

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA - IZTAPALAPA
DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA**

**CARACTERIZACIÓN Y ESTABILIDAD
DE EMULGELES BASADOS EN MEZCLAS
DE ALMIDÓN DE TRIGO
Y GOMA ARÁBIGA**

TESIS QUE PRESENTA:
I.Q. DANIEL GÓMEZ LURÍA

PARA OBTENER EL GRADO DE:
MAESTRO EN CIENCIAS (INGENIERÍA QUÍMICA)

ASESOR:
DR. EDUARDO JAIME VERNON CARTER



MÉXICO, D.F., AGOSTO 2014



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

Unidad Iztapalapa

Fecha : 27/08/2014

Página : 1/1

CONSTANCIA DE PRESENTACION DE EXAMEN DE GRADO

La Universidad Autónoma Metropolitana extiende la presente CONSTANCIA DE PRESENTACION DE EXAMEN DE GRADO de MAESTRO EN CIENCIAS (INGENIERIA QUIMICA) del alumno DANIEL GOMEZ LURIA, matrícula 2123803085, quien cumplió con los 141 créditos correspondientes a las unidades de enseñanza aprendizaje del plan de estudio. Con fecha veintiocho de agosto del 2014 presentó la DEFENSA de su EXAMEN DE GRADO cuya denominación es:

CARACTERIZACION Y ESTABILIDAD DE EMULGELES BASADOS EN MEZCLAS DE ALMIDON DE TRIGO Y GOMA ARABIGA

Cabe mencionar que la aprobación tiene un valor de 60 créditos y el programa consta de 201 créditos.

El jurado del examen ha tenido a bien otorgarle la calificación de:

Aprobar

JURADO

Presidente

DR. FRANCISCO CRUZ SOSA

Secretario

DR. JOSE DE JESUS ALVAREZ RAMIREZ

Vocal

DR. MARIA DEL CARMEN HERNANDEZ JAIMES

AGRADECIMIENTOS

Al CONACYT, por la beca otorgada para la realización de los estudios de Maestría en Ciencias en Ingeniería Química.

Al Dr. Eduardo Jaime Vernon Carter, por sus comentarios acertados y su apoyo en la realización de esta tesis.

Al Dr. José de Jesús Álvarez Ramírez, por haberme guiado en la experimentación involucrada en este proyecto.

A mí adorada esposa Elizabeth, por todo su apoyo, cariño, comprensión y amor incondicional. Por compartir conmigo, todos esos momentos felices de la vida, así como estar a mi lado en los momentos de tristeza, apoyándome para seguir adelante.

A mis padres Avelina y Daniel, y a todos mis hermanos, por todo el apoyo, cariño y amor incondicional que me han brindado durante toda mi vida.

A mis compañeros de la maestría, por los momentos compartidos durante la estancia en el posgrado.

A mis compañeros del laboratorio T-166, por todo el aprendizaje y apoyo que recibí de ellos.

A todos aquellos que en algún momento de mi vida me han brindado su apoyo, cariño y amistad.

¡MUCHAS GRACIAS!

ÍNDICE

	Pág.
RESUMEN	11
INTRODUCCIÓN	12
PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA	12
OBJETIVOS	13
OBJETIVO GENERAL	13
OBJETIVOS PARTICULARES	13
JUSTIFICACIÓN	14
HIPÓTESIS	14
CAPÍTULO 1 ANTECEDENTES	15
1.1 EMULSIONES ALIMENTICIAS	15
1.2 EMULGELES O EMULSIONES GELADAS	16
1.3 ALMIDÓN Y POLISACÁRIDOS	18
CAPÍTULO 2 MATERIALES Y MÉTODOS	21
2.1 MATERIALES	21
2.2 PREPARACIÓN DE LAS DISPERSIONES	21
2.3 PREPARACIÓN DE LOS EMULGELES Y EMULSIÓN	22
2.4 MICROSCOPIA ÓPTICA	22
2.5 ANÁLISIS DE DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑO DE PARTÍCULA	22
2.6 REOLOGÍA	23
2.6.1 CURVAS DE VISCOSIDAD APARENTE	23
2.6.2 BARRIDOS DE AMPLITUD	23

CAPÍTULO 3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN	24
3.1 OBSERVACIÓN VISUAL DE DISPERSIONES, EMULGELES Y EMULSIÓN	24
3.2 MICROSCOPIA ÓPTICA	28
3.2.1 MICROSCOPIA ÓPTICA DE $D_{AT-GA\ 0:100}$ Y $E_{AT-GA\ 0:100}$	28
3.2.2 MICROSCOPIA ÓPTICA DE $D_{AT-GA\ 25:75}$ Y $E_{AT-GA\ 25:75}$	29
3.2.3 MICROSCOPIA ÓPTICA DE $D_{AT-GA\ 50:50}$ Y $E_{AT-GA\ 50:50}$	30
3.2.4 MICROSCOPIA ÓPTICA DE $D_{AT-GA\ 75:25}$ Y $E_{AT-GA\ 75:25}$	32
3.2.5 MICROSCOPIA ÓPTICA DE $D_{AT-GA\ 100:0}$ Y $E_{AT-GA\ 100:0}$	33
3.3 DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑO DE PARTÍCULA (DTP)	34
3.3.1 DTP DE LAS DISPERSIONES CONTENIENDO AT	34
3.3.2 DTP DE LOS EMULGELES Y EMULSIÓN	35
3.3.2.1 DTP DE $E_{AT-GA\ 0:100}$	35
3.3.2.2 DTP DE $E_{AT-GA\ 25:75}$	36
3.3.2.3 DTP DE $E_{AT-GA\ 50:50}$	37
3.3.2.4 DTP DE $E_{AT-GA\ 75:25}$	38
3.3.2.5 DTP DE $E_{AT-GA\ 100:0}$	39

3.4 REOLOGÍA	41
3.4.1 REOLOGÍA DE LAS DISPERSIONES	41
3.4.1.1 CURVAS DE VISCOSIDAD APARENTE DE LAS D_{AT-GA}	41
3.4.1.2 BARRIDOS DE AMPLITUD DE LAS D_{AT-GA}	42
3.4.2 REOLOGÍA DE LOS EMULGELES Y EMULSIÓN	44
3.4.2.1 CURVAS DE VISCOSIDAD APARENTE DE LAS E_{AT-GA}	44
3.4.2.1.1 CURVAS DE VISCOSIDAD APARENTE DE $E_{AT-GA 0:100}$	44
3.4.2.1.2 CURVAS DE VISCOSIDAD APARENTE DE $E_{AT-GA 25:75}$	45
3.4.2.1.3 CURVAS DE VISCOSIDAD APARENTE DE $E_{AT-GA 50:50}$	46
3.4.2.1.4 CURVAS DE VISCOSIDAD APARENTE DE $E_{AT-GA 75:25}$	47
3.4.2.1.5 CURVAS DE VISCOSIDAD APARENTE DE $E_{AT-GA 100:0}$	48
3.4.2.2 BARRIDOS DE AMPLITUD DE LAS E_{AT-GA}	49
3.4.2.2.1 BARRIDOS DE AMPLITUD DE $E_{AT-GA 0:100}$	49
3.4.2.2.2 BARRIDOS DE AMPLITUD DE $E_{AT-GA 25:75}$	50
3.4.2.2.3 BARRIDOS DE AMPLITUD DE $E_{AT-GA 50:50}$	52
3.4.2.2.4 BARRIDOS DE AMPLITUD DE $E_{AT-GA 75:25}$	54
3.4.2.2.5 BARRIDOS DE AMPLITUD DE $E_{AT-GA 100:0}$	55

3.4.2.3 FACTOR DE PÉRDIDA ($\tan \delta = G''/G'$)	57
3.4.2.3.1 FACTOR DE PÉRDIDA DE $E_{AT-GA\ 0:100}$	57
3.4.2.3.2 FACTOR DE PÉRDIDA DE $E_{AT-GA\ 25:75}$	57
3.4.2.3.3 FACTOR DE PÉRDIDA DE $E_{AT-GA\ 50:50}$	58
3.4.2.3.4 FACTOR DE PÉRDIDA DE $E_{AT-GA\ 75:25}$	59
3.4.2.3.5 FACTOR DE PÉRDIDA DE $E_{AT-GA\ 100:0}$	60
CAPÍTULO 4 CONCLUSIONES	62
APÉNDICE A	63
BIBLIOGRAFÍA	64

ÍNDICE DE FIGURAS

		Pág.
Figura 1	Aspecto de las D_{AT-GA} después del calentamiento y enfriamiento.	24
Figura 2	Aspecto visual de las E_{AT-GA} frescas.	25
Figura 3	Aspecto visual de las E_{AT-GA} a los 7 días de almacenamiento.	27
Figura 4	Aspecto visual de las E_{AT-GA} después de 28 días de almacenamiento.	27
Figura 5	Imagen de microscopía óptica de $D_{AT-GA 0:100}$.	28
Figura 6	Imagen de microscopía óptica de $E_{AT-GA 0:100}$.	29
Figura 7	Imagen de microscopía óptica de $D_{AT-GA 25:75}$.	29
Figura 8	Imagen de microscopía óptica de $E_{AT-GA 25:75}$.	30
Figura 9	Imagen de microscopía óptica de $D_{AT-GA 50:50}$.	31
Figura 10	Imagen de microscopía óptica de $E_{AT-GA 50:50}$.	31
Figura 11	Imagen de microscopía óptica de $D_{AT-GA 75:25}$.	32
Figura 12	Imagen de microscopía óptica de $E_{AT-GA 75:25}$.	33
Figura 13	Imagen de microscopía óptica de $D_{AT-GA 100:0}$.	33
Figura 14	Imagen de microscopía óptica de $E_{AT-GA 100:0}$.	34
Figura 15	Distribución de tamaño de partícula de las dispersiones que contienen AT.	35
Figura 16	Distribución de tamaño de partícula de $E_{AT-GA 0:100}$ durante 28 días de almacenamiento.	36
Figura 17	Distribución de tamaño de partícula de $E_{AT-GA 25:75}$ durante 28 días de almacenamiento.	37
Figura 18	Distribución de tamaño de partícula de $E_{AT-GA 50:50}$ durante 28 días de almacenamiento.	38
Figura 19	Distribución de tamaño de partícula de $E_{AT-GA 75:25}$ durante 28 días de almacenamiento.	39

Figura 20	Distribución de tamaño de partícula de $E_{AT-GA\ 100:0}$ durante 28 días de almacenamiento.	40
Figura 21	Curvas de viscosidad aparente de las D_{AT-GA} .	42
Figura 22	Módulo de almacenamiento (G') de las D_{AT-GA} .	43
Figura 23	Módulo de pérdida (G'') de las D_{AT-GA} .	43
Figura 24	Curvas de viscosidad aparente de $E_{AT-GA\ 0:100}$ durante 28 días de almacenamiento.	45
Figura 25	Curvas de viscosidad aparente de $E_{AT-GA\ 25:75}$ durante 28 días de almacenamiento.	46
Figura 26	Curvas de viscosidad aparente del $E_{AT-GA\ 50:50}$ durante 28 días de almacenamiento.	47
Figura 27	Curvas de viscosidad aparente de $E_{AT-GA\ 75:25}$ durante 28 días de almacenamiento.	48
Figura 28	Curvas de viscosidad aparente de $E_{AT-GA\ 100:0}$ durante 28 días de almacenamiento.	49
Figura 29	Módulo de almacenamiento (G') de $E_{AT-GA\ 0:100}$ durante 28 días de almacenamiento.	50
Figura 30	Módulo de pérdida (G'') de $E_{AT-GA\ 0:100}$ durante 28 días de almacenamiento.	50
Figura 31	Módulo de almacenamiento (G') de $E_{AT-GA\ 25:75}$ durante 28 días de almacenamiento.	51
Figura 32	Módulo de pérdida (G'') de $E_{AT-GA\ 25:75}$ durante 28 días de almacenamiento.	51
Figura 33	Módulo de almacenamiento (G') de $E_{AT-GA\ 50:50}$ durante 28 días de almacenamiento.	53
Figura 34	Módulo de pérdida (G'') de $E_{AT-GA\ 50:50}$ durante 28 días de almacenamiento.	53
Figura 35	Módulo de almacenamiento (G') de $E_{AT-GA\ 75:25}$ durante 28 días de almacenamiento.	54
Figura 36	Módulo de pérdida (G'') de $E_{AT-GA\ 75:25}$ durante 28 días de almacenamiento.	55

Figura 37	Módulo de almacenamiento (G') de $E_{AT-GA 100:0}$ durante 28 días de almacenamiento.	56
Figura 38	Módulo de pérdida (G'') de $E_{AT-GA 100:0}$ durante 28 días de almacenamiento.	56
Figura 39	Factor de pérdida ($\tan \delta$) de $E_{AT-GA 0:100}$ durante 28 días de almacenamiento.	57
Figura 40	Factor de pérdida ($\tan \delta$) de $E_{AT-GA 25:75}$ durante 28 días de almacenamiento.	58
Figura 41	Factor de pérdida ($\tan \delta$) de $E_{AT-GA 50:50}$ durante 28 días de almacenamiento.	59
Figura 42	Factor de pérdida ($\tan \delta$) de $E_{AT-GA 75:25}$ durante 28 días de almacenamiento.	60
Figura 43	Factor de pérdida ($\tan \delta$) de $E_{AT-GA 100:0}$ durante 28 días de almacenamiento.	61
Figura a	Barridos de amplitud de $E_{AT-GA 50:50}$.	63
Figura b	Barridos de amplitud de $E_{AT-GA 75:25}$.	63
Figura c	Barridos de amplitud de $E_{AT-GA 100:0}$.	63

NOMENCLATURA

AC	Aceite de canola
AT	Almidón de trigo
γ	Deformación
D _{AT-GA}	Dispersión de almidón de trigo-goma arábica
E _{AT-GA}	Emulgel (o emulsión) de almidón de trigo-goma arábica
tan δ	Factor de pérdida
GA	Goma arábica
G'	Módulo de almacenamiento
G''	Módulo de pérdida
RVL	Región viscoelástica lineal
$\dot{\gamma}$	Velocidad de corte
η_{ap}	Viscosidad aparente

RESUMEN

En el presente trabajo se estudiaron las propiedades fisicoquímicas de una emulsión convencional de aceite-en-agua y de cuatro emulgeles, cuya fases continuas estaban compuestas por dispersiones de mezclas de almidón de trigo (AT) y goma arábica (GA) en distintas proporciones, una sin gelificar ($D_{AT-GA\ 0:100}$) y cuatro gelificadas ($D_{AT-GA\ 25:75}$; $D_{AT-GA\ 50:50}$; $D_{AT-GA\ 75:25}$; $D_{AT-GA\ 100:0}$). La emulsión y los emulgeles se formaron añadiendo gota a gota aceite de canola (AC) a las dispersiones mencionadas arriba, y se codificaron como $E_{AT-GA\ 0:100}$, $E_{AT-GA\ 25:75}$, $E_{AT-GA\ 50:50}$, $E_{AT-GA\ 75:25}$ y $E_{AT-GA\ 100:0}$, respectivamente. En todos los casos la fracción másica de la fase dispersa (ϕ) fue de 0.20. Todos los sistemas dispersos fueron caracterizados por microscopía óptica, análisis de tamaño de partícula y pruebas reológicas (curvas de viscosidad aparente y barridos de amplitud) durante 28 días de almacenamiento. Los resultados obtenidos señalan que la composición de la fase continua influyó significativamente en la distribución de tamaño de partícula (DTP), en las propiedades reológicas y en el arreglo microestructural de los emulgeles y la emulsión. En términos generales, los emulgeles presentaron propiedades reológicas mayores que la emulsión convencional, y conforme aumentaba la proporción de AT en la mezcla biopolimérica, mayores fueron los parámetros viscoelásticos. Sin embargo, $E_{AT-GA\ 0:100}$ mostró una DTP más cerrada y desplazada a la izquierda (tamaños más pequeños) que los emulgeles, los cuales tendieron a exhibir DTP más anchos y que se encontraron desplazados hacia la derecha (tamaños mayores), y conforme aumentó la proporción de AT, mayor anchura y desplazamiento a la derecha ocurrió. Esto se atribuyó a la mayor viscosidad aparente que mostraron las dispersiones acuosas conforme aumentó la concentración de AT. Las propiedades viscoelásticas de $E_{AT-GA\ 50:50}$ y $E_{AT-GA\ 75:25}$ se mantuvieron prácticamente sin cambios durante los 28 días de almacenamiento, por lo que se infiere que la adición de GA en ciertas proporciones respecto a AT produce un retardo en la retrogradación de AT, proporcionando productos más estables durante su almacenamiento.

INTRODUCCIÓN

La industria alimentaria ha producido desde hace mucho tiempo una gran diversidad de productos basados en emulsiones tales como la leche, crema, helados, yogurt, aderezos, refrescos, bebidas nutricionales, mayonesa y mantequilla. La mayoría de estos productos alimenticios son emulsiones convencionales de aceite-en-agua (O/W) o agua-en-aceite (W/O) (McClements, 2010).

Recientemente ha surgido un renovado interés en la industria de los alimentos por mejorar o extender el desempeño funcional de los alimentos usando emulsiones estructuradas de manera novedosa. Estas emulsiones estructuradas deben ser producidas a partir de ingredientes grado alimenticio reconocidos como generalmente seguros (GRAS) (por ejemplo, lípidos, polisacáridos, proteínas, surfactantes y minerales), usando operaciones de proceso sencillas (por ejemplo, mezclado, homogenización y procesamiento térmico). Una selección cuidadosa de ingredientes y de las condiciones de proceso permite al fabricante de alimentos controlar las propiedades fisicoquímicas y sensoriales de estos productos (por ejemplo, vida de anaquel, apariencia, textura y sabor). Un conocimiento de la Ciencia y Tecnología de emulsiones ayuda en el diseño eficiente y producción de este tipo de alimentos, suministrándonos con un entendimiento fundamental acerca de la relación entre las propiedades de las gotas dentro de una emulsión (por ejemplo, concentración, tamaño, carga, estado físico, características interfaciales e interacciones) con sus propiedades fisicoquímicas (por ejemplo, estabilidad, propiedades ópticas, reología y distribución molecular) (McClements y col., 2007; McClements, 2010).

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

Actualmente, existe una tendencia mundial al desarrollo de alimentos reducidos en grasa debido a la proliferación de enfermedades vinculadas al síndrome metabólico. Sin embargo, una de las desventajas de los productos en donde se

sustituye total o parcialmente la grasa saturada por emulsiones convencionales de aceite insaturado-en-agua (O/W) es que presentan propiedades disminuidas en comparación con los productos completos en grasa. De esta manera el consumidor rechaza el producto debido a una textura pobre. Por lo tanto, una prioridad en la industria alimentaria es el de desarrollar emulsiones novedosas que mimeticen las propiedades mecánicas y microestructurales de la grasa que sustituyen, de manera que el consumidor perciba al alimento con propiedades texturales agradables y adecuadas a sus necesidades. Esto ha conllevado a explorar el uso de emulgeles, que son emulsiones convencionales O/W cuya fase continua está gelada (Panwar y col., 2011), para la estructuración de alimentos reducidos en grasa, de manera que éstos presenten propiedades mecánicas similares a sus contrapartes completos en grasa, cuando son expuestos tanto a pequeñas y grandes deformaciones (Al- Remawi y Maghrabi, 2013).

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Producir emulgeles a partir de mezclas de almidón de trigo y goma arábica en distintas proporciones, y caracterizarlos mediante la determinación de sus propiedades fisicoquímicas (distribución de tamaño de partícula, propiedades reológicas y microestructura) en comparación a las propiedades de una emulsión convencional O/W preparada con solo goma arábica y un emulgel preparado con tan solo almidón de trigo.

OBJETIVOS PARTICULARES

1. Estudiar el efecto de la composición de la fase continua en las propiedades de fisicoquímicas de los emulgeles.
2. Evaluar el efecto de la adición de la goma arábica en el cambio de los parámetros fisicoquímicos (como medida de la retrogradación y estabilidad) de los emulgeles con el tiempo de almacenamiento.

JUSTIFICACIÓN

Para poder diseñar productos con estabilidad y propiedades funcionales deseadas, hay que entender la naturaleza de la interrelación entre las gotas de aceite dispersas con los componentes moleculares contenidos en la fase continua. El presente trabajo está dirigido a entender cómo la composición de la fase continua, hecha a partir mezclas de biopolímeros, sin capacidad gelificante (goma arábica) y con capacidad gelificante (almidón de trigo), puede afectar las propiedades fisicoquímicas de emulgeles durante el tiempo de almacenamiento, en comparación con una emulsión convencional aceite-en-agua. A partir de estos estudios, se pretende obtener información que eventualmente permita lograr el diseño de emulgeles que puedan ser utilizados como agentes estructurantes de productos alimenticios reducidos en grasa, exhibiendo propiedades mecánicas similares a los de sus contrapartes completos en grasa.

HIPÓTESIS

1. La estabilización de los emulgeles es llevada a cabo por dos mecanismos principales; uno de ellos involucra la adsorción de la goma arábica en la superficie de las gotas, generando una barrera estérica contra la coalescencia de las gotas; y el otro consiste en la formación de una red tridimensional (estructura gelificada) conformada por la amilosa lixiviada durante el calentamiento y los gránulos de almidón gelificados (hinchados), que limita el movimiento de las gotas y con ello, la coalescencia de las mismas.
2. La presencia de la goma arábica en los emulgeles influirá en el fenómeno de retrogradación del gel de almidón, proporcionando productos con propiedades fisicoquímicas más estables con el tiempo de almacenamiento.

CAPÍTULO 1

ANTECEDENTES

1.1 EMULSIONES ALIMENTICIAS

Muchos alimentos naturales y procesados consisten ya sea en parte o en su totalidad en forma de emulsiones o han estado en un estado emulsionado en algún momento de su producción; tales alimentos incluyen la leche, la nata, la mantequilla, la margarina, bebidas de frutas, sopas, masas para pasteles, mayonesa, licores de crema, salsas, postres, aderezos, helado, y blanqueador de café. Los productos alimenticios a base de emulsión presentan una amplia variedad de características fisicoquímicas y organolépticas diferentes, tales como apariencia, aroma, textura, sabor y vida útil. Por ejemplo, la leche es un fluido blanco de baja viscosidad, el yogurt de fresa es un gel viscoelástico rosa, y la margarina es un semisólido amarillo. Esta diversidad es el resultado de los diferentes tipos de ingredientes y condiciones de proceso utilizados para crear cada tipo de producto. La manufactura de un producto alimenticio a base de emulsión con atributos de calidad específicos depende de la selección de las materias primas más apropiadas (por ejemplo, agua, aceite, emulsificantes, agentes espesantes, minerales, ácidos, bases, vitaminas, saborizantes, colorantes, etc.) y de las condiciones de proceso (por ejemplo, mezclado, homogenización, pasteurización, esterilización, etc.) (McClements, 1999).

Una emulsión consiste de dos líquidos inmiscibles (comúnmente aceite y agua), con uno de los líquidos disperso (fase dispersa) en el otro (fase continua) en forma de pequeñas gotas esféricas. Las emulsiones convencionales pueden ser clasificadas de acuerdo a la distribución de las fases oleosa y acuosa. En una emulsión de aceite-en-agua (O/W) las gotas de aceite están dispersas en agua, mientras que en una emulsión agua-en-aceite (W/O) las gotas de agua se encuentran dispersas en aceite. La concentración de gotas en una emulsión se describe en términos de la fracción másica de la fase dispersa (ϕ) (McClements, 1999).

Las emulsiones son sistemas termodinámicamente inestables debido a que el contacto entre las moléculas de agua y aceite no es favorable energéticamente. Sin embargo, es posible formar emulsiones que sean cinéticamente estables (metaestables) por un periodo de tiempo razonable (unos pocos días, semanas, meses, o años) incorporando sustancias conocidas como emulsificantes y/o agentes espesantes. Los emulsificantes son moléculas superficialmente activas que se adsorben en la superficie de las gotas, que estabilizan las gotas contra fenómenos agregativos (floculación) debido a el surgimiento un potencial de repulsión (eléctrico y/o estérico), o que retardan y evitan su fusión en gotas mayores (coalescencia) debido a la formación de una membrana interfacial viscoelástica resistente contra diversas perturbaciones ambientales. Los agentes emulsificantes más comunes utilizados en la industria alimentaria son las proteínas y polisacáridos de baja viscosidad que contienen una pequeña fracción de proteína unida covalentemente a los azúcares. Los agentes espesantes son ingredientes los cuales son usados para incrementar la viscosidad de la fase continua de las emulsiones, y mejoran la estabilidad de la emulsión retardando el movimiento browniano de las gotas. Los agentes espesantes más comunes utilizados en la industria alimentaria son los polisacáridos de alta viscosidad y carentes de grupos superficialmente activos (McClements, 1999).

1.2 EMULGELES O EMULSIONES GELADAS

En los últimos años, ha surgido gran interés en el uso de biopolímeros baratos, disponibles, biodegradables y de grado alimenticio que posean propiedades emulsificantes, espesantes, y/o gelificantes que permitan la formulación de emulsiones con mejores propiedades funcionales, entre ellas emulsiones geladas. *La presencia de un agente gelificante en la fase acuosa, convierte a una emulsión convencional en un emulgel* (Bonacucina y col., 2009). Así pues, se ha explorado el uso de varias proteínas: proteínas de suero de leche (Gwartney y col., 2004; Sala y col., 2007), β -lactoglobulina (Kerstens y col., 2006; Knudsen y col., 2008), caseinato de sodio (Dickinson y Merino, 2002) y proteína de soya (Kim y col., 2001). También, recientemente se ha considerado usar hidroxietilcelulosas

modificadas (Akiyama y col., 2005; Akiyama y col., 2007) y algunos polisacáridos como la κ -carragenina (Sala y col., 2007), goma gellan (Lorenzo y col., 2013) y agar (Piazza y Benedetti, 2010), para la obtención de emulgeles.

Las emulsiones geladas se pueden describir como sistemas compuestos en los cuales, las gotas de aceite se pueden considerar como partículas de relleno, entrampadas dentro de una matriz gelada (Langley, 1990). En el caso de las proteínas de leche, éstas actúan tanto como agente emulsificante de las gotas de aceite, como agente que conforma la matriz gelada. Por lo tanto, las propiedades viscoelásticas de un emulgel estarán en gran parte determinadas por las interacciones que surjan entre las moléculas biopoliméricas adsorbidas en la superficie de las gotas y las moléculas conformando la matriz del gel (Chen y Dickinson, 1999), y se verán afectadas por las concentraciones relativas de gotas de aceite (van Vliet, 1988), y del biopolímero en el seno de la fase continua (McClements y col., 1993; Dickinson y Hong, 1995). Por lo tanto, las propiedades viscoelásticas proporcionan una caracterización fundamental de estos sistemas (Dickinson y Hong, 1995; Reiffers-Magnani y col., 1999; Chen y Dickinson, 1999; Chen y col., 2000; Akiyama y col., 2005).

Por otro lado, existe una tendencia mundial al desarrollo de alimentos reducidos en grasa debido a la proliferación de enfermedades vinculadas al síndrome metabólico. Sin embargo, una de las desventajas de los productos en donde se sustituye total o parcialmente la grasa saturada por sustitutos de grasa o emulsiones de aceite insaturado-en-agua es que presentan propiedades disminuidas en comparación con los productos completos en grasa. De esta manera el consumidor rechaza el producto debido a una textura pobre. Así pues, es importante el desarrollar productos que actúen como sustitutos de grasa que mimeticen las propiedades mecánicas y microestructurales de los productos completos en grasa, de manera que el consumidor perciba al alimento con propiedades texturales agradables y adecuadas a sus necesidades. Esto ha conllevado a explorar el uso de emulgeles como agentes estructurantes de alimentos reducidos en grasa, que produzcan una respuesta mecánica tanto a

pequeñas como grandes deformaciones, similares a sus contrapartes completos en grasa (Gwartney y col., 2004).

Las emulsiones son sistemas multicomponentes que contienen muchos tipos de ingredientes diferentes, caracterizados por una complejidad estructural que va desde lo molecular hasta lo macroscópico, incluyendo proteínas, polisacáridos, almidones, gotas de aceite, cristales de grasas, nanopartículas sólidas, minerales, etc. Las propiedades globales de cualquier tipo de emulsión como lo son textura, reología, liberación controlada y estabilidad física están determinadas por la naturaleza y fuerza de las atracciones entre los distintos tipos de entidades que las constituyen (This, 2005; van der Sman y van der Goot, 2009; Dickinson, 2012). Así pues, ha surgido un casi ilimitado infinito número de combinaciones, asociaciones y ensamblajes potenciales entre componentes, que conllevan a la formación de complejas estructuras internas en la superficie de las gotas y en el seno de las fases dispersa y continua de las emulsiones, definiendo en gran medida su estabilidad y propiedades funcionales (Aguilera, 2006; Fito y col., 2007). En corto, las propiedades de las emulsiones y de los alimentos en que se incorporan están determinadas por la distribución espacial (y la redistribución) de los componentes estructurales durante la procesamiento, manipulación, almacenamiento – y eventualmente, durante la comida y la digestión. Por ello es necesario incorporar los conceptos y principios de la ciencia coloidal para entender los mecanismos subyacentes que dan origen a la estabilidad y funcionalidad de estos sistemas (Dickinson, 2012).

1.3 ALMIDÓN Y POLISACÁRIDOS

El almidón es uno de los polisacáridos más importantes y abundantes en la naturaleza. Es un polisacárido que se encuentra naturalmente como gránulos semi-cristalinos, constituido por dos tipos de moléculas, conocidas como amilosa y amilopectina (Genovese y Rao, 2003). Ambas son largas cadenas de moléculas de glucosa unidas por enlaces glicosídicos α -1,4; sin embargo, la amilosa es una cadena lineal, mientras que la amilopectina tiene ramificaciones. Cada 15-30 restos de glucosa hay una ramificación, unida a la cadena principal por una unión

glicosídica α -1,6. Las ramificaciones hacen a la amilopectina menos soluble en agua que la amilosa (Vaclavik, 1998).

El almidón es un componente estructural importante en muchos alimentos. La mayoría de los alimentos que contienen almidón son preparados por cocción u horneado en presencia de agua, lo que provoca grandes cambios en la estructura del almidón, denominados conjuntamente como “gelatinización”. La gelatinización depende de la composición del almidón y las condiciones de proceso, pudiéndose lograr una gran variedad de estructuras con propiedades reológicas diversas (Keetels y col., 1996). Esto hace del almidón un excelente material para impartir estructura a alimentos, y que merezca ser considerado como para ser usado como la matriz gelada en la formulación de emulgeles.

La goma arábica es un exudado de árboles de *Acacia* y es la más antigua y conocida de todas las gomas naturales. La característica estructural principal de la molécula es una cadena de β -galactopiranososa unida a través de las posiciones 1-3, con cadenas laterales de galactopiranososa 1-6 terminadas en residuos de ácido glucurónico o 4-O-metilglucurónico. Algunos grupos adicionales se unen también a las posiciones C-3 sobre las cadenas laterales de la galactosa. La hidrólisis completa de la molécula produce los 4 azúcares constituyentes básicos: D-galactosa, L-ramnosa, L-arabinosa y D-ácido glucurónico. Además, la goma arábica posee una pequeña fracción de proteína (~ 3%) unida covalentemente a los azúcares, lo que la provee con excelentes propiedades emulsificantes y formadora de películas. La forma de la molécula es de una espiral corta pero rígida, lo cual hace que disoluciones a altas concentraciones exhiban una viscosidad aparente baja (Islam y col., 1997). Por lo tanto, la goma arábica es extensamente utilizada en la emulsificación de aceites, por ejemplo, en la industria de los refrescos y bebidas para deportistas. Esto la hace una candidata para ser considerada para la emulsificación de aceites.

Por el otro lado, durante su almacenamiento, el almidón gelatinizado experimenta una disminución en la calidad causada por cambios en su estructura, conocidos conjuntamente como “retrogradación” (Keetels y col., 1996). La retrogradación se ha utilizado para describir los cambios que se producen en el almidón después de la gelatinización, desde un estado inicial amorfo a un estado más ordenado o cristalino (Bulkin y col., 1987; Gudmundsson, 1994; Liu y Thompson, 1998). Además, la velocidad de retrogradación puede ser afectada significativamente por varios factores, que incluyen la relación amilosa/amilopectina, la temperatura, la concentración de almidón, y la presencia y concentración de azúcares y gomas (polisacáridos) (Kim y col., 2006).

Diferentes estudios reportan que algunos polisacáridos, tales como glucomanano konjac, alginato de sodio, carboximetilcelulosa, carragenina, goma xantana, goma guar, goma de algarrobo, goma arábica, y fenogreco, al ser usados en mezclas con almidón de papa o maíz, afectan la gelatinización y aumentan o retardan la retrogradación de estos almidones (Yoshimura y col., 1998; Lee y col., 2002; Funami y col., 2005a; Funami y col., 2005b; Funami y col., 2008a). En base a lo anterior, el estudio del uso de mezclas almidón de trigo-goma arábica para la obtención de emulgeles se vuelve muy atractivo.

CAPÍTULO 2

MATERIALES Y MÉTODOS

En este capítulo se presentan los materiales utilizados en la experimentación, así como cada uno de los métodos experimentales que se llevaron a cabo durante la realización del proyecto.

2.1 MATERIALES

Para este estudio fueron usados almidón nativo de trigo (AT) y goma arábica (GA). El almidón fue obtenido de Gluten y Almidones Industriales S.A. de C.V. (México, D.F., México), y la goma arábica fue comprada a Sigma-Aldrich Quimica S. de R.L. de C.V. (Toluca, México). Además, aceite de canola (AC; Capullo[®], Alimentos Capullo S. de R.L. de C.V., México, D.F., México) fue usado como la fase oleosa. En todos los experimentos se usó agua desionizada.

2.2 PREPARACIÓN DE LAS DISPERSIONES

Se prepararon dispersiones acuosas con una concentración total de biopolímero (s) del 20% (p/p) utilizando proporciones de 0:100, 25:75, 50:50, 75:25 y 100:0 entre el AT y la GA. Todas las dispersiones fueron hidratadas durante 12 horas con agitación constante de 250 rpm aplicada con un agitador mecánico de alto corte (RO 15 power, IKA[®] - Werke GmbH & Co. KG, Alemania) para lograr una hidratación completa. Posteriormente, las dispersiones fueron calentadas a 90 °C durante 20 minutos (a 250 rpm) para permitir la gelatinización de los gránulos de almidón (Carrillo-Navas y col., 2014), dejándose enfriar a temperatura ambiente, resultando en 4 dispersiones gelificadas codificadas como $D_{AT-GA\ 25:75}$, $D_{AT-GA\ 50:50}$, $D_{AT-GA\ 75:25}$, y $D_{AT-GA\ 100:0}$, y una dispersión sin gelificar $D_{AT-GA\ 0:100}$, que se emplearon como fase continua para la formulación de los emulgeles y la emulsión.

2.3 PREPARACIÓN DE LOS EMULGELES Y EMULSIÓN

Emulsiones del tipo aceite-en-agua (emulsión simple y emulgeles) fueron preparadas emulsificando aceite de canola ($\phi = 0.20$) en las dispersiones de AT-GA previamente obtenidas. La emulsificación de AC se realizó a 10,000 rpm, durante 5 minutos, con un homogeneizador ULTRA-TURRAX T-50 basic (IKA® - Werke GmbH & Co.KG, Alemania). Como resultado, se obtuvo una emulsión simple ($E_{AT-GA\ 0:100}$ con solo GA) y cuatro emulgeles ($E_{AT-GA\ 25:75}$; $E_{AT-GA\ 50:50}$; $E_{AT-GA\ 75:25}$ hechas con mezclas AT-GA en distintas proporciones; y $E_{AT-GA\ 100:0}$ con solo AT). Todas fueron almacenadas a 4 °C hasta que se requirieron para su análisis.

2.4 MICROSCOPIA ÓPTICA

Un microscopio óptico Olympus BX45 (Olympus Corporation, Japón), con un objetivo 100x, fue utilizado para examinar la morfología de las dispersiones biopoliméricas y de las gotas en la emulsión y emulgeles. Se obtuvieron micrografías con una cámara digital Moticam 2300, 3.0M Pixel (Motic Incorporation Ltd., China).

2.5 ANÁLISIS DE DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑO DE PARTÍCULA

Un analizador de tamaño de partícula Mastersizer 2000 (Malvern Instruments Ltd, Reino Unido), acoplado a la unidad Hydro 2000S (Malvern Instruments Ltd, Reino Unido), fue usado para determinar la distribución de tamaño de partícula, tanto de las D_{AT-GA} como de las E_{AT-GA} , usando el método de difracción de rayo láser. Para el caso de las dispersiones, el análisis se realizó sólo una vez (día 0), mientras que para las emulsiones, se hizo un monitoreo desde el día 0 hasta 28 días después de la preparación de las mismas.

Las muestras se introdujeron en la unidad Hydro 2000S, donde fueron agitadas a 1750 rpm durante 3 minutos para lograr una dispersión homogénea en el medio dispersante (agua, con índice de refracción = 1.333). Los resultados reportados son un promedio de tres mediciones hechas a cada muestra.

2.6 REOLOGÍA

Un reómetro compacto modular PHYSICA MCR 300 (Anton Paar GmbH, Austria), con una geometría cono-plato (CP50-2), cuyo cono rotatorio tiene un diámetro de 50 mm y un ángulo de 2°, fue usado para estimar las propiedades reológicas de las D_{AT-GA} y de las E_{AT-GA} . Para el caso de las D_{AT-GA} , las mediciones se realizaron una sola vez, mientras que para las E_{AT-GA} fueron estudiadas durante 28 días de almacenamiento. Todas las mediciones se efectuaron a 25 °C y la temperatura se mantuvo y controló con un criotermostato de circulación JULABO F25-ME (JULABO GmbH, Alemania).

2.6.2 CURVAS DE VISCOSIDAD APARENTE

Se caracterizó la variación de la viscosidad aparente en función de la velocidad de corte (1×10^{-5} a $1 \times 10^3 \text{ s}^{-1}$), tanto de las D_{AT-GA} y de las E_{AT-GA} .

2.6.2 BARRIDOS DE AMPLITUD

Se realizaron pruebas de barridos de amplitud para determinar el comportamiento viscoelástico, tanto de las D_{AT-GA} como de las E_{AT-GA} , variando el porcentaje de deformación desde 0.001 a 1000 %, manteniendo una frecuencia constante de 1 Hz. Se obtuvieron los módulos de almacenamiento (G'), de pérdida (G'') y el factor de pérdida $\tan \delta = G''/G'$.

CAPÍTULO 3

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se presentan los resultados obtenidos en la experimentación, así como la discusión correspondiente de los mismos.

3.1 OBSERVACIÓN VISUAL DE DISPERSIONES, EMULGELES Y EMULSIÓN

La figura 1 muestra las fotografías de las distintas D_{AT-GA} . Visualmente se aprecia que las distintas D_{AT-GA} difieren en su aspecto. $D_{AT-GA} 0:100$, que contiene pura goma arábica, tiene el aspecto más cercano al de una disolución verdadera, caracterizadas por ser claras y transparentes, donde no es posible distinguir ni macroscópica ni microscópicamente sus partículas disueltas de la fase dispersante. Esto en parte también se debe a que las soluciones de GA no gelifican. El color de esta dispersión fue ligeramente amarillento típico de la goma arábica. En contraste, las dispersiones conteniendo AT, presentan un aspecto turbio, característico del efecto Tyndall, donde las partículas de almidón gelificadas dispersan la luz. Conforme aumentó la proporción de AT en las dispersiones, estas adquirieron un aspecto más turbio (lechoso) y mayor blancura.

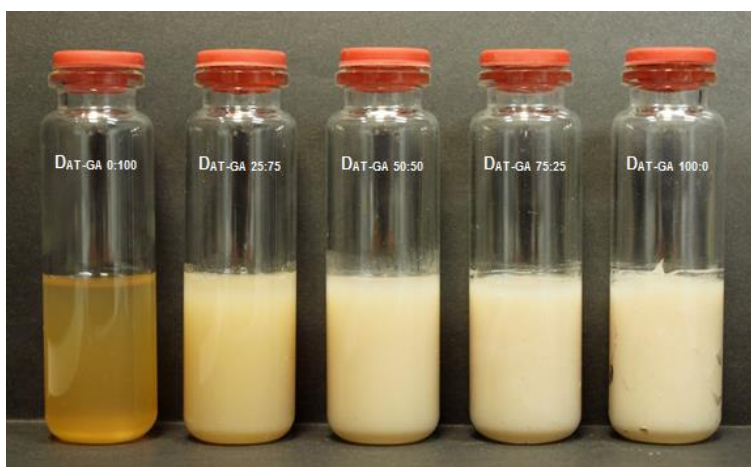


Figura 1. Aspecto de las D_{AT-GA} después del calentamiento y enfriamiento.

Por otra parte, al emulsificar aceite de canola en las D_{AT-GA} , se obtuvo la emulsión simple $E_{AT-GA} 0:100$ y los emulgeles $E_{AT-GA} 25:75$, $E_{AT-GA} 50:50$, $E_{AT-GA} 75:25$ y $E_{AT-GA} 100:0$ (figura 2), siendo manifiesto el efecto Tyndall en todas, y donde no es posible observar diferencias visuales entre ellas.



Figura 2. Aspecto visual de las E_{AT-GA} frescas.

En la figura 3 se muestran las E_{AT-GA} a los 7 días de almacenamiento, y se puede observar que todos presentan buena estabilidad macromolecular, a excepción de $E_{AT-GA} 25:75$, en donde se observa un gradiente en la concentración de las gotas de la emulsión, acompañada de la aparición de una capa clara en el fondo del tubo.

Aben y col. (2012) estudiaron el efecto de la adición de un biopolímero no-adsorbente (goma xantana) en la estabilidad contra el cremado de emulsiones O/W estabilizadas estéricamente, analizando las emulsiones microscópica y reológicamente. A concentraciones relativamente bajas del biopolímero no-adsorbente, las emulsiones cremaban, pero arriba de cierta concentración una red tri-dimensional de gotas era formada, que prevenía el cremado. La formación de esta estructura se atribuyó a un mecanismo de atracción por agotamiento. El comportamiento reológico de emulsiones macroscópicamente estables

estabilizadas con mezclas de biopolímeros (uno adsorbente y otro no-adsorbente) debería ser predominantemente elástico, mientras que en emulsiones que sufren cremado debería ser predominantemente viscoso.

La explicación anterior se ajusta bien al comportamiento de nuestros emulgeles, en donde la concentración de AT en $E_{AT-GA\ 25:75}$ se encontró por debajo de la concentración crítica requerida para formar una red tri-dimensional que inmoviliza las gotas de aceite. Esto ocurre posiblemente debido a la relativamente alta concentración de la GA y a la presencia de gránulos de almidón gelificado en el seno de la fase continua. Así pues, tiende a existir una competencia por la adsorción de moléculas de goma arábica alrededor de las gotas de aceite de canola y alrededor de los gránulos de almidón gelificado, generándose zonas de agotamiento en la superficie de las gotas de aceite donde la GA no logra adsorberse (Funami y col., 2008b). Además, debido a la relativamente baja concentración de AT en la mezcla, no logra consolidarse una red gelificada tri-dimensional lo suficientemente firme para impedir el movimiento de las gotas de aceite, ocurriendo el cremado (Jenkins y Snowden, 1996). Es importante resaltar que $E_{AT-GA\ 0:100}$ muestra una estabilidad macromolecular visual comparable a los emulgeles hechos con concentraciones relativamente altas de AT ($E_{AT-GA\ 50:50}$, $E_{AT-GA\ 75:25}$, $E_{AT-GA\ 100:0}$), lo cual confirma que la GA cuando se usa en concentraciones adecuadas provee a las emulsiones estabilidad contra factores agregativos, principalmente a través de potenciales de repulsión estéricos y electrostáticos.

Por el otro lado, el resto de los emulgeles mostraron estabilidad macromolecular, por lo que se puede inferir que la concentración de AT estuvo por arriba de la concentración crítica requerida para formar una estructura gelada tri-dimensional que inmoviliza las gotas de aceite.



Figura 3. Aspecto visual de las E_{AT-GA} a los 7 días de almacenamiento.

La figura 4 corresponde a las fotografías de los emulgeles después de 28 días de almacenamiento. No es posible observar diferencias visuales entre las E_{AT-GA} frescas y almacenados 7 y 28 días, por lo que se puede afirmar que estos sistemas presentaron una alta estabilidad estructural, a excepción de $E_{AT-GA 25:75}$, donde el grado de cremado aumentó significativamente con el tiempo de almacenamiento.



Figura 4. Aspecto visual de las E_{AT-GA} después de 28 días de almacenamiento.

3.2 MICROSCOPIA ÓPTICA

3.2.1 MICROSCOPIA ÓPTICA DE $D_{AT-GA\ 0:100}$ Y $E_{AT-GA\ 0:100}$

En la figura 5 se muestra la imagen obtenida del análisis de microscopía óptica realizado a $D_{AT-GA\ 0:100}$. No se observa estructura alguna, lo cual indica que la goma arábica tiende a formar una disolución verdadera, y por lo tanto no ocurre el efecto Tyndall.

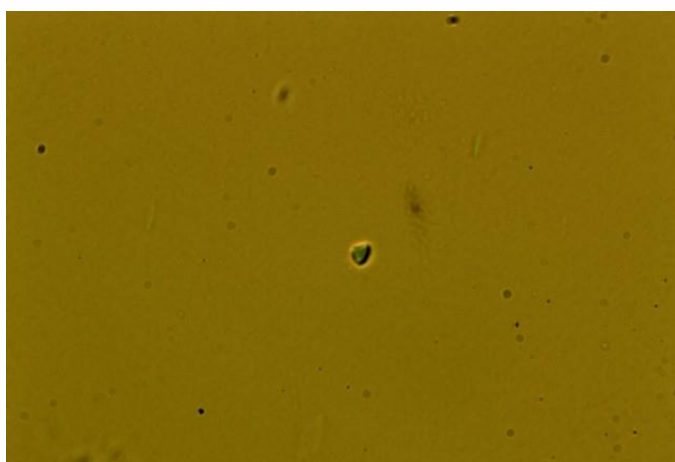


Figura 5. Imagen de microscopía óptica de $D_{AT-GA\ 0:100}$.

La figura 6 muestra la imagen obtenida por microscopía óptica de $E_{AT-GA\ 0:100}$. Se observa claramente la formación de gotas de aceite esféricas que caen dentro de un rango de tamaño de partícula relativamente estrecho. Esto es indicativo de la buena capacidad emulsificante de la GA, que forma una película adsorbida alrededor de las gotas de aceite, proporcionando una barrera mecánica contra su coalescencia. Se observan algunas gotas flocladas que mantienen su integridad física.

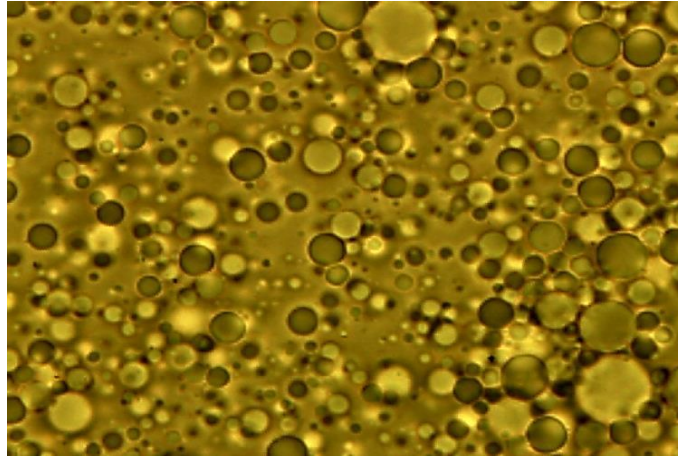


Figura 6. Imagen de microscopía óptica de $E_{AT-GA 0:100}$.

3.2.2 MICROSCOPIA ÓPTICA DE $D_{AT-GA 25:75}$ Y $E_{AT-GA 25:75}$

En la figura 7 se muestra la imagen obtenida por microscopía óptica de $D_{AT-GA 25:75}$. Se observa la presencia de estructuras debidas a los gránulos de almidón de trigo gelificados, pero que se encuentran dispersos de forma individual en el medio sin que se note la formación de una estructura tri-dimensional por la interacción entre los gránulos de almidón. Se infiere que existe un aumento en la viscosidad aparente de la fase continua, pero no la inmovilización de la fase continua en una red tri-dimensional de los gránulos de almidón de trigo gelificados.

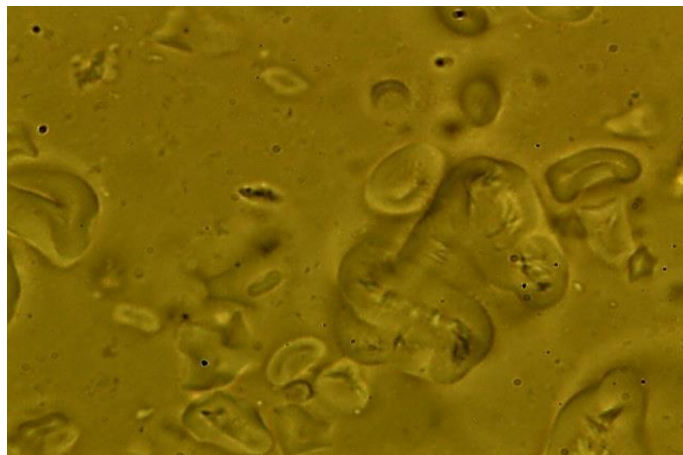


Figura 7. Imagen de microscopía óptica de $D_{AT-GA 25:75}$.

La figura 8 muestra la imagen obtenida por microscopía óptica de $E_{AT-GA\ 25:75}$. Se puede observar que gotas de emulsión predominantemente floculadas coexisten con gránulos de almidón de trigo gelificados en la fase continua. La débil (o ausente) estructura gelificada de los gránulos de almidón no es capaz de impedir el movimiento de las gotas de aceite, generándose así, la formación de flóculos de gotas cada vez mayores con el tiempo de almacenamiento, lo cual inducirá un cremado (figuras 3 y 4) debido a la diferencia de densidad entre los flóculos de las gotas de aceite y el efecto de la gravedad.

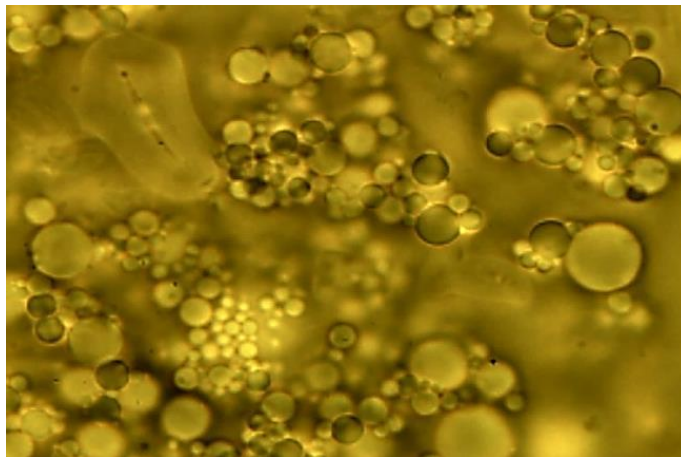


Figura 8. Imagen de microscopía óptica de $E_{AT-GA\ 25:75}$.

3.2.3 MICROSCOPIA ÓPTICA DE $D_{AT-GA\ 50:50}$ Y $E_{AT-GA\ 50:50}$

En la figura 9 se muestra una imagen obtenida por microscopía óptica de $D_{AT-GA\ 50:50}$. En esta imagen se observa la presencia de estructuras tri-dimensionales, que corresponden a los gránulos de almidón de trigo gelificados. Esta estructura gelificada se encuentra más empaquetada, y la interacción entre los gránulos gelificados es más estrecha, quedando atrapada la fase continua entre los espacios intersticiales.

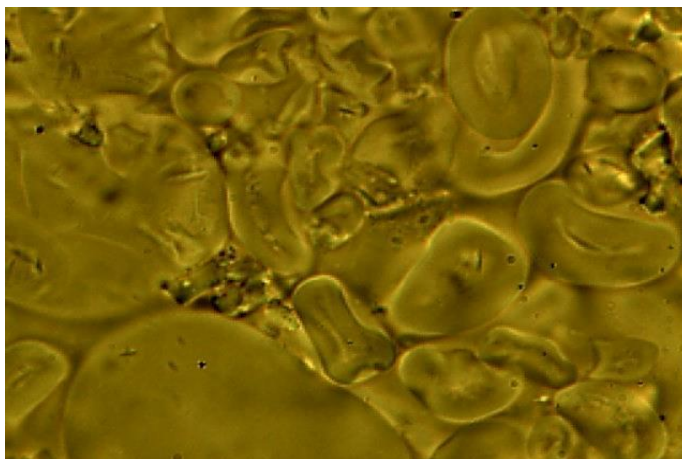


Figura 9. Imagen de microscopía óptica de $D_{AT-GA 50:50}$.

La figura 10 muestra la imagen obtenida por microscopía óptica de $E_{AT-GA 50:50}$. Se observa que las gotas de emulsión están flocladas en forma de “racimos de uva” entre los espacios intersticiales de la estructura tri-dimensional de los gránulos de almidón gelificado. Como consecuencia de esto, la movilidad de las gotas de emulsión es impedida, y aunado a la robusta barrera mecánica que forma la GA alrededor de las gotas de aceite, el resultado es un emulgel con alta estabilidad estructural.

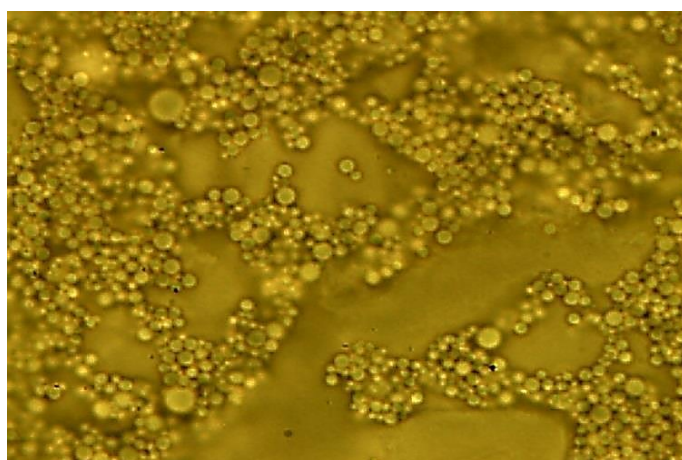


Figura 10. Imagen de microscopía óptica de $E_{AT-GA 50:50}$.

3.2.4 MICROSCOPIA ÓPTICA DE $D_{AT-GA\ 75:25}$ Y $E_{AT-GA\ 75:25}$

La figura 11 muestra la imagen obtenida por microscopía óptica de $D_{AT-GA\ 75:25}$. En esta imagen también se observa la presencia de estructuras tri-dimensionales formadas por los gránulos de almidón gelificados. Como consecuencia de una mayor concentración de AT en la dispersión, el grado de empaquetamiento es mayor, lo que posiblemente resulta en una estructura gelada más firme y en una inmovilización más extensa de la fase continua en los espacios intersticiales.

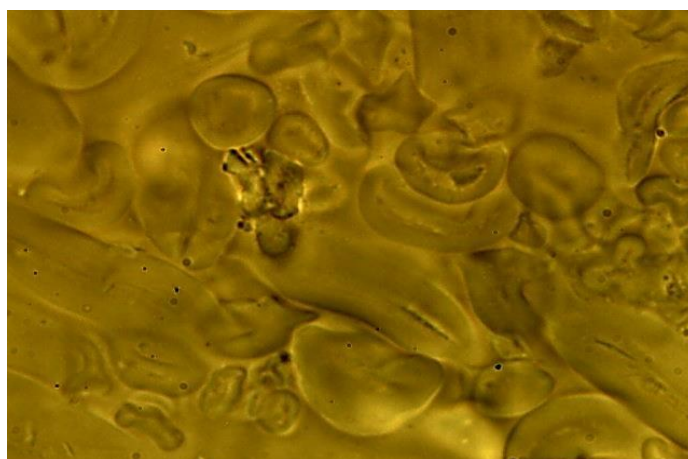


Figura 11. Imagen de microscopía óptica de $D_{AT-GA\ 75:25}$.

La figura 12 muestra la imagen obtenida por microscopía óptica de $E_{AT-GA\ 75:25}$. Claramente se ve como las gotas de emulsión floculadas ocupan los espacios intersticiales en la red tri-dimensional formada por los gránulos de almidón de trigo gelificados. Debido a la firmeza de la estructura gelificada, el movimiento de estos densos paquetes de gotas es impedido. Obsérvese la alta homogeneidad en el tamaño de partícula de las gotas de emulsión, indicativo de la alta protección que confiere la goma arábica a la coalescencia de las gotas. El resultado es un emulgel con una alta estabilidad estructural.

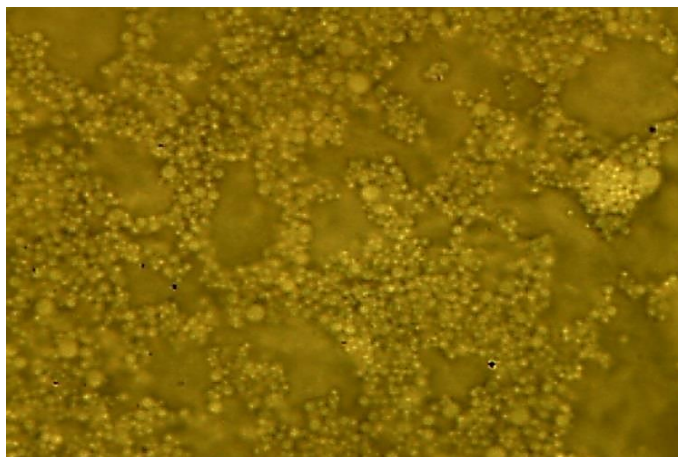


Figura 12. Imagen de microscopía óptica de $E_{AT-GA 75:25}$.

3.2.5 MICROSCOPIA ÓPTICA DE $D_{AT-GA 100:0}$ Y $E_{AT-GA 100:0}$

En la figura 13 se muestra la imagen obtenida por microscopía óptica de $D_{AT-GA 100:0}$. Se observa la formación de estructuras de gránulos de almidón gelificados. Debido a que esta dispersión tan solo contiene AT, se presupone que el grado de compactación de los gránulos de almidón gelificado es mayor, ocurriendo un mayor entrapamiento de la fase continua entre los espacios intersticiales en la red tri-dimensional, generando una estructura gelificada más firme.

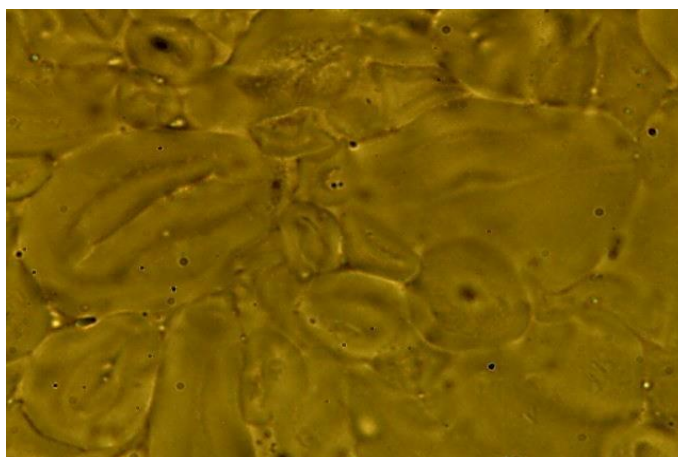


Figura 13. Imagen de microscopía óptica de $D_{AT-GA 100:0}$.

La figura 14 muestra la imagen obtenida por microscopía óptica de $E_{AT-GA\ 100:0}$. Aquí también se observan las gotas de emulsión floculadas entrampadas entre los espacios intersticiales de la red de gránulos gelificados de almidón, que evitan su movilidad. A pesar de esto, nótese que el tamaño de gotas de emulsión es notoriamente mayor que en $E_{AT-GA\ 50:50}$ y $E_{AT-GA\ 75:25}$. Este emulgel no contiene goma arábica, y por lo tanto las gotas de aceite no tienen una película interfacial adsorbida alrededor de las mismas. A pesar de la inmovilidad de las gotas, las gotas floculadas al carecer de una barrera mecánica que las proteja, tienden a coalescerse con mayor facilidad.

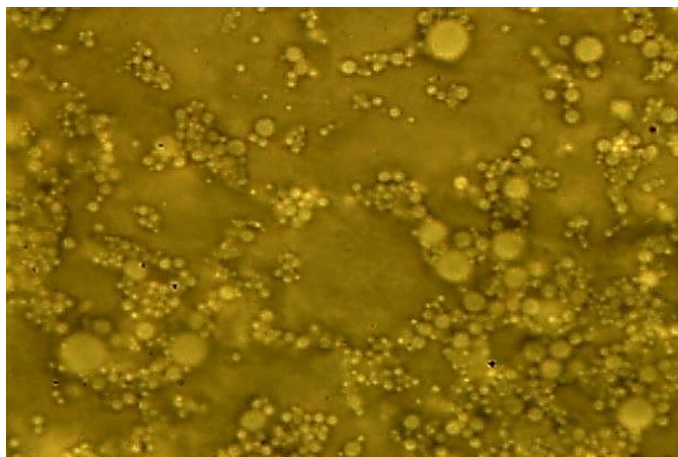


Figura 14. Imagen de microscopía óptica de $E_{AT-GA\ 100:0}$.

3.3 DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑO DE PARTÍCULA (DTP)

3.3.1 DTP DE LAS DISPERSIONES CONTENIENDO AT

En la figura 15 se muestran los perfiles de la distribución de tamaño de partícula de cada una de las dispersiones que contienen almidón de trigo. Como se puede observar, los perfiles de distribución de tamaño de partícula son multimodales, indicativo de que existen gránulos de almidón (o fragmentos de gránulos de almidón) de distintos tamaños. En términos generales, la DTP tiende a ser más ancha y a desplazarse hacia la derecha (mayores tamaños) conforme aumenta la

concentración de AT en la dispersión, probablemente debido a la cada vez menor disponibilidad de fase continua libre, que resulta en la formación de mayores agregados. En el caso de $D_{AT-GA\ 100:0}$ este fenómeno es más notorio.

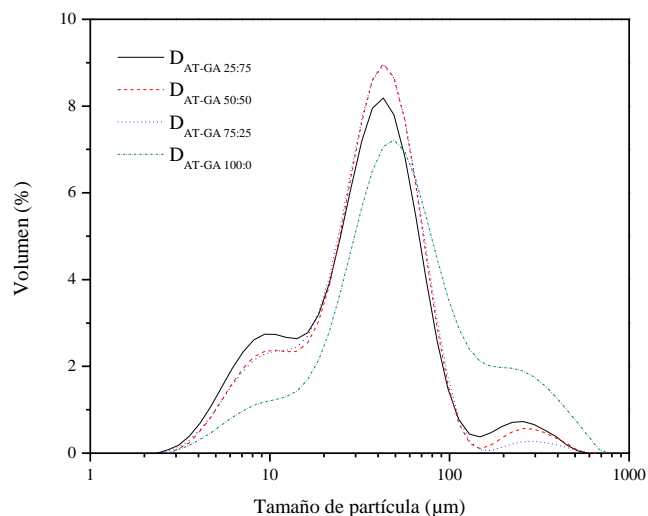


Figura 15. Distribución de tamaño de partícula de las dispersiones que contienen AT.

3.3.2 DTP DE LOS EMULGELES Y EMULSIÓN

3.3.2.1 DTP DE $E_{AT-GA\ 0:100}$

En la figura 16 se muestra los perfiles de la distribución de tamaño de partícula de $E_{AT-GA\ 0:100}$. Como se puede observar en la figura, los perfiles de distribución de tamaño de partículas de $E_{AT-GA\ 0:100}$ no cambiaron durante los 28 días de almacenamiento. Estos perfiles de DTP estuvieron caracterizados por una distribución monomodal, con el pico de la distribución ocurriendo alrededor de $1.5\ \mu\text{m}$. Esto es indicativo de una alta estabilidad de las gotas contra la coalescencia, y de la excelente actividad emulsificante de la GA.

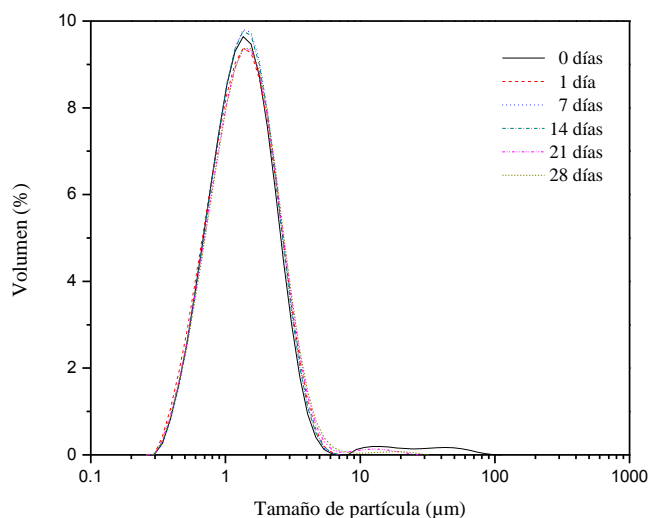


Figura 16. Distribución de tamaño de partícula de $E_{AT-GA\ 0:100}$ durante 28 días de almacenamiento.

3.3.2.2 DTP DE $E_{AT-GA\ 25:75}$

En la figura 17 se muestra los perfiles de la distribución de tamaño de partícula de $E_{AT-GA\ 25:75}$. Como se puede observar en la figura, las dos primeras curvas obtenidas para el emulgel fresco y almacenado por 1 día, presentan una diferencia respecto a aquellas almacenadas por un tiempo más prolongado (días 7, 14, 21 y 28). Nótese que a los días 0 y 1, la DTP es notoriamente multimodal, pero con el tiempo de almacenamiento la DTP tiende a desplazarse a la izquierda (tamaños más pequeños). El pico de distribución secundario centrado alrededor de 50 μm , tiende a desaparecer, posiblemente debido a que los gránulos de almidón sufren retrogradación a corto plazo, que es un fenómeno caracterizado por la lixiviación de agua del interior del gránulo hinchado promovido por interacciones amilosa-amilosa. De los 7 a los 28 días de almacenamiento, la DTP permanece prácticamente igual. Es importante mencionar aquí, que estos cambios en la DTP son básicamente imputables a los gránulos gelificados de almidón, ya que el hombro de distribución en el extremo izquierdo ($\sim 1.5\ \mu m$) permanece inalterado y no existe en la DTP de

las dispersiones que contienen AT. También es importante mencionar, que durante la emulsificación del aceite en las dispersiones AT-GA, los altos esfuerzos cortantes aplicados causan erosión y fragmentación de los gránulos de almidón, y la DTP en los emulgeles tiende a ser menor que en las dispersiones (figura 15).

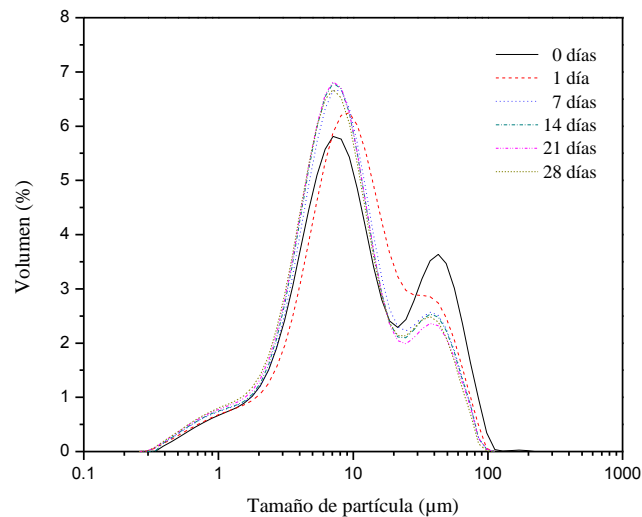


Figura 17. Distribución de tamaño de partícula de E_{AT-GA 25:75} durante 28 días de almacenamiento.

3.3.2.3 DTP DE E_{AT-GA 50:50}

En la figura 18 se muestra los perfiles de la distribución de tamaño de partícula de E_{AT-GA 50:50}. Se puede observar que al igual que E_{AT-GA 25:75}, la DTP disminuyó a tiempos cortos de almacenamiento, supuestamente debido al fenómeno de retrogradación, pero luego los perfiles de DTP permanecieron inalterados. Nótese que el pico de distribución secundario centrado alrededor de 50 μm, es mucho menor que aquel ocurriendo en E_{AT-GA 25:75}, indicativo que a mayor concentración de AT, mayor es la fragmentación y erosión de los gránulos gelatinizados grandes de almidón. El hombro centrado a la izquierda

ocurre a tamaños menores, que sugiere que el proceso de corte es más acentuado y produce una disminución en el tamaño de gota. La DTP del hombro permanece prácticamente inalterado durante el tiempo de almacenamiento, indicativo de una alta estabilidad estructural de $E_{AT-GA\ 50:50}$.

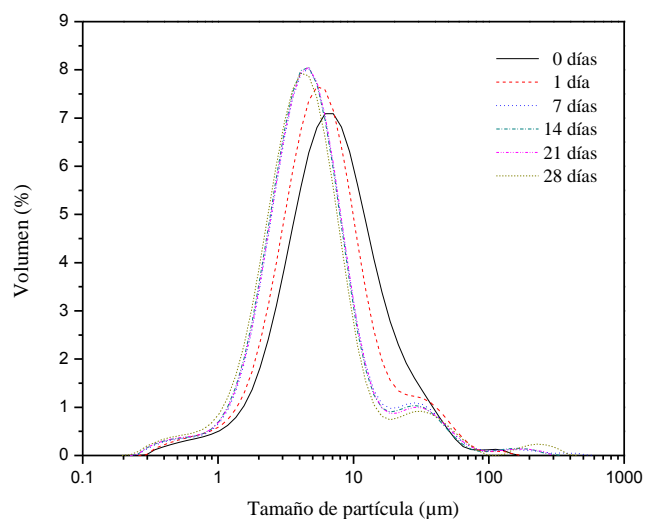


Figura 18. Distribución de tamaño de partícula de $E_{AT-GA\ 50:50}$ durante 28 días de almacenamiento.

3.3.2.4 DTP DE $E_{AT-GA\ 75:25}$

La figura 19 muestra que los perfiles de la distribución de tamaño de partícula de $E_{AT-GA\ 75:25}$, son muy similares a los de $E_{AT-GA\ 50:50}$, donde se observa un desplazamiento de la DTP hacia tamaños más pequeños durante los primeros días de almacenamiento. A partir del día 7 la DTP no presentó cambios significativos con el tiempo de almacenamiento.

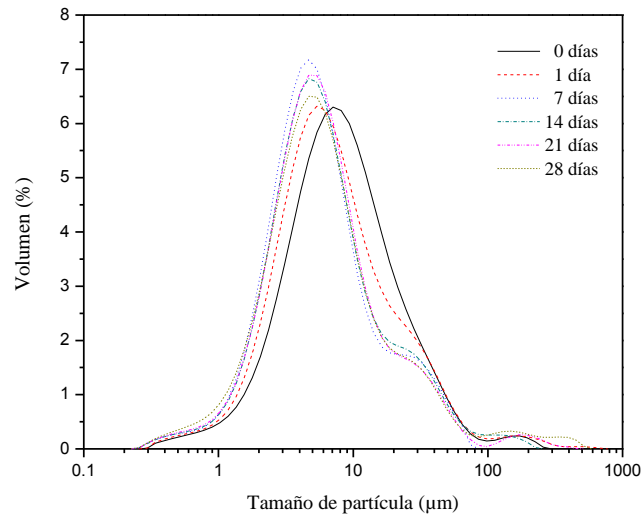


Figura 19. Distribución de tamaño de partícula de $E_{AT-GA 75:25}$ durante 28 días de almacenamiento.

3.3.2.5 DTP DE $E_{AT-GA 100:0}$

En la figura 20 se muestra los perfiles de la distribución de tamaño de partícula de $E_{AT-GA 100:0}$, que presentó un comportamiento que se desvió del de los otros emulgeles conteniendo AT. Por un lado, no se observa una disminución en la DTP durante los primeros días hacia tamaños más pequeños, y no existe el pico secundario desplazado hacia la derecha (se observa un hombro) ocurriendo en los casos de $E_{AT-GA 25:75}$, $E_{AT-GA 50:50}$ y $E_{AT-GA 75:25}$. De hecho, en este caso se observa un desplazamiento de la DTP hacia tamaños mayores con el tiempo de almacenamiento. Posiblemente esto se deba a que como la concentración de AT fue mucho mayor, bajo la acción de la homogenización el pico secundario que se observaba en $E_{AT-GA 50:50}$ y $E_{AT-GA 75:25}$ ahora aparece como un hombro en esta distribución. Esto señala que aun cuando ocurre retrogradación de los gránulos de almidón a corto plazo, esta es más notoria en los tamaños de gránulo grandes (25-50 µm, figuras 17-19), que en esta distribución prácticamente no aparece. Sin embargo, sí se observan los efectos de la retrogradación a largo plazo de los gránulos de almidón

gelificados (hinchados). Esta retrogradación está asociada a la recristalización de la molécula de amilopectina. El reordenamiento molecular conlleva a obtener sistemas más cristalinos. Para el caso del gel de almidón de trigo, esta cristalización produce una aglomeración (nucleación, crecimiento y propagación) de los gránulos gelificados “más cristalinos”, lo que resulta en un aumento de la distribución de tamaño de partículas con el tiempo de almacenamiento. Nótese también, que el hombro de distribución a la izquierda atribuido predominantemente a la distribución de tamaño de las gotas de emulsión se encuentra desplazado más hacia la derecha ($\sim 2 \mu\text{m}$), lo que confirma lo observado en la figura 14, que los tamaños de gota de emulsión tienden a ser mayores en este emulgel.

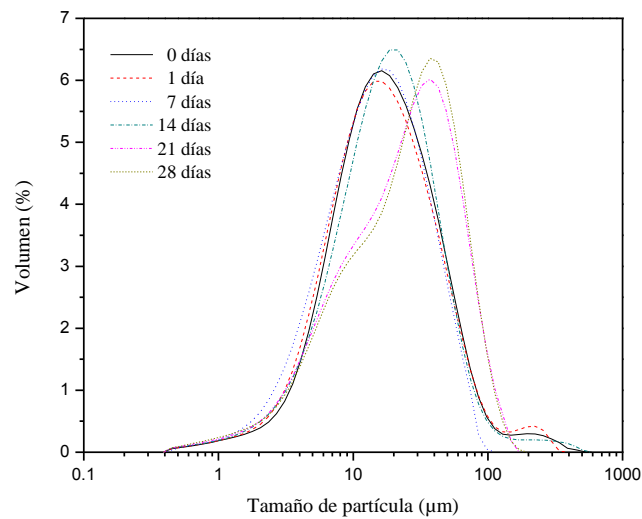


Figura 20. Distribución de tamaño de partícula de $E_{AT-GA 100:0}$ durante 28 días de almacenamiento.

3.4 REOLOGÍA

3.4.1 REOLOGÍA DE LAS DISPERSIONES

3.4.1.1 CURVAS DE VISCOSIDAD APARENTE DE LAS D_{AT-GA}

En la figura 21 se pueden observar las curvas de viscosidad aparente de cada una de las dispersiones, analizadas antes de ser utilizadas como la fase continua en la emulsificación de aceite de canola. Estas curvas muestran el comportamiento de la viscosidad aparente (η_{ap}) en función de la velocidad de corte ($\dot{\gamma}$). Estos resultados muestran que el comportamiento de la η_{ap} es dependiente de la concentración de AT en las dispersiones. A mayor concentración de AT, mayor η_{ap} .

Por otra parte, para todas las curvas, el decaimiento de la η_{ap} indica que, a altas $\dot{\gamma}$, las dispersiones exhibieron un comportamiento reoadelgazante, el cual es más pronunciado conforme aumenta la proporción de AT en las dispersiones. Estos resultados indican que la alineación de los gránulos de almidón gelatinizados o moléculas (para el caso de la dispersión con solo GA) a lo largo de la dirección de flujo es la responsable del comportamiento reoadelgazante, generando una disminución de su resistencia al flujo, particularmente a $\dot{\gamma}$ en el rango de $\sim 0.001-1000 \text{ s}^{-1}$.

Por otro lado, a $\dot{\gamma}$ muy bajas ($\sim < 10^{-3} \text{ s}^{-1}$) $D_{AT-GA 50:50}$, $D_{AT-GA 75:25}$ y $D_{AT-GA 100:0}$ exhibieron un ligero comportamiento reoespesante, atribuido al empaquetamiento de los flóculos de gránulos de almidón a tasas de corte muy pequeñas. Aquí, las $\dot{\gamma}$ no son lo suficientemente altas como para romper los flóculos de gránulos, causando su alineación en la dirección del flujo, y más bien, ocurre un reordenamiento espacial de los gránulos de almidón dispersos, acompañado por atrapamiento de fase continua dentro de los flóculos, causando un aumento en la η_{ap} (McClements, 1999; Utrilla-Coello y col., 2014).

También, es importante señalar que a velocidades de corte mayores a 10 s^{-1} , la $D_{\text{AT-GA } 0:100}$ exhibió un comportamiento newtoniano.

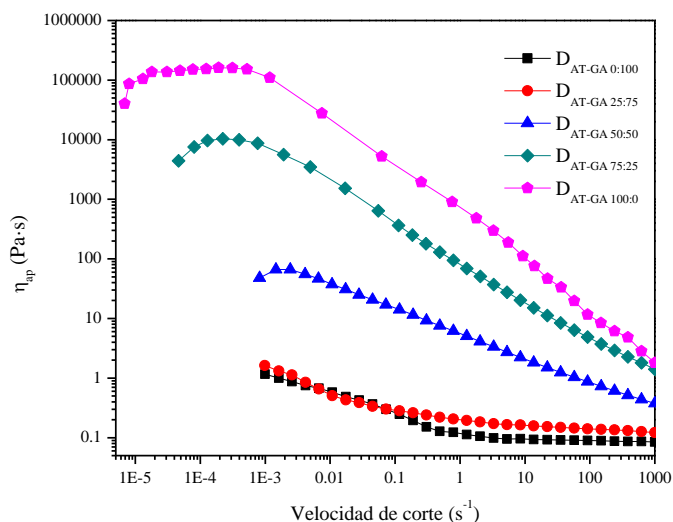


Figura 21. Curvas de viscosidad aparente de las $D_{\text{AT-GA}}$.

3.4.1.2 BARRIDOS DE AMPLITUD DE LAS $D_{\text{AT-GA}}$

En las figuras 22 y 23, se presentan los resultados de la prueba de barridos de amplitud de las $D_{\text{AT-GA}}$, en donde muestra el comportamiento de los módulos de almacenamiento (G') y de pérdida (G'') respectivamente, en función de la deformación (γ). Al igual que con la viscosidad aparente, los módulos viscoelásticos (G' y G'') aumentaron conforme aumentó la proporción de AT en las dispersiones. En el caso de $D_{\text{AT-GA } 0:100}$ y $D_{\text{AT-GA } 25:75}$, los valores de G'' fueron mayores que los valores de G' a todas deformaciones, por lo que estos sistemas estuvieron caracterizados por un comportamiento viscoelástico líquido, y no se aprecia una región viscoelástica lineal (RVL). Las $D_{\text{AT-GA } 50:50}$, $D_{\text{AT-GA } 75:25}$ y $D_{\text{AT-GA } 100:0}$, exhibieron una RVL tanto para G' como G'' , que fue mayor conforme aumento la proporción de AT en las dispersiones. Sin embargo, este comportamiento lineal de los módulos viscoelásticos sólo sucedió a deformaciones no mayores de $\sim 2\%$. Además, los valores de G' , para el caso de $D_{\text{AT-GA } 50:50}$, fueron mayores que los de G'' a deformaciones no

mayores al 2%, mostrando así, un comportamiento viscoelástico sólido. A deformaciones > 2%, este emulgel mostró un comportamiento viscoelástico líquido. Por otra parte, $D_{AT-GA\ 75-25}$ y $D_{AT-GA\ 100:0}$, mostraron un comportamiento viscoelástico sólido a deformaciones no mayores del 10%, y un comportamiento viscoelástico líquido a deformaciones > 10%. También, el módulo G'' mostró un sobredisparo a deformaciones entre ~ 10-20 %.

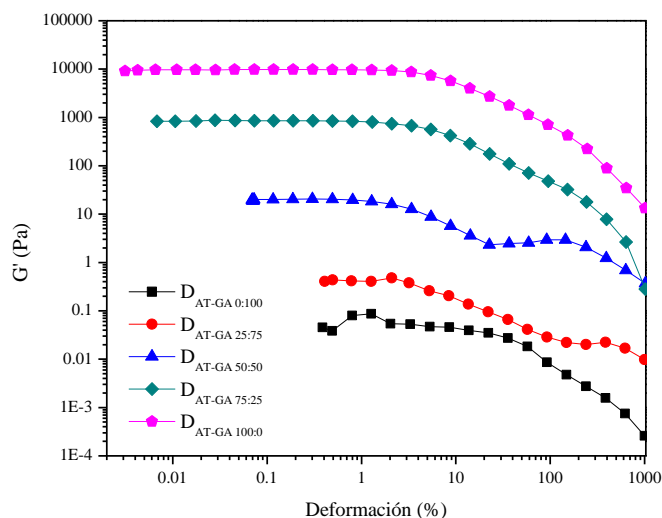


Figura 22. Módulo de almacenamiento (G') de las D_{AT-GA} .

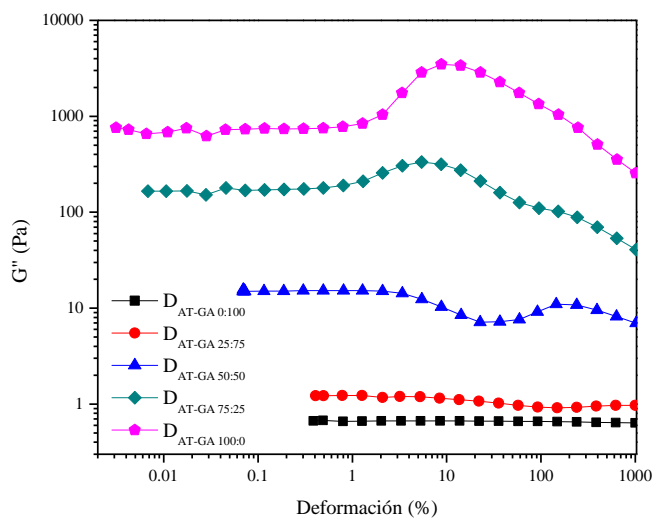


Figura 23. Módulo de pérdida (G'') de las D_{AT-GA} .

3.4.2 REOLOGÍA DE LOS EMULGELES Y EMULSIÓN

3.4.2.1 CURVAS DE VISCOSIDAD APARENTE DE LAS E_{AT-GA}

3.4.2.1.1 CURVAS DE VISCOSIDAD APARENTE DE E_{AT-GA 0:100}

En la figura 24 se muestra el comportamiento de la viscosidad aparente (η_{ap}) en función de la velocidad de corte ($\dot{\gamma}$) de E_{AT-GA 0:100}, durante 28 días de almacenamiento. La η_{ap} aumentó con el tiempo almacenamiento, debido a que las gotas de emulsión tendieron a flocularse, lo cual produce un incremento en la fracción volumétrica efectiva de la fase dispersa comparado con la suma de las fracciones volumétricas de las gotas individuales, y en la práctica disminuyendo la cantidad de fase continua disponible para el flujo, generando un aumento en la η_{ap} (McClements, 1999).

Además, a $\dot{\gamma}$ relativamente altas (arriba de 0.1 s^{-1}), E_{AT-GA 0:100} exhibió un comportamiento reoadelgazante. Este comportamiento se da cuando la η_{ap} disminuye a medida que la $\dot{\gamma}$ aumenta, y puede ocurrir por dos razones: (1) que los flóculos formados se alineen con la dirección del flujo, disminuyendo así su resistencia al flujo, y (2) que los flóculos sean desbaratos por las fuerzas de corte, disminuyendo su fracción volumétrica efectiva (McClements, 1999).

También, a $\dot{\gamma}$ relativamente bajas (debajo de 0.1 s^{-1}), la emulsión exhibió un comportamiento reoespesante (la η_{ap} aumentó al aumentar la $\dot{\gamma}$). Esto ocurre debido a que las $\dot{\gamma}$ no son lo suficientemente altas como para lograr la alineación de los flóculos en dirección al flujo o en su caso desbaratarlos.

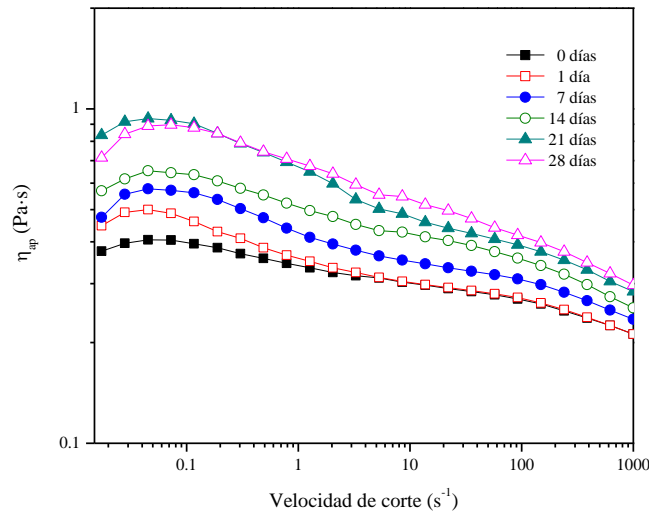


Figura 24. Curvas de viscosidad aparente de $E_{AT-GA\ 0:100}$ durante 28 días de almacenamiento.

3.4.2.1.2 CURVAS DE VISCOSIDAD APARENTE DE $E_{AT-GA\ 25:75}$

La figura 25 muestra el comportamiento de la viscosidad aparente (η_{ap}) en función de la velocidad de corte ($\dot{\gamma}$) de $E_{AT-GA\ 25:75}$ durante 28 días de almacenamiento, que también exhibió comportamiento reoadelgazante a altas $\dot{\gamma}$ y reoespesante a bajas $\dot{\gamma}$.

Por otro lado, a bajas $\dot{\gamma}$ la η_{ap} disminuyó conforme aumentó el tiempo de almacenamiento, lo cual puede ser indicativo que el fenómeno de coalescencia predomina sobre el fenómeno de floculación en las gotas, confirmando lo observado en las figuras 3 y 4.

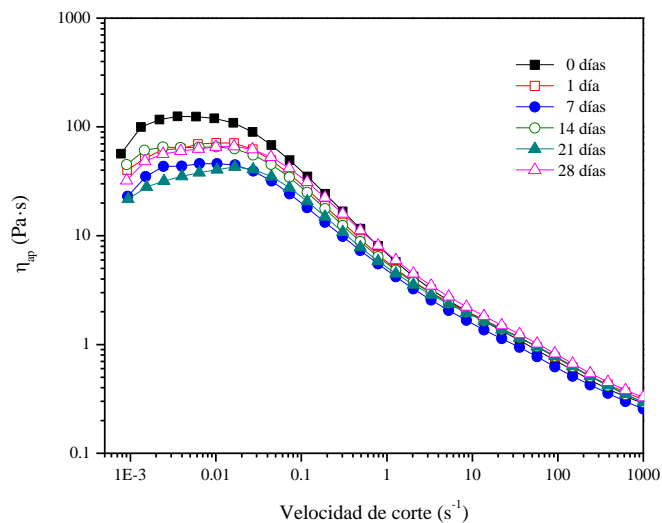


Figura 25. Curvas de viscosidad aparente de E_{AT-GA 25:75} durante 28 días de almacenamiento.

3.4.2.1.3 CURVAS DE VISCOSIDAD APARENTE DE E_{AT-GA 50:50}

La figura 26 muestra el comportamiento de la viscosidad aparente (η_{ap}) en función de la velocidad de corte ($\dot{\gamma}$) de E_{AT-GA 50:50} durante 28 días de almacenamiento. Este emulgel también exhibió los comportamientos reoadelgazante a altas $\dot{\gamma}$ y reoespesante a bajas $\dot{\gamma}$ (debajo de 10^{-3} s^{-1}). El comportamiento de la η_{ap} versus $\dot{\gamma}$ permanece prácticamente sin cambios durante los 28 días de almacenamiento, indicando que la variación espacial de los componentes de este emulgel en el tiempo, en términos prácticos, es casi nula.

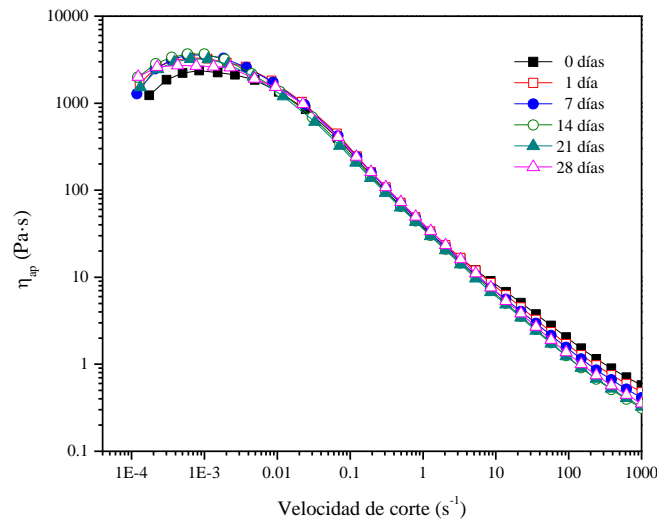


Figura 26. Curvas de viscosidad aparente del E_{AT-GA 50:50} durante 28 días de almacenamiento.

3.4.2.1.4 CURVAS DE VISCOSIDAD APARENTE DE E_{AT-GA 75:25}

La figura 27 muestra el comportamiento de la viscosidad aparente (η_{ap}) en función de la velocidad de corte ($\dot{\gamma}$) de E_{AT-GA 75:25} durante 28 días de almacenamiento, presentando un perfil de comportamiento similar a E_{AT-GA 50:50}. Las variaciones en η_{ap} son ligeramente más notorias tanto a muy bajas como muy altas $\dot{\gamma}$ con el tiempo de almacenamiento. La variación espacial de los componentes de este emulgel en el tiempo es muy leve.

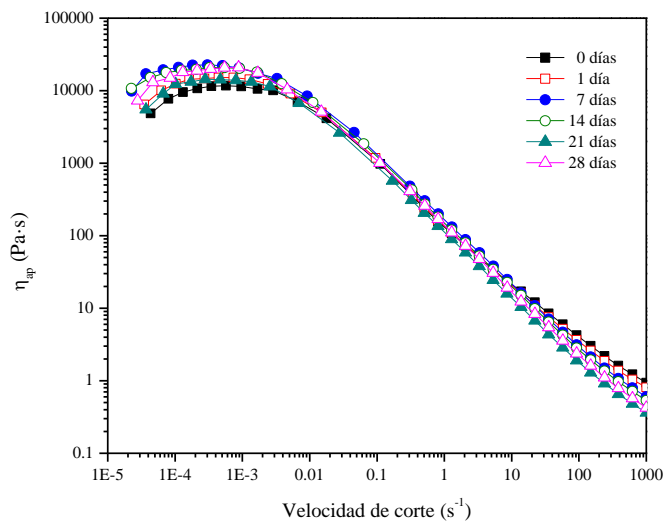


Figura 27. Curvas de viscosidad aparente de $E_{AT-GA\ 75:25}$ durante 28 días de almacenamiento.

3.4.2.1.5 CURVAS DE VISCOSIDAD APARENTE DE $E_{AT-GA\ 100:0}$

La figura 28 muestra el comportamiento de la viscosidad aparente (η_{ap}) en función de la velocidad de corte ($\dot{\gamma}$) de $E_{AT-GA\ 100:0}$ durante 28 días de almacenamiento. Al igual que los demás emulgeles, este emulgel exhibió los comportamientos reoadelgazante (a velocidades de corte relativamente altas) y reoespesante (a velocidades de corte relativamente bajas).

Por otra parte, este emulgel presentó un incremento de la viscosidad aparente, conforme transcurrió el tiempo de almacenamiento. Este incremento en la η_{ap} fue mayor a bajas velocidades de corte, y mucho más pronunciado que para los otros emulgeles, debido a que a medida que transcurrió el tiempo, el aumento en la fracción volumétrica efectiva de los flóculos formados fue mayor, comparada con la de los emulgeles restantes. Es decir, mayor cantidad de fase continua quedó atrapada dentro de sí mismos, causando que el aumento en la viscosidad aparente sea mayor.

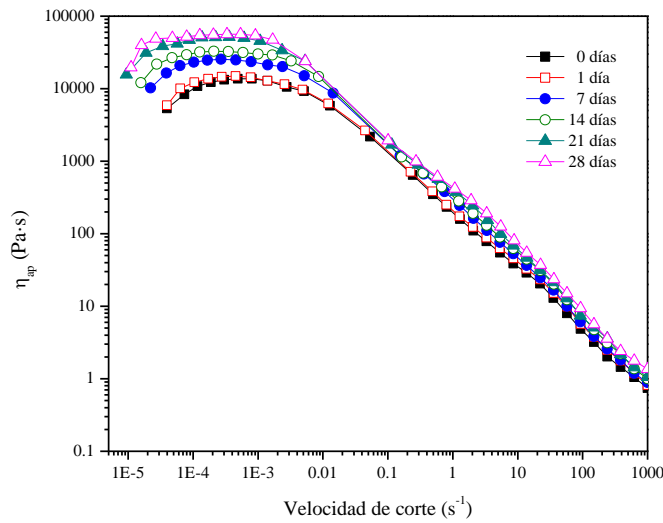


Figura 28. Curvas de viscosidad aparente de $E_{AT-GA\ 100:0}$ durante 28 días de almacenamiento.

3.4.2.2 BARRIDOS DE AMPLITUD DE LAS E_{AT-GA}

3.4.2.2.1 BARRIDOS DE AMPLITUD DE $E_{AT-GA\ 0:100}$

En las figuras 29 y 30 se muestra el comportamiento de los módulos G' y G'' en función de la deformación (γ) para $E_{AT-GA\ 0:100}$ durante 28 días de almacenamiento. Los resultados muestran que los valores de G'' fueron mayores que los de G' , indicando la naturaleza predominantemente líquida de la emulsión.

Por otro lado, el módulo de almacenamiento exhibió un decremento a medida que aumentó el % de deformación. Este efecto no se observó con el módulo de pérdida. Además, al igual que la viscosidad aparente, los módulos de almacenamiento y de pérdida mostraron un incremento a medida que transcurrió el tiempo de almacenamiento, indicando que la floculación de las gotas de la emulsión predominó sobre la coalescencia de las mismas.

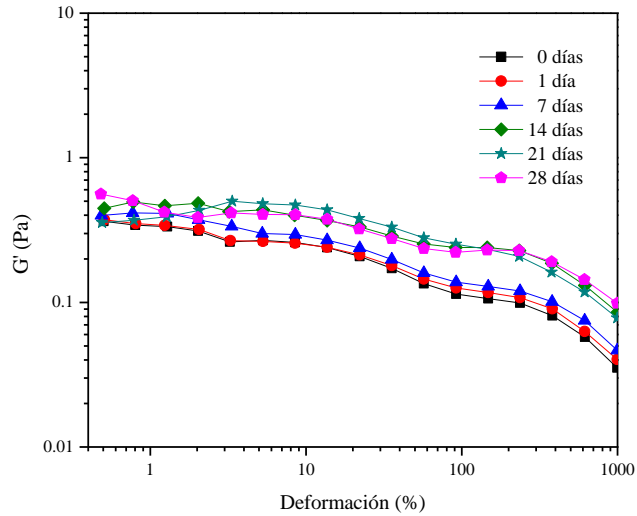


Figura 29. Módulo de almacenamiento (G') de $E_{AT-GA\ 0:100}$ durante 28 días de almacenamiento.

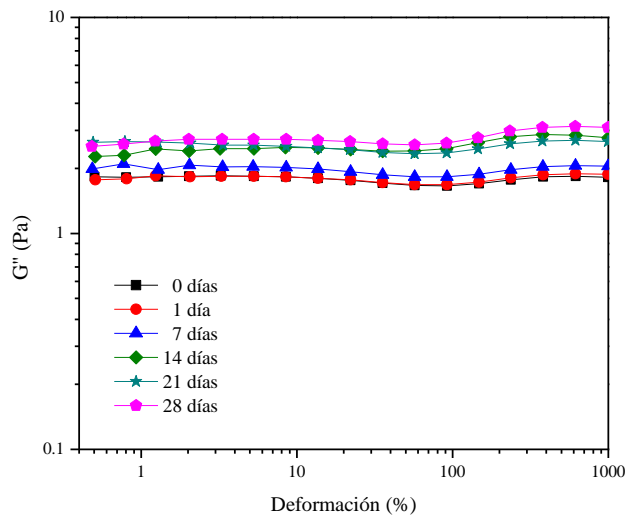


Figura 30. Módulo de pérdida (G'') de $E_{AT-GA\ 0:100}$ durante 28 días de almacenamiento.

3.4.2.2.2 BARRIDOS DE AMPLITUD DE $E_{AT-GA\ 25:75}$

En las figuras 31 y 32 respectivamente, se muestra el comportamiento de G' y de pérdida G'' en función de la deformación (γ) de $E_{AT-GA\ 25:75}$ durante 28 días de almacenamiento. Ambos módulos disminuyeron a medida que aumentó el tiempo de almacenamiento de 0 a 7 días,

aumentando ligeramente a tiempos de almacenamiento mayores. Estas variaciones en los valores de G' y G'' son indicativos de que el emulgel presentó cierto grado de inestabilidad hasta un determinado tiempo de almacenamiento. Después de ello, mostró una mejora en su estabilidad. Estos resultados coinciden con los mostrados en las figuras 3 y 4, en donde se observan que a los 7 días ocurre el fenómeno de cremado.

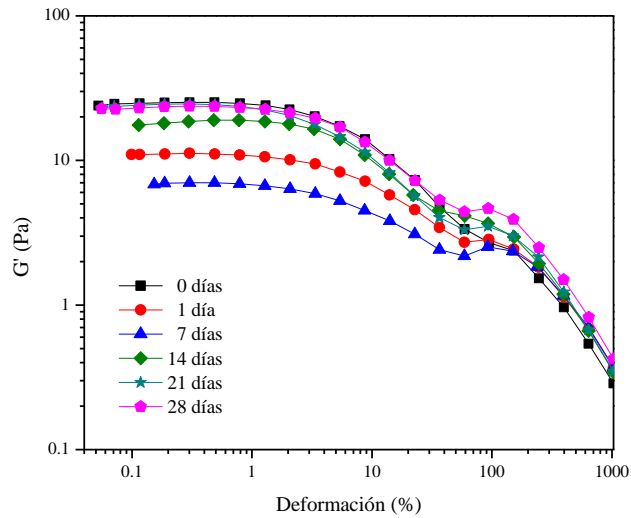


Figura 31. Módulo de almacenamiento (G') de $E_{AT-GA\ 25:75}$ durante 28 días de almacenamiento.

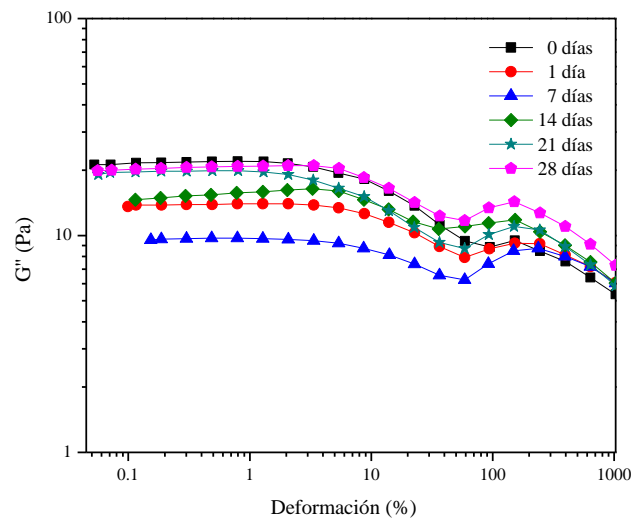


Figura 32. Módulo de pérdida (G'') de $E_{AT-GA\ 25:75}$ durante 28 días de almacenamiento.

3.4.2.2.3 BARRIDOS DE AMPLITUD DE $E_{AT-GA 50:50}$

En las figuras 33 y 34 se muestra el comportamiento de los G' y G'' en función de la deformación (γ) de $E_{AT-GA 50:50}$ durante 28 días de almacenamiento. Para fines prácticos, las curvas con los resultados de G' y G'' se mostrarán por separado. Sin embargo, es posible representarlas en una sola gráfica (Apéndice A, Figura a), de tal forma que se puede obtener información relevante.

De los resultados mostrados, se puede observar que ambos módulos mostraron un comportamiento lineal a deformaciones relativamente bajas (hasta aproximadamente 4 % de deformación), seguido por una disminución en estos parámetros a deformaciones mayores. Esta disminución en los valores de G' y G'' fue mucho más drástica para G' . Además, a deformaciones no mayores del 40 % aproximadamente, los valores de G' fueron mayores que los de G'' , indicando que el emulgel tuvo un comportamiento predominantemente elástico.

Lo anteriormente dicho, se puede visualizar más fácilmente si se comparan ambas curvas en una misma gráfica (Apéndice A, Figura a), donde se observa un entrecruzamiento entre estos dos módulos alrededor del 40 % de deformación, volviéndose el emulgel, a partir de este punto de cruce, predominantemente viscoso.

Por otro lado, los resultados muestran que tanto G' como G'' no presentaron cambios significativos a medida que transcurrió el tiempo de almacenamiento. Esta poca variabilidad en los módulos, es indicativo de la alta estabilidad estructural que presentó $E_{AT-GA 50:50}$, durante los 28 días de estudio.

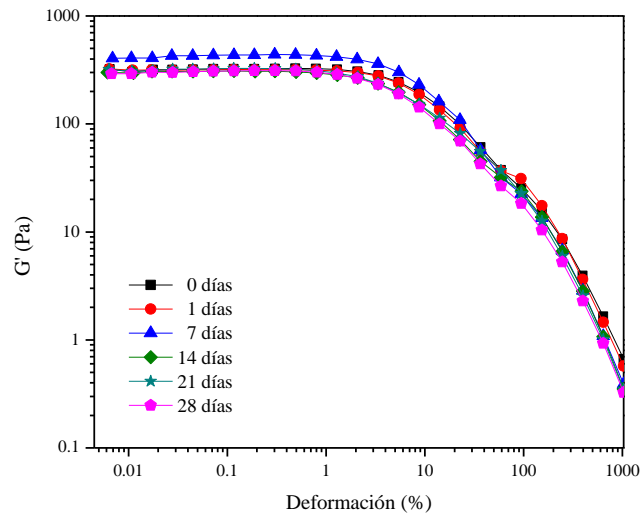


Figura 33. Módulo de almacenamiento (G') de E_{AT-GA} 50:50 durante 28 días de almacenamiento.

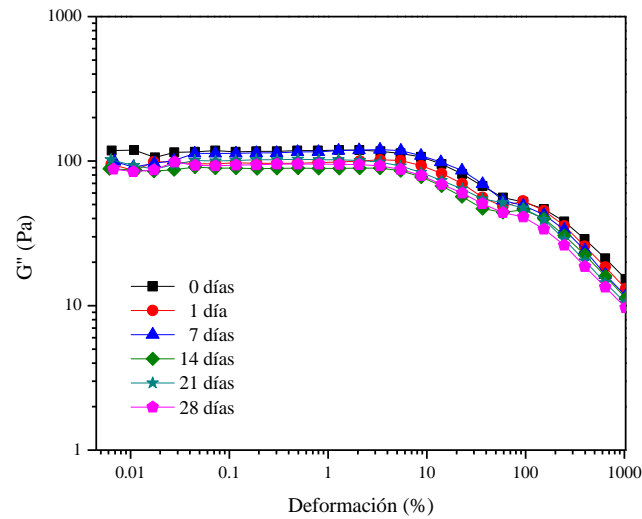


Figura 34. Módulo de pérdida (G'') de E_{AT-GA} 50:50 durante 28 días de almacenamiento.

3.4.2.2.4 BARRIDOS DE AMPLITUD DE E_{AT-GA 75:25}

En las figuras 35 y 36, respectivamente, se muestra el comportamiento de G' y de G'' en función de la deformación (γ) de E_{AT-GA 75:25} durante 28 días de almacenamiento.

De acuerdo a los resultados, E_{AT-GA 75:25} mostró un comportamiento similar al mostrado por E_{AT-GA 50:50}. La región viscoelástica lineal (RVL) se mantuvo hasta aproximadamente 4 % de deformación, seguido por una drástica disminución de los módulos (G' y G'') a deformaciones mayores. El comportamiento elástico del emulgel se presentó para valores no mayores del 40 % de deformación, siendo esta amplitud el punto donde existe el entrecruzamiento entre ambos módulos (Apéndice A, Figura b), volviéndose el emulgel predominantemente viscoso.

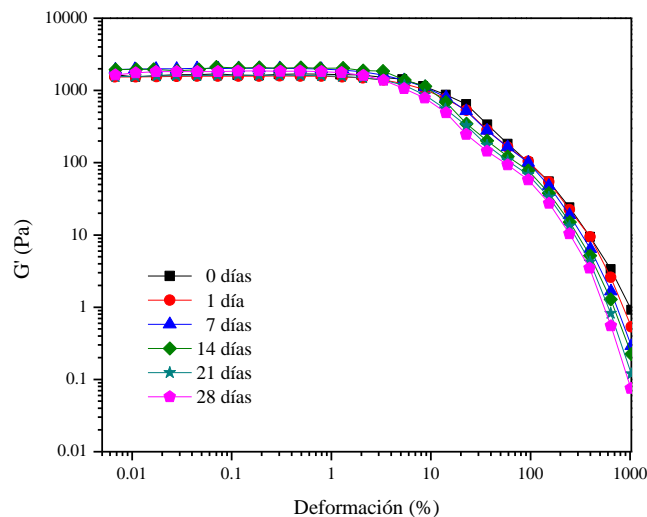


Figura 35. Módulo de almacenamiento (G') de E_{AT-GA 75:25} durante 28 días de almacenamiento.

Por otra parte, este emulgel también presentó casi una nula variación en los valores de G' y G'' a medida que transcurrió el tiempo de almacenamiento, lo cual manifiesta su alta estabilidad estructural.

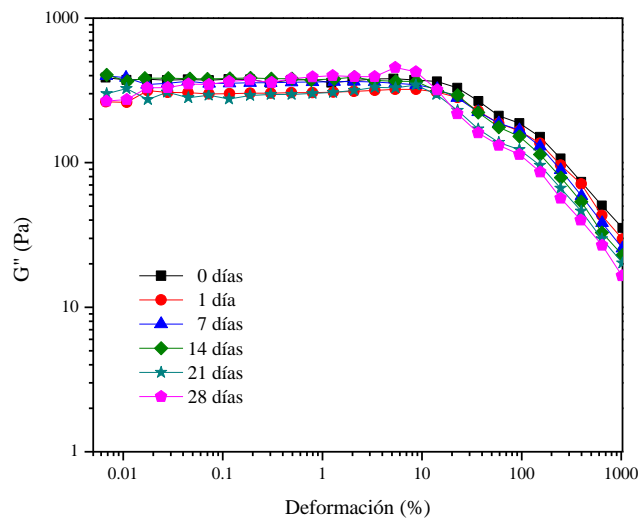


Figura 36. Módulo de pérdida (G'') de $E_{AT-GA\ 75:25}$ durante 28 días de almacenamiento.

3.4.2.2.5 BARRIDOS DE AMPLITUD DE $E_{AT-GA\ 100:0}$

En las figuras 37 y 38 se muestra el comportamiento de los módulos de almacenamiento (G') y de pérdida (G'') en función de la deformación (γ) de $E_{AT-GA\ 100:0}$ durante 28 días de almacenamiento. Las tendencias en los perfiles de ambos módulos fue similar a los exhibidos por $E_{AT-GA\ 50:50}$ y $E_{AT-GA\ 75:25}$. La RVL se mantuvo hasta aproximadamente 4 % de deformación, seguido de un drástico decaimiento de los módulos (principalmente G') a deformaciones mayores. La naturaleza viscosa o elástica del emulgel, también fue limitada por el mismo punto de entrecruzamiento entre los módulos (alrededor del 40 % de deformación) (Apéndice A, Figura c).

Sin embargo, este emulgel sí presentó cambios significativos en ambos módulos (G' y G'') a medida que transcurrió el tiempo de almacenamiento. Los valores de G' y G'' incrementaron continuamente con el tiempo de almacenamiento, indicando el desarrollo de una estructura más firme debido a la retrogradación del almidón

(Banchathanakij y Suphantharika, 2009). Este efecto no fue observado en los demás emulgeles, debido a la adición de la goma arábica (polisacárido) (BeMiller, 2011).

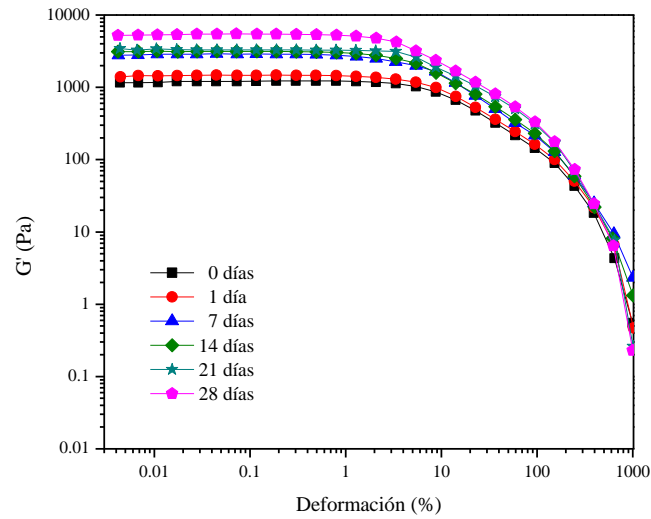


Figura 37. Módulo de almacenamiento (G') de $E_{AT-GA 100:0}$ durante 28 días de almacenamiento.

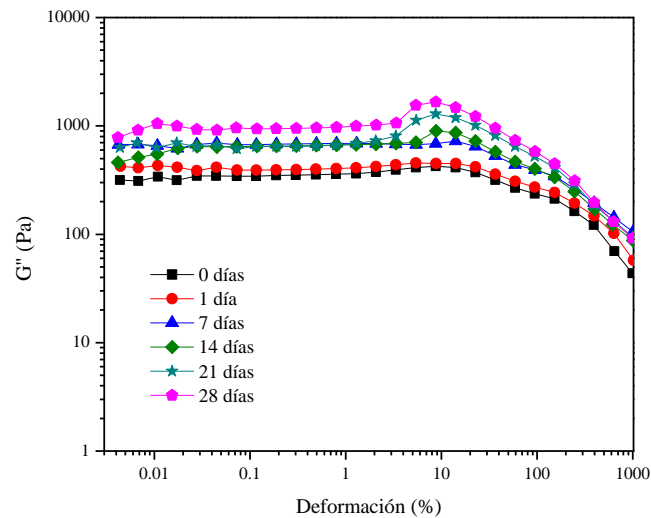


Figura 38. Módulo de pérdida (G'') de $E_{AT-GA 100:0}$ durante 28 días de almacenamiento.

3.4.2.3 FACTOR DE PÉRDIDA ($\tan \delta = G''/G'$)

3.4.2.3.1 FACTOR DE PÉRDIDA DE $E_{AT-GA\ 0:100}$

En la figura 39 se muestran los perfiles del factor de pérdida ($\tan \delta$) para $E_{AT-GA\ 0:100}$ durante los 28 días de almacenamiento. Este factor refleja el dominio del comportamiento viscoso sobre el comportamiento elástico para valores mayores a la unidad. Por lo tanto, de acuerdo a estos resultados, $E_{AT-GA\ 0:100}$ mostró un comportamiento predominantemente viscoso durante todo el estudio experimental.

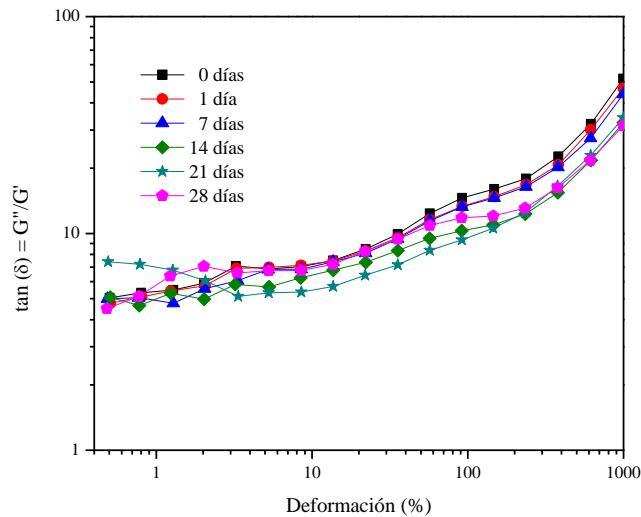


Figura 39. Factor de pérdida ($\tan \delta$) de $E_{AT-GA\ 0:100}$ durante 28 días de almacenamiento.

3.4.2.3.2 FACTOR DE PÉRDIDA DE $E_{AT-GA\ 25:75}$

En la figura 40 se muestran los perfiles del factor de pérdida ($\tan \delta$) para $E_{AT-GA\ 25:75}$ durante los 28 días de almacenamiento. De acuerdo a los resultados mostrados, este emulgel mostró un comportamiento predominantemente viscoso. Sin embargo, se puede observar que el emulgel en algún momento, también experimentó el comportamiento

elástico, principalmente en el día de su fabricación (día 0) y los días 14, 21 y 28, a deformaciones relativamente bajas (menores a 3 %).

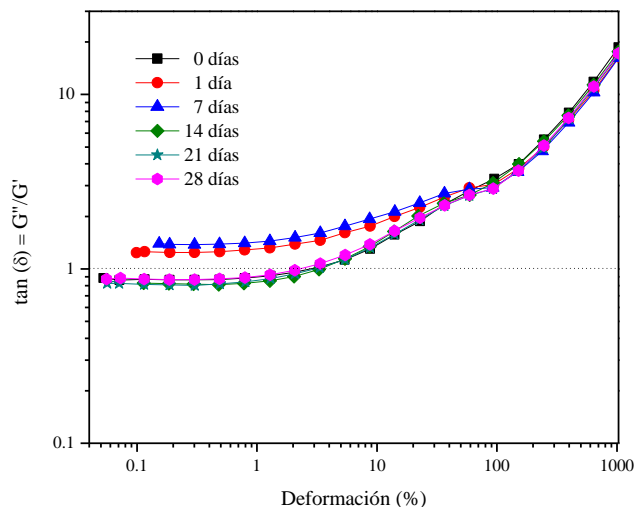


Figura 40. Factor de pérdida ($\tan \delta$) de $E_{AT-GA\ 25:75}$ durante 28 días de almacenamiento.

3.4.2.3.3 FACTOR DE PÉRDIDA DE $E_{AT-GA\ 50:50}$

En la figura 41 se muestran los perfiles del factor de pérdida ($\tan \delta$) para $E_{AT-GA\ 50:50}$ durante los 28 días de almacenamiento. Estos resultados indican que a deformaciones mayores a 40 %, el emulgel mostró un comportamiento predominantemente viscoso durante los 28 días de almacenamiento, mientras que a bajas deformaciones (menores que 40 %) el emulgel manifestó el comportamiento elástico.

Por otro lado, es importante notar que en la RVL se observa un ligero decremento del factor de pérdida con respecto al tiempo, comparado con los valores del primer día de estudio (día 0). Esta ligera disminución, no es continua después del día 7, por el contrario, el factor de pérdida tiende a aumentar ligeramente, y posteriormente, mantenerse casi invariable durante los siguientes días de estudio.

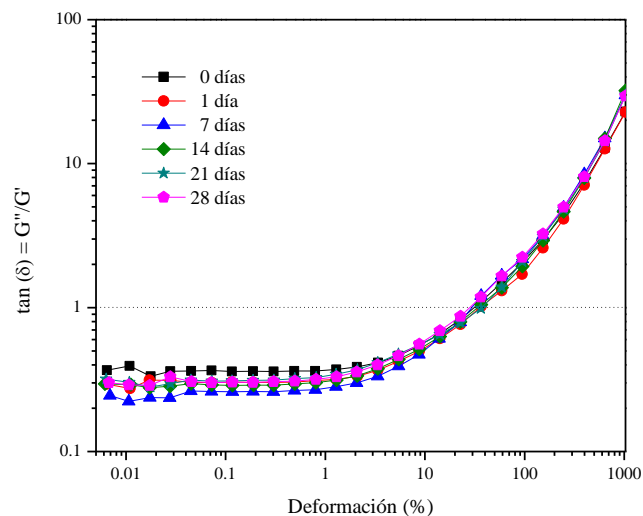


Figura 41. Factor de pérdida ($\tan \delta$) de $E_{AT-GA 50:50}$ durante 28 días de almacenamiento.

3.4.2.3.4 FACTOR DE PÉRDIDA DE $E_{AT-GA 75:25}$

En la figura 42 se muestran los perfiles del factor de pérdida ($\tan \delta$) para $E_{AT-GA 75:25}$ durante los 28 días de almacenamiento. Estos resultados indican que al igual que $E_{AT-GA 50:50}$, $E_{AT-GA 75:25}$ también mostró un comportamiento elástico a deformaciones hasta 40 %, y un comportamiento viscoso a deformaciones mayores. Además, el ligero decaimiento del factor de pérdida en la RVL no es continuo después del día 7, por el contrario, se observa un ligero incremento a partir del día 14 en adelante.

Por otro lado, de acuerdo con estudios realizados por algunos investigadores (Banchathanakij y Suphantharika, 2009; BeMiller, 2011), los geles de almidón tienden a retrogradarse con el tiempo de almacenamiento. Una medida para determinar el grado de retrogradación en los geles, es estudiar sus propiedades reológicas en función del tiempo de almacenamiento. Se ha encontrado, que G' se incrementa a medida que aumenta el tiempo de almacenamiento, debido a la

retrogradación del almidón. Además, también se ha encontrado que el factor de pérdida disminuye continuamente al aumentar el grado de retrogradación de los geles, asociando esta disminución a la formación de una estructura más firme (Banchathanakij y Supphantharika, 2009). Sin embargo, estos efectos (incremento de G' y disminución de $\tan \delta$) pueden impedirse con la adición de un polisacárido (Banchathanakij y Supphantharika, 2009; BeMiller, 2011).

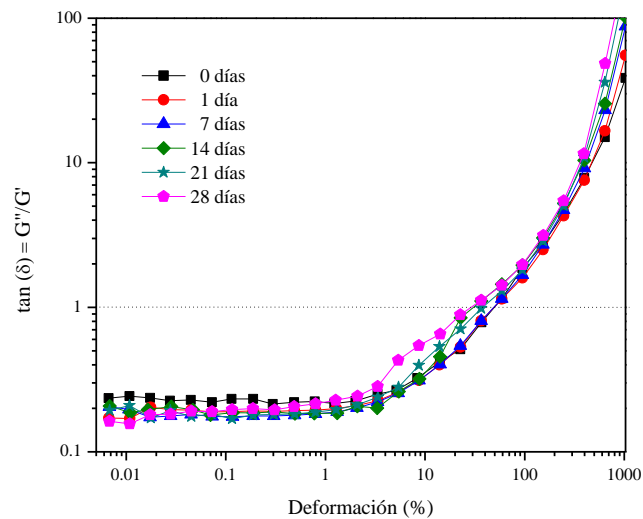


Figura 42. Factor de pérdida ($\tan \delta$) de $E_{AT-GA 75:25}$ durante 28 días de almacenamiento.

Estudios realizados han demostrado que la retrogradación de los geles de almidón puede verse afectada (retardando o favoreciendo la velocidad de retrogradación) con la presencia de polisacáridos (BeMiller, 2011).

3.4.2.3.5 FACTOR DE PÉRDIDA DE $E_{AT-GA 100:0}$

En la figura 43 se muestran los perfiles del factor de pérdida para $E_{AT-GA 100:0}$ durante los 28 días de almacenamiento. De acuerdo a estos resultados, $E_{AT-GA 100:0}$ experimentó comportamientos similares a los

mostrados por los dos emulgelos anteriores. Es decir, este emulgel mostró un comportamiento elástico a deformaciones no mayores a 40% y un comportamiento viscoso a deformaciones mayores. Sin embargo, en el rango de la RVL se observa una disminución significativa del factor de pérdida a medida que aumenta el tiempo de almacenamiento.

Esta disminución continua del factor de pérdida con el tiempo de almacenamiento indica la formación de una estructura más firme, debido a la retrogradación del almidón (Banchathanakij y Supphantharika, 2009). La formación de esta estructura con mayor firmeza hace de $E_{AT-GA\ 100:0}$, un sistema mucho más estable, que impide el movimiento de las gotas de aceite, evitando así, la separación de fases.

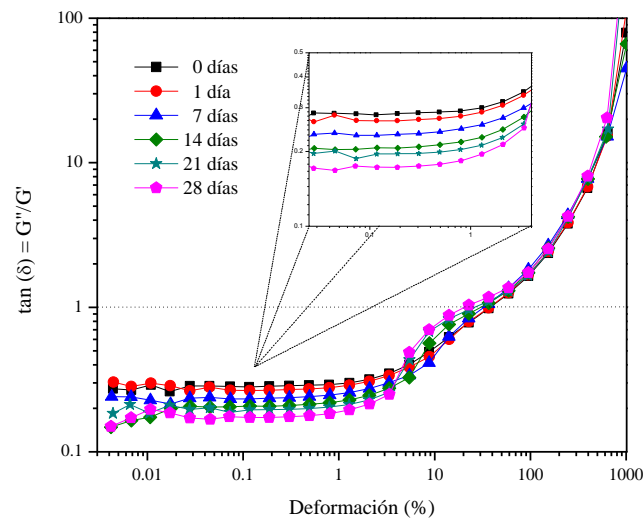


Figura 43. Factor de pérdida ($\tan \delta$) de $E_{AT-GA\ 100:0}$ durante 28 días de almacenamiento.

CAPÍTULO 4

CONCLUSIONES

1. De acuerdo a los resultados obtenidos, tanto la emulsión convencional ($E_{AT-GA\ 0:100}$) como los emulgeles con altas concentraciones relativas de AT ($E_{AT-GA\ 50:50}$, $E_{AT-GA\ 75:25}$ y $E_{AT-GA\ 100:0}$) presentaron una alta estabilidad estructural, lo que hace en primera instancia, puedan ser considerados como potenciales agentes estructurantes de alimentos.
2. Los emulgeles $E_{AT-GA\ 50:50}$ y $E_{AT-GA\ 75:25}$ fueron los que exhibieron menores variaciones en sus parámetros fisicoquímicos con el tiempo de almacenamiento, debido a que la proporción entre la goma arábica y almidón de trigo estuvo balanceada y permitió: (i) una buena emulsificación de las gotas de aceite por la goma arábica; (ii) una formación de una red de gránulos gelatinizados de almidón que evitaron el cremado de estos emulgeles; (iii) un efecto sinergista entre la goma arábica y los gránulos de almidón que limitaron la retrogradación a un mínimo, evitando cambios drásticos en la estructura de los gránulos de almidón.
3. La red tridimensional conformada por la amilosa lixiviada durante el calentamiento y los gránulos de almidón gelificados (hinchados) fue la principal responsable de la alta estabilidad mostrada por los emulgeles contra inestabilidades macromoleculares (cremado), al impedir el movimiento de las gotas de aceite. La capa adsorbida de goma arábica alrededor de las gotas de aceite, fue la que proveyó a estas una estabilidad en contra de la coalescencia.

APÉNDICE A

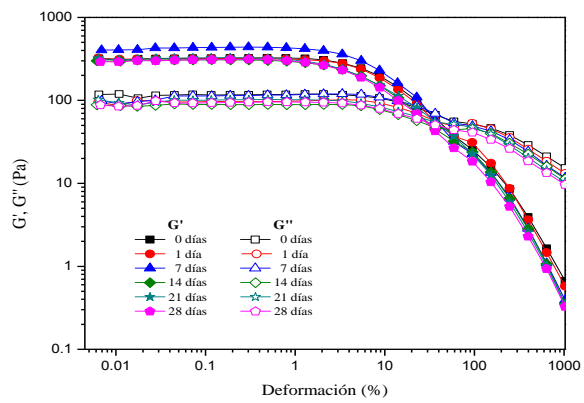


Figura a. Barridos de amplitud de E_{AT-GA} 50:50.

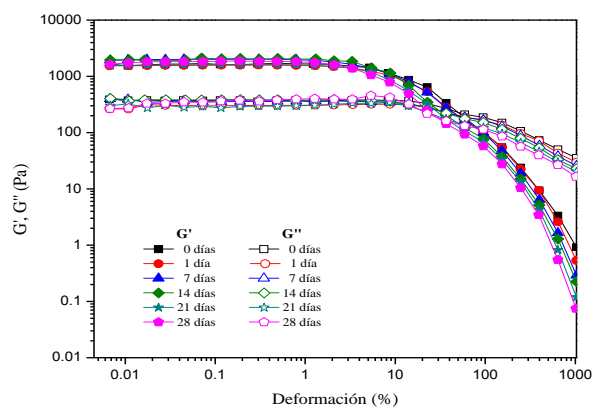


Figura b. Barridos de amplitud de E_{AT-GA} 75:25.

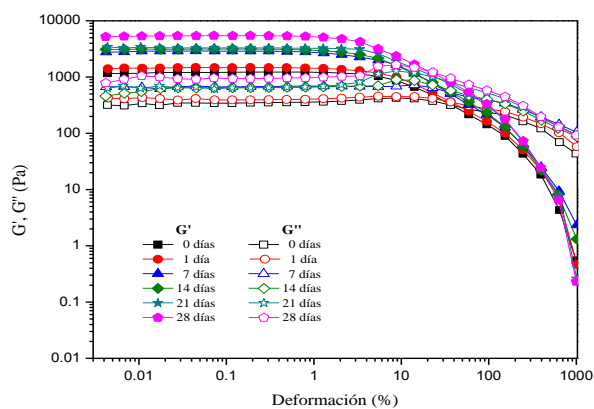


Figura c. Barridos de amplitud de E_{AT-GA} 100:0.

BIBLIOGRAFÍA

- Aben S., Holtze C., Tadros T., Schurtenberger, P. (2012). Rheological investigations on the creaming of depletion-flocculated emulsions. *Langmuir*, 28, 7967-7975.
- Aguilera J. M. (2006). Food product engineering: building the right structures. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 86, 8, 1147-1155.
- Akiyama E., Kashimoto A., Fukuda K., Hotta H., Suzuki T., Kitsuki T. (2005). Thickening properties and emulsification mechanisms of new derivatives of polysaccharides in aqueous solution. *Journal of Colloid and Interface Science*, 282, 2, 448–457.
- Akiyama E., Yamamoto T., Yago Y., Hotta H., Ihara T., Kitsuki T. (2007). Thickening properties and emulsification mechanisms of new derivatives of polysaccharide in aqueous solution 2. The effect of the substitution ratio of hydrophobic/hydrophilic moieties. *Journal of Colloid and Interface Science*, 311, 2, 438–446.
- Al-Remawi M. M. A., Maghrabi I. A. M. (2013). Functional food composition and its use in diet food. *US Patent 20130034645 A1*.
- Banchathanakij R., Suphantharika M. (2009). Effect of different β -glucans on the gelatinisation and retrogradation of rice starch. *Food Chemistry*, 114, 1, 5-14.
- BeMiller J. N. (2011). Pasting, paste, and gel properties of starch–hydrocolloid combinations. *Carbohydrate Polymers*, 86, 2, 386-423.
- Bonacucina G., Cespi M., Palmieri G. F. (2009). Characterization and stability of emulsion gels based on acrylamide/sodium acryloyldimethyl taurate copolymer. *AAPS PharmSciTech*, 10, 2, 368-375.
- Bulkin B. J., Kwak Y., Dea I. C. M. (1987). Retrogradation kinetics of waxy-corn and potato starches; a rapid, Raman-spectroscopic study. *Carbohydrate Research*, 160, 95–112.
- Carrillo-Navas H., Avila-de la Rosa G., Gómez-Luría D., Meraz M., Alvarez-Ramirez J., Vernon-Carter E. J. (2014). Impact of ghosts on the viscoelastic response of gelatinized corn starch dispersions subjected to small strain deformations. *Carbohydrate Polymers*, 110, 156-162.

- Chen J., Dickinson E. (1999). Effect of surface character of filler particles on rheology of heat-set protein emulsion gel. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 12, 3-6, 373–381.
- Chen J., Dickinson E., Langton M., Hermansson A. M. (2000). Mechanical properties and microstructure of heat-set whey protein emulsion gels: effect of emulsifiers. *LWT - Food Science and Technology*, 33, 4, 299–307.
- Dickinson E. (2012). Emulsion gels: The structuring of soft solids with protein-stabilized oil droplets. *Food Hydrocolloids*, 28, 1, 224-241.
- Dickinson E., Hong S. T. (1995). Influence of water-soluble nonionic emulsifier on the rheology of heat-set protein-stabilized emulsion gels. *J. Agric. Food Chem.*, 43, 10, 2560–2566.
- Dickinson E., Merino L. M. (2002). Effect of sugars on the rheological properties of acid caseinate-stabilized emulsion gels. *Food Hydrocolloids*, 16, 4, 321–331.
- Fito P., LeMaguer M., Betoret N., Fito P. J. (2007). Advanced food process engineering to model real foods and processes: The “SAFES” methodology. *Journal of Food Engineering*, 83, 2, 173-185.
- Funami T., Kataoka Y., Noda S., Hiroe M., Ishihara S., Asai I., Takahashi R., Nishinari K. (2008a). Functions of fenugreek gum with various molecular weights on the gelatinization and retrogradation behaviors of corn starch—1: Characterizations of fenugreek gum and investigations of corn starch/fenugreek gum composite system at a relatively high starch concentration; 15 w/v%. *Food Hydrocolloids*, 22, 5, 763-776.
- Funami T., Kataoka Y., Omoto T., Goto Y., Asai I., Nishinari K. (2005a). Food hydrocolloids control the gelatinization and retrogradation behavior of starch. 2a. Functions of guar gums with different molecular weights on the gelatinization behavior of corn starch. *Food Hydrocolloids*, 19, 1, 15-24.
- Funami T., Kataoka Y., Omoto T., Goto Y., Asai I., Nishinari K. (2005b). Food hydrocolloids control the gelatinization and retrogradation behavior of starch. 2b. Functions of guar gums with different molecular weights on the retrogradation behavior of corn starch. *Food Hydrocolloids*, 19, 1, 25-36.
- Funami T., Nakauma M., Noda S., Ishihara S., Asai I., Inouchi N., Nishinari K. (2008b). Effects of some anionic polysaccharides on the gelatinization and retrogradation behaviors of wheat starch: Soybean-soluble polysaccharide and gum arabic. *Food Hydrocolloids*, 22, 8, 1528–1540.

- Genovese D. B., Rao M. A. (2003). Role of starch granule characteristics (volume fraction, rigidity, and fractal dimension) on rheology of starch dispersions with and without amylose. *Cereal Chemistry*, 80, 3, 350–355.
- Gudmundsson M. (1994). Retrogradation of starch and the role of its components. *Thermochimica Acta*, 246, 2, 329–341.
- Gwartney E. A., Larick D. K., Foegeding E. A. (2004). Sensory Texture and Mechanical Properties of Stranded and Particulate Whey Protein Emulsion Gels. *Journal of Food Science*, 69, 9, S333-S339.
- Islam A. M., Phillips G. O., Slijvo A., Snowden M. J., Williams P. A. (1997). A review of recent developments on the regulatory, structural and functional aspects of gum arabic. *Food Hydrocolloids*, 11, 4, 493-505.
- Jenkins P., Snowden M. (1996). Depletion flocculation in colloidal dispersions. *Advances in Colloid and Interface Science*, 68, 57-96.
- Keetels C. J. A. M., van Vliet T., Walstra P. (1996). Gelation and retrogradation of concentrated starch systems: 1. Gelation. *Food Hydrocolloids*, 10, 3, 343-353.
- Kerstens S., Murray B. S., Dickinson E. (2006). Microstructure of β -lactoglobulin-stabilized emulsions containing non-ionic surfactant and excess free protein: Influence of heating. *Journal of Colloid and Interface Science*, 296, 1, 332–341.
- Kim C., Lee S. P., Yoo B. (2006). Dynamic rheology of rice starch-galactomannan mixtures in the aging process. *Starch/Stärke*, 58, 1, 35-43.
- Kim K. H., Renkema J. M. S., van Vliet T. (2001). Rheological properties of soybean protein isolate gels containing emulsion droplets. *Food Hydrocolloids*, 15, 3, 295-302.
- Knudsen J. C., Øgendal L. H., Skibsted L. H. (2008). Droplet surface properties and rheology of concentrated oil-in-water emulsions stabilized by heat-modified β -lactoglobulin B. *Langmuir*, 24, 6, 2603-2610.
- Langley K. R. (1990). Functional aspects of particle-matrix interactions in composite foods. *Food Quality and Preference*, 2, 2, 111–115.
- Lee M. H., Baek M. H., Cha D. S., Park H. J., Lim S. T. (2002). Freeze–thaw stabilization of sweet potato starch gel by polysaccharide gums. *Food Hydrocolloids*, 16, 4, 345–352.

- Liu Q., Thompson D. B. (1998). Effects of moisture content and different gelatinization heating temperatures on retrogradation of waxy type maize starches. *Carbohydrate Research*, 314, 3–4, 221–235.
- Lorenzo G., Zaritzky N., Califano A. (2013). Rheological analysis of emulsion-filled gels based on high acyl gellan gum. *Food Hydrocolloids*, 30, 2, 672-680.
- McClements D. J. (1999). Food emulsions: principles, practice and techniques. CRC Press, Boca Raton, Florida, 1-3, 211.
- McClements D. J. (2010). Emulsion design to improve the delivery of functional lipophilic components. *Annual Review in Food Science and Technology*, 1, 241-269.
- McClements D. J., Decker E. A., Weiss J. (2007). Emulsion-based delivery systems for lipophilic bioactive components. *Journal of Food Science*, 72, 8, R109-R124.
- McClements D. J., Monahan F. J., Kinsella J.E. (1993). Effect of emulsion droplets on the rheology of whey protein isolate gels. *Journal of Texture Studies*, 24, 4, 411–422.
- Panwar A. S., Upadhyay N., Bairagi M., Gujar S., Darwhekar G. N., Jain D. K. (2011). Emulgel: A review. *Asian Journal of Pharmacy and Life Science*, 1, 333-343.
- Piazza L., Benedetti S. (2010). Investigation on the rheological properties of agar gels and their role on aroma release in agar/limonene solid emulsions. *Food Research International*, 43, 1, 269-276.
- Reiffers-Magnani C. K., Cuq J. L., Watzke H. J. (1999). Composite structure formation in whey protein stabilized O/W emulsions. I. Influence of the dispersed phase on the viscoelastic properties. *Food Hydrocolloids*, 13, 4, 303–316.
- Sala G., Van Aken G. A., Stuart M. A. C., Van de Velde F. (2007). Effect of droplet–matrix interactions on large deformation properties of emulsion-filled gels. *Journal of Texture Studies*, 38, 4, 511-535.
- This H. (2005). Modelling dishes and exploring culinary ‘precisions’: the two issues of molecular gastronomy. *British Journal of Nutrition*, 93, S1, S139-S146.

- Utrilla-Coello R. G., Rodríguez-Huezo M. E., Carrillo-Navas H., Hernández-Jaimes C., Vernon-Carter E. J., Alvarez-Ramirez J. (2014). In vitro digestibility, physicochemical, thermal and rheological properties of banana starches. *Carbohydrate Polymers*, 101, 154-162.
- Vaclavik V. A. (1998). Fundamentos de ciencia de los alimentos. ACRIBIA, Zaragoza, España, 41.
- van der Sman R. G. M., van der Goot, A. J. (2009). The science of food structuring. *Soft Matter*, 5, 3, 501-510.
- van Vliet T. (1988). Rheological properties of filled gels. Influence of filler matrix interactions. *Colloid and Polymer Science*, 266, 6, 518–524.
- Yoshimura M., Takaya T., Nishinari K. (1998). Rheological studies on mixtures of corn starch and konjac-glucomannan. *Carbohydrate Polymers*, 35, 1-2, 71-79.