.	7
Figura 2.2 Representación global de los diferentes mecanismos de desestabilización de las emulsiones $W_1/O/W_2$.	10
Figura 2.3 Diagrama esquemático del método de las dos etapas.	11
Figura 2.4 Estructura química del Quitosano.	17
Figura 5.1 Adaptaciones realizadas al reómetro a) Fotografía MCR 300 de Physica. b) Esquema del sistema de medición.	25
Figura 6.1 Comparación de la viscosidad aparente interfacial de la película de Lisozima en la interfase agua-aceite (Resultados de Odgen y Rosenthal (1997) y los obtenidos en este trabajo).	32
Figura 6.2 Curvas de esfuerzo de cizallamiento interfacial vs. deformación interfacial para la película formada a partir de la solución con 10%GM-0.6%Q. Interfase agua-aceite Mineral.	34
Figura 6.3 Viscosidad aparente interfacial vs. tiempo de envejecimiento de las películas adsorbidas en la interfase agua-aceite Mineral, a diferentes concentraciones de Quitosano.	36
Figura 6.4 Comportamiento del potencial Z de las soluciones de biopolímeros con diferentes concentraciones de Q y 10% GM.	36
Figura 6.5 Fotografías de las soluciones con 10%GM y diferentes concentraciones de Q.	39
Figura 6.6 Curvas de fluencia-capacitancia interfacial, para las diferentes concentraciones de Quitosano. 24 h de envejecimiento.	

Fase oleosa: Aceite Mineral.	40
Figura 6.7 Curvas de fluencia-capacitancia para la película formada por 10%G M-0.4%Q, a diferentes tiempos de envejecimiento.	
Fase oleosa: Aceite Mineral.	42
Figura 6.8 Viscosidad interfacial aparente vs tiempo de envejecimiento para las diferentes concentraciones de Quitosano. Fase oleosa: Aceite de Canola.	44
Figura 6.9 Curvas de fluencia-capacitancia para las diferentes concentraciones de Quitosano. 24 h de envejecimiento. Fase oleosa: Aceite de Canola.	44
Figura 6.10A Micrografías de MEB de las películas adsorbidas en la interfase agua-aire.	46
Figura 6.10B Micrografías de MEB de las películas adsorbidas en la interfase agua-aire.	46
Figura 6.11 Potencial Z de las emulsiones O/W.	50
Figura 6.12 Comportamiento viscoelástico para las diferentes formulaciones de emulsiones AM-Agua. Un día después de su formación.	51
Figura 6.13 Comportamiento de $\tan\delta$ para las diferentes formulaciones de emulsiones AM-Agua. Un día después de su formación	52
Figura 6.14 Variación de los módulos elásticos en función del tiempo de añejamiento. Emulsiones AM en Agua a una deformación de 0.3% y frecuencia de 1 Hz. a) G' , b) G'' .	54
Figura 6.15 Comportamiento viscoelástico vs. Frecuencia, para las diferentes formulaciones de emulsiones AC-Agua.	55
Figura 6.16 Comportamiento de $\tan\delta$ para las diferentes formulaciones de las emulsiones AC-Agua.	56
Figura 6.17 Variación de los módulos elásticos en función del tiempo de añejamiento. Emulsiones AC en Agua a una deformación de 0.3% y frecuencia de 1 Hz. a) G' , b) G'' .	58
Figura 6.18 Comportamiento viscosos de las emulsiones. a) AM-Agua. b)	

AC-agua.	59
Figura 6.19 $D_{4,3}$ vs. tiempo para las emulsiones W/O, a diferentes concentraciones de tensoactivo lipofílico. a) Emulsión Agua-AM. b) Emulsión Agua-AC.	60
Figura 6.20 Viscosidad compleja vs esfuerzo de deformación a 1Hz. a) Emulsiones Agua-AM. b) emulsiones Agua-AC	61
Figura 6.21 Rendimiento de las emulsiones múltiples $W_1/O/W_2$.	63
Figura 6.22 Emulsiones $W_1/O/W_2$ formuladas con AM y Span. Con 10%GM-0.0%Q (a) Día 1 y (b) Día 15. Con 10%GM-0.4%Q (c) Día 1 y (d) Día 15.	64
Figura 6.23 Emulsiones $W_1/O/W_2$ formuladas con AC y Grinsted. Con 10%GM-0.0%Q : (a) Día 1, (b) Día 15 y (c) Día 30. Con 10%GM-0.4%Q : (d) Día 1, (e) Día 15 y (f) Día 30.	66
Figura 6.24 Viscosidad aparente vs velocidad de cizallamiento de las emulsiones $W_1/O/W_2$.	67
Figura 6.25 Estructuras del (a) Span 80 y (b) Grinsted PGR 90.	67
Figura 6.26 Módulo de almacenamiento vs. frecuencia a una deformación de 0.3% de las emulsiones $W_1/O/W_2$.	68
Figura 6.27 Comportamiento de $\text{Tan}\delta$ de las emulsiones $W_1/O/W_2$.	69
Figura 6.28 Variación de G' y G'' para las emulsiones múltiples $W_1/O/W_2$. Frecuencia 1Hz; Deformación de 0.3%.	70
Figura B.1 Curva modelo de fluencia-capacitancia.	90
Figura C.1 Esquema que muestra el modelo de la doble capa.	92
Figura C.2 Localización del potencial zeta. Dentro de la doble capa.	93
Figura D.1 Representación esquemática de la respuesta del esfuerzo a una deformación aplicada.	97

NOMENCLATURA

$D_{3,2}$	Diámetro promedio volumétrico superficial
$D_{4,3}$	Diámetro promedio volumétrico
d_i	Diámetro de la gota i
E_0	Módulo elástico instantáneo
E_m	Módulo elástico de relajación
G''	Módulo de pérdida
G'	Módulo de almacenamiento
H	Altura
$J(t)$	Capacitancia interfacial
J_0	Capacitancia instantánea
J_m	Capacitancia de relajación
J_N	Capacitancia newtoniana
M	Momento de fuerza
n_i	Número de gotas con diámetro d_i
N_0	Número inicial de gotas de la fase dispersa
N_t	Número de gotas de la fase dispersa en el tiempo
r	Coordenada radial
R_b	Radio del bicono
R_c	Radio del baño refrigerante
t	Tiempo
$\text{Tan } \delta$	Tangente de delta
t_m	Tiempo de relajación

Letras griegas

γ	Deformación
γ^{int}	Deformación interfacial



$\dot{\gamma}^*$	Velocidad de deformación
θ	Angulo de desplazamiento del bicono
σ	Esfuerzo de cizallamiento
σ^{int}	Esfuerzo de cizallamiento interfacial
ϕ	Fracción volumétrica de fase dispersa
Ω	Velocidad angular
η	Viscosidad
$ \eta^* $	Viscosidad compleja
η_N	Viscosidad interfacial newtoniana
η^{int}	Viscosidad aparente interfacial
ω	Frecuencia angular

I INTRODUCCION

Las emulsiones múltiples ó emulsión de emulsiones son sistemas complejos que pueden presentar estructuras terciarias, cuaternarias, o más complejas. La emulsión múltiple simple, algunas veces llamada emulsión doble presenta una estructura terciaria, en la cual las gotas dispersas contienen a su vez gotas más pequeñas dispersas en ellas (Rosano y col., 1998). Cada uno de los glóbulos en estos sistemas contiene uno o más compartimentos de una fase, la cual está separada de una fase químicamente similar, a través de una membrana o película de una fase diferente e inmiscible; es por ello que también suele dárseles el nombre de membranas dobles. Los dos tipos más comunes de estos sistemas ternarios son las emulsiones de agua-aceite-agua ($W_1/O/W_2$) y aceite-agua-aceite ($O_1/W/O_2$).

Las emulsiones múltiples $W_1/O/W_2$ tienen un gran potencial de aplicación en la industria farmacéutica, cosmética, agrícola, alimentaria y ambiental; pues pueden ser usadas como medios de separación de sustancias contaminantes, encapsulación y liberación controlada de productos probióticos, sabores y/o medicamentos, o para generar nuevos alimentos de bajo contenido calórico (Takayuki y col., 1993; Dickinson, 1985). Se ha reportado el uso de estos sistemas en la protección y liberación controlada de fármacos inestables en el tracto intestinal, pero que aportan un beneficio para la salud, tal es el caso de la insulina, los triglicéridos de cadena media, vitamina A, diclofenaco de sodio, entre otros (Cournarie y col., 2004; Lindenstruth y Muller, 2004). También se ha reportado su aplicación en la encapsulación de colorantes naturales para ser secados por aspersion (Cho y Park, 2004; Rodríguez-Huezo y col., 2004). Sin embargo, la aplicación de las emulsiones $W_1/O/W_2$ sigue siendo limitada, debido a su inherente inestabilidad, así como a la falta de información necesaria para determinar los parámetros de control, tanto para su formación, como en sus respectivas aplicaciones (Okochi y Nakano, 2000).

Existen varios factores que afectan la estabilidad de una emulsión $W_1/O/W_2$. Entre los cuales tenemos: La migración del emulsionante lipofílico presente en la formación de la emulsión primaria a la fase acuosa externa; la adecuada selección de la concentración del emulsionante hidrofílico secundario, ya que tiende a originar una inversión de fases de la emulsión múltiple $W_1/O/W_2$ a una emulsión sencilla O/W , debido a que durante la segunda etapa de emulsiónamiento, el uso de este emulsionante en grandes concentraciones hace las gotas externas tan pequeñas que ocurre una desestabilización de las gotas acuosas internas (Sela y col., 1995; Jager-Lezer, 1997). Un tercer factor que afecta la estabilidad de las emulsiones múltiples $W_1/O/W_2$ es la migración de agua entre la fases acuosa interna y la fase acuosa externa, que se ve afectada por las magnitudes de los gradientes de presión osmótica entre ambas fases, las que a su vez se ven influenciados por la naturaleza y concentración de los emulsionantes, de la fase oleosa, y de todos los ingredientes que se encapsulan en la fase acuosa interna, o de aquéllos que se separan de la fase acuosa externa (Ozer y col., 2000).

Considerando que varios factores fisicoquímicos afectan la estabilidad de la emulsión múltiple $W_1/O/W_2$, es necesario el uso de biopolímeros o mezcla de biopolímeros que actúen como agentes emulsionantes y estabilizadores, que presenten no sólo una actividad superficial alta (como las proteínas hidrofóbicas), sino también propiedades de solvatación de la fase acuosa (como los polisacáridos hidrofílicos). Lo anterior implica el uso de mezclas conjugadas de proteínas-polisacáridos (Baeza y col., 2002; Tolstoguzov, 2003). La naturaleza y fuerza de las interacciones entre estas moléculas contribuyen a la estabilidad, características estructurales y funcionales del sistema disperso. Dependiendo de la química del biopolímero y de las condiciones de solución (Temperatura, pH, fuerza iónica, entre otras) estas interacciones pueden ser repulsivas o atractivas, débiles o fuertes, específicas o no específicas (Kruif y Tuinier, 2001).

Se ha reportado que el uso de polielectrolitos con cargas opuestas da origen a la formación de complejos interpoliméricos capaces de formar y estabilizar emulsiones

y espumas (Fredheim y Christensen, 2003). El entender y controlar las interacciones de estos complejos poliméricos puede ayudar a diseñar nuevos productos con una estructura, textura y funcionalidad deseada (Turgeon y col., 2003).

En la preparación de emulsiones con mezclas de biopolímeros existe una difusión de las distintas especies a la interfase, que dependerá de su concentración relativa, su peso molecular y su conformación en solución, entre otros factores. Al difundirse a la interfase, los biopolímeros compiten por sitios interfaciales donde se adsorben y, a través de procesos lentos de reacomodo e interacciones, que dependen de la naturaleza de sus grupos funcionales, forman una estructura entretejida alrededor de las gotas (Wilde, 2004; Goddard, 2002; Dickinson, 2003). Esta estructura genera una barrera interfacial que permite tener un mejor control del transporte difusivo, mejora la resistencia al corte de las gotas formadas, mejora las propiedades de encapsulación y estabilidad cinética del sistema; también disminuye el transporte micelar y limita la migración de los agentes emulsionantes o tensoactivos.

La reología interfacial proporciona información sensible sobre la estructura y naturaleza de las interacciones intermoleculares de las moléculas adsorbidas en las interfases fluidas (Martin y van Vliet, 2001; Roth y col., 2000). Las propiedades reológicas interfaciales de corte proveen de información sobre los procesos dinámicos de las interfases fluidas y son de gran relevancia en la resolución de problemas tecnológicos como la formación, estabilidad y propiedades reológicas de los sistemas dispersos (Dickinson, 2003; Jones y Middelberg, 2002; Langevin, 2000).

Se han reportado un sinnúmero de estudios de la adsorción competitiva entre proteínas y agentes con actividad superficial de bajo peso molecular como los monoglicéridos, lecitinas, entre otros (Dickinson y Tanai, 1992; Rodríguez-Patino y col., 2003; Courthaudon y col., 1991). Sin embargo, no existen reportes sobre la adsorción de polisacáridos con y sin actividad superficial. Es por ello que en el presente trabajo se plantea el estudio de las interacciones entre la goma de Mezquite (polielectrolito aniónico con actividad superficial) y Quitosano (polielectrolito catiónico

sin actividad superficial) mediante la determinación de las propiedades interfaciales de las películas adsorbidas en interfases agua-aceite. Así como la influencia de estas interacciones sobre las propiedades reológicas y estabilidad de los sistemas emulsionados (sencillos y múltiples).

II ANTECEDENTES

2.1 Definiciones

Una emulsión consiste de dos líquidos inmiscibles (comúnmente agua y aceite), con uno de los líquidos disperso en pequeñas gotas esféricas en el otro. Los diámetros de las gotas oscilan en el intervalo de 0.1 a 100 μm . Las emulsiones pueden clasificarse de acuerdo a la distribución de las fases acuosa y oleosa. Un sistema que consiste en la dispersión de gotas de aceite en una fase acuosa es conocido como *emulsión aceite en agua (O/W)*. Un sistema que consiste en la dispersión de gotas de agua en una fase oleosa es conocido como *emulsión agua en aceite (W/O)* (Mc Clements, 1999; Tesch y Schubert, 2002).

Las emulsiones son sistemas termodinámicamente inestables, pero es posible hacerlas cinéticamente estables mediante la adición de *agentes emulsionantes* y *agentes estabilizantes* (Dickinson, 2003). Un agente emulsionante es un compuesto químico (o mezcla) que promueve la formación de la emulsión y le brinda estabilidad a corto plazo como consecuencia de su actividad superficial (Tesch y Schubert, 2002).

Existen dos tipos de agentes emulsionantes: a) moléculas anfífilas de bajo peso molecular (sustancias conformadas por una parte polar que tiene afinidad por la fase acuosa, y una parte no polar con afinidad por la parte oleosa) mejor conocidas como tensoactivos, entre las cuales tenemos los monoglicéridos, lecitina, ésteres de sacarosa, polisorbatos, entre otros; b) moléculas de alto peso molecular que poseen actividad superficial, como las proteínas y algunos polímeros (Dickinson, 1993).

Un agente estabilizante es un compuesto químico de alto peso molecular (hidrocoloides) que confiere estabilidad a largo plazo, mediante la modificación de las propiedades reológicas del medio de dispersión (viscosidad o gelación de la fase continua) o por la adsorción en la interfase agua-aceite, formando capas

estabilizadoras alrededor de las gotas mediante mecanismos estéricos (Vélez y col., 2003; Sahin y Ozdemir, 2004).

La concentración de la fase dispersa en el sistema se describe comúnmente por el parámetro ϕ (fracción de volumen de fase dispersa). El proceso de convertir dos líquidos inmiscibles en una emulsión, o de reducir el tamaño de las gotas dispersas, se conoce como *homogeneización*. Los equipos que llevan a cabo este proceso mediante la agitación mecánica intensa se conocen como *homogeneizadores*.

También es posible preparar *emulsiones múltiples*, en las cuales las gotas dispersas contienen, a su vez, gotas más pequeñas dispersas de una fase diferente (Ver Figura 2.1). Los dos tipos de emulsiones múltiples más comúnmente conocidas son:

- a) *Emulsión aceite-agua-aceite ($O_1/W/O_2$)*.- las gotas de agua contienen gotas más finas de aceite, y estas gotas de agua, a su vez, están dispersas en una fase continua de aceite.

- b) *Emulsión agua-aceite-agua ($W_1/O/W_2$)*.- las gotas de aceite contienen gotas más finas de agua, y estas gotas de aceite, a su vez, están dispersas en una fase continua de agua.

La morfología de las emulsiones múltiples es variada; suelen presentarse morfologías denominadas del tipo A, cuyas gotas de la emulsión múltiple contienen una sola gota de la fase interna; del Tipo B, que presentan un número pequeño de gotas internas; y del tipo C, en donde la mayoría de las gotas de la emulsión múltiple contienen varias gotas internas, que por lo general se encuentran floculadas y cercanamente empacadas (Figura 2.1). De acuerdo a la aplicación de la emulsión múltiple es el tipo de morfología que se prefiere; por ejemplo, si se desea tener un mejor control para la liberación de una especie, se prefiere la del tipo C, pues presenta mayor área de transferencia; si sólo se desea encapsular y proteger algún compuesto, puede emplearse la del tipo B o A (Florence y Whitehill, 1981).

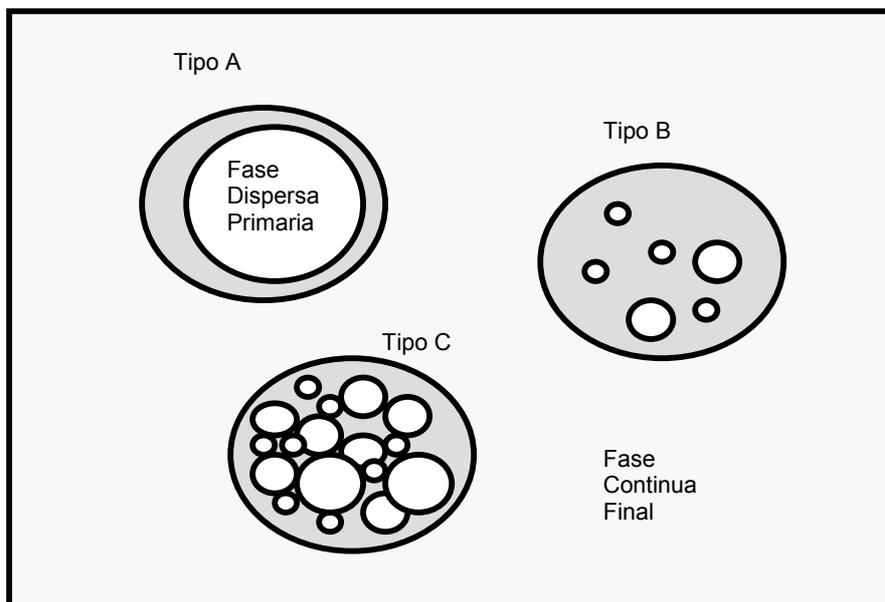


Figura 2.1 Representación esquemática de una emulsión múltiple. Existen tres morfologías diferentes, las cuales son caracterizadas por el número de gotas de la fase interna.

2.2 Partes que constituyen a una emulsión

Por conveniencia de estudio, podemos considerar que una emulsión está constituida por tres regiones, las cuales presentan propiedades fisicoquímicas diferentes: el interior de las gotas, la fase continua y la interfase. Para emulsiones múltiples, debemos considerar que existen dos fases dispersas, y además que existen interfases que separan a estas fases entre ellas y de la fase continua, como podemos ver en la Figura 2.1.

Todas las moléculas o ingredientes de la emulsión se distribuyen, de acuerdo a su concentración y polaridad, a lo largo de las regiones mencionadas anteriormente. Las moléculas polares tienden a localizarse en la fase acuosa, las moléculas no polares tienen afinidad por la fase oleosa, y las moléculas anfífilas se localizan en las interfases.

Las moléculas en una emulsión tienden a moverse de una región a otra, alterando de esta forma las condiciones físicas y químicas de la misma. Este movimiento, así como la concentración e interacciones de sus constituyentes tienen una influencia significativa en las propiedades fisicoquímicas, textura y aplicación de estos sistemas dispersos. En la Tabla 2.1 se mencionan algunos de los componentes que se presentan en las emulsiones.

Tabla 2.1 Ingredientes típicos encontrados en las emulsiones.

Macrocomponentes	Microcomponentes
Agua Aceite Proteínas Carbohidratos	Tensoactivos Acidos Sales Minerales Gomas Saborizantes Colorantes Vitaminas Preservativos

2.3 Mecanismos de desestabilización

Las emulsiones son sistemas termodinámicamente inestables, debido a que el estado de menor energía es aquél en el que las fases están separadas. No obstante, es posible mantener al sistema en un estado intermedio entre la emulsión inicial y la separación de fases. Cuando sucede esto se dice que el sistema se encuentra en un estado metaestable o que la emulsión es cinéticamente estable (Chen y Dickinson, 1998; Mc Clements, 1999).

Para una emulsión sencilla, los principales mecanismos de desestabilización son:

- La sedimentación y el cremado son dos formas de separaciones gravitacionales. El cremado describe el movimiento de las gotas hacia la parte superior del sistema, esto es debido a que la densidad de la fase dispersa es

menor que la de la fase continua. Mientras que en la sedimentación las gotas migran hacia la parte inferior.

- La floculación y coalescencia son dos tipos de agregación entre las gotas. La floculación ocurre cuando dos o más gotas se agregan, debido a las colisiones provocadas por el movimiento Browniano, conservando su integridad individual. Mientras que en la coalescencia, dos o más gotas colisionan formando una sola.
- Inversión de fases es el proceso mediante el cual una emulsión de agua en aceite se convierte en una emulsión de aceite en agua, o viceversa.

En una emulsión múltiple la variedad de mecanismos de desestabilización se incrementan (Florence y Whitehill, 1981), pues además de presentar los ya mencionados, existen otros como los que se esquematizan en la Figura 2.2. En donde, por ejemplo, el proceso (b)-(c)-(d)-(e) representa un mecanismo mediante el cual las gotas acuosas internas son expulsadas de los glóbulos en forma individual y secuencial. También puede haber expulsiones simultáneas como los procesos (g) y (f). Cada uno de estos eventos provoca la ruptura de la película oleosa entre ambas fases acuosas.

Pueden presentarse procesos donde dos o más gotas internas coalescen, como por ejemplo en (h), (j) y (p). Por otro lado, debido a la diferencia de presión osmótica entre la fase acuosa interna y externa, puede haber migración de agua de la fase interna a la externa, proceso (l)-(m)-(n), o viceversa, proceso (b)-(o), dependiendo la dirección del gradiente de presión. Además, pueden presentarse combinaciones de los mecanismos ya descritos.

Estos mecanismos de desestabilización son influenciados por la concentración de los emulsionantes en las fases acuosas y, en mayor grado, por la concentración del emulsionante liposoluble, la naturaleza y viscosidad de la fase oleosa, la naturaleza y

concentración de los ingredientes que se encapsulan en la fase acuosa interna, o de aquéllos que se separan de la fase acuosa externa, así como la adsorción de moléculas en las interfases (Wen y Papadopoulos, 2000).

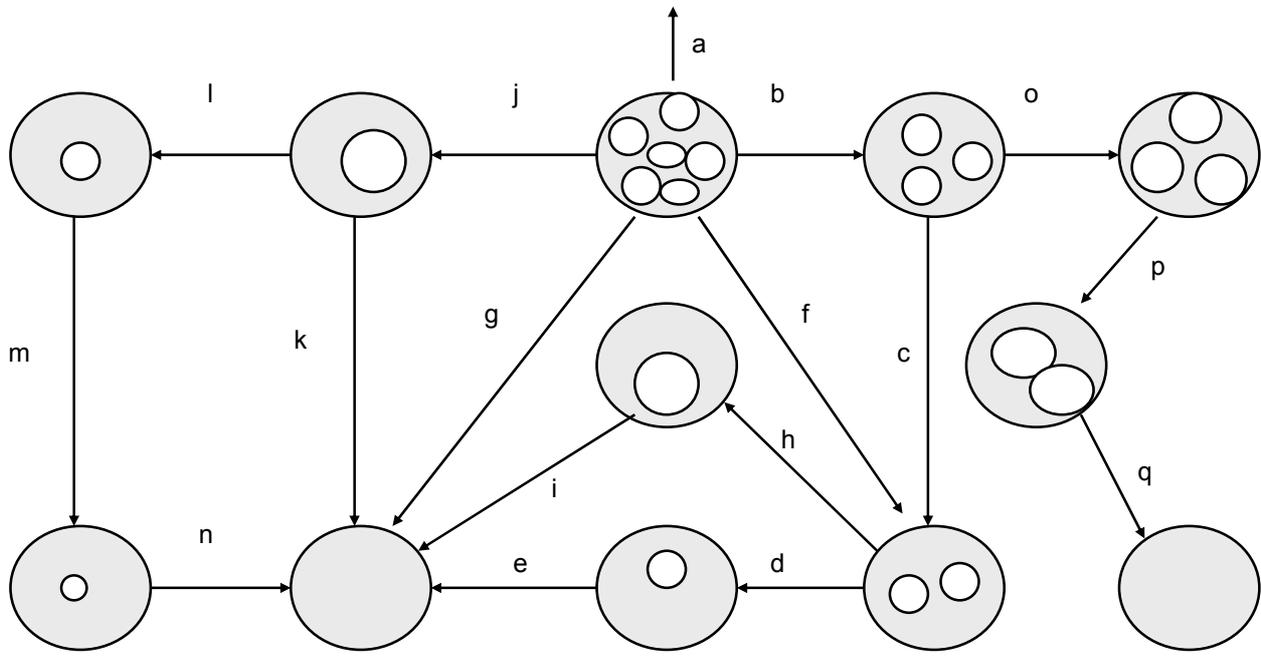


Figura 2.2 Representación global de los diferentes mecanismos de desestabilización de las emulsiones $W_1/O/W_2$.

2.4 Formulación de emulsiones múltiples

La obtención de emulsiones múltiples $W_1/O/W_2$ se puede realizar a partir de una o dos etapas de emulsiónamiento (Matsumoto, 1983). El primer método de preparación, el de una sola etapa, se basa en el concepto de que las emulsiones múltiples se presentan en una región denominada mesofase, la cual es muy estrecha y está localizada entre las regiones donde se generan las emulsiones sencillas W/O y O/W. Esta mesofase puede lograrse mediante el incremento de la temperatura o variación de la relación de tensoactivos lipofílicos/hidrofílicos

Debido al difícil control de formulación que presenta el método de una sola etapa, el método constituido por dos etapas es el que se emplea comúnmente en la formulación de emulsiones múltiples (Figura 2.3). En este método, la primera etapa consiste en la formación de la emulsión sencilla W_1/O preparada con exceso de emulsionante lipofílico, por homogeneización a alta velocidad, de esta manera se obtienen gotas lo más pequeñas posible, con diámetros de $0.5-2 \mu\text{m}$, este diámetro se denomina diámetro interno. En la segunda etapa, se mezcla la emulsión W_1/O con una fase acuosa que contiene surfactante hidrofílico, las velocidades de agitación son bajas, de esta manera se obtienen gotas con un diámetro externo de $10-60 \mu\text{m}$ (Garti, 1997).

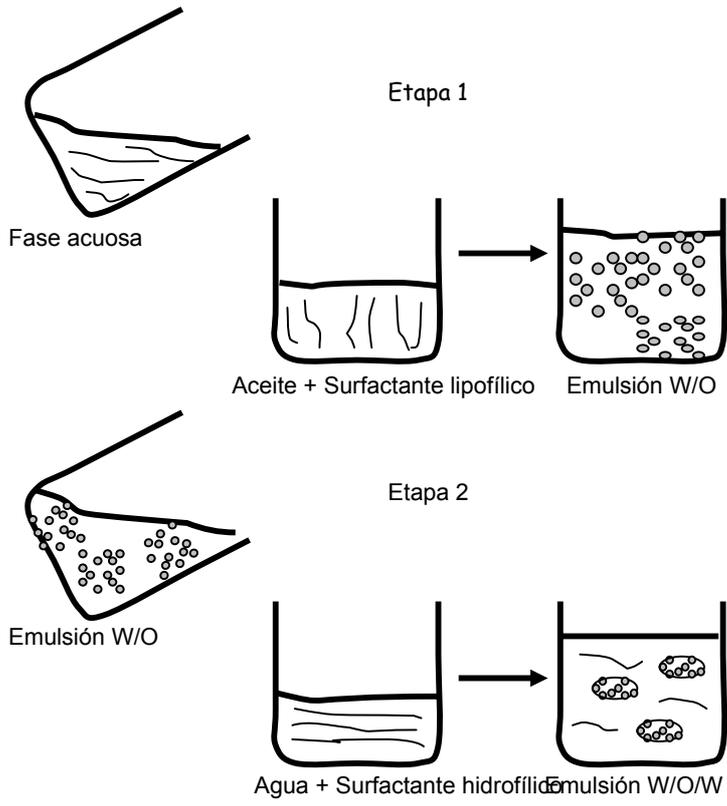


Figura 2.3 Diagrama esquemático del método de las dos etapas.

2.5 Biopolímeros

La mayor parte de los alimentos son sistemas dispersos. En la mayoría de estos sistemas se encuentran presentes proteínas e hidrocoloides, ambas macromoléculas contribuyen a su estructura, textura y estabilidad (Srinivasan y Damodaran, 2005). Debido a su gran actividad superficial, las proteínas suelen ser los agentes estabilizantes de elección, especialmente para la formación de espumas y emulsiones aceite en agua (O/W); por otro lado, los hidrocoloides son conocidos como agentes espesantes o gelificantes que modifican y controlan las propiedades de flujo (Fennema, 1982).

El término hidrocoloide abarca todos aquellos polisacáridos que son extraídos de plantas, algas marinas y fuentes microbianas; también se considera como hidrocoloides a las gomas exudadas por diversas plantas y algunos biopolímeros modificados química y/o enzimáticamente a partir de la celulosa (Dickinson, 2003).

Algunos de estos hidrocoloides presentan actividad superficial, y pueden emplearse en la formulación de los sistemas dispersos, tal es el caso de la goma Arábica y goma de Mezquite (Dickinson, 2003; Vernon-Carter y col., 2000). Estos biopolímeros presentan una parte proteica, por lo que se adsorben en la interfase formando una membrana alrededor de las gotas, previniendo su agregación mediante efectos estéricos y/o electrostáticos, y les provee de una mayor resistencia bajo gradientes hidrodinámicos, así como un mayor control sobre los procesos difusivos (Fauconnier y col, 2000; Ibanoglu, 2002; Tesh y Schubert, 2002).

2.5.1 Interacciones entre biopolímeros

La naturaleza y fuerza de las interacciones entre los biopolímeros, ya sea en el seno de la solución o en las interfases, tienen una influencia importante sobre la estabilidad, propiedades funcionales y reológicas de los sistemas dispersos (Ducel y col., 2005; Laplante y col., 2005a).

2.5.1.1 Interacciones en solución

En solución, las interacciones entre biopolímeros presentan miscibilidad cuando se encuentran en bajas concentraciones. A altas concentraciones, las fuerzas repulsivas y atractivas entre las diferentes macromoléculas dan origen a que se presenten dos fenómenos opuestos: Incompatibilidad termodinámica y formación de complejos. La incompatibilidad termodinámica surge cuando existe una interacción repulsiva entre los biopolímeros provocando que exista una separación en dos fases, cada una de ellas rica en una de las macromoléculas (Turgeon y col., 2003; Kruif y Tuinier, 2001). Debido a la separación que existe entre la Gelatina y Maltodextrina por arriba y por debajo de la temperatura de gelación, se ha utilizado este sistema para entender mejor el mecanismo de incompatibilidad termodinámica (Norton y Frith, 2001; Loren y col.; 2001; Plucknett y Normand, 2000).

Una interacción atractiva da origen a la formación de complejos que pueden ser solubles e insolubles. En esta interacción, existe una mutua neutralización entre los grupos ionizables de ambas macromoléculas, lo que provoca una disminución en la carga neta del sistema y, a su vez, una disminución de la movilidad de las partes hidrofílicas. Estos arreglos intermoleculares provocan una separación en dos fases de la solución (coacervación compleja), una de ellas es rica en la mezcla de los dos biopolímeros y la otra presenta una pobre concentración de ambos (Tolstoguzov, 2003; Kruif y Tuinier, 2001).

La fuerza y rapidez con que se forman los complejos depende de la distribución de los grupos ionizables sobre la superficie de los biopolímeros que interaccionan, de la flexibilidad y desdoblamiento de su estructura las que, a su vez, son influenciadas por el pH de la solución; tal y como lo muestran los resultados obtenidos en la formación de complejos interpoliméricos entre la goma Arábiga y proteína de suero de leche (Weinbreck y col. 2003) y Acacia con Gelatina (Burgess y Carless, 1984). Schmitt y col. (2001) estudiaron las cinéticas de separación y la morfología de la coacervación compleja entre la β -Lactoglobulina y la goma Arábiga; la formación y estructura de los agregados dependió de las proporciones relativas de los

biopolímeros y la máxima interacción electrostática ocurrió a pH 4.2, por a bajo del punto isoeléctrico de la proteína.

2.5.1.2 Interacciones entre especies no adsorbidas y adsorbidas

La composición y estructura las películas adsorbidas en las interfases agua-aceite, que tienden a estabilizar las emulsiones, son afectadas por la competencia que existe entre las especies con actividad superficial (proteínas y tensoactivos) por adsorberse en sitios interfaciales disponibles (Girardet y col., 2001; Rodríguez-Patino y Rodríguez-Niño, 1999).

Chen y Dickinson (1995) determinaron, midiendo como variable la viscosidad aparente interfacial en la interfase agua-aceite, que la película interfacial constituida por la mezcla de proteínas β -Lactoglobulina y Gelatina presenta mejores propiedades viscosas que las películas formadas por los constituyentes puros. Además, que la adición de tensoactivos hidrofílicos aniónicos y no iónicos (Tween 20 y SLES 2EO) provoca que las moléculas de proteínas adsorbidas en la interfase sean desplazadas por estos compuestos, disminuyendo la viscosidad aparente interfacial y, por ende, la estabilidad de la interfase; mientras que la presencia de un tensoactivo lipofílico (dietil-glicol-monododecil éter) tiene un efecto sinérgico con las moléculas adsorbidas de β -Lactoglobulina.

En general, se ha establecido que la presencia de tensoactivos hidrofílicos tiende a desplazar a las moléculas de proteínas adsorbidas en las interfases (Golding y Sein, 2004), lo que trae como consecuencia una desestabilización de los sistemas emulsionados. Sin embargo, se ha reportado interacciones sinérgicas entre estas especies, sobre todo cuando el tensoactivo es de origen lipofílico, tal como: mezclas de β -Caseína y Tween 20 (Girardet, 2001), β -Lactoglobulina y Span 80 (Wilde y col., 2004) entre otras.

Por otro parte, algunos hidrocoloides poseen funcionalidad interfacial, pero no todos pueden adsorberse directamente en la interfase agua-aceite. Aquellas especies no adsorbidas pueden interactuar mediante la formación de complejos con los grupos ionizables expuestos de las macromoléculas adsorbidas (Proteínas o hidrocoloides). Las interacciones atractivas entre estas especies a altas concentraciones produce la formación de una segunda capa o multicapas poliméricas, que mejoran la estabilidad en la formación de emulsiones, como consecuencia del aumento de los efectos estéricos (Dickinson, 2003; Baeza y col., 2004).

2.5.2 Goma de Mezquite

Tradicionalmente, el término de gomas se le daba a todas aquellas sustancias que fluyen de ciertas especies vegetales debido a incisiones; presentan un carácter heteropolisacárido de consistencia viscosa; sin embargo, en la actualidad este término se emplea para designar a un gran número de polímeros de origen vegetal, animal, microbiano o sintético, la mayoría de los cuales producen disoluciones o dispersiones viscosas en agua caliente o fría y algunos forman geles; por su naturaleza coloidal también se les da el nombre de hidrocoloides. Las gomas naturales se han empleado ampliamente para una gran variedad de aplicaciones industriales debido a sus propiedades emulsionantes, microencapsulantes, espesantes, estabilizantes y formadores de películas, entre otras.

La goma de Mezquite es el exudado en forma de lágrima de color ámbar producida por árboles de *Prosopis spp.*; ha sido propuesta como un sustituto de la goma Arábica; se ha reportado que es un excelente agente encapsulador de aceites esenciales dentro de un amplio intervalo de actividades acuosas y un agente emulsionante y estabilizante de colorantes naturales, proveyéndoles de una mayor protección en comparación con la goma Arábica (Pérez-Alonso y col., 2003; Beristain y col., 2002, 2001; Rodríguez-Huezo y col., 2004).

La goma de Mezquite químicamente es una sal neutra de un polisacárido ramificado de naturaleza acídica formado por un núcleo de residuos de β -D-Galactosa,

constituyendo un esqueleto de uniones (1-3) y ramificaciones (1-6) y contiene L-Arabinosa (formas cíclicas de Piranosa y Furanosa), L-Ramnosa, β -D-Glucuronato y 4-o-metil- β -D-Glucuronato como azúcares simples y cadenas laterales de oligosacáridos. La goma de Mezquite obtenida de *Prosopis laevigata* contiene una pequeña fracción de proteína ($2.7 \pm 0.06\%$) ligada a la parte central de la estructura primaria de carbohidratos. La goma de Mezquite es una mezcla compleja de al menos cinco fracciones distintas con diferentes composiciones químicas. La parte de proteína es asociada a la fracción de masa molecular más alta, que representa menos del 11% del total de la goma (Orozco-Villafuerte y col., 2003).

La goma de Mezquite es un agente emulsionante muy efectivo, propiedad que está relacionada con su contenido de proteína, y que le permite tener una buena actividad superficial; además la gran masa molecular del componente polisacárido le provee a los sistemas dispersos una estabilidad a largo plazo, debido a factores estéricos (Vernon-Carter y col., 2000).

2.5.3 Quitosano

La mayoría de los polisacáridos poseen una actividad superficial baja o en ocasiones carecen de ella pero se emplean ampliamente como agentes estabilizantes. Cuando no existe evidencia de grupos hidrofóbicos, la función estabilizadora se debe a que modifican las propiedades reológicas de la fase continua.

El Quitosano es un polisacárido que actúa como agente estabilizante mediante el aumento de la viscosidad de la fase continua, disminuyendo el movimiento de las gotas de la emulsión; además de que posee actividad microbiana, funguicida, bactericida y nematocida (Chen y col, 2003, No y col., 2002; Coma y col, 2002). Este compuesto es la forma N-desacetilada de la Quitina de la que se obtiene tras hidrolizar los grupos acetamida. El quitosano es un polisacárido catiónico de alto peso molecular, químicamente está constituido de unidades de glucosamina parcialmente desacetilada (2 amino-2 deoxi-D-glucosa), es biodegradable, no tóxico

y soluble en soluciones ácidas (Figura 2.4). Su peso molecular varía en el intervalo de 10,000 a 1,000,000 g/mol (Fredheim y Christensen, 2003).

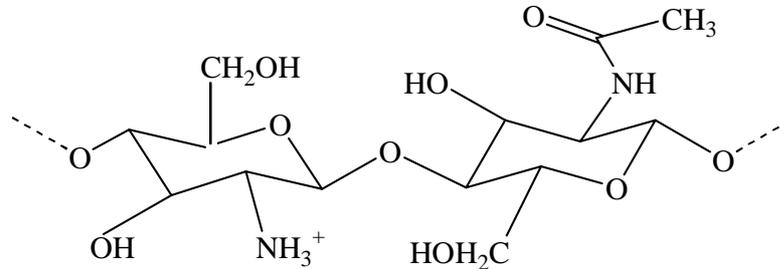


Figura 2.4 Estructura química del Quitosano.

En los últimos años, el Quitosano ha recibido un interés especial debido a su capacidad de formar complejos polielectrolíticos con proteínas, los cuales pueden ser usados como agentes emulsionantes y estabilizantes de emulsiones O/W (Ogawa y col., 2004). Las propiedades de estabilización del Quitosano dependen de su peso molecular y grado de desacetilación. El Quitosano puede adsorberse en la interfase agua-aceite cuando su estructura presenta zonas ricas en N-acetil-glucosamina (Laplante y col., 2005b). También se han reportado interacciones del Quitosano con tensoactivos lipofílicos aniónicos, cuyos complejos pueden ser usados en la formulación de alimentos con un alto contenido nutricional y bajo contenido en colesterol (Thongngam y McClements, 2004).

2.6 Reología

Reología es la ciencia que estudia las relaciones de las propiedades de deformación y flujo de la materia cuando esta es sometida a un esfuerzo. El conocimiento de las propiedades de flujo de los sistemas emulsionantes tiene gran aplicación en ingeniería, ya que nos permite diseñar e instrumentar la tecnología para su formulación, transporte y almacenamiento. Los estudios reológicos proveen de información muy valiosa para determinar la estabilidad y microestructura de los sistemas dispersos (Pal, 1996), así como de la naturaleza y fuerza de las

interacciones intergotas provocadas por la adsorción de las moléculas con actividad superficial.

Chen y Dickinson (1998) hacen alusión a las mejoras que proporciona el uso del suero de leche como agente emulsionante y sobre las interacciones que presenta en presencia de tensoactivos Tween y Dimodan, analizando los módulos de pérdida (relacionado al comportamiento viscoso) y de almacenaje (relacionado al comportamiento elástico) del sistema. Los mismos autores también llevaron a cabo un estudio sobre las interacciones al usar la β -Lactoglobulina y tensoactivos mediante el estudio de los módulos ya descritos. Hemart y col. (2002) caracterizaron las interacciones que presenta la κ -Carragenina con las proteínas κ -Caseína, β -Lactoglobulina mediante la medición de las propiedades reológicas de los geles; los estudios indicaron que la gelación de las proteínas es acelerada por la adición del polisacárido.

2.6.1 Reología interfacial

En los sistemas dispersos, las propiedades reológicas macroscópicas se encuentran en estrecha relación con las dinámicas de adsorción y estado estructural de las moléculas adsorbidas en la interfase. Debido esta adsorción, la interfase presenta una resistencia a la deformación, cuyo campo de estudio da origen a la llamada reología interfacial (Murray y Dickinson, 1996).

Existen dos tipos de deformación interfacial importantes: cambios en el área, ya sea por dilatación o compresión (reología interfacial dilatacional); cambios debido a un movimiento de corte manteniendo el área constante (reología interfacial de corte). Mientras que las propiedades interfaciales de corte contribuyen a la estabilidad a largo plazo de los sistemas dispersos, las propiedades interfaciales dilatacionales presentan una influencia importante en la estabilidad a corto plazo, que tiene que ver con los mecanismos de adsorción/desorción de las moléculas con actividad superficial en las interfases cuando éstas se están formando (Rodríguez-Patino y col., 2001; Martín y col., 2002).

Las propiedades interfaciales de corte son usadas para caracterizar las interacciones que surgen entre las macromoléculas adsorbidas en las interfases (Dickinson, 1999; Murray y Dickinson, 1996; Sánchez-González y col., 1999; Burgess y Sahin, 1997). Rodríguez-Patino y Rodríguez-Niño (1999) presentan una investigación sobre la caracterización interfacial de proteínas y lípidos empleados como agentes emulsionantes, concluyendo que la composición interfacial y de la fase acuosa, así como las condiciones de operación (temperatura, presión superficial, pH, densidad superficial, etc.) tienen un efecto sobre las características interfaciales (estructura, estabilidad, reología, etc.) de los emulsionantes (lípidos y proteínas) en interfases agua-aire.

Dickinson (1999) presenta un estudio completo sobre películas de proteínas adsorbidas en interfases fluidas, en donde relaciona las características de las interacciones y las características estructurales de los sistemas mediante reología superficial de corte. Otros estudios de Roth y col. (2000) presentan los efectos de tratamientos térmicos y desplazamiento por tensoactivos iónicos de las películas interfaciales formadas con β -Lactoglobulina.

En los últimos años, también se han desarrollado trabajos cuyo objetivo es la caracterización de las propiedades interfaciales que proporcionan los hidrocoloides empleados a nivel industrial, como son la goma Arábica y goma Acacia. Estos trabajos han sido realizados por Fauconnier y col. (2000), Ibanoglu (2002), y Tesch y Schubert (2002) por mencionar algunos.

En conclusión, dentro de la realización de la revisión bibliográfica, hemos encontrado que las interacciones entre biopolímeros que se presentan tanto en solución como en la interfase, tienen un papel importante en la resolución de varios problemas tecnológicos, pe. la estabilización de espumas y emulsiones. El conocer mejor la estructura, funcionalidad y las propiedades mecánicas de las películas interfaciales

formadas por moléculas con actividad superficial es esencial para la formulación, control y optimización de la aplicación industrial de estos sistemas.

Como consecuencia de la importancia que tienen las interacciones entre biopolímeros, se han reportado una gran variedad de trabajos enfocados al estudio y caracterización de las mismas. De las cuales se destacan las interacciones entre proteínas, proteínas-polisacáridos y proteínas-molécula de bajo peso molecular que tienen lugar en la interfase agua-aceite y agua-aire. Sin embargo, existe una escasez de información sobre la interacción polisacárido-polisacárido, y sobre todo, cuando un polisacárido presenta actividad superficial y puede influir de manera directa en la estabilidad de los sistemas emulsionados, tal es el caso de la GM.

Es por ello, que el presente trabajo contribuye a la búsqueda del conocimiento que nos permita tener un mejor entendimiento sobre las interacciones entre biopolímeros en la interfase. Presentando, un estudio de las interacciones en la interfase agua-aceite entre la goma de Mezquite y Quitosano, polisacáridos con y sin actividad superficial, mediante la determinación de las propiedades viscoelásticas de la película adsorbida en la interfase, así como, estas interacciones influyen en la estabilidad de la emulsión múltiple $W_1/O/W_2$.

III OBJETIVOS

3.1 General

El objetivo del presente trabajo fue caracterizar las interacciones del complejo Goma de Mezquite-Quitosano, polielectrolito aniónico con actividad superficial y catiónico sin actividad superficial respectivamente, en la interfase agua-aceite, midiendo las propiedades reológicas y observando la estructura de la película adsorbida en la interfase, para establecer cómo estas interacciones están relacionadas con la eficiencia de emulsionamiento y estabilidad del sistema $W_1/O/W_2$.

3.2 Particulares

Para alcanzar con éxito nuestro objetivo general, se plantean los siguientes objetivos particulares a realizar:

- Desarrollar una metodología mediante la adaptación de un reómetro convencional para medir las propiedades viscoelásticas interfaciales de películas adsorbidas en la interfase agua-aceite.
- Caracterizar las interacciones entre los polielectrolitos GM y Q en la interfase agua-aceite (W-O), mediante el estudio del cambio de las propiedades viscoelásticas interfaciales de la película de biopolímeros adsorbida en la interfase, para seleccionar la concentración de biopolímeros que brinde la mayor estabilidad en las formulación de emulsiones $W_1/O/W_2$.
- Caracterizar la microestructura de las películas adsorbidas de los biopolímeros en la interfase agua-aire, mediante el secado de la película y observación por medio de microscopía electrónica de barrido, para establecer la relación que existe entre las propiedades viscoelásticas de la película adsorbida y su microestructura.
- Caracterizar el efecto de las interacciones entre los polielectrolitos GM y Q sobre la estabilidad de emulsiones sencillas O/W, mediante la medición de las propiedades reológicas y determinación de las cinéticas de coalescencia de las emulsiones, para establecer la relación que tienen las propiedades

viscoelásticas interfaciales con las propiedades reológicas y estabilidad de la emulsión.

- Seleccionar la concentración del agente emulsionante de bajo peso molecular para formular la emulsión múltiple $W_1/O/W_2$, mediante la determinación de las propiedades reológicas, determinación del tamaño y cinéticas de coalescencia de los glóbulos de las emulsiones sencillas W/O.
- Caracterizar la emulsión $W_1/O/W_2$ formulada utilizando las mezclas y relaciones de agentes emulsionantes obtenidas en los estudios previos, mediante un estudio morfológico y reológico, para corroborar que la mezcla de biopolímeros GM-Q que presentó las mejores propiedades viscoelásticas interfaciales brinda la mayor estabilidad a la emulsión múltiple.

IV HIPOTESIS

Los complejos electrostáticos (Coacervados) formados por un polielectrolito aniónico con actividad superficial (Goma de Mezquite) y un catiónico sin actividad superficial (Qitosano) a condiciones de solución con pH ácido, dan origen a capas adsorbidas en la interfase agua-aceite capaces de formar y estabilizar emulsiones múltiples $W_1/O/W_2$, proveyéndoles de una estructura interfacial con propiedades viscoelásticas que les provee resistencia contra las distorsiones causadas por gradientes hidrodinámicos, limita la migración de agua entre la fase acuosa interna y externa, y disminuye la floculación en la emulsión múltiple mediante efectos estéricos.

V MATERIALES Y METODOS

5.1 Materiales

Biopolímeros

Goma de mezquite (GM) (*Prosopis laevigata*) es un polisacárido aniónico ramificado que contiene una pequeña cantidad de proteína (2.7 ± 0.06), que le proporciona excelentes propiedades de actividad superficial (Orozco-Villafuerte y col. 2003). Se reporta que su peso molecular varía entre 1 y 2.5×10^6 Daltons. La GM fue recolectada en forma de lágrima en el estado de San Luis Potosí y purificada según Vernon-Carter y col. (1996).

Quitosano de peso molecular medio con grado de desacetilación de 75% y viscosidad de 286 cps (1%, 1% ácido acético), fue comprado a Sigma-Aldrich Química, S.A. de C.V. (Toluca, Edo. Méx.).

La Lisozima fue obtenida de Sigma-Aldrich Química, S.A de C.V. (Toluca, Edo. Mex.).

Tensoactivos

Span 80 (Monoestereato de sorbitán), tensoactivo lipofílico con carácter no iónico adquirido en CANAMEX, Químicos, S.A. de C.V. México, D.F.

Grinsted PGR (Poliglicerol éster de ácido ricinoleico), tensoactivo lipofílico con carácter no iónico adquirido en Danisco Cultor Mexicana, Jalisco, Mex.

Otros

Aceite Mineral, adquirido en Droguería Cosmopolitana, S.A. de C.V. (México, D.F.). Aceite de Canola, proporcionado por Unilever de México S.A. de C.V. Tultitlán, Edo. Mex. Acido acético, comprado en J.T. Baker, S.A. de C.V. (Xalostoc, Edo. Mex.). Sales de Buffer grado analítico (KH_2SO_4 y Na_2HSO_4), fueron obtenidas de J.T. Baker, S.A de C.V. (Xalostoc, Edo. Mex.). Agua destilada con una tensión superficial de 72 ± 0.4 mN m⁻¹ en 25 °C.

5.2 Metodología

5.2.1 Estudio de las interacciones entre las moléculas adsorbidas en la interfase agua-aceite

El estudio de las interacciones entre las moléculas adsorbidas se realizó mediante la caracterización de las propiedades reológicas interfaciales de corte de las películas adsorbidas en la interfase agua-aceite. Para ello, primero se desarrolló una metodología para la evaluación de estas propiedades interfaciales, cumpliendo con esto, uno de los objetivos planteados en el presente trabajo.

La metodología que se propone consiste en utilizar un reómetro convencional. Definimos como reómetro convencional aquel equipo que controla el esfuerzo y/o deformación, idóneo para realizar mediciones reológicas en el seno de sistemas líquidos homogéneos y heterogéneos. De diseño, este equipo no es utilizado para medir propiedades reológicas interfaciales.

La metodología propuesta se describe a continuación:

a) Adaptaciones al reómetro. A un reómetro modular compacto PaarPhysica MCR 300 que trabaja bajo control de esfuerzo y/o deformación se le adaptó una geometría tipo bicono, desarrollada por Physica Meßtechnik, con dimensiones de radio R_b de 15 mm y doble ángulo (2α) de 10° . Para el control de temperatura, se diseñó un baño refrigerante de acrílico con radio R_c de 27 mm y una profundidad H de 34 mm, desarrollado en la Universidad Autónoma Metropolitana de Iztapalapa. La Figura 5.1a muestra una fotografía de las adaptaciones realizadas sobre el equipo.

La Figura 5.1b muestra el esquema de funcionamiento del dispositivo adaptado. El MCR300 posee un sensor que permite tener un intervalo de medición de momento de fuerza (Torque) de $0.02 \mu\text{Nm} - 150 \text{mNm}$ con una resolución de $0.002 \mu\text{Nm}$ y una resolución angular de menos de $0.1 \mu\text{rad}$.

b) Formación de la interfase. Se adicionó una solución acuosa sobre el baño refrigerante, teniendo cuidado de que sólo ocupara la mitad del mismo (a una profundidad H_1); para el caso de nuestro dispositivo, esto se logró con 30 mL y H_1 de 17 mm; el bicono se bajó lentamente hasta ubicarse en la interfase agua-aire. Para formar la interfase agua-aceite, posteriormente de ser colocado el bicono en la interfase agua-aire, se adicionó cuidadosamente la fase oleosa hasta alcanzar la profundidad total del recipiente ($H_2 = 17$ mm en nuestro dispositivo y se cubre con 30 mL de la fase oleosa).

La verificación de que el bicono se encontrara localizado en la interfase, se realizó observando que no se formaran anillos alrededor del bicono cuando un haz de luz se hizo pasar en forma tangencial a través de la interfase.

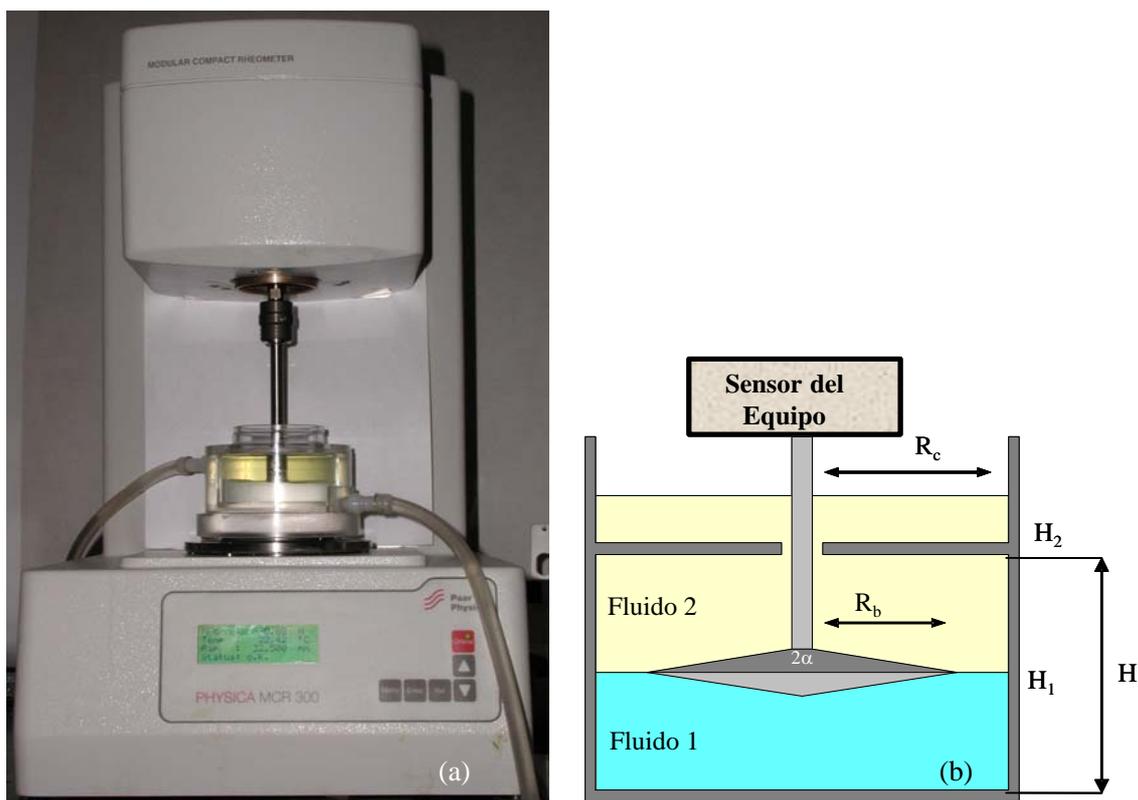


Figura 5.1 Adaptaciones realizadas al reómetro (a) Fotografía MCR 300 de Physica.
(b) Esquema del sistema de medición.

c) Medición de la viscosidad aparente interfacial. Se hizo girar el bicono a una velocidad angular constante (Ω) de 1.27×10^{-3} rad/s; se midieron el ángulo de desplazamiento del bicono en función del tiempo ($\theta(t)$) y el momento de fuerza (M) necesario para mantener dicha velocidad, cada 10 s durante 15 min. Estos valores fueron utilizados para evaluar la viscosidad aparente interfacial (η^{int}), la deformación de la interfase (γ^{int}) y el esfuerzo de cizallamiento interfacial (σ^{int}) mediante las siguientes expresiones:

$$\eta^{int} = \frac{M}{4\pi\Omega} \left(\frac{1}{R_b^2} - \frac{1}{R_c^2} \right) \quad (5.1)$$

$$\gamma^{int}(t) = \frac{2R_b^2}{(R_c^2 - R_b^2)} \Omega t \quad (5.2)$$

$$\sigma^{int} = \frac{M}{2\pi r^2} \quad (5.3)$$

donde r es la posición radial en la interfase con $R_b \leq r \leq R_c$, y $\Omega t = \theta(t)$ es el desplazamiento angular del bicono determinado por el equipo. La determinación de estas ecuaciones se describen en el Apéndice A.

Se determinó la viscosidad aparente interfacial en función del tiempo de envejecimiento de la película. El tiempo de envejecimiento es el tiempo que lleva de formación la película de biopolímero a partir de la formación de la interfase, es decir, un tiempo de envejecimiento de 4 h indica que la interfase agua-aceite lleva en contacto 4 h, durante este tiempo la película de biopolímero se adsorbió y presentó rearrreglos estructurales en ésta; el bicono se mantiene inmovilizado en la interfase y sólo se hace girar a una velocidad angular constante cuando se va a determinar la viscosidad aparente interfacial.

d) Medición de las propiedades de fluencia-capacitancia interfaciales. Una vez establecida la interfase agua-aceite o agua-aire, se aplicó un momento de fuerza constante de 0.5 μNm durante 15 min, y posteriormente se aplicó un momento de fuerza de magnitud cero (15 min). Se midió el ángulo de desplazamiento del bicono cada 10 s y se evaluó la deformación y esfuerzo de cizallamiento interfacial con las ecuaciones 5.2 y 5.3, con estos valores se calculó la capacitancia del sistema ($J(t)$) en función del tiempo de envejecimiento de la película, mediante la expresión:

$$J(t) = \frac{\gamma^{\text{int}}(t)}{\sigma^{\text{int}}} \quad (5.4)$$

e) Validación de la metodología propuesta para medir propiedades reológicas interfaciales. Se preparó una solución acuosa de Lisozima (1×10^{-3} % p/vol, pH de 7, 20°C), se determinó la viscosidad aparente interfacial como función del tiempo de la película de Lisozima adsorbida en la interfase formada al poner en contacto la solución acuosa con la fase oleosa constituida por (n)tetradecano. Los resultados obtenidos utilizando la metodología propuesta en el presente trabajo se compararon con los resultados reportados por Ogden y Rosenthal (1997).

5.2.2 Preparación de las fases para el estudio interfacial

Fase acuosa.- A fin de determinar las interacciones entre polielectrolitos cargados en forma opuesta, se prepararon soluciones con 10% (p/p) de goma de Mezquite y diferentes concentraciones de Quitosano (0.2, 0.4, 0.6, 0.8 y el 1.0% p/p), disueltas en 1.0 % (p/p) de ácido acético. Las soluciones fueron mezcladas durante dos horas antes de formar la interfase a temperatura ambiente. El pH de las soluciones fue de 3.8, aproximadamente.

Fase oleosa.- Se utilizaron el aceite Mineral y el aceite de Canola como fase oleosa.

5.2.3 Determinación del potencial Z

Las soluciones fueron diluidas 1:10 mL en una solución acuosa al 1 % de ácido acético y se inyectaron en la cámara de un instrumento de medición de tamaño de partícula y movilidad electroforética (ZEM3500, Zetasizer Nano ZS, Malvern Instruments, Worchesire., Inglaterra). El equipo determina el potencial Z a partir del movimiento electroforético.

5.2.4 Microestructura

Como una manera indirecta de caracterizar la estructura de las películas en la interfase agua-aceite, se determinó la microestructura de las películas adsorbidas en la interfase agua-aire. Las películas fueron extraídas a las 24 h de su formación y secadas durante 2 h en una estufa a 65 °C y 0.2 atm de vacío. Las películas secas fueron montadas en portamuestras de aluminio para microscopio electrónico de barrido (MEB), y se recubrieron con oro (Fine Coat Jeol-JFC-1100, Jeol Ltd., Akishima, Japón). La microestructura de las películas se determinó utilizando un MEB con alto vacío Jeol JSM-035 a 20 kV, y aumentos de 10 000 y 1000X.

5.2.5 Caracterización de las interacciones entre los biopolímeros en emulsiones O/ W

5.2.5.1 Formulación de emulsiones O/W

Se formularon emulsiones con 10% (p/p) de GM y diferentes concentraciones de Q (0.2, 0.4 y 0.6% p/p). La fase hidrofóbica consistió de aceite Mineral con una ϕ de 0.2, la cual fue adicionada a la mezcla de polisacáridos poco a poco hasta tener una dispersión homogénea. Las emulsiones se homogeneizaron usando un homogeneizador Silverson L4R (Silverson Machines, Ltd., Waterside, Chesham. Bucks., Inglaterra) a 5800 rpm durante 20 minutos. De igual forma se formularon emulsiones O/W sustituyendo el aceite Mineral por el aceite de Canola.

5.2.5.2 Determinación de las cinéticas de coalescencia

Se determinó el diámetro promedio volumétrico ($D_{4,3}$) de los glóbulos de las emulsiones como función del tiempo, utilizando un analizador de tamaño y

distribución de partículas Malvern MasterSizer 2600 (Malvern Instruments, Worchesire, Inglaterra).

Se determinó la tasa de coalescencia (C) a partir de la variación del tamaño de glóbulo con respecto al tiempo, mediante la siguiente expresión:

$$N_t = N_o \exp(-Ct) \quad (5.5)$$

donde

$$N_t = \frac{\phi 6 \times 10^{12}}{\pi (D_{4,3})^3} \quad (5.6)$$

la cual relaciona el número de gotas de la fase dispersa a un tiempo (N_t) con el número inicial de gotas de fase dispersa (N_o). ϕ es la fracción volumétrica de la fase dispersa y $D_{4,3}$ es el diámetro promedio volumétrico (μm) a un tiempo t (s).

5.2.5.3 Caracterización reológica

Se evaluaron las propiedades viscoelásticas de las emulsiones O/W, aplicando un barrido de deformación a 1 Hz para determinar la región viscoelástica lineal de los sistemas; una vez establecida dicha región se realizó un barrido de frecuencia de 0.01-10 Hz y se determinaron los módulos de pérdida (G'') y almacenamiento (G'). Se realizó un barrido de velocidad de cizallamiento de 1-1000 s^{-1} para obtener las curvas de flujo. Todas las determinaciones se realizaron en el reómetro MCR 300, a 25 °C y utilizando la geometría de doble espacio anular con una relación de radios de 1.035. La descripción de los módulos G' y G'' se realiza en el Apéndice D.

5.2.5.4 Medición del potencial Z

Las emulsiones se diluyeron 1:100 en una solución acuosa de ácido acético y se determinó el potencial Z utilizando el Zetasizer Nano ZS.

5.2.6 Selección del tensoactivo en emulsiones W/O

5.2.6.1 Formulación de las emulsiones W/O

Se formularon emulsiones W/O conteniendo diferentes concentraciones de tensoactivo lipofílico 0.5, 1, 2, 4, 8, 10% (p/p) de Grinsted o Span diluidas en aceite de Canola y Mineral, respectivamente. Se utilizó agua destilada como fase dispersa con una ϕ de 0.2. Las emulsiones fueron homogeneizadas a 5800 rpm durante 20 min.

5.2.6.2 Estabilidad y caracterización reológica

Se evaluó el diámetro de los glóbulos de las emulsiones W/O, usando un sistema de análisis de imágenes (Microscopio óptico Olympus BX 45, cámara digital Olympus C-3030 y software Image-pro plus versión 4.5). Se calcularon las cinéticas de coalescencia para determinar la estabilidad de los sistemas, utilizando la expresión antes mencionada (ecuación 5.5). La evaluación de $D_{4,3}$ se realizó utilizando la siguiente expresión:

$$D_{4,3} = \left(\frac{\sum n_i d_i^3}{\sum n_i} \right)^{1/3} \quad (5.7)$$

donde n_i es el número de gotas que tienen un diámetro d_i , este diámetro es el evaluado mediante el analizador de imágenes.

Se evaluó la viscosidad compleja $|\eta^*|$ aplicando un barrido de esfuerzo de cizallamiento de 0.1-100 Pa a una frecuencia de 1 Hz.

5.2.7 Formulación y caracterización de la emulsión $W_1/O/W_2$

Se formuló una emulsión $W_1/O/W_2$ por el método de las dos etapas, seleccionando la relación de biopolímeros y la concentración del tensoactivo lipofílico que brindaron las mejores condiciones de estabilidad en los análisis previos. La emulsión interna se homogeneizó a 5800 rpm durante 20 min con una $\phi_{W/O}$ de 0.2. La emulsión múltiple

se obtuvo adicionando lentamente la emulsión primaria a la solución acuosa de biopolímeros y se homogeneizó a 5000 rpm durante 10 min, la $\phi_{W/O/W}$ fue de 0.2.

Se determinó el diámetro promedio volumétrico superficial ($D_{3,2}$) para las gotas internas, definido como:

$$D_{3,2} = \frac{\sum n_i d_i^3}{\sum n_i d_i^2} \quad (5.8)$$

donde n_i es el número de gotas que tienen un diámetro d_i , y el diámetro promedio volumétrico ($D_{4,3}$, definido por la ecuación 5.7) para los glóbulos externos, ambos diámetros promedios fueron determinados evaluando d_i mediante el analizador de imágenes.

Como criterio de estabilidad, se tomó la relación entre estos diámetros promedios ($D_{3,2}/D_{4,3}$). Si la relación se mantiene constante, se infiere que la relación de la superficie de las gotas internas con respecto al volumen de las gotas externas no varía, por lo tanto la emulsión es estable. Si la relación varía se intuye que existe una desestabilización del sistema disperso.

VI RESULTADOS Y DISCUSION

6.1 Comparación del método propuesto para medición de la viscosidad interfacial

La comparación del método propuesto en este trabajo y los reportados por Ogden y Rosenthal (1997), en la determinación de η^{int} en función del tiempo de envejecimiento de la película de la Lisozima adsorbida en la interfase (n)tetradecano-agua, indican que ambas curvas siguen el mismo comportamiento, corroborando la viabilidad y sensibilidad del equipo instrumentado en el presente trabajo para medir las propiedades interfaciales (Figura 6.1).

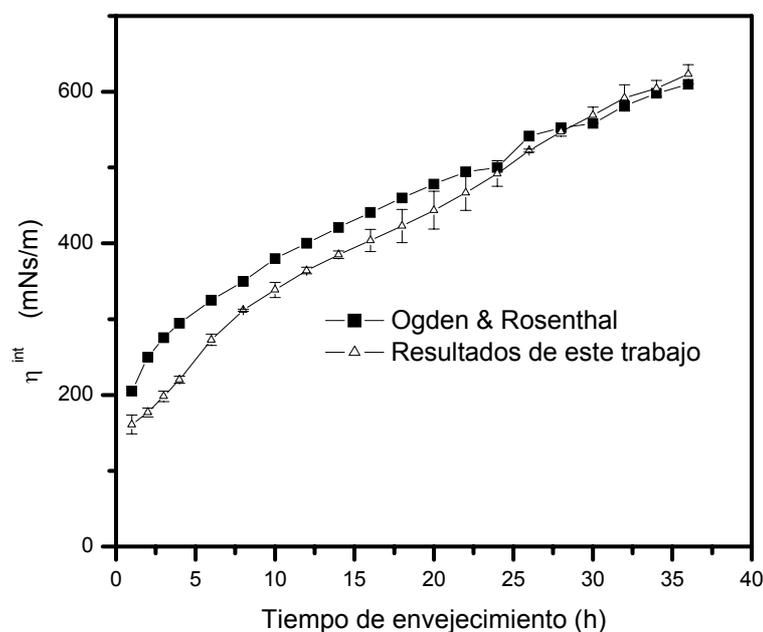


Figura 6.1 Comparación de la viscosidad aparente interfacial de la película de Lisozima en la interfase agua-aceite (Resultados de Ogden y Rosenthal (1997) y los obtenidos en este trabajo).

No es posible realizar una comparación más rigurosa entre los datos de η^{int} debido a que los métodos de medición no están estandarizados. Mientras que el equipo utilizado por Ogden y Rosenthal determina la η^{int} haciendo girar el baño a una

velocidad constante, el reómetro convencional determina la η^{int} girando la geometría bicono. Existen reportes de una gran variedad de técnicas utilizadas para medir la η^{int} , las cuales difieren en el tipo de materiales empleados en la fabricación de los instrumentos de medición, así como, en las dimensiones de las geometrías utilizadas. Es por ello, que los valores reportados de η^{int} muchas veces difieren hasta en un orden de magnitud para una misma sustancia (Petkov y col., 1996). La metodología propuesta en este trabajo para medir η^{int} presenta algunas ventajas respecto a las técnicas reportadas a la fecha, destacando su mayor sensibilidad y fácil captura de datos durante la realización de la medición.

6.2 Estudio de las interacciones entre los biopolímeros en interfases agua-aceite

6.2.1 Viscosidad interfacial de corte para la interfase agua-aceite Mineral

La Figura 6.2 muestra las curvas σ^{int} vs γ^{int} para la película adsorbida en la interfase agua-aceite Mineral formada a partir de la solución de 10%GM-0.6%Q, a diferentes tiempos de envejecimiento. Las curvas obtenidas para las películas adsorbidas, a las 4 h de la formación de la interfase, exhibieron 4 regiones distintas de esfuerzo interfacial: (1) una región inicial caracterizada por un incremento en el esfuerzo, (2) una región de máximo esfuerzo, (3) una región de disminución y (4) una región de equilibrio metaestable. Martin y col. (2002) mencionaron que las propiedades elásticas de la película adsorbida están relacionadas con la magnitud del máximo esfuerzo; mientras que las propiedades viscosas interfaciales están ligadas con la región de equilibrio del esfuerzo, en donde la interfase manifiesta un perfil de flujo estacionario.

La película que tiene un tiempo de envejecimiento de 1 h, presenta una desviación en el comportamiento antes mencionado. Este comportamiento puede explicarse mediante el mecanismo de adsorción de las moléculas de biopolímeros, el cual contempla dos etapas controlantes: 1) la difusión-adsorción de las moléculas y, 2) el tiempo requerido para la formación de los arreglos estructurales en la interfase. A

una hora, el tiempo de adsorción del complejo de biopolímeros en la interfase no fue el suficiente y la película formada sólo presentó un comportamiento viscoso. Para mayores tiempos de envejecimiento, las películas presentan una mayor cantidad de moléculas adsorbidas cuyos arreglos estructurales permiten la existencia de fuerzas de cohesión de magnitud mayor; esto da como resultado que, a mayores tiempos de envejecimiento, se requiere de un mayor σ^{int} para una γ^{int} dada. Todas las formulaciones presentaron el mismo comportamiento.

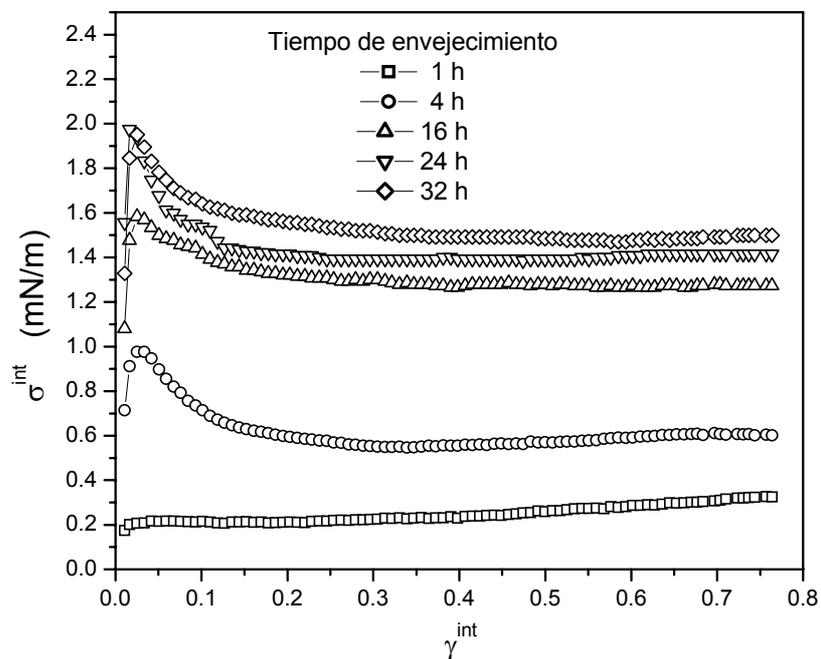


Figura 6.2 Curvas de esfuerzo de cizallamiento interfacial vs. deformación interfacial para la película formada con 10%GM-0.6%Q. Interfase: agua-aceite Mineral.

El máximo punto de las curvas esfuerzo-deformación (el cual aumenta al aumentar el tiempo de envejecimiento de la película) ocurre a una deformación aproximada de 0.04 para las diferentes relaciones de biopolímeros; este punto representa la máxima resistencia de la película adsorbida. Posteriormente, existe una ruptura seguida de un reacomodo estructural de la película, generando una región de disminución del σ^{int} , que aproximadamente se extiende hasta una γ^{int} de 0.25 en la mayoría de las

curvas. A partir de esta deformación, la ruptura y reacomodo estructural de la película alcanza un estado estacionario (se alcanza la región de equilibrio mecánico). La η^{int} se determina utilizando el promedio de los valores del momento de fuerza de los puntos ubicados en la región de equilibrio. Para las curvas generadas a 1 h de tiempo de envejecimiento, se tomaron los últimos 20 puntos para el cálculo de η^{int} .

La Figura 6.3 muestra el comportamiento de η^{int} vs. tiempo de envejecimiento de las películas formadas a partir de las diferentes formulaciones. Todas las películas mostraron un incremento de η^{int} , hasta llegar a un punto en el cual la viscosidad ya no varía debido a que los rearrreglos intramoleculares alcanzan un equilibrio en la interfase. Este equilibrio estructural de la película adsorbida se alcanzó después de 16 h.

Los valores de η^{int} indican que existe una interacción entre los polielectrolitos, que depende de su concentración relativa. Las películas formadas con las soluciones 10%GM-0.2%Q, 10%GM-0.4%Q y 10%GM-0.6%Q tienen valores de η^{int} mayores que las formadas por las soluciones de 10%GM, indicando un incremento en la capacidad de adsorción de los biopolímeros en la interfase agua-AM; mientras que a concentraciones de 10%GM-0.8%Q y 10%GM-1.0%Q esta capacidad se ve disminuida.

Este comportamiento es el resultado de las configuraciones y densidad de carga que presentan los biopolímeros a las condiciones de pH (3.8) de las soluciones. Las moléculas de GM se encuentran parcialmente ionizadas y en forma compacta, dando una densidad de carga negativa, como lo muestran los resultados obtenidos del potencial Z (Figura 6.4) para la solución 10%GM-0.0%Q, la cual presenta un valor de -5.908 ± 0.297 mV. Al adicionar las moléculas altamente ionizadas con densidad de carga positiva de Q, aumentando la concentración de 0% a 0.4%Q (p/p) en la solución, la densidad de carga neta de la solución empieza a ser menos negativa, indicando una interacción del tipo electrostática entre los biopolímeros.

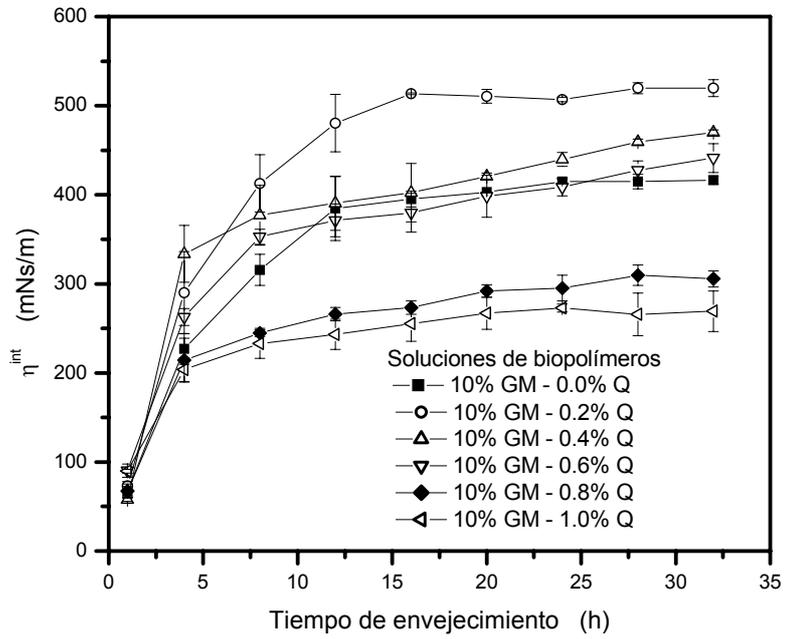


Figura 6.3 Viscosidad aparente interfacial vs. tiempo de envejecimiento de las películas adsorbidas en la interfase agua-aceite Mineral, a diferentes concentraciones de Quitosano.

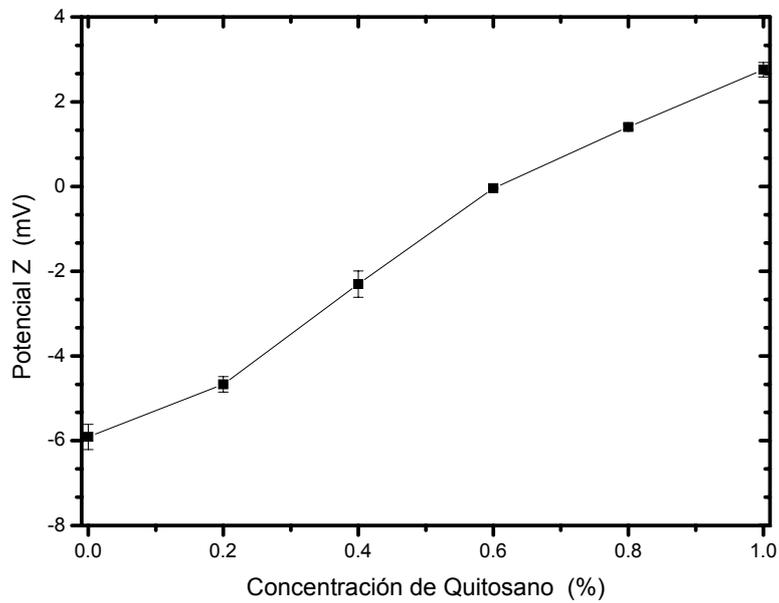


Figura 6.4 Comportamiento del potencial Z de las soluciones de biopolímeros con diferentes concentraciones de Q y 10% GM.

A concentraciones de 0.2% y 0.4% (p/p) de Q, la interacción de éste con la GM permite la formación de complejos (coacervados) solubles que se difunden y se adsorben en la interfase agua-aceite, como consecuencia de la actividad superficial que tiene la GM, formando una película constituida por multicapas. La película adsorbida presenta una mayor cantidad de polisacárido (correspondiente al Q y fracciones de GM) proyectado sobre la fase acuosa y una mayor interacción complejo-complejo, lo anterior da como resultado un aumento en la resistencia a la deformación, es decir, un incremento en η^{int} .

La solución con una concentración de 10%GM-0.6%Q (relación de masa de 0.06 g Q/g GM) presentó una neutralización en su densidad de carga neta (Ver Figura 6.4). El aumento de cargas positivas de Q originó una mayor interacción con los sitios ionizables de la GM, incrementando la formación de complejos electrostáticos y disminuyendo los sitios hidrofílicos tanto de la GM como del Q. Todo esto conlleva a una disminución de la difusión y cantidad de complejos adsorbidos en la interfase agua-AM, y por ende, a una disminución del valor de η^{int} a valores aproximados a los obtenidos por la goma pura.

Las soluciones con 0.8%Q y 1.0%Q (p/p) presentaron una gran diferencia en el balance de cargas positivas y negativas, con una mayor densidad de carga positivas. La mayor cantidad de moléculas de Q disponibles para interactuar con la GM provoca que los sitios hidrofílicos de ésta disminuyan, y, por consecuencia, ésta se contrae y sufre un apantallamiento. Lo anterior origina que: el potencial Z de las soluciones presente valores positivos de 1.406 ± 0.062 y 2.759 ± 0.172 mV para cada

una de las concentraciones, respectivamente (Figura 6.4), y, que exista una disminución de la interacción complejo-complejo.

La insolubilidad de los complejos electrostáticos formados a concentraciones de 0.8% y 1.0% Q eventualmente provoca una separación de dos fases en la solución: una, que presenta una concentración alta de ambos biopolímeros, y, la otra, tiene una concentración pobre de estos (coacervación compleja) (Tolstoguzov, 2000 y 2003). La existencia de coacervación compleja en las soluciones de biopolímeros (10%GM-0.8%Q y 10%GM-1.0%Q) disminuye al máximo la adsorción de biopolímeros en la interfase agua-AM provocando que estas concentraciones muestren los valores mínimos en η^{int} y que no puedan ser usadas para la formulación de emulsiones.

La Figura 6.5 muestra la fotografía de las soluciones de GM y Q, como se puede apreciar, a concentraciones menores de 0.6%Q (p/p) los complejos formados son solubles; mientras que a concentraciones de 0.8 y 1.0% Q (p/p) presentan una coacervación compleja.

6.2.2 Propiedades de fluencia-capacitancia

La Figura 6.6 muestra el comportamiento viscoelástico de las películas adsorbidas en la interfase agua-aceite Mineral, a partir de las diferentes formulaciones a un tiempo de envejecimiento de 24 h, excepto el de las concentraciones de 0.8 y 1.0% de Q,

cuyos valores de capacitancia ($J(t)$), aunque presentaron un comportamiento viscoelástico, salieron del intervalo de medición.

Los valores experimentales se ajustaron al siguiente modelo con un tiempo de relajación:

$$J(t) = J_0 + J_m(1 - e^{-t/t_m}) + J_N$$



Figura 6.5 Fotografías de las soluciones con 10%GM y diferentes concentraciones de Q.

donde J_0 es la capacitancia instantánea, J_m es la capacitancia de relajación, t_m es el tiempo de relajación y J_N es la capacitancia newtoniana. Los valores de la regresión se muestran en la Tabla 6.1. Los datos muestran que la adición de Q (0-0.6%) a la solución de GM aumenta el valor del módulo elástico instantáneo ($E_0 = 1/J_0$), presentando un máximo en 0.4%Q. Para valores de 0.8 y 1.0% de Q existe una disminución en E_0 . Lo anterior confirma que la naturaleza de las interacciones entre ambos biopolímeros está ligada con su concentración relativa. Los parámetros de la región de relajación ($E_m = 1/J_m, t_m$) y la viscosidad interfacial newtoniana ($\eta_N = t/J_N$) también mostraron seguir la misma tendencia de J_0 presentando un máximo en 0.4%Q.

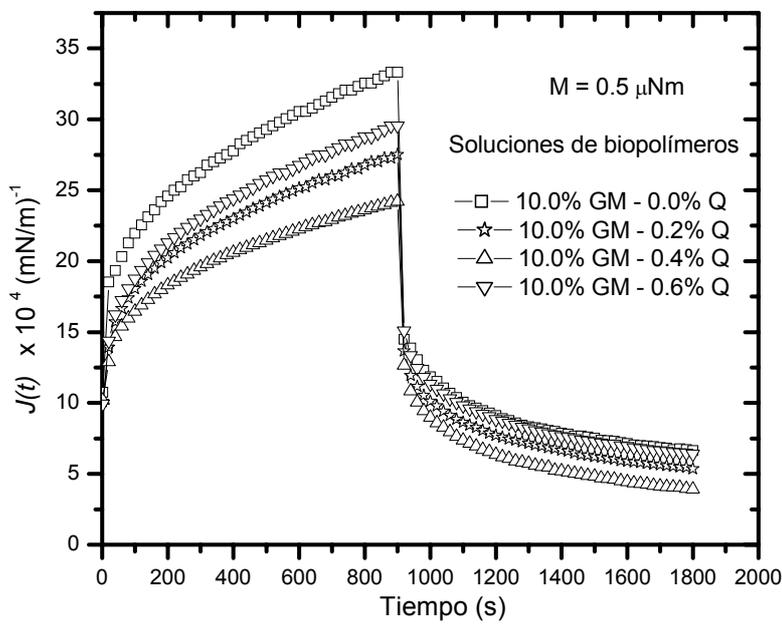


Figura 6.6 Curvas de fluencia-capacitancia interfacial, para las diferentes concentraciones de Quitosano. 24 h de envejecimiento. Fase oleosa: Aceite Mineral.

Tabla 6.1 Parámetros de fluencia-capacitancia para las películas formadas por soluciones 10%GM y diferentes concentraciones de Q.

Mezcla de Biopolímeros	$J_0 \times 10^4$ (mN/m) ⁻¹	$J_m \times 10^4$ (mN/m) ⁻¹	t_m (s)	$\eta_N \times 10^4$ (mNs/m)
10.0%GM-0.0%Q	14.06±0.03	10.03±0.82	78.53±0.29	85.76±4.95
10.0%GM-0.2%Q	12.41±0.04	7.13±0.07	89.13±5.83	106.03±4.21
10.0%GM-0.4%Q	10.17±0.35	5.81±0.16	51.325±2.62	134.76±0.96
10.0%GM-0.6%Q	12.40±0.41	8.25±0.29	101.15±7.76	98.63±4.18
10.0%GM-0.8%Q	16.22±0.19	23.95±0.31	68.61±3.89	13.61±0.08
10.0%GM-1.0%Q	24.62±0.70	33.73±1.48	66.87±2.10	9.45±0.35

Los estudios de fluencia-capacitancia interfacial corroboraron los mecanismos establecidos por las curvas de esfuerzo de cizallamiento interfacial vs deformación (Figura 6.2). El incremento en las curvas de esfuerzo vs. deformación está relacionado con E_o , que provee una medición de la fuerza elástica de la estructura interfacial de la película adsorbida en la interfase.

Los valores mayores de E_o para concentraciones de 10%GM con 0.2, 0.4 y 0.6%Q muestran la mayor rigidez de la película formada a partir de la adsorción en la interfase de los complejos GM-Q en comparación con aquella obtenida con GM. Esta rigidez está asociada con la mayor cantidad de grupos hidrofóbicos que están expuestos por parte de los complejos y se adsorben fuertemente en la interfase.

La región de disminución de esfuerzo puede relacionarse con el parámetro t_m y E_m , el cual proporciona una medida sobre la complejidad y diversidad de los enlaces en la estructura interfacial (Lobato-Calleros y col., 2000). Mayores módulos elásticos de relajación y menores tiempos de relajación, en general, son el resultado de una mejor orientación de los complejos adsorbidos en la interfase (Ducel y col., 2005).

La región de equilibrio de las curvas de esfuerzo vs. deformación es caracterizada por η_N , en esta región los entrecruzamientos que unen la estructura interfacial se rompen y el tiempo requerido para su reacomodo es mayor que el tiempo de prueba, lo que trae como consecuencia que exista un flujo de corte a través de la interfase. Finalmente, el máximo punto de las curvas esfuerzo vs deformación indica el punto en donde la capacitancia de la interfase pasa del modo instantáneo al de retardo.

Todas las películas mostraron cambios en sus propiedades de fluencia-capacitancia en función del tiempo de envejecimiento de la película, la Figura 6.7 muestra este fenómeno para la película formada a partir de 10%GM-0.4%Q y la Tabla 6.2 muestra los parámetros de ajuste. Como podemos apreciar, al aumentar el tiempo de envejecimiento disminuyen los módulos de capacitancia instantánea, aumentando el carácter elástico del sistema.

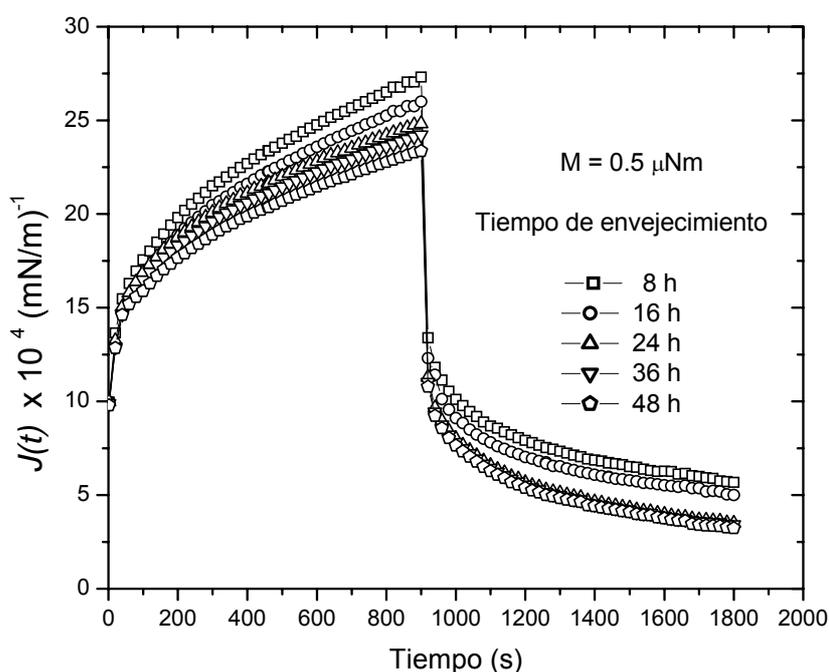


Figura 6.7 Curvas de fluencia-capacitancia para la película formada por 10%G M-0.4%Q, a diferentes tiempos de envejecimiento. Fase oleosa: Aceite Mineral.

Tabla 6.2 Parámetros de fluencia-capacitancia para la película formada por 10%GM-0.4%Q, a diferentes tiempos de envejecimiento. Fase oleosa: Aceite Mineral.

Tiempo de Envejecimiento	$J_0 \times 10^4$ (mNm ⁻¹) ⁻¹	$J_m \times 10^4$ (mNm ⁻¹) ⁻¹	t_m (s)	$\eta_N \times 10^4$ (mNsm ⁻¹)
8 h	11.62±0.30	7.00±0.21	91.53±0.47	108.58±3.75
16 h	11.441±0.09	6.44±0.40	84.00±4.37	132.78±2.36
24 h	10.17±0.35	5.81±0.16	51.325±2.62	134.76±0.96
36 h	9.97±0.12	6.36±0.65	53.94±3.91	138.92±4.66
48 h	9.72±0.12	6.17±0.11	56.54±3.17	144.91±3.11

6.2.3 Efecto de la fase oleosa

La Figura 6.8 muestra el comportamiento de la η^{int} de la película de GM-Q adsorbida en la interfase agua-aceite de Canola. Si comparamos estos valores de la η^{int} con los obtenidos en la interfase agua-aceite Mineral (Figura 6.3), podemos observar que, para una misma relación de biopolímeros, la magnitud de la viscosidad se incrementa, lo que es indicativo de una adsorción mayor de los complejos electrostáticos en la interfase. Lo anterior se debe a que el aceite de Canola presenta grupos polares que interactúan con la fase acuosa y los complejos GM-Q adsorbidos, debido a la presencia de los grupos carboxílicos de los ácidos oleico, linoleico y linolénico que constituyen el aceite (Bayourthe y col., 2000; Mariya, 2002).

La Figura 6.9 muestra el comportamiento de las propiedades de fluencia-capacitancia de las películas de biopolímeros adsorbidas en la interfase agua-aceite de Canola; los parámetros de ajuste para el modelo con un tiempo de relajación se reportan en la Tabla 6.3. Estos valores confirman que la fase acuosa con los complejos de biopolímeros GM-Q presenta una mayor interacción con la fase oleosa que contiene partes polares, tal es el caso del aceite de Canola, en comparación con aquella que es netamente no polar, como el aceite Mineral. Al igual que la interfase agua-AM, la estructura de la película formada con 10%GM-0.4%Q presentó las magnitudes mayores en las propiedades reológicas interfaciales.

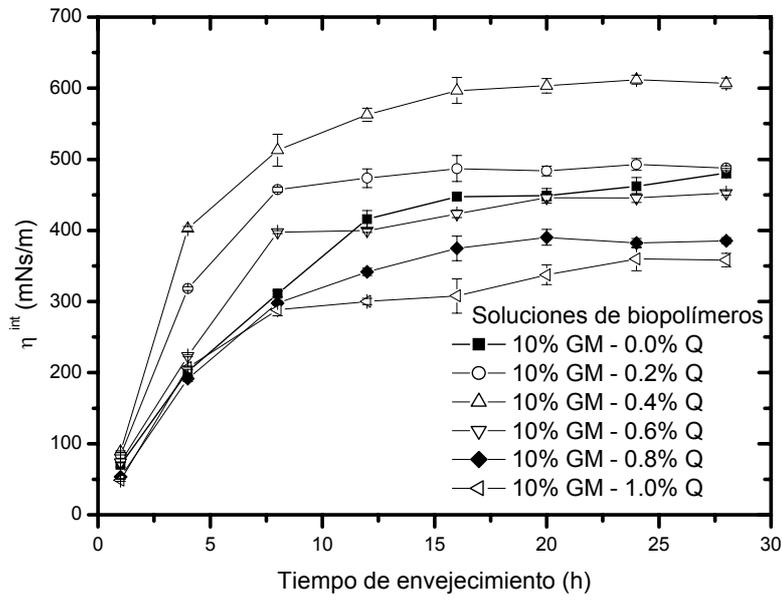


Figura 6.8 Viscosidad interfacial aparente vs. tiempo de envejecimiento para las diferentes concentraciones de Quitosano. Fase oleosa: Aceite de Canola.

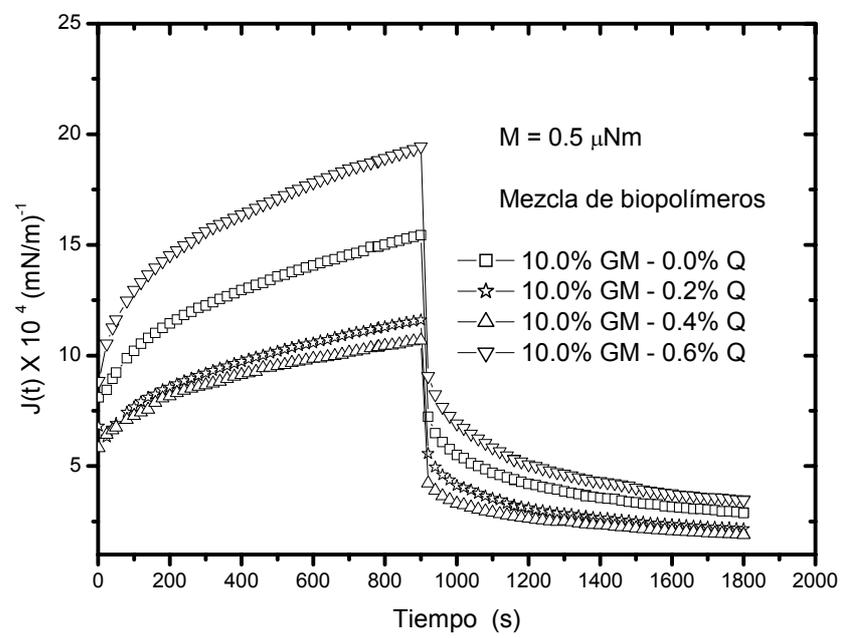


Figura 6.9 Curvas de fluencia-capacitancia para las diferentes concentraciones de Quitosano. 24 h de envejecimiento. Fase oleosa: Aceite de Canola.

Tabla 6.3 Parámetros de fluencia-capacitancia para las películas formadas por soluciones 10%GM y diferentes concentraciones de Q.

Fase oleosa: Aceite de Canola.

Mezcla de Biopolímeros	$J_0 \times 10^4$ (mN/m) ⁻¹	$J_m \times 10^4$ (mN/m) ⁻¹	t_m (s)	$\eta_N \times 10^4$ (mNs/m)
10.0%GM-0.0%Q	8.05±0.05	3.26±0.08	146.31±1.55	216.63±1.67
10.0%GM-0.2%Q	6.08±0.05	2.27±0.10	144.71±1.41	279.07±3.08
10.0%GM-0.4%Q	5.87±0.02	2.13±0.11	136.42±2.78	335.45±2.04
10.0%GM-0.6%Q	8.53±0.10	5.64±0.53	92.42±4.61	176.69±1.74
10.0%GM-0.8%Q	18.95±0.33	25.93±1.53	65.58±4.51	39.46±2.03
10.0%GM-1.0%Q	22.14±1.01	30.59±2.18	43.73±3.63	17.69±2.14

6.2.4 Microestructura de las películas adsorbidas

Aunque la adsorción de películas de proteínas en la interfase agua-aceite es más fuerte que la adsorción en la interfase agua-aire (Ducel y col., 2004), debido a la penetración de las colas y/o cabezas hidrofóbicas en la fase oleosa, pueden presentar características generales similares (Rouimi y col., 2005). Las Figuras 6.10 A y 6.10 B muestran las fotografías de la microestructura de las películas adsorbidas en la interfase agua-aire del complejo GM-Q, tomadas en el microscopio electrónico de barrido (MEB).

Todas las películas presentaron fracturas como consecuencia del proceso de secado. Sin embargo, éstas se diferenciaron en algunas de sus características, tales como: su espesor, forma de fractura y homogeneidad. Estas diferencias son el resultado de cómo la GM interactúa con el Q, y de cómo el complejo formado se adsorbe en la interfase.

Como podemos observar en la Figura 6.10A y 6.10B, para las concentraciones de 10%GM-0.2%Q y 10%GM-0.4%Q existe un incremento en el espesor y en la homogeneidad de la película, en comparación con aquella formada con 10%GM-0.0%Q. Este comportamiento en la estructura se debe a una mayor interacción entre

ambos biopolímeros cuando se adsorben en la interfase, lo que provoca que se forme una película con mayores entrecruzamientos. Esto trae como consecuencia un incremento en la viscosidad aparente interfacial y propiedades de fluencia-capacitancia interfaciales obtenidas en los análisis previos.

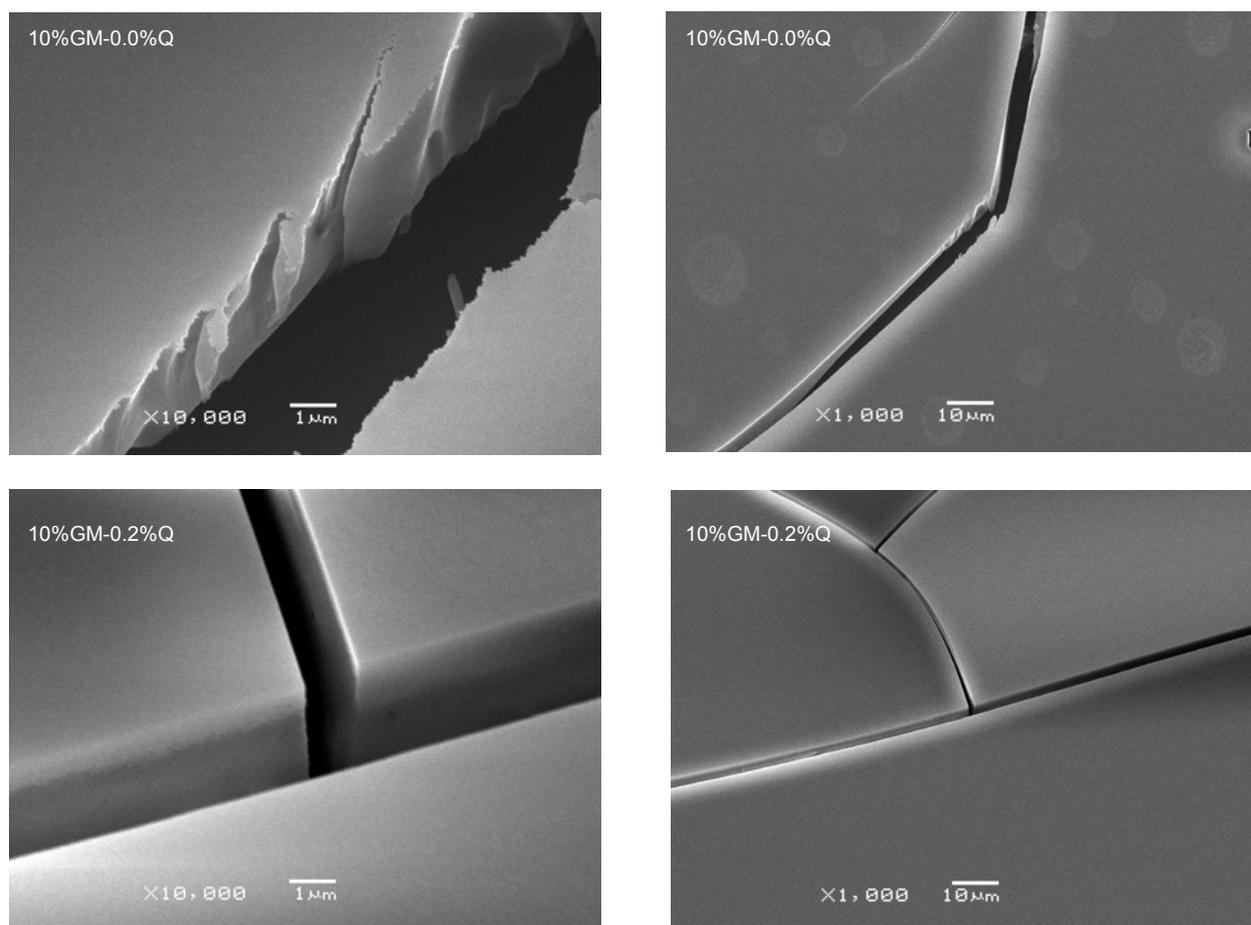


Figura 6.10 A Micrográficas de MEB de las películas adsorbidas en la interfase agua-aire.

Para el caso de la película formada con 10%GM-0.6%Q, aunque ésta presenta un espesor mayor, también presenta una estructura porosa que probablemente se deba a la disminución de las interacciones entre la GM y Q. Este fenómeno también se vió

reflejado en los estudios de las propiedades reológicas interfaciales presentándose como una disminución en la η^{int} y en los módulos elásticos de la película adsorbida.

Para las concentraciones de 10%GM-0.8%Q y 10%GM-1.0%Q, debido a la formación de complejos insolubles que tienden a sedimentarse en la fase acuosa y no se adsorben en la interfase, no fue posible la obtención de la película.

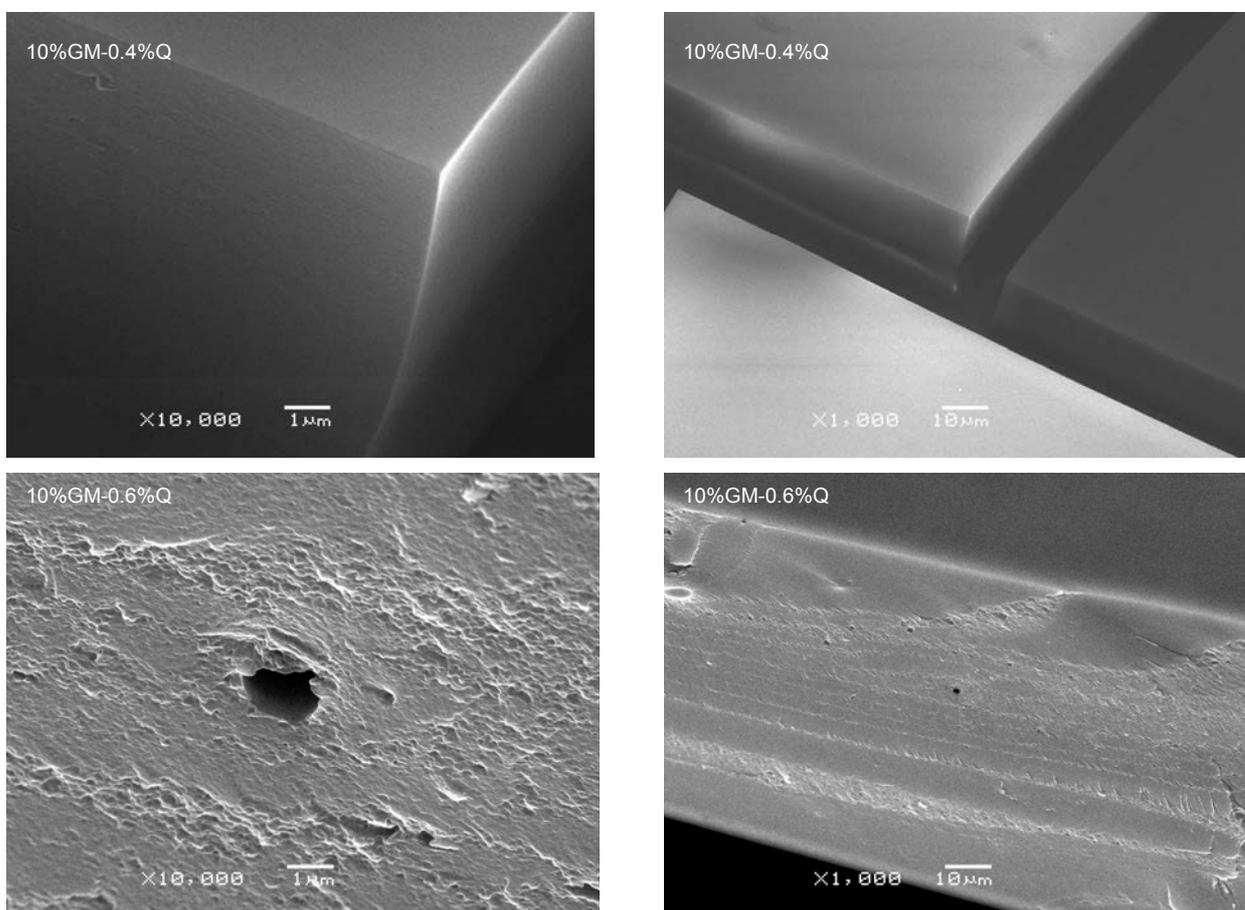


Figura 6.10 B Micrografías de MEB de las películas adsorbidas en la interfase agua-aire

6.3 Caracterización de las interacciones entre los biopolímeros en emulsiones O/W

6.3.1 Estabilidad de las emulsiones

En la Tabla 6.4 se muestra la variación en el tamaño promedio volumétrico ($D_{4,3}$) y las tasas de coalescencia de los glóbulos de la emulsión AM-Agua, para las diferentes relaciones de biopolímeros con un tiempo de envejecimiento de 30 días. Se puede observar que la emulsión formulada con pura goma de Mezquite proporcionó el $D_{4,3}$ menor, el cual fue aumentando conforme se incrementó la concentración de Q. Todos los sistemas fueron estables, tal y como lo reflejan los valores obtenidos para las tasas de coalescencia (Sherman, 1968).

El incremento en el $D_{4,3}$ tiene su explicación durante la formación de la emulsión. El proceso de emulsionamiento está constituido principalmente por dos etapas. En la primera etapa existe una deformación y ruptura de la fase dispersa para dar origen a las gotas que incrementan el área interfacial del sistema disperso, y la segunda etapa consiste en la estabilización de la nueva interfase formada mediante la adsorción de tensoactivos (Tesch y Schubert, 2002). Durante esta segunda etapa, aparentemente el complejo GM-Q presenta una rapidez de difusión menor a las interfases aceite-agua de las gotas de la emulsión recién formadas en comparación con la velocidad de las moléculas de GM, provocando que exista una mayor coalescencia incipiente durante la segunda etapa, dando como resultado un incremento en el diámetro ($D_{4,3}$).

Tabla 6.4 Variación del diámetro promedio volumétrico durante un tiempo de envejecimiento de 30 días. Emulsiones AM en Agua.

Mezcla de Biopolímeros	Diámetro $D_{4,3}$ (μm)	Cinética de Coalescencia (s^{-1})
10% GM – 0.0% Q	3.35 +0.01	8.56×10^{-8}
10% GM – 0.2% Q	3.43+0.01	8.37×10^{-8}
10% GM – 0.4% Q	3.45+0.01	8.32×10^{-8}
10% GM – 0.6% Q	3.50+0.10	8.10×10^{-7}

El $D_{4,3}$ para las emulsiones formadas a partir de AC se presenta en la Tabla 6.5. En ésta se aprecia que, a diferencia de las emulsiones obtenidas con AM, el sistema

que presentó el menor diámetro fue el formulado con la relación de 10%GM-0.2%Q, seguido de las emulsiones con 10%GM-0.4%Q y 10%GM-0.6%Q, y, en todos los casos, el diámetro siempre fue menor que el obtenido por la emulsión formada con 10%GM-0.0%Q (Tabla 6.5).

Este comportamiento en $D_{4,3}$ se puede fundamentar en el hecho de que el complejo electrostático GM-Q interactúa más fuertemente con la fase oleosa constituida por AC que aquella constituida por AM. Debido a esto, durante la formación de las emulsiones AC en agua, la rapidez de adsorción en la interfase AC-agua para el complejo GM-Q es mayor que para la GM, como consecuencia de, por un lado, un mayor reacomodo de la GM en la interfase, y por otro, la posible interacción de los grupos amino del Q con las residuos polares del AC, todo ello promueve un incremento de la actividad superficial del complejo que se ve reflejado en una disminución del tamaño del glóbulo del sistema disperso.

La disminución en $D_{4,3}$ en las emulsiones AC en agua tiene un máximo a 0.2% Q, posteriormente existe un ligero incremento del glóbulo de la emulsión, mientras este último sufre una neutralización en su densidad de carga negativa (aproximadamente a 0.4%Q) hasta presentar un cambio de signo -“overcharging” (Ogawa y col., 2003) a concentraciones de 0.6%Q (Ver Figura 6.11).

Tabla 6.5 Variación del diámetro promedio volumétrico durante un tiempo de envejecimiento de 30 días. Emulsiones AC en Agua.

Mezcla de Biopolímeros	Diámetro $D_{4,3}$ (μm)	Cinética de Coalescencia (s^{-1})
10% GM – 0.0% Q	3.45 +0.01	8.32×10^{-8}
10% GM – 0.2% Q	3.05+0.04	3.74×10^{-7}
10% GM – 0.4% Q	3.14+0.00	9.15×10^{-9}
10% GM – 0.6% Q	3.34+0.01	8.59×10^{-8}

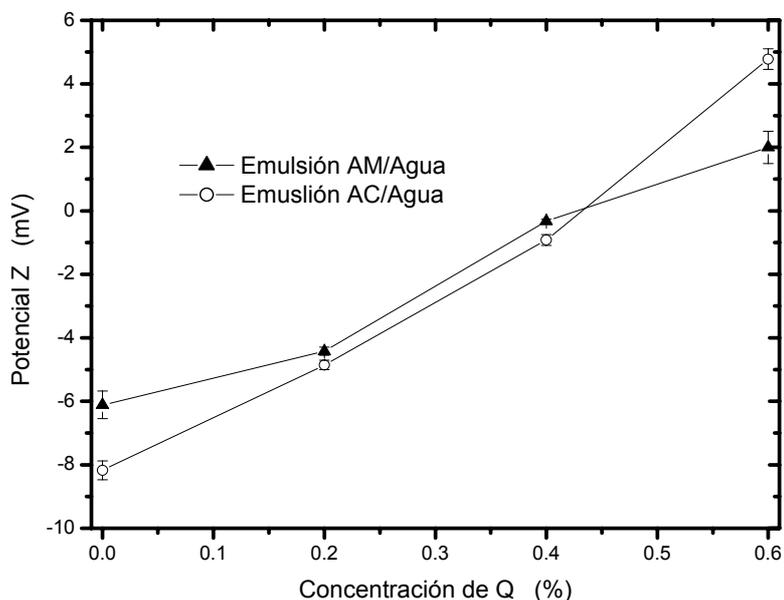


Figura 6.11 Potencial Z de las emulsiones O/W.

6.3.2 Caracterización reológica de las emulsiones O/W

La región viscoelástica lineal se localizó por debajo de 0.5% de deformación para todas las formulaciones. Así que se decidió aplicar el barrido de frecuencia (0.01-10 Hz) a una deformación constante de 0.3% para determinar el comportamiento viscoelástico de los sistemas. La Figura 6.12 muestra el comportamiento viscoelástico para las emulsiones recién formuladas con AM, la prueba se realizó dejando reposar 30 min la emulsión en el reómetro. Como se aprecia, los sistemas presentan un incremento en los módulos viscoelásticos al aumentar la concentración de Q, así como, exhiben un comportamiento más elástico que viscoso, reflejado por valores del módulo de almacenamiento mayores que los del módulo de pérdida.

Todas las emulsiones presentaron una disminución de los módulos viscoelásticos al disminuir la frecuencia, la dependencia de estas propiedades respecto a la frecuencia se incrementó al aumentar la concentración de Q. Otsubo (1990) reportó que, a bajas deformaciones, una funcionalidad de las propiedades viscoelásticas independiente de la frecuencia (regiones con “mesetas”) es el resultado de que el

sistema presenta una red estructural rígida característica de un gel fuerte con tiempos de relajación largos. Sin embargo, ninguna de las emulsiones formuladas en este análisis presentaron dicho comportamiento, más bien formaron estructuras características de un gel débil. Este comportamiento es el resultado de que los complejos electrostáticos de GM-Q se adsorben en más de una gota formando estructuras floculadas tridimensionales. La disminución de G' al disminuir la frecuencia es indicativo de que las uniones entre las gotas de la emulsión están constantemente formándose y rompiéndose (uniones reversibles), y que estas uniones pueden relajarse mediante energía térmica (Otsubo, 2001).

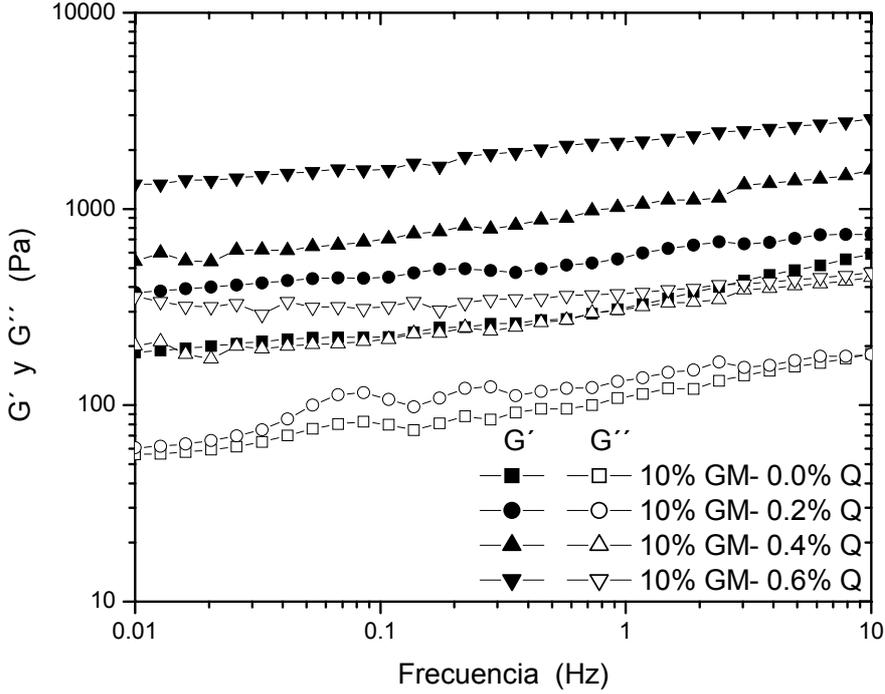


Figura 6.12 Comportamiento viscoelástico para las diferentes formulaciones de emulsiones AM-Agua. Un día después de su formación.

La Figura 6.13 muestra la dependencia de $\tan\delta$ en función de la frecuencia, la adición de Q provocó un incremento en el comportamiento elástico de las emulsiones, lo cual se puede apreciar por los valores menores de $\tan\delta$ que presentan las emulsiones formuladas con el complejo GM-Q en comparación con la emulsión que sólo contiene GM.

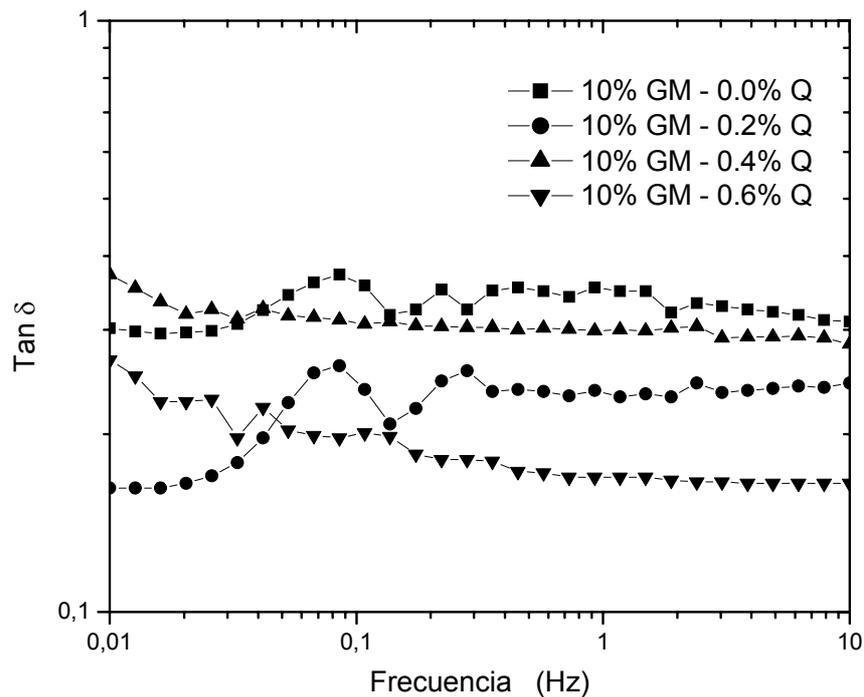


Figura 6.13 Comportamiento de $\tan\delta$ para las diferentes formulaciones de emulsiones AM-Agua. Un día después de su formación.

En la Figura 6.14 se muestra el comportamiento de los módulos en función del tiempo de envejecimiento para todas las emulsiones AM en Agua, como se puede observar, la emulsión formulada con 10%GM-0.6%Q presenta una disminución en los módulos viscoelásticos que probablemente se deba a una ligera presencia de los mecanismos de coalescencia como resultado de una mayor floculación de los

glóbulos de la emulsión en comparación con los demás sistemas, tal como lo refleja la tasa de coalescencia (Tabla 6.4).

Para el caso de la emulsión AM en agua formulada con 10%GM-0.4%Q, el ligero incremento en G' durante el tiempo de envejecimiento posiblemente es consecuencia de un ligero incremento en la formación de agregados debido a la adsorción de moléculas del complejo GM-Q en más de una gota de aceite. Sin embargo, la energía requerida para la formación de estas uniones intergotas es baja, manteniendo la reversibilidad de la floculación en el sistema disperso, la cual puede ser eliminada mediante una pequeña agitación. Es por ello que la variación en $D_{4,3}$ respecto al tiempo fue despreciable. De lo anterior podemos inferir que ocurre la formación de una película viscoelástica alrededor de las gotas de la emulsión, que le brinda una mayor protección contra la coalescencia a pesar del incremento de los mecanismos de floculación, corroborando, de esta forma, los resultados obtenidos en el análisis interfacial en el que la película formada con 10%GM-0.4% presentó la mayor η^{int} y los mayores módulos elásticos.

Las emulsiones formuladas con AC y una concentración de 0-0.4% Q exhibieron un mayor carácter elástico que viscoso y presentaron una ligera dependencia en los módulos viscoelásticos con respecto a la frecuencia, los cuales tuvieron una pequeña disminución al aumentar esta última (Figura 6.15). La poca dependencia de G' respecto a la frecuencia se debe a la adsorción más fuerte del complejo GM-Q en la interfase agua-AC que aumenta las fuerzas de van der Waals, así como a la existencia de una mayor interacción intergotas que disminuye la movilidad del sistema (Blijdenstein y col., 2004). La emulsión formulada con 10%GM-0.4%Q presentó un mayor valor en sus propiedades elásticas, tal y como se muestra en la Figura 6.16.

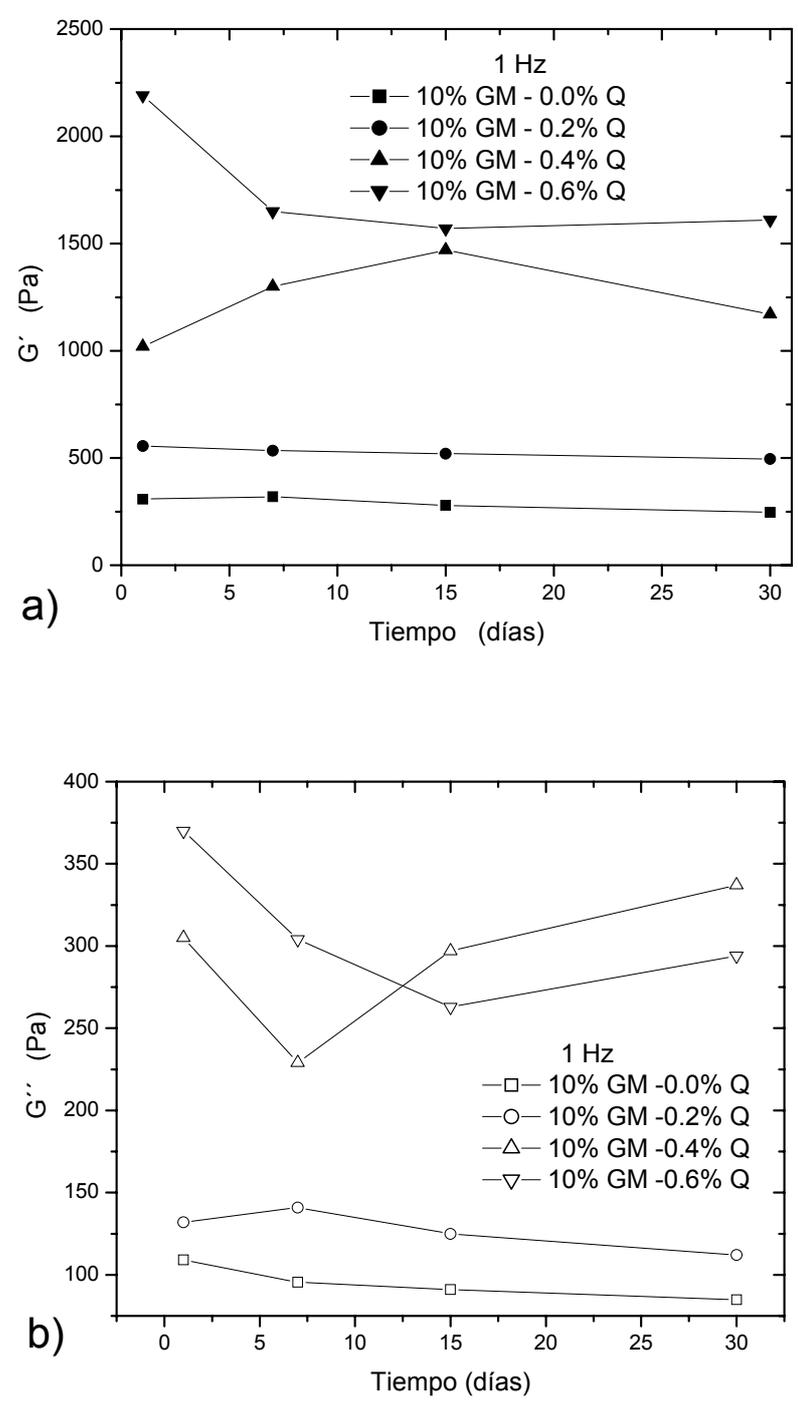


Figura 6.14 Variación de los módulos elásticos en función del tiempo de envejecimiento. Emulsiones AM en Agua a una deformación de 0.3% y frecuencia de 1Hz . a) G' , b) G'' .



La emulsión formada con 10%GM-0.6%Q presentó un comportamiento totalmente diferente, pues el módulo G' disminuyó drásticamente y tuvo un comportamiento viscoelástico altamente dependiente de la frecuencia. A frecuencias mayores de 0.1 Hz, G' fue menor que G'' (valores de $\tan\delta$ mayores a uno), indicando que en este intervalo de frecuencia la emulsión es predominantemente viscosa en su naturaleza (Figura 6.16). Dicho comportamiento probablemente se deba a que los complejos electrostáticos no adsorbidos forman una región de agotamiento alrededor de las gotas de la emulsión que induce una atracción débil de las fuerzas intergota, provocando una mayor movilidad en el sistema que da como resultado una alta dependencia de G' con respecto a la frecuencia, y que, a altas frecuencias, esta movilidad le proporcione a la emulsión un mayor carácter viscoso.

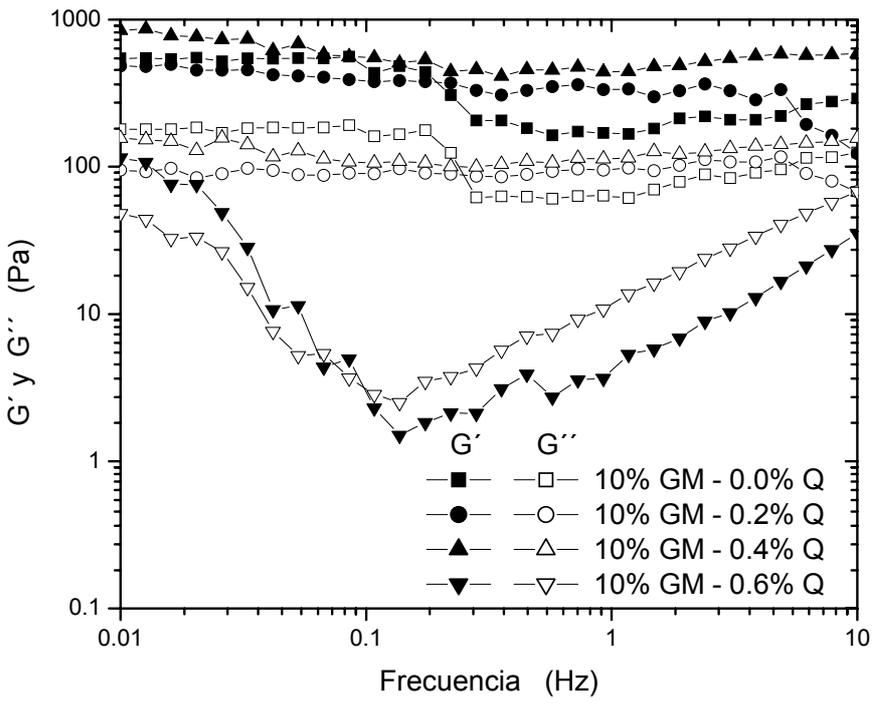


Figura 6.15 Comportamiento viscoelástico vs. Frecuencia, para las diferentes formulaciones de emulsiones AC-Agua.

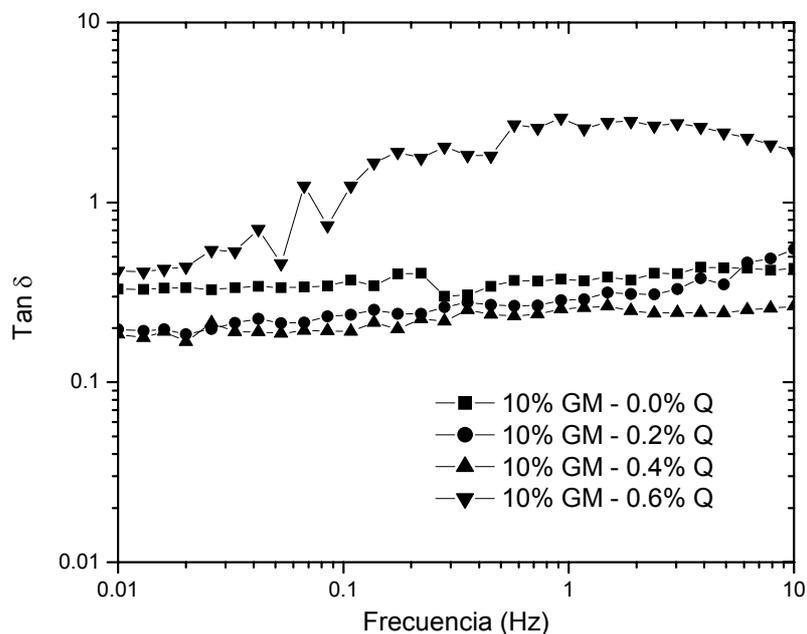


Figura 6.16 Comportamiento de $\tan \delta$ para las diferentes formulaciones de las emulsiones AC-Agua.

La Figura 6.17 muestra la variación de los módulos viscoelásticos respecto al tiempo de envejecimiento para las emulsiones AC en agua. Como se puede observar, los sistemas formados con 10% GM y 0-0.4% Q conservan el mismo estado de floculación durante el tiempo, tal y como lo muestra la poca variación de G' y G'' .

El comportamiento de la viscosidad vs velocidad de cizallamiento de las emulsiones aceite-en-agua se muestra en la Figura 6.18. Los sistemas fueron ajustados al modelo de Ostwald-de Waele ($\tau = k(\dot{\gamma})^n$). Las formulaciones con concentraciones de 0-0.4% Q, exhibieron un comportamiento Newtoniano en la viscosidad, independientemente del tipo de fase oleosa, mientras que los sistemas con 0.6% Q reflejan un comportamiento más reoadelgazante, tal como lo indica el factor de flujo n obtenido del modelo ajustado.

La viscosidad de las emulsiones permaneció prácticamente igual con el tiempo de envejecimiento, lo cual confirma que la tasa de coalescencia de los sistemas es relativamente baja, y los bajos valores obtenidos para el potencial Z reportados en la Figura 6.11, dan inferencia de que la estabilidad de las emulsiones es provocada por efectos estéricos y no por electrostáticos.

6.4 Selección de la concentración del tensoactivo lipofílico.

Se encontró que el Span brinda las mejores propiedades de estabilidad en las emulsiones formuladas con aceite Mineral, mientras que el Grinsted proporciona mayor estabilidad cuando se utiliza aceite de Canola como fase continua. Las cinéticas de coalescencia fueron de 10^{-9} y 10^{-11} para las emulsiones AM-Agua y AC-Agua, respectivamente. Para ambos tensoactivos, las emulsiones formuladas con concentraciones de 0.5% y 1.0% mostraron una desestabilización por cremado, seguida de una separación de las fases.

La Figura 6.19 muestra el comportamiento del tamaño de gota de las emulsiones en función del tiempo. El $D_{4,3}$ disminuye al aumentar la concentración del tensoactivo lipofílico, presentando una diferencia menor 1% entre las concentraciones de 8 y 10% (p/p). En general, para una misma concentración de tensoactivo, los diámetros fueron menores para las emulsiones formuladas con AC y Grinsted que aquéllas que contienen AM y Span.

La Figura 6.20 muestra el comportamiento de la viscosidad compleja en función del barrido de esfuerzo. Las emulsiones Agua-AM con concentraciones mayores de 1% de Span, presentaron un comportamiento más elástico que viscoso a bajos esfuerzos de deformación (esfuerzos menores a 1 Pa, en este intervalo los valores de ω/η^* son mayores a 1), a esfuerzos mayores, predominó el carácter viscoso. Muchas estructuras fluidas como las suspensiones muestran un comportamiento viscoelástico no lineal cuando son sometidas a deformaciones grandes. La rápida disminución de la viscosidad compleja puede relacionarse con el rompimiento de la estructura interna del sistema (Otsubo,2001).

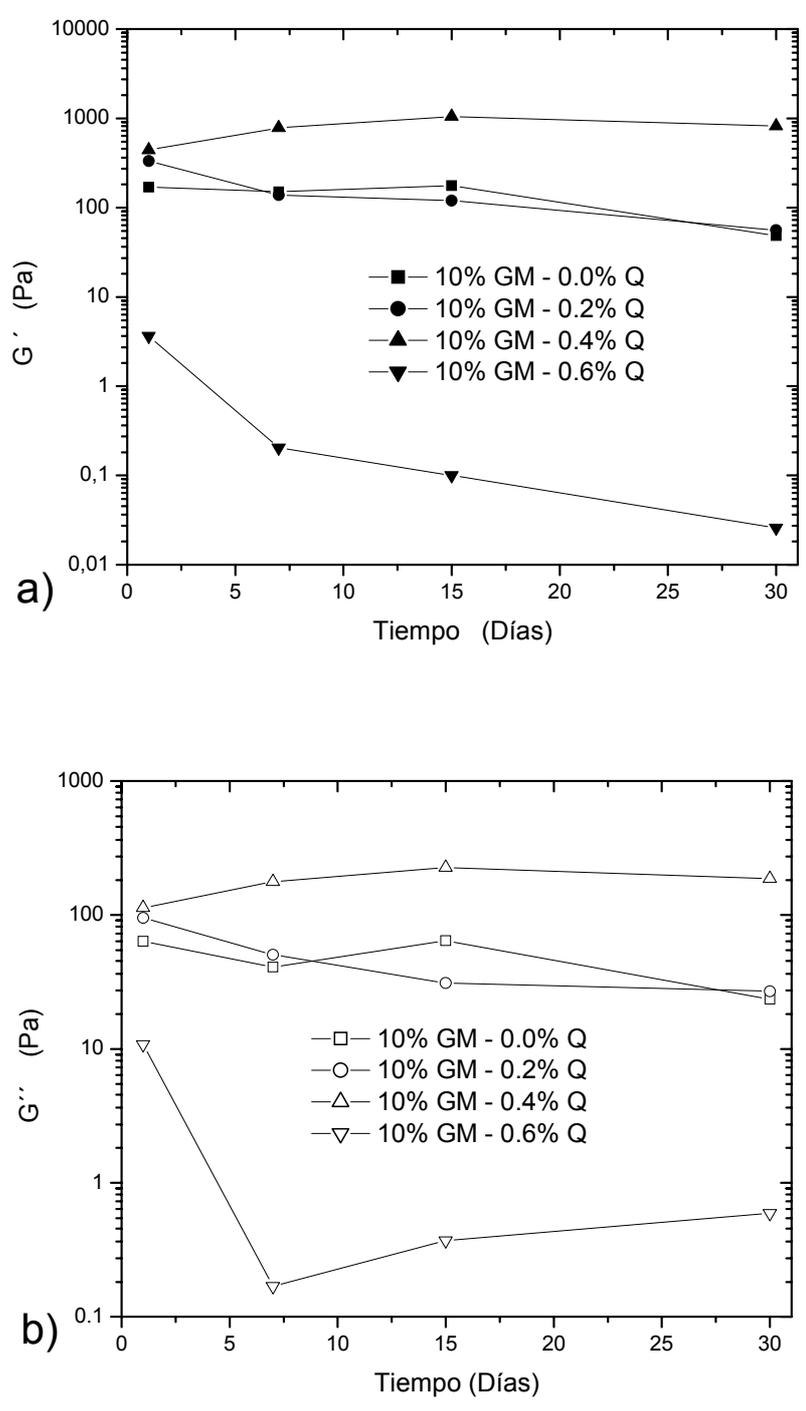


Figura 6.17 Variación de los módulos elásticos en función del tiempo de envejecimiento. Emulsiones AC en Agua a una deformación de 0.3% y frecuencia de 1Hz. a) G' , b) G'' .

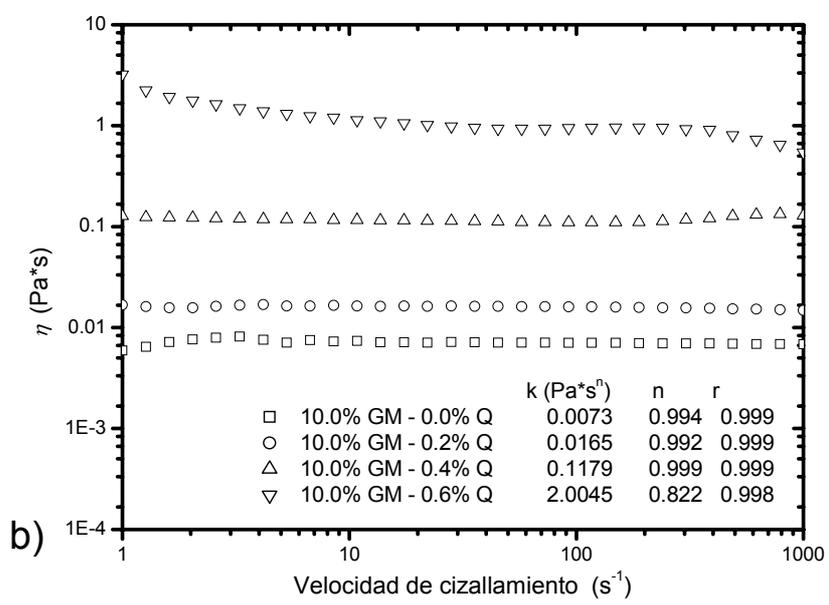
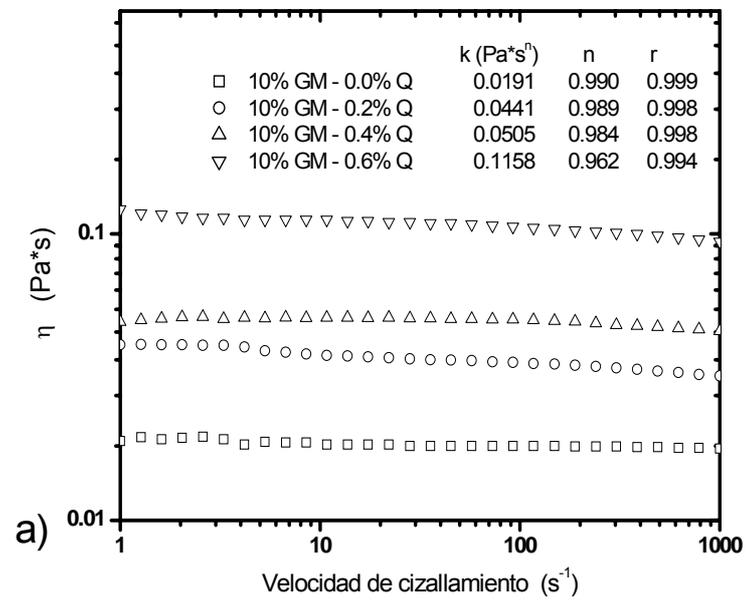


Figura 6.18 Comportamiento viscosos de las emulsiones. (a) AM-Agua. (b) AC-Agua.

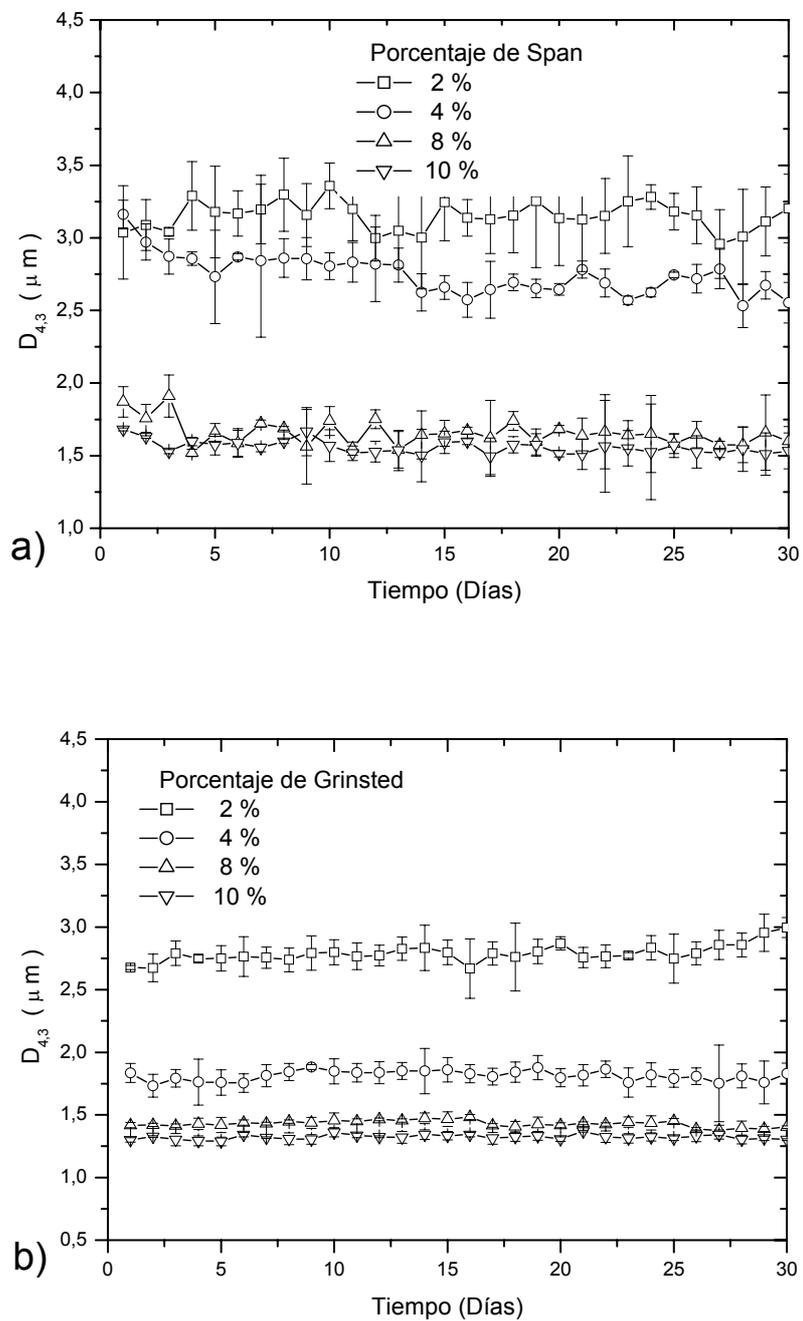


Figura 6.19 $D_{4,3}$ vs. tiempo para las emulsiones W/O, a diferentes concentraciones de tensoactivo lipofílico. a) Emulsión Agua-AM. b) Emulsión Agua-AC.

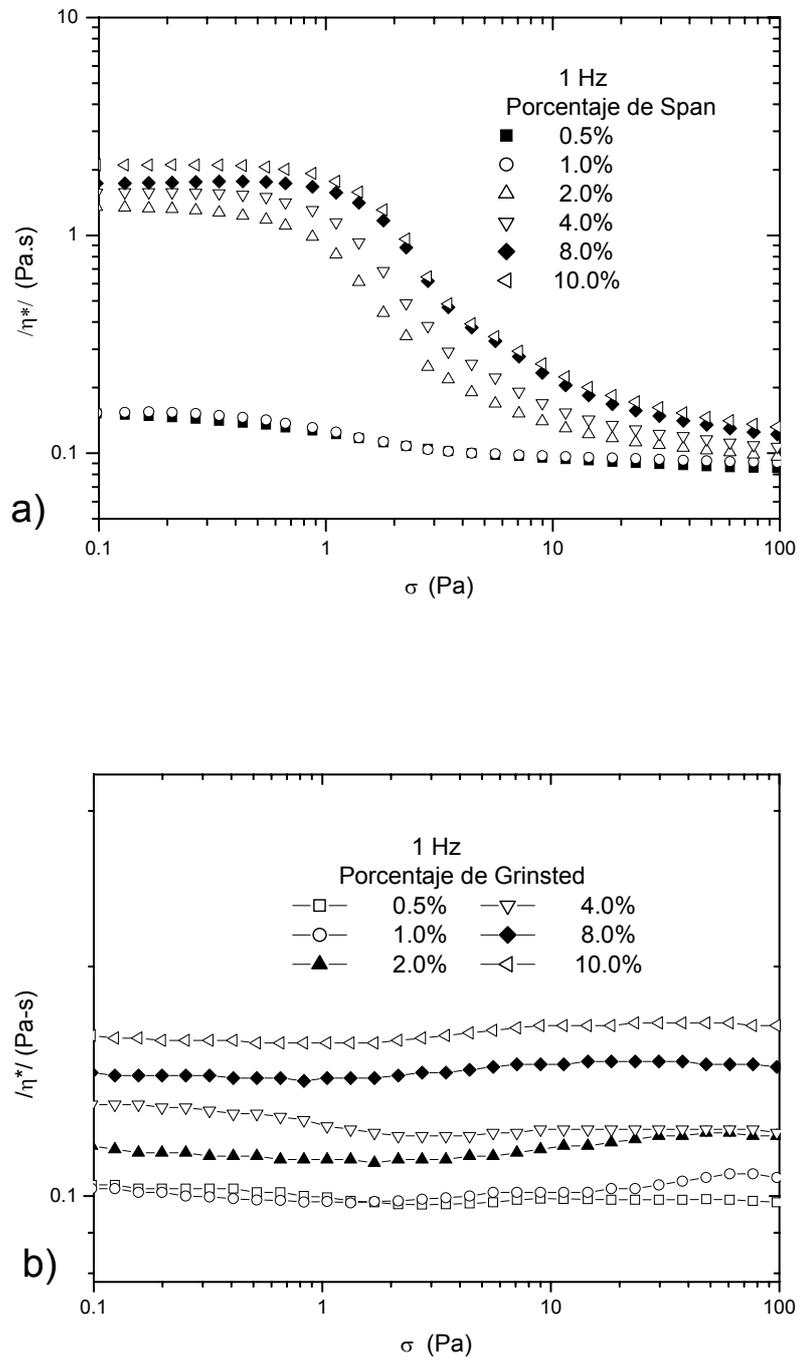


Figura 6.20 Viscosidad compleja vs. esfuerzo de deformación a 1 Hz.
a) Emulsiones Agua-AM. b) emulsiones Agua-AC.

Las emulsiones Agua-AC presentaron una independencia de las propiedades viscoelásticas bajo el esfuerzo de deformación aplicado, reflejado por la no variación de la viscosidad compleja, lo cual nos permite inferir que la estructura interna del sistema disperso se mantiene estable. Todos los sistemas, sin importar la fase oleosa utilizada, mostraron un incremento en el carácter elástico al aumentar la concentración del tensoactivo lipofílico lo cual se ve reflejado en un aumento en el valor de la viscosidad compleja.

6.5 Formulación y caracterización de la emulsión $W_1/O/W_2$

De acuerdo con los análisis previos, para formar la emulsión primaria W_1/O se seleccionó la concentración de 8% (p/p) de Span cuando la fase oleosa es AM, y 8% (p/p) de Grinsted para el caso de AC. Durante la segunda etapa de emulsiónamiento, se utilizaron las mezclas de 10%GM-0.4%Q y 10%GM-0.0%Q en la fase acuosa W_2 para formar la emulsión múltiple ($W_1/O/W_2$).

El rendimiento de las emulsiones múltiples, definido como la relación entre el $D_{3,2}/D_{4,3}$ del glóbulo interno y externo respectivamente, se muestra en la Figura 6.21. Los sistemas formulados con AM se desestabilizaron a los 15 días de su formulación, aproximadamente. Mientras que aquéllos que se formularon con AC, presentaron una mayor estabilidad. El mayor rendimiento, determinado por la no variación de la relación $D_{3,2}/D_{4,3}$ durante el tiempo, fue obtenido para la formulación que consta de AC y Grinsted para la formación de la emulsión primaria, y 10%GM-0.4%Q en la emulsión secundaria (Ver Figura 6.21).

La morfología que presentaron las emulsiones múltiples formuladas con AM y Span fueron del tipo B (ver Figura 6.22). La desestabilización presentada por estos sistemas se debió a la coalescencia de los glóbulos externos y la expulsión de los glóbulos internos, reflejada por una disminución $D_{3,2}/D_{4,3}$, este fenómeno lo presentó principalmente el sistema $W_1/O/W_2$ formulado con AM y ausencia de Q. La emulsión formulada con AM y la mezcla de biopolímeros 10% GM-0.4% Q presentaron poca variación en el $D_{4,3}$ del glóbulo externo y una coalescencia de los glóbulos internos,

lo cual originó un incremento en la relación $D_{3,2}/D_{4,3}$ (Figura 6.21), seguida de una expulsión de estos últimos que conlleva a la desestabilización del sistema disperso múltiple a una emulsión sencilla O/W.

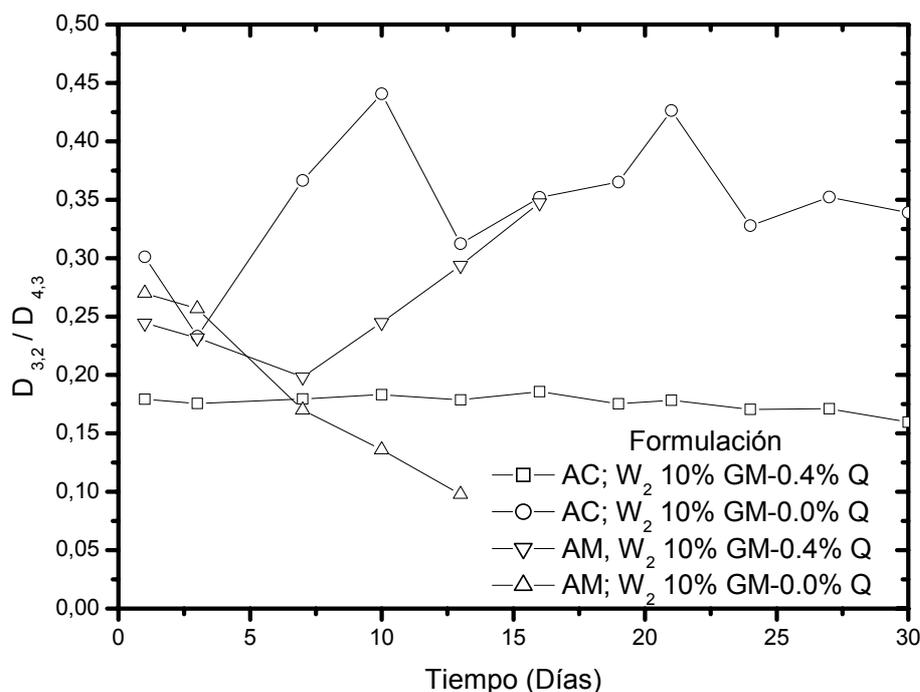


Figura 6.21 Rendimiento de las emulsiones múltiples $W_1/O/W_2$.

Los sistemas múltiples formulados con AC y Grinsted fueron estables durante el periodo de tiempo de envejecimiento analizado (30 días). La presencia de complejos electrostáticos entre la GM y Q en la formulación de la emulsión $W_1/O/W_2$ genera la formación de una membrana polimérica que se adsorbe alrededor de los glóbulos externos de la emulsión, la cual brinda un mayor control del transporte difusivo de agua entre la fase acuosa interna y externa provocados por los gradientes osmóticos (Ver Figura 6.23). De igual forma, se ven disminuidos los fenómenos de floculación y coalescencia, por lo que el sistema presentó una estabilidad alta, reflejada en la no variación en la relación $D_{3,2}/D_{4,3}$; la morfología presentada por la emulsión múltiple fue del tipo C, la cual se mantuvo sin variación en el tiempo.

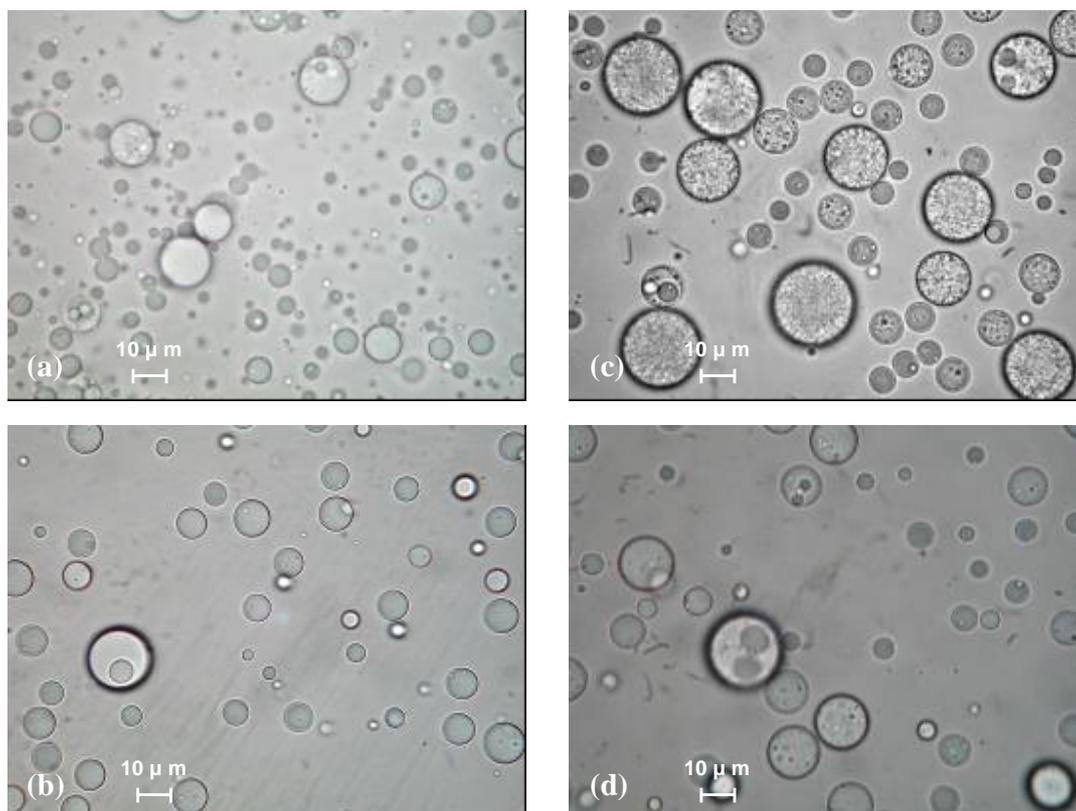


Figura 6.22 Emulsiones $W_1/O/W_2$ formuladas con AM y Span.
Con 10%GM-0.0%Q (a) Día 1 y (b) Día 15. Con 10%GM-0.4%Q (c) Día 1 y (d) Día 15.

La ausencia de Q en la formulación de la emulsión múltiple provocó un ligero transporte de agua entre las fases acuosas interna y externa, provocando una ligera coalescencia tanto en los glóbulos internos como externos. Lo anterior se reflejó en el incremento de la relación $D_{3,2}/D_{4,3}$; La morfología presentada por el sistema fue del tipo C inicialmente, cambiando al tipo A y B con el tiempo.

Las curvas de flujo de las emulsiones $W_1/O/W_2$ recién formadas se muestran en la Figura 6.24. Los sistemas formulados con AM y Span exhibieron un comportamiento reoadelgazante como consecuencia de la deformación aplicada. Los glóbulos de la emulsión son afectados por la acción de dos fuerzas opuestas cuando son sometidos a un flujo de corte estacionario macroscópico (Pal, 1996), las cuales están dadas por: (1) el esfuerzo viscoso de magnitud $\eta_c \dot{\gamma}$, el cual que tiende a deformar en forma

longitudinal los glóbulos (η_c es viscosidad de la fase continua, $\dot{\gamma}$ es la velocidad de cizallamiento) y (2) el esfuerzo de magnitud σ/R que tiende a minimizar la energía superficial y, por lo tanto, tiende a mantener los glóbulos en forma esférica (σ es la tensión interfacial y R es el radio de los glóbulos). Cuando se incrementa la magnitud de la velocidad de cizallamiento, los glóbulos de las emulsiones empiezan a elongarse en un grado mayor en la dirección del flujo, dando como resultado una disminución en la viscosidad del sistema (carácter pseudoplástico o reoadelgazante). Este comportamiento reoadelgazante de las emulsiones formuladas con AM y Span es el resultado del incremento de los mecanismos de floculación y coalescencia que tienden a desestabilizar al sistema.

Los sistemas formulados con AC y Grinsted mostraron un comportamiento de flujo Newtoniano, lo cual es indicativo de que los glóbulos de estos sistemas presentan una mayor resistencia a los esfuerzos de flujo, como consecuencia de la adsorción de la película polimérica en la interfase externa agua-aceite, la cual brinda una mayor elasticidad a los glóbulos y en consecuencia, una mayor estabilidad contra los mecanismos de floculación y coalescencia.

Las propiedades fisicoquímicas en las interfases tienen un papel importante en la estabilidad de la emulsión múltiple. La elasticidad de las interfase y repulsión estérica de los glóbulos son las razones que se anteponen para explicar el incremento en la estabilidad del sistema disperso (Michaut y col.,2004). Para nuestro caso, estas propiedades son afectadas por las interacciones entre el tensoactivo utilizado para formular la emulsión W_1/O y la GM o complejo GM-Q usado durante la segunda etapa de emulsiónamiento.

Las estructuras del Span y Grinsted se muestran en la Figura 6.25. El Span es una molécula mas pequeña que el Grinsted y que presenta una mayor parte hidrofílica, y por ello tiende a adsorberse en la interfase externa O/W_2 , compitiendo con el complejo electrostático y desplazándolo. Esto provoca que las propiedades viscoelásticas y la tensión interfacial en la interfase O/W_2 se vean disminuidas

resultando en una desestabilización del sistema cuando las gotas internas hacen contacto con la interfase externa (Lawson y Papadopoulos, 2004). Para el caso del Grinsted, probablemente existe una coadsorción con la GM y con el complejo GM-Q que incrementa la barrera energética interfacial aumentando la resistencia contra los mecanismos de desestabilización.

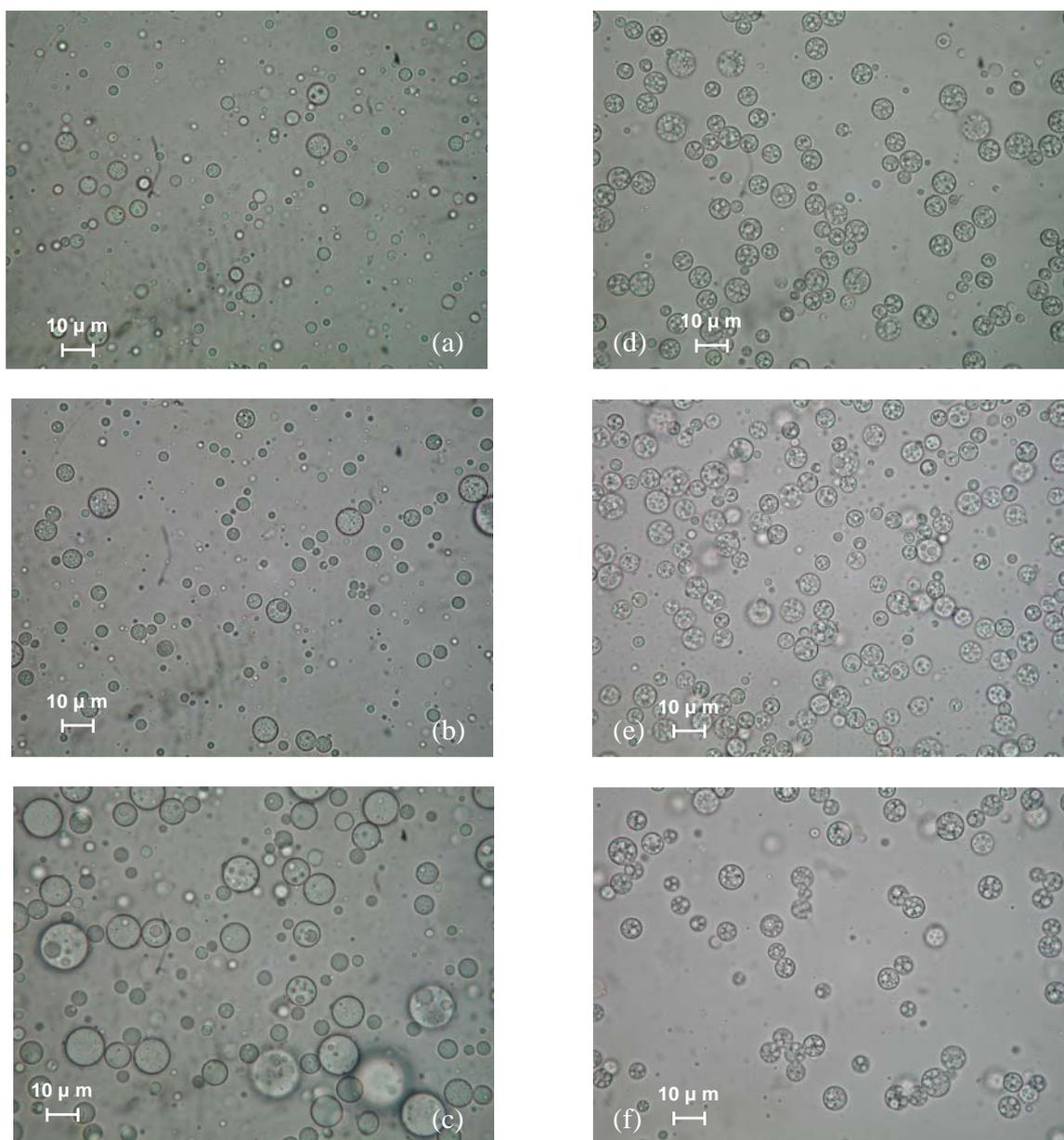


Figura 6.23 Emulsiones $W_1/O/W_2$ formuladas con AC y Grinsted.

Con 10%GM-0.0%Q : (a) Día 1, (b) Día 15 y (c) Día 30. Con 10%GM-0.4%Q : (d) Día 1, (e) Día 15 y (f) Día 30.

La Figura 6.26 muestra los módulos G' y G'' de las emulsiones múltiples $W_1/O/W_2$. Para todas las formulaciones, el carácter elástico predominó sobre el carácter viscoso ($G' > G''$). La presencia de Q en el sistema da como resultado un aumento en el carácter elástico (un incremento en G'). Dicho carácter se ve maximizado por la interacción del complejo formado por la mezcla de 10%GM-0.4%Q y Grinsted en la interfase externa agua-AC de la emulsión múltiple, tal como lo muestran los valores de $\tan\delta$ reportados en la Figura 27.

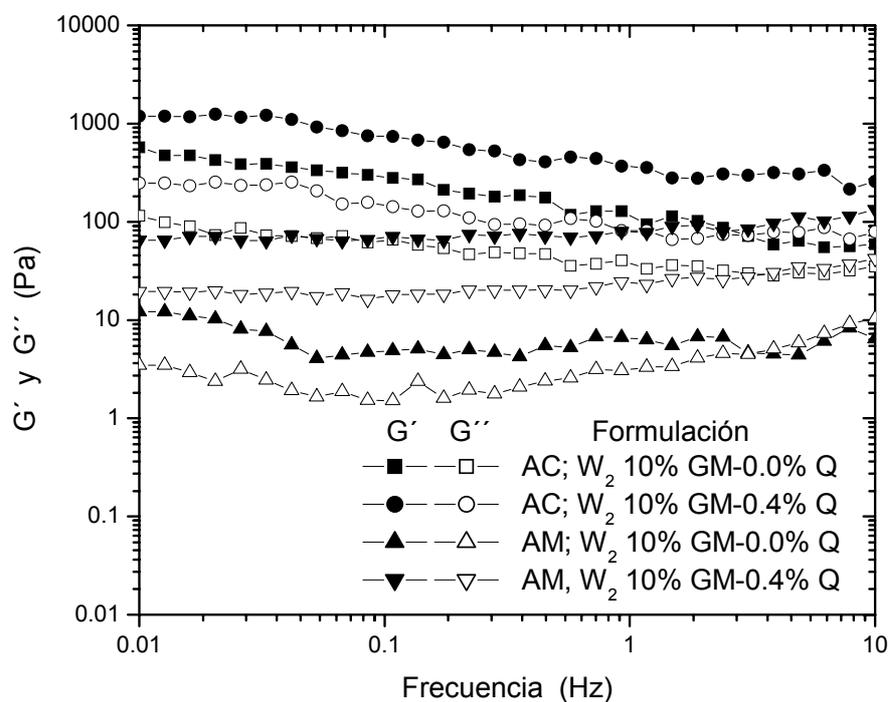


Figura 6.26 Módulo de almacenamiento vs. frecuencia a una deformación de 0.3% de las emulsiones $W_1/O/W_2$.

La variación de los módulos viscoelásticos de las emulsiones múltiples en función del tiempo de envejecimiento para una deformación de 0.3% y una frecuencia de 1 Hz, se muestra en la Figura 6.28. La mayor estabilidad presentada por el sistema $W_1/O/W_2$ formulado con el complejo 10%GM-0.4%Q está en estrecha relación con las propiedades de adsorción del complejo en la interfase agua-aceite. El

comportamiento reológico de los sistemas emulsionados (O/W y $W_1/O/W_2$) es gobernado por la capacidad que tiene el complejo GM-Q de formar una película adsorbida continua y homogénea alrededor de las gotas de aceite. Las características estructurales de la película adsorbida pueden ser determinadas mediante el análisis de sus propiedades reológicas interfaciales: un mayor módulo elástico interfacial y una mayor viscosidad interfacial son el resultado de la formación de una película rígida y homogénea, como consecuencia de una mejor orientación de las moléculas en la interfase, y estas propiedades juegan un papel importante para el control de los mecanismos de desestabilización de los sistemas dispersos (emulsiones y espumas).

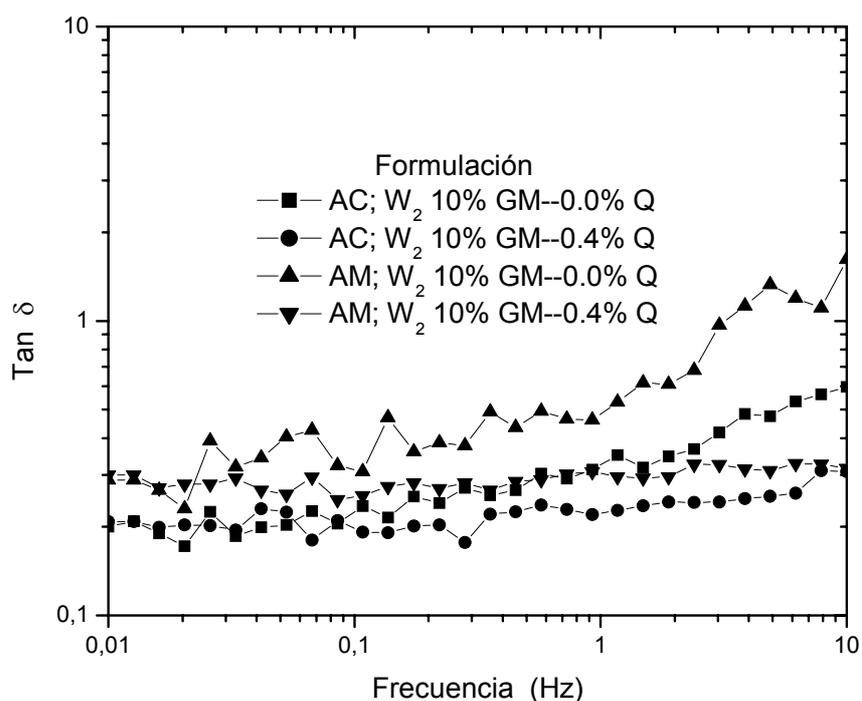


Figura 6.27 Comportamiento de $\text{Tan } \delta$ de las emulsiones $W_1/O/W_2$.

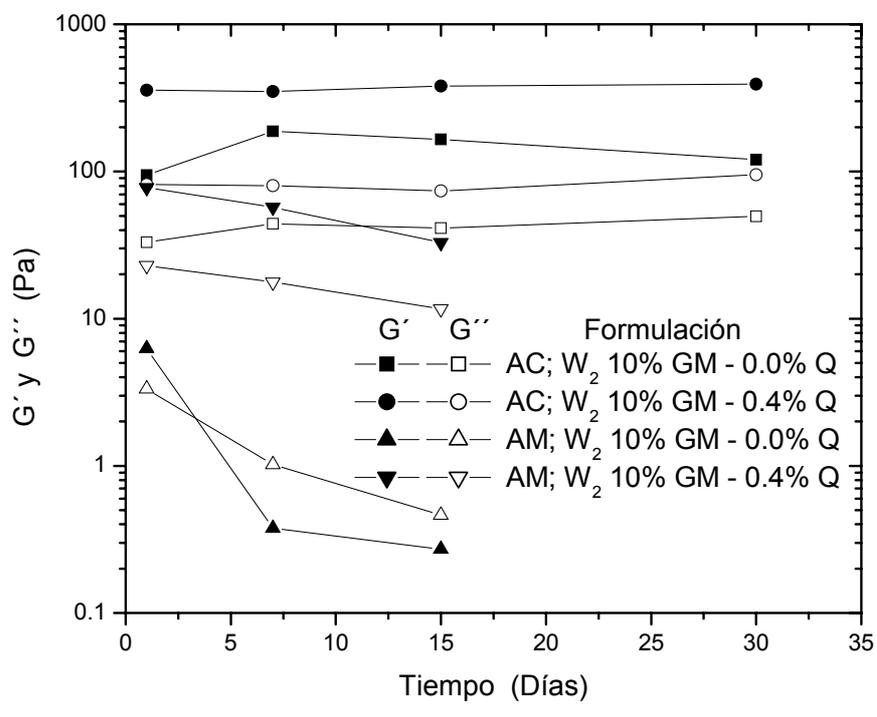


Figura 6.28 Variación de G' y G'' para las emulsiones múltiples $W_1/O/W_2$.
Frecuencia 1 Hz; Deformación de 0.3%.

VII CONCLUSIONES

La interacción entre la GM y Q permitió la formación de complejos electroestáticos, capaces de adsorberse en la interfase agua-aceite y formar una película con propiedades viscoelásticas más fuertes en comparación con aquella formada a partir de GM. La naturaleza y conformación de la película adsorbida es afectada por la concentración relativa de ambas macromoléculas, la adición de Q provoca una mejor orientación de las moléculas adsorbidas, dando como resultado, un incremento en las propiedades reológicas interfaciales. Cuando se alcanza la mutua neutralización entre ambas macromoléculas, las propiedades de adsorción del complejo se ven maximizadas, y al alcanzarse un balance de cargas neto positivo en el sistema éstas disminuyen. A concentraciones de 0.8% y 1.0% de Q, los complejos que forma con la GM son insolubles, originando una coacervación compleja.

Las propiedades reológicas interfaciales de las películas del complejo GM-Q adsorbidas en la interfase agua-aceite están íntimamente ligadas con la estabilidad de las emulsiones $W_1/O/W_2$. La película que presentó el mayor módulo elástico y la mayor viscosidad aparente interfacial, propiedades exhibidas por la relación 10%GM-0.4%Q, proporcionó una mayor eficiencia de encapsulación de las gotas de aceite y brindó una mayor estabilidad al sistema disperso.

Finalmente, se estableció que las modificaciones realizadas a un reómetro convencional en combinación con el uso de las ecuaciones que comúnmente se emplean en los estudios reológicos interfaciales, permitió la medición de las propiedades de adsorción de complejos electroestáticos en la interfase agua-aire, proveyendo de información relevante que puede ser usada para la selección de biopolímeros en la formulación y optimización de sistemas dispersos (emulsiones y espumas).

VIII PERSPECTIVAS

Algunos estudios inmediatos que se pueden derivar del presente trabajo se describen a continuación:

- a) Se puede llevar a cabo la caracterización de la adsorción del complejo GM-Q en la interfase aceite-agua modificando el pH de la fase acuosa, para poder establecer con detalle el comportamiento de la estructura por efectos de esta variable. A pH neutro (pH 7) puede presentarse una disminución en las propiedades viscoelásticas de la película adsorbida en la interfase, como consecuencia de una menor adsorción del complejo GM-Q. A estas condiciones de solución, la GM se encuentra en su forma más extendida y presenta una mayor solubilidad debido al mayor grado de ionización (Vernon-Carter y Col., 2000); mientras que el Q presenta una insolubilidad al formar agregados como resultado de su alto grado de desacetilación (Fredheim y Christensen, 2003). Sin embargo, a un pH intermedio, la GM puede interactuar en mayor grado maximizando las propiedades viscoelásticas.

Este análisis puede ampliarse si utilizamos Q de diferentes pesos moleculares y diferentes grados de desacetilación. A menor grado de desacetilación, el Quitosano presenta una solubilidad neutra y cierta actividad superficial (Laplante y col., 2005).

- b) Se puede caracterizar la adsorción en la interfase agua-aceite entre el complejo GM-Q y tensoactivos lipofílicos de bajo peso molecular, modificando el carácter iónico o no iónico del tensoactivo. De esta forma, se puede establecer si existe una competencia por adsorberse en la interfase o existe una coadsorción entre las moléculas. En general, aunque la GM y los tensoactivos presentan actividad superficial y, pueden ser usadas para estabilizar emulsiones y espumas, los mecanismos por los cuales ocurre esta estabilización son diferentes. Los biopolímeros estabilizan mediante la

formación de una película viscoelástica alrededor de las gotas, mientras que las moléculas de bajo peso molecular lo hacen a través del mecanismo denominado Gibbs-Marangoni (Golding y Sein, 2004).

- c) Las emulsiones estabilizadas por el complejo electrostático GM-Q y analizadas en este trabajo, pueden ser utilizadas en varias aplicaciones tecnológicas, entre las que destacan: Formación de películas o recubrimientos comestibles y, obtención de microencapsulados que permitan proteger y liberar controladamente principios activos lábiles con gran valor agregado.

Una de las ventajas que ofrecen las emulsiones O/W formadas con GM-Q en la obtención de películas comestibles, es que puede ser usadas como una matriz de incorporación de aditivos y agentes antimicrobianos que pueden ser liberados en forma controlada. Los estudios a realizar serían: establecer una interrelación entre las propiedades viscoelásticas y difusión de la emulsión con la permeabilidad al vapor de agua de las películas; analizar el efecto de la modificación de la fase oleosa, utilizando un componente más hidrofóbico (ej. Cera de candelilla) y podría adicionarse algún plastificante (ej. Sorbitol y/o glicerol).

Para el caso de la obtención de microencapsulados, se contempla la formación de una emulsión O/W cuando el compuesto activo es liposoluble, y de la formación una emulsión múltiple agua-aceite-agua ($W_1/O/W_2$) si el principio activo es hidrosoluble. En ambos casos, el complejo GM-Q puede formar una estructura que inhiba los factores de degradación a los que se ven expuestos los materiales que se busca proteger. En estos análisis podemos caracterizar la difusión de agua entre las fase acuosa interna y externa en la emulsión múltiple, modificando la fuerza iónica y pH de la solución, entre otras determinaciones.

IX REFERENCIAS

- Baeza, R.I.; Carp, D.J.; Pérez, O.E. y Pilosof, A.M.R. κ -Carrageenan-Protein interactions: Effect of Proteins on Polysaccharide Gelling and Textural Properties. *Lebensmittel Wissenschaft und Technologie*, **35** (2002) 741-747.
- Baeza, R.I.; Carrera, C.; Pilosof, A.M.R. y Rodríguez-Patino, J.M. Interactions of Polysaccharides with β -lactoglobulina spread Monolayers at the Air-Water Interface. *Food Hydrocolloid*, **18** (2004) 959-966.
- Baeza, R.I.; Carrera, C.; Pilosof, A.M.R. y Rodríguez-Patino, J.M. Interactions of Polysaccharides with β -lactoglobulina Adsorbed Films at the Air-Water Interface. *Food Hydrocolloids*, **19** (2005) 239-248.
- Bayourthe, C.; Enjalbert, F. y Moncoulon, R. Effects of Different Forms of Canola Oil Fatty Acids Plus Canola Meal on Milk Composition and Physical Properties of Butter. *Journal of Dairy Science*, **83** (2000) 890-896.
- Beristain, C. I.; Azuara, E. y Vernon-Carter, E. J. Effect of Water Activity on the Stability to Oxidation of Spray-dried Encapsulated Orange Peel Oil Using Mezquite Gum (*Prosopis juliflora*) as Wall Material. *Journal of Food Science*, **67** (2002) 206–211.
- Beristain, C.I.; García, H.S. y Vernon-Carter, E.J. Spray-dried Cardamom Essential Oil Mezquite (*Prosopis juliflora*) Gum. *Lebensmittel Wissenschaft und Technologie*, **34** (2001) 398-401.
- Blijdenstein, T. B. J.; van der Linden; van Vliet, Tom y van Aken, G. A. Scaling Behavior of Delayed Demixing, Rheology, and Microstructure of Emulsions Flocculated by Depletion and Bridging. *Langmuir*, **20** (2004) 11321-11328.
- Burgess, D. J.; Sahin, N. Interfacial Rheological and Tension Properties of Protein Films. *Colloid Interface Science*, **189** (1997) 74-82.
- Burgess, D.J. y Carless, J.E. Microelectrophoretic Studies of Gelatin and Acacia for the Prediction of Complex Coacervation. *Journal of Colloid and Interface Science*, **98** (1984) 1-8.
- Castellan, G.W. *Fisicoquímica*. ed. Addison-Wesley. 2^{da} Edición. (1987).

-
- Chen, J.; Dickinson, E. Surface Shear Viscosity and Protein-Surfactant Interactions in Mixed Protein Films Adsorbed at the Oil-Water Interface. *Food Hydrocolloids*, **9** (1995) 35-42.
- Chen, J.; Dickinson, E. Viscoelastic Properties of Protein-Stabilized Emulsion: Effect of Protein-Surfactant Interactions. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **46** (1998) 91-97.
- Chen, Y.C.; Wang, C.H.; Lai, L.S. y Lin, K.W. Rheological Properties of Chitosan and its Interaction with Porcine Myofibrillar Proteins as Influenced by Chitosan's Degree of Deacetylation and Concentration. *Journal of Food Science*, **68** (2003) 826-831.
- Cho, Y.H. y Park, J. Evaluation of Process Parameters in the O/W/O Multiple Emulsion Method for Flavor Encapsulation. *Journal of Food Science*, **68** (2003) 534-538.
- Coma, V.; Martial-Gros, A.; Garreau, S.; Copinet, A.; Salin, F. y Deschamps, A. Edible Antimicrobial Films Based on Chitosan Matrix. *Journal of Food Science*, **67** (2002) 1162-1169.
- Cournarie, F.; Savelli, M. P.; Rosilio, V.; Bretez, F.; Vauthier, Ch.; Grossiord, J.L.; y Seiller, M. Insulin-loaded W/O/W Multiple Emulsions: Comparison of the Performances of Systems Prepared with Medium-chain-triglycerides and Fish Oil. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, **58** (2004) 477-482.
- Courthaudon, J.L.; Dickinson, E. y Christie, W.W. Competitive Adsorption of Lecithin and β -Casein in Oil-in-Water Emulsions. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **39** (1991) 1365-1368.
- Dickinson, E. Adsorbed Protein Layers at Fluid Interfaces: Interactions, Structure and Surface Rheology. *Colloids and Surfaces*, **15** (1999) 161-176.
- Dickinson, E. Hydrocolloids at Interfaces and the Influence on the Properties of Dispersed Systems. *Food Hydrocolloids*, **17** (2003) 25-39.
- Dickinson, E. Progress in the Formulation of Food Emulsions and Foams. *Food Technology*, Septiembre (1985) 75-81.

-
- Dickinson, E. Protein-polysaccharide Interactions in Food Colloids. Food Colloids and Polymers Stability and Mechanical Properties. En: E. Dickinson y P. Walstra (eds.). Elsevier Science LTD, Inglaterra, (1993) 77-83.
- Dickinson, E. y Tanai, S. Protein Displacement from the Emulsion Droplet Surface by Oil-soluble and Water-soluble Surfactants. Journal of Agricultural and Food Chemistry, **40** (1992) 179-183.
- Ducel, V.; Richard, R.; Popineau, Y. y Boury, F. Rheological Interfacial Properties of Plant Protein-Arabic Gum Coacervates at the Oil-Water Interface. Biomacromolecules, **6** (2005) 790-796.
- Ducel, V.; Richard, R.; Popineau, Y. y Boury, F. Adsorption Kinetics and Rheological Interfacial Properties of Plant Protein at the Oil-Water Interface. Biomacromolecules, **5** (2004) 2088-2093.
- Euston, S. E.; Singh, H.; Munro, P. A.; Dalgleish, D.D. Competitive Adsorption Between Sodium Caseinate and Oil Soluble and Water Soluble Surfactants in Oil-in-Water Emulsions. Journal of Food Science, **60** (1995) 1124-1131.
- Fauconnier, M.; Blecker, Ch.; Groyne, J.; Razafindralambo, H.; Vanzenveren, E.; Paquot, M. Characterization of Two Acacia Gums and Their Fractions Using a Langmuir Film Balance. Journal of Agricultural and Food Chemistry, **48** (2000) 2709-2712.
- Florence, A.T; y Whitehill, D.. Some Features of Breakdown in Water-in-Oil-in-Water Multiple Emulsions. Journal of Colloid and Interface Science, **79** (1981) 243-256.
- Fredheim, G. E. y Christensen, B. E. Polyelectrolyte Complexes: Interactions Between Lignosulfonate and Chitosan. Biomacromolecules, **4** (2003) 232-239.
- Garti, N. Double Emulsion-Scope, Limitations and New Achievements. Colloids and Surfaces A, **123-124** (1997) 233-246.
- Garti, N. Progress in Stabilization and Transport Phenomena of double emulsion in Food Applications. Lebensmittel Wissenschaft und Technologie, **30** (1997) 222-235.

-
- Girardet, J.M.; Humbert, G.; Creusot, N.; Chardot, V.; Campagna, S.; Courthaudon, J.L. y Gaillard, J.L. Dilational Rheology of Mixed β -Casein/Tween 20 and β -Casein (f114-169)/Tween 20 Films at Oil-Water Interface. *Journal of Colloid and Interface Science*, **243** (2001) 515-522.
- Girard, M.; Tuergeon, S.L. y Paquin, P. Emulsifying Properties of Whey Protein-Carboxymethylcellulose Complexes. *Journal of Food Science*, **67** (2002) 113-119.
- Goddard, E.D. Polymer/Surfactant Interaction. Interfacial Aspects. *Journal of Colloid and Interface Science*, **256** (2002) 228–235.
- Golding, M. y Sein, A. Surface Rheology of Aqueous Casein-monoglyceride Dispersion. *Food Hydrocolloids*, **18** (2004) 451-461.
- Hemart, Y.; Hall, C.E.; Munro, P.A. y Singh, H. Small and Large Deformation Rheology and Microstructure of κ -Carrageenan Gels Containing Commercial Milkprotein Products. *International Dairy Journal*, **12** (2002) 371–381.
- Ibanoglu, E.; Rheological Behaviour of Whey Protein Stabilized Emulsions in the Presence of Gum Arabic. *Journal of Food Engineering*, **52** (2002) 273-277.
- Jager-Lezer, N.; Terisse, I.; Bruneau, F.; Tokgoz, S.; Ferreira, L.; Clause, D.; Seiller, M. y Grossiord, J.L. Influence of Lipophilic Surfactant on the Release Kinetics of Water-Soluble Molecules Entrapped in a W/O/W Multiple Emulsion. *Journal of Controlled Release*, **45** (1997) 1–13.
- Jones, D. B. y Middelberg, A. Direct Determination of the Mechanical Properties of an Interfacially Adsorbed Protein Film. *Chemical Engineering Science*, **57** (2002) 1711–1722.
- Kruif, C.G.; Tuinier, R. Polysaccharide Protein Interactions. *Food Hydrocolloids*, **15** (2001) 555-563.
- Langevin, D. Influence of Interfacial Rheology on Foam and Emulsion Properties. *Advances in Colloid and Interface Science*, **88** (2000) 209–222.
- Laplante, S.; Turgeon, S.L. y Paquin, P. Emulsion Stabilizing Properties of Various Chitosans in the Presence of Whey Protein Isolate. *Food Hydrocolloids*, **19** (2005) 425-434.

-
- Lawson, L. B. y Papadopoulos, K. D. Effects of Phospholipid Cosurfactant on External Coalescence in Water-in-Oil-in-Water Double-Emulsion Globules. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Aspects*, **250** (2004) 337-342.
- Lindenstruth, K. y Muller, B.W. W/O/W Multiple Emulsions with Diclofenac Sodium. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, **58** (2004) 621-627.
- Loren, N.; Altskar, A. y Hermansson A.M. Structure Evolution During Gelation at Later Stages of Spinodal Decomposition in Gelatin/maltodextrin Mixtures. *Macromolecules*, **34** (2001) 8117-28.
- Lobato-Calleros, C.; Aguirre-Mandujano, E.; Vernon-Carter, E.J. y Sánchez-García, J. Viscoelastic Properties of White Fresh Cheese Filled with Sodium Caseinate. *Journal of Texture Studies*, **31** (2000) 379-390.
- Martin, A. y van Vliet, T. Interfacial Rheological Properties of Adsorbed Protein Layers and Surfactants: A Review. *Advances in Colloid and Interface Science*, **91** (2001) 437-471.
- Mariya M. y Nikolay J. Creating a Yield Stress in Liquid Oils by the Addition of Crystallisable Modifiers. *Journal of Food Engineering*, **51** (2002) 235-237.
- Martin, A.H.; Grolle, K.; Bos, M.A.; Cohen, M.A. y van Vliet, T. Network Forming Properties of Various Proteins Adsorbed at the Air/Water Interface in Relation to Foam Stability. *Journal of Colloid and Interface Science*, **254** (2002) 175-183.
- Matsumoto, S.; Kang, W.W. Formation and Applications of Multiple Emulsions. *Journal of Dispersion and Science Technology*, **10** (1983) 455-482.
- Mc Clements, D. J. *Food Emulsions: Principles, Practices, and Techniques*. CRC Press (1999).
- Michaut, F.; Perrin, P y Hébraud, P. Interface Composition of Multiple Emulsions : Rheology as a Probe. *Langmuir*, **20** (2004) 8576-8581.
- Murray, B.S. y Dickinson, E. Interfacial Rheology and the Dynamic Properties of Adsorbed Films of Food Proteins and Surfactants. *Food Science Technology*, **2** (1996) 131-145.

-
- No, H.K.; Park, N.Y.; Lee, S.H.; Hwang, H.J. y Meyers, S.P. Antibacterial Activities of Chitosans and Chitosan Oligomers with Different Molecular Weights on Spoilage Bacteria Isolated from Tofu. *Journal of Food Science*, **67** (2002) 1511-1514.
- Norton, I.T. y Frith, W.J. Microstructure Design in Mixed Biopolymer Composites. *Food Hydrocolloids*, **15** (2001) 543-53.
- Ogden, L. G. y Rosenthal, A. J. Interactions Between Tristearin Crystals and Proteins at the Oil-Water Interface. *Journal of Colloid and Interface Science*, **191** (1997) 38-47.
- Ogawa, S.; Decker, E.A. y McClements, D.J. Production and Characterization of O/W Emulsions Containing Droplets Stabilized by Lecithin-Chitosan-Pectin. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **52** (2004) 3595-3600.
- Okochi, H. y Nakano, M. Preparation and Evaluation of W/O/W Type Emulsions Containing Vancomycin. *Advanced Drug Delivery Reviews*, **45** (2000) 5-26.
- Orozco-Villafuerte, J.; Cruz-Sosa, F.; Ponce-Alquicira, E. y Vernon-Carter, E. J. Mezquite Gum: Fractionation and Characterization of the Gum Exuded from *Prosopis laevigata* Obtained from Plant Tissue Culture and Wild Trees. *Carbohydrate Polymers*, **54** (2003) 323-327.
- Otsubo, Y. Elastic Percolation in Suspensions Flocculated by Polymer Bridging. *Langmuir*, **52** (1990) 114-118.
- Otsubo, Y. Rheology of Colloidal suspensions Flocculated by Reversible Bridging. *Chemical Engineering Science*, **56** (2001) 2939-2946.
- Ozer, O.; Muguet, V.; Roy, E.; Grossiord, J.L. y Seiller, M. Stability Study of W/O/W Viscosified Multiple Emulsions. *Drug Development and Industrial Pharmacy*, **26** (2000) 1185-1189.
- Pal, R. Múltiple O/W/O Emulsion Rheology. *Langmuir*, **12** (1996) 2220-2225.
- Pal, R. Linear Viscoelastic Behavior of Multiphase Dispersions. *Journal of Colloid and Interface Science*, **232** (2000) 50-63.
- Pérez-Alonso, C.; Báez-González, J. G.; Beristain, C. I.; Vernon-Carter, E. J. y Vizcarra-Mendoza, M. G. Estimation of the Activation Energy of Carbohydrate Polymers Blends as Selection Criteria for Their Use as Wall

-
- Material for Spray-dried Microcapsules. *Food Carbohydrates*, **53** (2003) 197–203.
- Petkov, J. T. ; Danov, K. D. y Denkov, N. D. Precise Method for Measuring the Shear Surface Viscosity of Surfactant Monolayers. *Langmuir*, **12** (1996) 2650-2653.
- Plucknett, K.P. y Normand, V. Plane Stress Essential Work at Fracture of 'Pseudo-ductile' Gelatin/maltodextrin Biopolymer Gel Composites. *Polymer*, **41** (2000) 6833-6841.
- Rodríguez-Patino, J. M. y Rodríguez-Niño, M. R. Interfacial Characteristics of Food Emulsifiers (Proteins and Lipids) at the Air-Water Interface. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, **15** (1999) 235-252.
- Rodríguez-Patino, J. M.; Rodríguez-Niño, M. R. y Carrera Sánchez, C. Protein-emulsifier interactions at the air-water interface. *Current Opinion in Colloid and Interface Science*, **8** (2003) 387-395.
- Rodríguez-Hueso, M.E.; Pedroza-Islas, R.; Prado-Barragán, L.A.; Beristain, C.I. y Vernon-Carter, E.J. Microencapsulation by Spray Drying of Multiple Emulsions Containing Carotenoids, *Journal of Food Science*, **69** (2004) 351-359.
- Rodríguez-Patino, J.M.; Carrera-Sánchez, C.; Rodríguez-Niño, M.R. y Cejudo-Fernández, M. Structural and Dynamic Properties of Milk Proteins Spread at the Air–Water Interface. *Journal of Colloid and Interface Science*, **242** (2001) 141–151.
- Rosano, H.L; Gadolfo, F.; Hidrot, P. Stability of $W_1/O/W_2$ Multiple Emulsions Influence of Ripening and Interfacial Interactions. *Colloids and Surfaces*, **138** (1998) 109-121.
- Roth S.; Murray, B. S.; and Dickinson, E. Interfacial Shear Rheology of Aged and Heat-Treated β -Lactoglobulin Films: Displacement by Nonionic Surfactant. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **48** (2000) 1491-1497.
- Rouimi, S; Schorsch, C; Valentini, C. y Vaslin, S. Foam stability and interfacial properties of milk protein–surfactant systems. *Food Hydrocolloids*, **19** (2005) 467–478.

-
- Sahin, H. y Ozdemir, F.; Effect of some Hydrocolloids on the Rheological Properties of Different Formulated Ketchups. *Food Hydrocolloids*, **18** (2004) 1015-1022.
- Samant, S.K., Singhal, R.S.; Kulkarni, P.R.; Rege, D.V. Protein-Polysaccharide Interactions: A New Approach in Food Formulations. *International Journal of Food Science and Technology*, **28** (1993) 547-562.
- Sánchez-González, J., Cabrerizo-Vílchiz, M. A. y Gálvez-Ruíz, M. J. Evaluation of the Interactions Between Lipids and β -Globulin Protein at the Air-Liquid Interface. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, **12** (1999) 123-138.
- Schmitt, C.; Sanchez, C. y Lamprecht, A. Study of β -Lactoglobulin/Acacia Gum Complex Coacervation by Diffusing Wave Spectroscopy and Confocal Scanning Laser Microscopy. *Colloid Surfaces B: Biointerfaces*, **20** (2001) 267-80.
- Sela, Y.; Magdassi, S. y Garti, N. Release of Markers from the Inner Water Phase of W/O/W Emulsions Stabilized by Silicone Based Polymeric Surfactants, *Journal of Controlled Release*, **33** (1995) 1–12.
- Sherman, P. General Properties of Emulsions and Their Constituents. In P Sherman (Ed.), *Emulsion Science*. London, England: Academic Press. (1968).
- Srinivasan Damodaran. Protein Stabilization of Emulsions and Foams. *Journal of Food Science*, **70** (2005) 54-65.
- Sydner, R.; Cairmann. *Chemistry and Physics of Interfaces*. Ed. American Chemical Society Publications. 1971.
- Takayuki; Ryouichi Machida; Hiroshi Ozawa; Yoshiaki Kawashima; Tomoaki Hino; Hirofumi Takeuchi; Toshiyuki Niwa. Improvement of the Stability of Water-in-Oil-in-Water Multiple Emulsions by the Addition of Surfactants in the Internal Aqueous Phase of the Emulsions. *International Journal of Pharmaceutics*, **93** (1993) 61-74.
- Tedajo, G.M.; Seiller, M.; Grossiord, J. L. pH Compartmented W/O/W Multiple Emulsion: A Diffusion Study. *Journal of Controlled Release*, **75** (2001) 45-53.

-
- Tesch, S. y Schubert, H. Influence of Increasing Viscosity of the Aqueous Phase on the Short-term Stability of Protein Stabilized Emulsions. *Journal of Food Engineering*, **52** (2002) 305-312.
- Thongngam y M; McClements, D.J. Characterization of Interactions between Chitosan and an Anionic Surfactant. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **52** (2004) 987-991.
- Tolstoguzov, V. Foods as Dispersed System: Thermodynamics Aspects of Composition-Property Relationships in Formulated Food. *Journal of thermal Analysis and Calorimetry*, **16** (2000) 397-409.
- Tolstoguzov, V. Some Thermodynamic considerations in Food Formulation. *Food Hydrocolloids*, **17** (2003) 1-23.
- Turgeon, S. L.; Beaulieu, M.; Schmitt, C.; Sanchez, C. Protein-polysaccharide Interactions: Phase-Ordering Kinetics, Thermodynamic and Structural Aspects. *Current Opinion in Colloid Interface Science*. **4-5** (2003) 401-414.
- Veléz, G.; Fernández, M.A., y Muñoz, J. Role of Hydrocolloids in the Creaming of Oil in Water Emulsions. *Journal of Agriculture and Food Chemistry*, **51** (2003) 265-269.
- Vernon-Carter, E. J.; Pedroza-Islas, R., y Beristain, C. I. Mezquite Gum (Prosopis Gum). En G. Doxastakis y V. Kiosseoglou (Eds.), *Novel Macromolecules in Food Systems* Amsterdam: Elsevier (2000) 217-238.
- Vernon-Carter, E. J.; Gómez, S. A.; Beristain, C. I.; Mosqueira, G.; Pedroza-Islas, R. y Moreno-Terrazas, R. C. Color Degradation and Calescence Kinetics of Aztec Marigold Oleoresin-in-Water Emulsions Stabilized by Mesquite or Arabic Gums and Their Blends. *Journal of Texture Studies*, **27** (1996) 625-641.
- Weinbreck, F; Vries,R.; Shrooyen, P. y Kruif, C.G. Complex Coacervation Between Whey Proteins and Acacia Gum. *Biomacromolecules*, **4** (2003) 293-303.
- Wen, L.; Papadopoulos, K.D. Effects of Surfactants on Water Transport in $W_1/O/W_2$ Emulsions. *Langmuir*, **16** (2000) 7612-7617.

Wilde, P.; Mackie, A.; Husband, F.; Gunning, P. y Morris, V. Proteins and Emulsifiers at Liquid Interfaces. *Advances in Colloid and Interface Science*, **108-109** (2004) 63–71.

APENDICE A

DETERMINACION DE LAS EXPRESIONES QUE DESCRIBEN LA VISCOSIDAD APARENTE INTERFACIAL Y LAS PROPIEDADES DE FLUENCIA-CAPACITANCIA INTERFACIAL

El dispositivo adaptado al reómetro permite la aplicación de un esfuerzo de cizalla interfacial a la interfase. Despreciando los esfuerzos en las fases contiguas, el esfuerzo en la interfase está dado por la expresión:

$$\sigma^{int} = \frac{M}{2\pi r^2} \quad (1)$$

donde M es el momento de fuerza (torque) aplicado para girar al bicono a una velocidad angular constante en la interfase, el momento de fuerza es medido directamente por el reómetro Physica MCR 300; σ^{int} es el esfuerzo de cizalla interfacial y r es la posición radial localizada entre la geometría bicono y el baño ($R_b \leq r \leq R_c$).

La velocidad de cizalla interfacial en función de la velocidad angular (ω) se expresa mediante la ecuación:

$$\frac{d\gamma^{int}}{dt} = -\frac{du}{dr} = -r \frac{d\omega}{dr} \quad (2)$$

Esta velocidad también puede expresarse como una función del esfuerzo de cizalla interfacial como:

$$\frac{d\gamma^{int}}{dt} = f(\sigma^{int}) \quad (3)$$

De acuerdo con la ecuación (1), la variable r está dada por:

$$r = \left(\frac{M}{2\pi} \right)^{\frac{1}{2}} (\sigma^{int})^{-\frac{1}{2}} \quad (4)$$

Si derivamos la expresión anterior respecto σ^{int} y sustituimos al momento de fuerza utilizando la ecuación (1) tenemos:

$$\frac{dr}{d\sigma^{int}} = -\frac{1}{2} r (\sigma^{int})^{-1} \quad (5)$$

$$\frac{dr}{r} = -\frac{1}{2} \frac{d\sigma^{int}}{\sigma^{int}} \quad (6)$$

Sustituyendo la ecuación (3) y (6) en la ecuación (2), podemos obtener la siguiente ecuación:

$$d\omega = \frac{1}{2} f(\sigma^{int}) \frac{d\sigma^{int}}{\sigma^{int}} \quad (7)$$

Las cual establece la funcionalidad de la velocidad angular con respecto al esfuerzo de cizalla interfacial. Integrando la ecuación (7) entre el radio del bicono R_b que se encuentra girando a una $\omega = \Omega$, y el radio del baño refrigerante R_c con $\omega = 0$ tenemos:

$$\int_{\omega=\Omega}^{\omega=0} d\omega = \int_{\sigma_b^{int}}^{\sigma_c^{int}} f(\sigma^{int}) \frac{d\sigma^{int}}{\sigma^{int}} \quad (8)$$

$$\Omega = -\frac{1}{2} \int_{\sigma_b^{int}}^{\sigma_c^{int}} f(\sigma^{int}) \frac{d\sigma^{int}}{\sigma^{int}} \quad (9)$$

donde σ_c^{int} y σ_b^{int} corresponden al esfuerzo de cizalla interfacial sobre el baño y el bicono, respectivamente.

La parte derecha de la ecuación (9) puede resolverse considerando las siguientes condiciones:

- C.1 La interfase es incomprensible y Newtoniana..
- C.2 Se establece un perfil de velocidad de cizallamiento en la interfase independiente del tiempo (Edo. estacionario).
- C.3 La interfase es plana y homogénea.
- C.4 Los efectos inerciales son despreciables comparados con los efectos viscosos.
- C.5 La velocidad del fluido en el fondo y paredes es cero.

Aplicando C.1, C.2 y C.4 podemos establecer la función $f(\sigma^{int})$ como:

$$f(\sigma^{int}) = \frac{\sigma^{int}}{\eta^{int}} \quad (10)$$

Sustituyendo esta expresión en la ecuación (9) y considerando las condiciones C.2, C.3 y C.5, el resultado de la integral es:

$$\Omega = -\frac{1}{2} \int_{\sigma_b^{int}}^{\sigma_c^{int}} \frac{\sigma^{int}}{\eta^{int}} \frac{d\sigma^{int}}{\sigma^{int}} = -\frac{1}{2\eta^{int}} (\sigma_c^{int} - \sigma_b^{int}) \quad (11)$$

Esta ecuación permite la evaluación de la viscosidad aparente interfacial en términos de parámetros conocidos y medibles por el reómetro Physica MCR300:

$$\eta^{int} = \frac{M}{4\pi\Omega} \left(\frac{1}{R_b^2} - \frac{1}{R_c^2} \right) \quad (12)$$

donde

$$\sigma_c^{int} = M / (2\pi R_c^2) \quad (13)$$

y

$$\sigma_b^{int} = M / (2\pi R_b^2) \quad (14)$$

Para la determinación de la deformación en la interfase a cualquier tiempo t tenemos que:

$$\frac{d\gamma^{int}}{dt} = \frac{\sigma_c^{int}}{\eta^{int}} \quad (15)$$

Integrando la ecuación anterior entre los límites $t=0$ con $\gamma^{int}(0)=0$ y $t=t$ con $\gamma^{int}(t)=\gamma^{int}$, tenemos:

$$\gamma^{int} = \int_0^t \frac{\sigma_c^{int}}{\eta^{int}} dt = \frac{\sigma_c^{int}}{\eta^{int}} t \quad (16)$$

Sustituyendo las ecuaciones (12) y (13) en la ecuación (16), podemos evaluar la deformación interfacial en términos de parámetros conocidos:

$$\gamma^{int}(t) = \frac{2R_b^2}{(R_c^2 - R_b^2)} \Omega t \quad (17)$$

donde Ωt corresponde al desplazamiento angular del bicono dado por el ángulo $\theta(t)$ como una función del tiempo t , el cual es medido directamente por el reómetro.

Las ecuaciones (1), (12) y (17) son las ecuaciones clásicas reportadas en los estudios reológicos interfaciales (Martin y col., 2002; Chen y Dickinson, 1995; Ogden y Rosenthal, 1997; Murray y col., 1985; Vernon-Carter y Sherman, 1981)

APÉNDICE B

CALCULO DE LOS PARAMETROS DE FLUENCIA-CAPACITANCIA INTERFACIAL

La Figura B.1 muestra la curva de capacitancia-relajación para un comportamiento viscoelástico. Como podemos apreciar, la región de aplicación del esfuerzo está subdividida en tres regiones características.

- (a) La región de capacitancia instantánea $J_0(A-B)$ en la cual las bandas de las moléculas adsorbidas en la interfase son sujetadas a un estiramiento elástico. Si la deformación no continúa después de este punto la recuperación de la estructura la película es completa cuando el esfuerzo de cizallamiento interfacial es removido.
- (b) La región de capacitancia de relajación o retardo $J_R(B-C)$ en las cual las uniones entre las moléculas adsorbidas son rotas y reformadas.
- (c) La región de capacitancia Newtoniana $J_N(C-D)$. En este punto, las uniones de las moléculas adsorbidas en la interfase son rotas, el tiempo requerido para su reestructuración es mucho mayor que el tiempo de análisis del experimento, por lo que se establece un perfil de flujo en la interfase.

Para el análisis de las propiedades de fluencia-capacitancia interfaciales realizado en el presente trabajo, se utilizó un modelo que contempla un tiempo de relajación (región de relajación):

$$J(t) = J_0 + J_m(1 - e^{-t/t_m}) + J_N \quad (1)$$

$J_0 = 1/E_0$ se evaluó directamente del gráfico, corresponde al punto de intersección de la curva con el eje de las coordenadas adyacentes (Punto B).

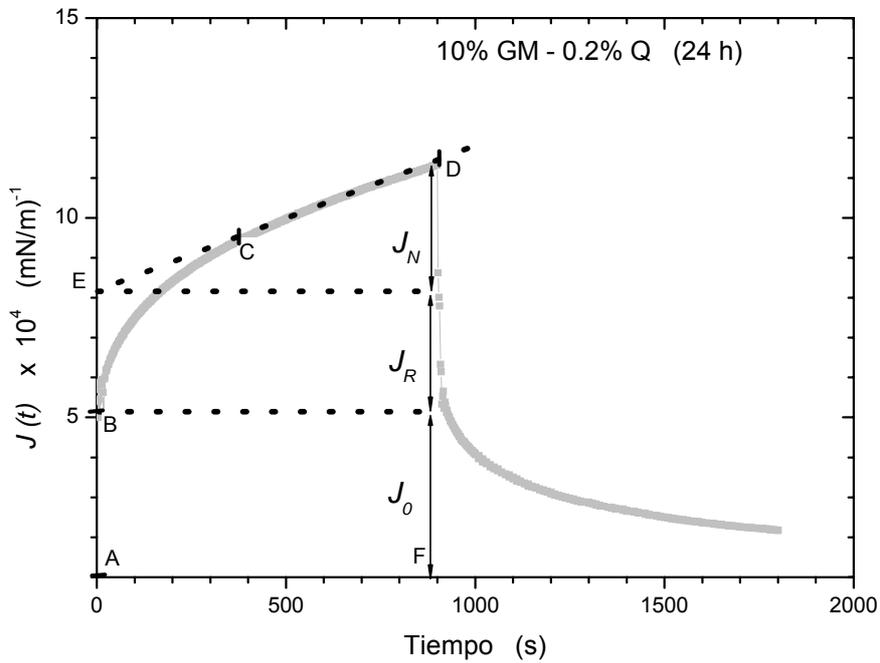


Figura B.1 Curva modelo de fluencia-capacitancia.

$J_N = t/\eta_N$ donde η_N es la viscosidad interfacial Newtoniana y se evaluó del gráfico mediante la relación de los segmentos:

$$\eta_N = \frac{\overline{AF}}{\overline{ED}} \tag{2}$$

Finalmente, los parámetros J_m y t_m son determinados mediante el ajuste de la ecuación (1) a los datos experimentales, utilizando el software Polymath 5.0 (Cache Corporation, Austin, Texas, E.U.A.)

APENDICE C

POTENCIAL ZETA

Los coloides están en todas partes y la medición del potencial zeta puede ser utilizado para su conocimiento y control. Entre ellos pueden incluirse complejos sistemas alimenticios como las emulsiones, biológicos como la sangre o sistemas funcionales como las pinturas. En cada caso las propiedades físicas y funcionales de los sistemas están fuertemente afectadas por las propiedades de los coloides. Por su tamaño microscópico, las fuerzas de unión en la superficie del coloide y el líquido son las que determinan su comportamiento. Uno de los mayores efectos de la superficie son los fenómenos electroquinéticos. Cada coloide contiene una carga eléctrica que suele ser de naturaleza negativa, aunque también puede ser positiva. Estas cargas producen fuerzas de repulsión electrostática entre los coloides vecinos. Si la carga es suficientemente elevada los coloides permanecen discretos, dispersos y en suspensión. Reduciendo o eliminando estas cargas se obtiene el efecto opuesto y los coloides se aglomeran y sedimentan fuera de la suspensión.

La Doble Capa. Se usa el modelo de la doble capa para visualizar la atmósfera iónica en la proximidad del coloide cargado y para explicar como actúan las fuerzas eléctricas de repulsión. Es posible entender este modelo como una secuencia de etapas que ocurren alrededor de un solo coloide negativo, si los iones que neutralizan sus cargas son repentinamente sacados.

Veamos primero el efecto del coloide sobre el ion positivo (llamado contra-ion) en la solución. Inicialmente, la atracción del coloide negativo hace que algunos iones positivos formen una rígida capa adyacente alrededor de la superficie del coloide; esta capa de contra-iones es conocida como la capa de Stern (Ver Figura C.1). Otros iones positivos adicionales son todavía atraídos por el coloide negativo, pero estos son ahora rechazados por la capa de Stern, así como por otros iones positivos que intentan acercarse al coloide. Este equilibrio dinámico resulta en la formación de una capa difusa de contra-iones. Los contra-iones tienen una alta concentración cerca de

la superficie, la cual disminuye gradualmente con la distancia, hasta que se logra un equilibrio con la concentración de los contra-iones en el seno de la disolución.

En forma similar, aunque opuesta, en la capa difusa hay un déficit de iones negativos, llamados co-iones pues tienen la misma carga que el coloide. Su concentración se incrementa gradualmente al alejarse del coloide, mientras que las fuerzas repulsivas del coloide son compensadas por los iones positivos, hasta alcanzar nuevamente el equilibrio. La capa difusa puede ser visualizada como una atmósfera cargada rodeando al coloide. A cualquier distancia de la superficie, la densidad de carga es igual a la diferencia de concentración entre iones positivos y negativos. La densidad de carga es mucho mayor cerca del coloide y gradualmente disminuye a cero cuando las concentraciones de iones positivos y negativos se asemejan.

Los contra-iones de la capa de Stern y de la capa difusa en conjunto dan origen a la llamada doble capa. El espesor de esta doble capa depende del tipo y concentración de los iones de la solución.

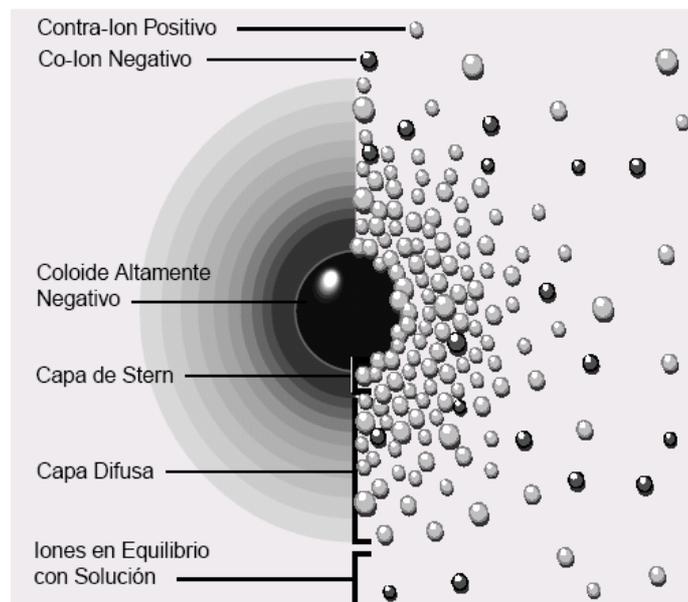


Figura C.1 Esquema que muestra el modelo de la doble capa.

El Potencial Zeta. El coloide negativo y su atmósfera cargada positivamente producen un potencial eléctrico relativo a la solución. Este tiene un valor máximo en la superficie y disminuye gradualmente con la distancia, aproximándose a cero fuera de la capa difusa. La caída del potencial y la distancia desde el coloide es un indicador de la fuerza repulsiva entre los coloides en función de la distancia en la cual estas fuerzas entran en juego. Un punto de particular interés es el potencial donde se unen la capa difusa y la de Stern. Este potencial es conocido como el potencial zeta, el cual es importante porque puede ser medido de una manera muy simple, mientras que la carga de la superficie y su potencial no pueden medirse (Figura C.2). El potencial zeta puede ser una manera efectiva de controlar el comportamiento del coloide puesto que indica cambios en el potencial de la superficie y en las fuerzas de repulsión entre los coloides.

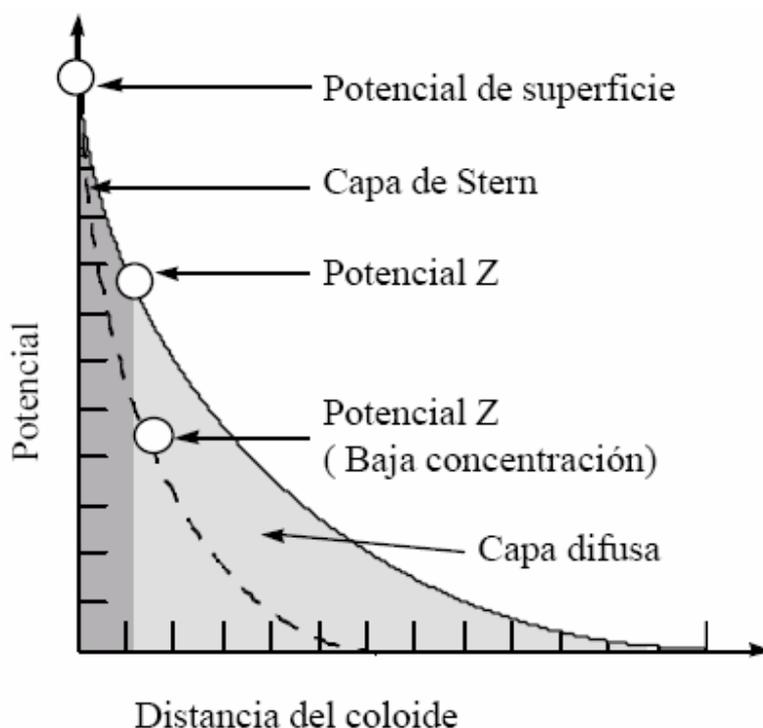


Figura C.2 Localización del potencial Zeta. Dentro de la doble capa.

La determinación del potencial zeta puede realizarse mediante la determinación de la movilidad electroforética de las partículas coloidales. Esta técnica consiste en la adaptación de dos electrodos colocados en los extremos de una cámara (celda electroforética) y conectados a una fuente de poder, creándose un campo eléctrico que cruza la celda. Los coloides cargados migran en el campo y su movimiento y dirección están relacionados con su potencial zeta, la intensidad del campo, la constante dieléctrica y viscosidad del medio. Todos estos parámetros están readicionados en la ecuación de Henry:

$$U_E = \frac{2\varepsilon\xi f(K_a)}{3\eta}$$

donde:

ξ es el potencial zeta

U_E es la movilidad electroforética

ε es la constante dieléctrica del sistema

η es la viscosidad

$f(K_a)$ es la función de Henry, que generalmente presenta valores entre 1.0-1.5

APENDICE D

PRUEBAS REOLOGICAS DINAMICAS

El comportamiento viscoelástico de los fluidos puede ser determinado mediante la realización de pruebas reológicas dinámicas. En estas pruebas, el material es sometido a un esfuerzo oscilatorio (σ_0) ó una deformación oscilatoria (γ_0) sinusoidal a una frecuencia determinada (ω), midiendo el desplazamiento de fase y relación de amplitud entre el esfuerzo y deformación.

Si sometemos a un material viscoelástico a una pequeña deformación oscilatoria sinusoidal $\gamma(t)$ durante un tiempo t de acuerdo a:

$$\gamma(t) = \gamma_0 \text{sen}(\omega t) \quad (1)$$

donde γ_0 es la amplitud de la deformación y ω es la frecuencia angular, se genera un esfuerzo con dos componentes: un componente elástico en fase con la deformación y un componente viscoso que está 90° desfasado.

La velocidad de deformación se obtiene derivando con respecto al tiempo t la ecuación 1:

$$\dot{\gamma}(t) = \frac{d\gamma}{dt} = \gamma_0 \omega \text{cos}(\omega t) \quad (2)$$

Para materiales viscoelásticos, el esfuerzo resultante es sinusoidal con un pequeño desplazamiento de fase de δ radianes respecto a la deformación aplicada:

$$\sigma(t) = \sigma_0 \text{sen}(\omega t + \delta) \quad (3)$$

en donde σ_0 es el esfuerzo generado por la deformación aplicada. En términos del módulo elástico ó de almacenamiento (G') y del módulo viscoso ó de pérdida (G''), el esfuerzo resultante puede evaluarse como:

$$\sigma(t) = G' \gamma_0 \text{sen}(\omega t) + G'' \gamma_0 \cos(\omega t) \quad (4)$$

Combinando las ecuaciones 3 y 4 tenemos:

$$G' = \left[\frac{\sigma_0}{\gamma_0} \right] \cos(\delta) \quad (5)$$

$$G'' = \left[\frac{\sigma_0}{\gamma_0} \right] \text{sen}(\delta) \quad (6)$$

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \quad (7)$$

El módulo de almacenamiento (G') expresa la magnitud de energía que es almacenada por el sistema por ciclo de deformación, lo cual está relacionado con el carácter elástico del sistema. Mientras que el módulo de pérdida (G'') es una medida de la energía que es perdida por disipación viscosa por ciclo de deformación, lo cual está relacionado con el carácter viscoso del sistema. Entonces, para un sólido elástico ideal, toda la energía es almacenada; esto es, G'' es cero y, la deformación y esfuerzo estarán en fase. En contraste, para un líquido ideal que no presenta propiedades elásticas, toda la energía es disipada en forma de calor; esto es, G' es cero y, la deformación y esfuerzo estarán fuera de fase por 90° . Para sistemas viscoelásticos, el esfuerzo y deformación están desfasados por un desplazamiento menor de 90° (Ver Figura D.1).

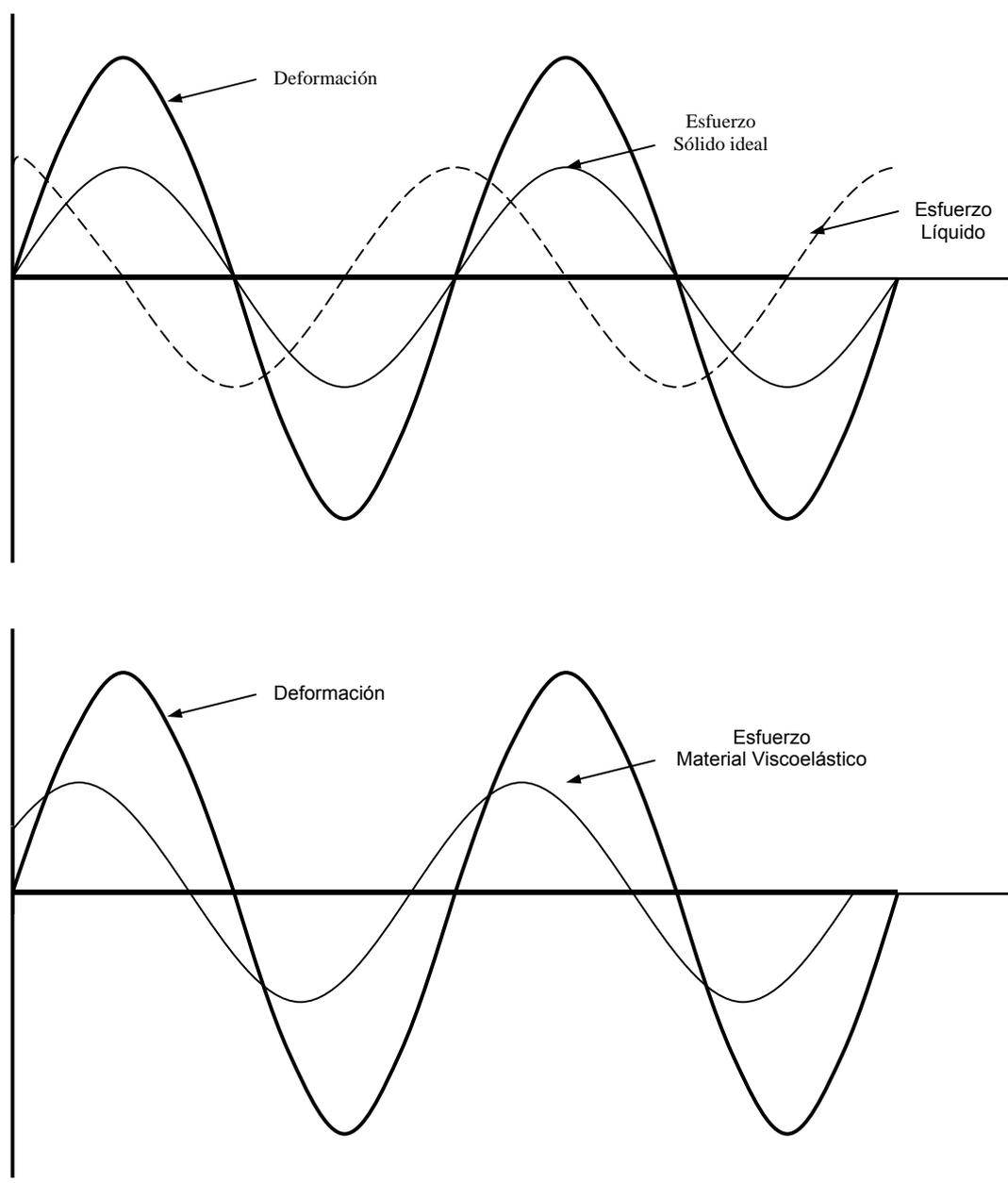


Figura D.1 Representación esquemática de la respuesta del esfuerzo a una deformación aplicada.