



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MÉXICO**

**Facultad de Química**

---

---

**ESTABILIDAD DE COMPLEJOS COACERVADOS AISLADO DE  
PROTEÍNA DE SUERO DE LECHE - GOMA ARÁBIGA**

**TESIS**

Para obtener el título de:

**INGENIERO QUIMICO**

Presenta: Elizabeth Sánchez Colín

Director: Dr. César Pérez Alonso

Toluca, México Diciembre 2020

## Contenido

Resumen .....	4
Introducción.....	6
Antecedentes .....	8
Emulsiones .....	8
<i>Propiedades de Emulsiones</i> .....	9
Mecanismos de Inestabilidad de Emulsiones.....	10
Cremado/Sedimentación.....	11
Floculación.....	12
Maduración de Ostwald (“Ostwald Ripening”).....	13
Coalescencia: .....	14
Mecanismos de Estabilización de Emulsiones. ....	15
Tamaño de Gota y Distribución del Tamaño de la Gota .....	15
Viscosidad de las emulsiones .....	16
pH.....	17
Envejecimiento de la emulsión .....	17
Película Interfacial .....	18
Relación de volumen de fase.....	19
Engrosamiento de gotas .....	19
Moléculas tensioactivas. ....	19
Macromoléculas. ....	20
Partículas sólidas .....	20
Formación de emulsiones. ....	21
Emulsionante .....	22
Clasificación de emulsionantes. ....	23
Complejos coacervados.....	27
Estabilidad de complejos coacervados.....	28
Complejos coacervados de proteínas y polisacáridos.....	29
Reología de complejos. ....	37
Propiedades reológicas de fluidos.....	39
Esfuerzo de corte, $\tau$ . ....	40

Índice de consistencia, $k$ .....	40
Índice de flujo, $n$ [adimensional].....	40
Velocidad de corte, $\gamma$ [seg-1]. ....	40
Viscosidad, $\mu$ [cp].....	40
Viscosidad aparente, $\mu_A$ [cp]. ....	41
<b>Tipos de fluidos.....</b>	<b>41</b>
<b>Fluido newtoniano.....</b>	<b>41</b>
<b>Fluidos no newtonianos .....</b>	<b>44</b>
<b>Fluidos dependientes del tiempo.....</b>	<b>48</b>
<b>Modelos reológicos. ....</b>	<b>49</b>
<b>Modelo de bingham.....</b>	<b>50</b>
<b>Modelo de oswald – de waele (ley de la potencia) .....</b>	<b>51</b>
<b>Modelo de carreau.....</b>	<b>52</b>
<b>Modelo de Maxwell .....</b>	<b>53</b>
<b>Modelo de Eyring.....</b>	<b>54</b>
<b>Módulo de elasticidad .....</b>	<b>54</b>
<b>Modulo viscoso.....</b>	<b>55</b>
<b>Potencial <math>\zeta</math> .....</b>	<b>58</b>
<b>Aplicaciones.....</b>	<b>60</b>
<b>Justificación .....</b>	<b>61</b>
<b>Hipotesis.....</b>	<b>62</b>
<b>Objetivos .....</b>	<b>62</b>
<b>Objetivo general .....</b>	<b>62</b>
<b>Objetivos particulares .....</b>	<b>62</b>
<b>Metodología .....</b>	<b>63</b>
<b>Resultados y Discusión .....</b>	<b>66</b>
<b>Potencial <math>z</math>.....</b>	<b>67</b>
<b>Tamaño de gota.....</b>	<b>70</b>
<b>Cinética de coalescencia.....</b>	<b>71</b>
<b>Índice de cremado .....</b>	<b>73</b>
<b>Propiedades reológicas .....</b>	<b>75</b>
<b>Modulo elástico y viscoso. ....</b>	<b>78</b>
<b>Conclusiones.....</b>	<b>82</b>

<b>Bibliografía</b> .....	83
<b>Anexo 1</b> .....	87
Índice 24.....	94

## Resumen

Las emulsiones aceite/agua (o/w) son de gran aplicación en el desarrollo de alimentos. Dada su inestabilidad termodinámica se pueden incluir en la formulación estabilizantes macromoleculares (biopolímeros) para mejorar las propiedades reológicas que repercuten en mejorar los procesos de fabricación, brindan nuevas propiedades favorables a las formulaciones o mejoran la experiencia sensorial de los consumidores. La amplia diversidad de biopolímeros permite lograr desarrollos innovadores en el campo de alimentos emulsionados a través de modificaciones de sus características reológicas.

Por ende, el objetivo de este trabajo fue conformar complejos coacervados empleando aislado de proteína de suero de leche (WPI) y goma arábiga (GA) a diferentes relaciones (1:5, 1.4:1, 5:1) y posteriormente utilizarlos como agentes emulsionantes y estabilizantes en la formulación de emulsiones aceite en agua.

Se evaluaron las condiciones en las que ocurre la mínima diferencia entre los valores de potencial zeta de los biopolímeros goma Arábiga y aislado de proteína de suero de leche para formar los coacervados, esto fue a valores de pH entre 3.6 para la proteína y pH de hidratación para la goma Arábiga. Se realizó una titulación protolítica para determinar las relaciones estequiométricas del coacervado y se encontró que en el intervalo WPI-GA de 5:1 y 1:5 se mantiene el carácter catiónico del complejo. Adicionalmente, el complejo logró la máxima interacción cuando el pH = 3.47 y la relación estequiométrica entre ambos biopolímeros fue de 1.4: 1.

Se formularon tres emulsiones con relaciones másicas entre ambos biopolímeros de 1.5, 5:1 y 1.4:1. Posteriormente se determinaron sus propiedades fisicoquímicas, reológicas y de estabilidad de las emulsiones. Se observaron las emulsiones por microscopía, se midió el tamaño de gota de las diferentes emulsiones preparadas. El cambio en tamaño de gota de la emulsión de 1.4:1 fue de 0.66  $\mu\text{m}$  en comparación con

las emulsiones 1:5 (8.0  $\mu\text{m}$ ) y la emulsión 5:1 (10  $\mu\text{m}$ ). Se determinó la velocidad de coalescencia en las emulsiones, las cuales siguieron una cinética de primer orden, donde el valor de la constante cinética obtenido de la emulsión de 1.4:1 fue de  $1.87 \times 10^{-5} \text{ s}^{-1}$  por lo que cinéticamente fue más estable debido a la disminución de tamaño de gotas de las diferentes emulsiones. Por otra parte, la velocidad de cremado de las emulsiones se encontró en el intervalo de  $6.45 \times 10^{-7} \text{ cm/s}$  y  $6.28 \times 10^{-7} \text{ cm/s}$ . Estos valores son típicos de sistemas donde la goma forma parte del material emulsionante, incrementando la viscosidad de las emulsiones y por ende, la velocidad de cremado se reduce.

A partir de las curvas módulos elástico ( $G'$ ) y viscoso ( $G''$ ) versus la deformación, se predijeron los correspondientes comportamientos viscoso o elástico, para los tres sistemas predominó el comportamiento viscoso. Lo anterior, permite concluir que WPI-GA pueden interactuar electrostáticamente para conformar complejos coacervados que pueden ser utilizados como agentes emulsionantes capaces de brindar alta estabilidad a emulsiones del tipo o/w con propiedades de flujo de fluidos newtonianos que inciden en una mejor capacidad de transporte en tuberías para el sector industrial.

## Introducción

El estudio de las interacciones entre proteínas y polisacáridos tiene alta relevancia en diversos sistemas biológicos y también para la industria farmacéutica y alimentaria, por ejemplo, purificación de macromoléculas, microencapsulación de ingredientes o cosméticos, sustitutos de grasas, películas, recubrimientos, envases, etc.

Se denomina *complejo coacervado* al resultado de una mezcla de dos biopolímeros cuyas cargas son opuestas en medio acuoso. Esta es la separación de la mezcla poli-iónica en dos distintas fases. La primera de ellas es una fase coacervada la cual está relativamente concentrada en poli-iones y otra diluida, en equilibrio. Los complejos unidos electrostáticamente pueden ser solubles o insolubles. Los complejos insolubles se concentran en gotas de coacervados líquidos, lo que lleva a una separación de fases de la mezcla en dos capas líquidas.

A partir de la interacción electrostática, los polielectrolitos cargados opuestamente fuertes o dos fuertes forman un complejo, liberando así contraiones y moléculas de agua, contribuyendo a una ganancia de entropía en el sistema.

Se ha determinado que los complejos de coacervación dependen de:

- Peso molecular.
- Concentración.
- Relación interacción de poli-iones.
- pH
- Temperatura del medio.

Las interacciones producidas por la atracción entre polisacáridos y proteínas dependiendo de las condiciones del medio, pueden conducir a la formación de complejos. Cuando esta formación da como resultado un complejo insoluble, produce un fenómeno de separación de fases denominado coacervación.

Si las proteínas y polisacáridos muestran una atracción electrostática mayor, ocurre la coacervación de complejo. La formación de complejos entre polisacáridos y proteínas suele ocurrir a valores de pH por debajo del punto isoeléctrico de la proteína y valores bajos de fuerza iónica.

Existen datos que establecen la formación de complejos coacervados a un intervalo de pH entre  $pK$  (del grupo aniónico de polisacáridos) y  $pI$  (grupo iónico de proteínas)

La formación del complejo conformado por goma arábica (polisacárido) y suero de proteína de leche (proteína) ha sido estudiada para entender la naturaleza de *la interacción de cargas* de dos biopolímeros con carga negativa. Gracias al estudio realizado por Klein y Aserin <sup>1</sup> se sabe que estos dos biopolímeros exhiben una mejor actividad interfacial.

Las emulsiones O/W ocurren en diversos procesos industriales y son la base de muchos productos alimenticios. Dado que el contacto entre las moléculas de aceite y agua es energéticamente desfavorable, las emulsiones son sistemas termodinámicamente inestables, pero, cinéticamente estables.

Las emulsiones se pueden formar agregando emulsionantes y / o agentes espesantes para superar la energía de activación del sistema. Los emulsionantes son principalmente proteínas tensoactivas que pueden adsorberse en las superficies de las gotas disminuyendo la tensión superficial y evitando que las gotas entren. Los agentes espesantes principalmente polisacáridos se usan para incrementar la viscosidad de la fase continua.



## Antecedentes

### Emulsiones

Una emulsión es una dispersión termodinámicamente inestable de dos o más líquidos inmiscibles o parcialmente miscibles. Los diámetros de las gotas líquidas que se encuentran dispersas se encuentran en el intervalo de 0.1 y 20  $\mu\text{m}$ . Aunque se tratan de dispersiones termodinámicamente inestables, las emulsiones pueden convertirse en cinéticamente estables gracias a la presencia de agentes tensoactivos que presentan la capacidad de absorción en las superficies de las gotas.

En la mayoría de las emulsiones, una de las fases es acuosa y la otra un aceite polar. Las emulsiones con el aceite como fase dispersa se conocen como emulsiones aceite en agua (oil-in-water, o/w) y las emulsiones con agua como fase dispersa se conocen como emulsiones de agua en aceite (water-in-oil, w/o). El tipo de emulsión que se tiende a formar depende del balance entre las propiedades hidrófilas e hidrófobas del agente emulsificante. Generalmente se suele cumplir la regla de Bancroft: *la fase continua es aquella que solubiliza al agente emulsificante.*



Ilustración 1 Imagen ilustrativo emulsión O/W

Fuente: B. Contreras, 2008 <https://tsia.udlap.mx/emulsiones-simples-y-multiples-de-compuestos-bioactivos/>

### ***Propiedades de Emulsiones***

En general, las emulsiones son dispersiones termodinámicamente inestables y las fases que la componen tienden a separarse por diferentes mecanismos (McClements, 2005). Sin embargo, las emulsiones pueden convertirse en cinéticamente estables, incluso por largos periodos de tiempo debido a la presencia de un tercer componente llamado emulsionante. La elección del emulsionante es crucial no solo para la formación de la emulsión sino también para la estabilidad a largo plazo (Kabalnov, 1998). Las variables más importantes que determinan las propiedades de una emulsión son las siguientes (Fennema, 2000):

Tipo de emulsión.

Existen varios criterios que podemos emplear para clasificar emulsiones entre ellos los más estudiados son:

- Relación de volúmenes de las fases (McClements, 1999). A medida que aumenta la proporción de un líquido que formará la emulsión, existe una mayor probabilidad de que constituirá la fase continua, aunque es posible producir emulsiones con 90% de fase dispersa.
- Naturaleza del emulsificante.
- Regla de Bancroft
- Balance hidrofílico-lipofílico

Distribución del tamaño de las gotas.

- Esta variable repercute de manera importante en la estabilidad física; generalmente las gotas más pequeñas constituyen emulsiones más estables. La energía y la cantidad de emulsionante necesario para producir la emulsión dependen del tamaño de las partículas deseado.

Fracción volumétrica de la fase dispersa ( $\varphi$ ).

- En la mayor parte de los sistemas alimentarios, oscila entre 0,01 y 0,4 (Dalgleish, 2006).

Composición y grosor de la película superficial.

- Determina la tensión interfacial, las fuerzas de interacción coloidales, etc.

Composición de la fase continua

- Establece las relaciones entre el disolvente, y el surfactante, consecuentemente las interacciones coloidales. La viscosidad de la fase continua afecta considerablemente al “desnatado” (Fennema, 2000).

### **Mecanismos de Inestabilidad de Emulsiones.**

La estabilidad de los sistemas coloidales tipo emulsiones es de gran relevancia no solo a nivel industrial, dado que puede ser uno de los parámetros que establecen la vida útil del producto, sino también desde el punto de vista del consumidor, ya que la percepción de calidad es fuertemente afectada por la apariencia.

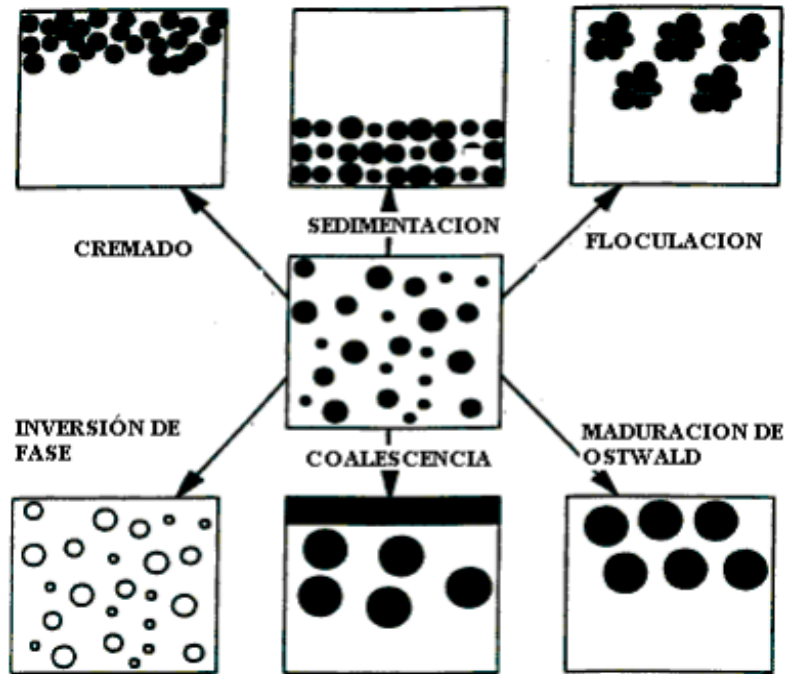


Ilustración 2 Mecanismos de desestabilización en una emulsión (Tadros, 2004).

### Cremado/Sedimentación.

Se trata de un proceso producido por la acción de la gravedad sin alterar la distribución del tamaño de las gotas. Para las emulsiones o/w las gotas de aceite son menos densas que la fase continua y acuosa y por lo tanto principalmente ocurre el cremado.

En las emulsiones O/W ocurre mayormente el cremado por la menor densidad del aceite. La sedimentación es un proceso similar en que las gotas se concentran en la parte inferior. La velocidad de cremado para una gota está dada por la siguiente ecuación.

Ecuación 1

$$v = 2a^2 \frac{(\rho_o - \rho)g}{9\eta}$$

donde:

$a$  = radio de la gota

$\rho =$  densidad de la fase dispersa

$\rho_o =$  densidad de la fase continua

$g =$  aceleración por gravedad.

$\eta =$  viscosidad absoluta de la fase continua

Si se consideran emulsiones concentradas, se produce una desviación de la ley de Stokes y existen diferentes modelos empíricos para calcular la velocidad de sedimentación. A modo de ejemplo, se presenta la ecuación, correspondiendo al modelo de Barnea y Mizrahi (Barnea, 1973), donde  $v$  es la velocidad de sedimentación,  $v_s$  es la velocidad de sedimentación según Stokes y  $\phi$  el porcentaje de fase dispersa.

*Ecuación 2*

$$v = \frac{v_s(1 - \phi)}{(1 - \phi^{1/3}) e^{[\frac{5\phi}{3(1-\phi)}]}}$$

## Floculación

En este mecanismo, las fuerzas atractivas de Van der Waals entre las gotas de la emulsión provocan su agregación, aunque las gotas mantienen su identidad, es decir, no se produce la rotura del film interfacial (Overbeek, 1978; Petsev, 2004; Tadros, 2013b). Hamaker (Hamaker, 1937) determinó que para dos gotas de igual radio ( $R$ ) que están separadas por una distancia ( $h$ ), las fuerzas de atracción de Van der Waals ( $G_A$ ) se pueden expresar en función de una constante ( $A_{ef}$ ) como se muestra en la ecuación.

*Ecuación 3*

$$G_A = - \frac{A_{ef} R}{12h}$$

Dónde  $A_{ef}$  es la constante de Hamaker efectiva y se calcula según la ecuación

Ecuación 4

$$A_{ef} = \left( A_1^{1/2} - A_2^{1/2} \right)^2$$

Siendo  $A_1$  y  $A_2$  las constantes de Hamaker de las gotas o fase dispersa, y del medio de dispersión o fase continua, respectivamente. La constante de Hamaker, se calcula a partir del número de átomos o moléculas por unidad de volumen ( $q$ ), y de la constante de dispersión de London ( $\beta$ )

Ecuación 5

$$A = \pi^2 q^2 \beta$$

Dependiendo de la intensidad de las fuerzas de Van der Waals, la floculación puede ser reversible o irreversible.

**Maduración de Ostwald (“Ostwald Ripening”).**

Consiste en la difusión de la fase dispersa desde las gotas más pequeñas hacia las más grandes, lo que provoca que las gotas pequeñas disminuyan su tamaño y las más grandes lo aumenten. Este proceso es una consecuencia de la diferente presión de Laplace de las gotas de distinto tamaño, y es un mecanismo irreversible (Taylor, 1995, 1998; Tadros, 2009). En 1961, Lifshitz y Slyozov (1961) por un lado y Wagner (1961) por otro, establecieron las bases de lo que se conoce como teoría LSW (Lifshitz-Slyozov-Wagner).

Dicha teoría predice la velocidad de maduración ( $w$ ) para gotas esféricas separadas a una distancia mucho mayor que su tamaño, cuando el transporte de masa está limitado por el coeficiente de difusión de la fase dispersa en la continua. La expresión matemática se presenta en la ecuación.

Ecuación 6

$$w = \frac{dr^3}{dt} = \frac{8S_{\infty}\gamma V_m D}{9\rho RT}$$

donde

r= es el radio de gota crítico

t=tiempo

$S_{\infty}$ = es la solubilidad de la fase dispersa en la continua,

$\gamma$ = es la tensión interfacial,

$V_m$ =es el volumen molar del soluto

D= es el coeficiente de difusión de la fase dispersa en la fase continua,

$\rho$ =densidad de la fase dispersa,

R=constante de los gases

T=temperatura.

El valor del radio de gota crítico es el valor de radio en el que la gota está en equilibrio y permanece constante. Por encima de este valor, las gotas tienen tendencia a aumentar su radio y por debajo a disminuirlo. La teoría LSV, aproxima el radio crítico al radio promedio de las gotas. Así, el modelo predice una relación lineal del radio de la gota al cubo respecto al tiempo, siendo la pendiente el valor de la velocidad de maduración (Taylor, 1998).

Coalescencia:

Mediante este proceso las gotas de la emulsión se fusionan entre ellas para formar gotas mayores. Es un mecanismo de desestabilización irreversible (Boode, 1993a;

Boode, 1993b; Fredrick, 2010). Existen diferentes modelos que describen este mecanismo, uno de ellos es el de Deminiere (1999).

En dicho modelo se pone de manifiesto que hay una relación lineal entre la relación del tamaño de gota final ( $R_f$ ) e inicial ( $R_i$ ), y la inversa del producto del tamaño inicial elevado a  $2/3$  multiplicado por la raíz cúbica del porcentaje de fase dispersa ( $\phi$ ), siendo la pendiente una constante ( $K$ ) que depende de la naturaleza del tensioactivo

*Ecuación 7*

$$\frac{R_f}{R_i} = \frac{K}{R_i^{2/3} \phi^{1/3}}$$

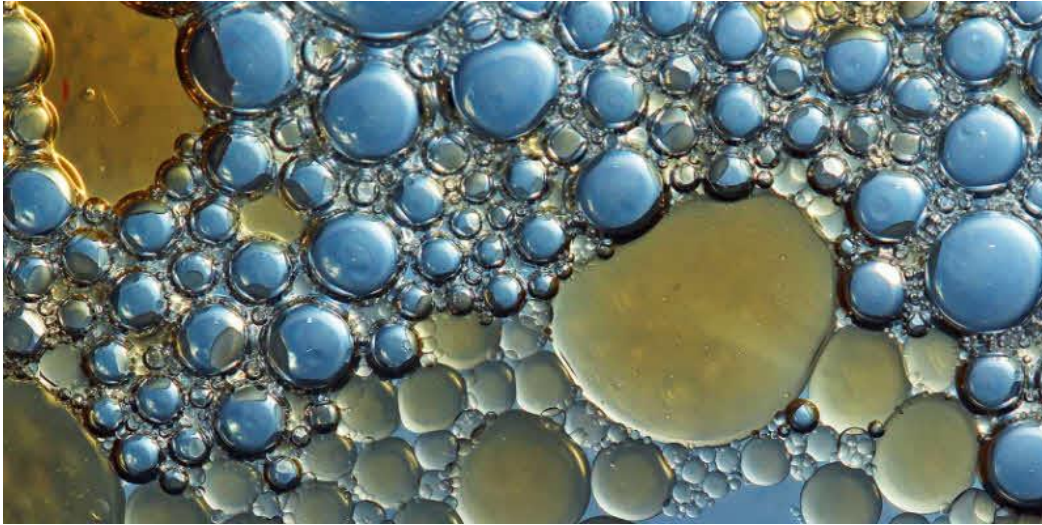
Las inestabilidades de las emulsiones pueden ocurrir como combinación de los cuatro mecanismos. El surfactante minimizará o evitará la separación de la emulsión en fases, o al menos la retardará aumentando su estabilidad cinética. Aunque existen formas de convertir una emulsión que por naturaleza es termodinámicamente inestable en cinéticamente estable.

### **Mecanismos de Estabilización de Emulsiones.**

#### **Tamaño de Gota y Distribución del Tamaño de la Gota.**

La estabilidad de una emulsión puede ser medida como la función del comportamiento del número de gotas presentes en función del tiempo, gotas muy pequeñas forman emulsiones más estables en comparación de las gotas más grandes dado que tienen una mayor probabilidad a la agregación y coalescencia. Además, las gotas dispersas aumentarán su tamaño en relación con el número de colisiones, siendo un factor determinante la distribución de estas y el tiempo de residencia.





*Ilustración 3 Tamaño de gota en emulsiones*

Fuente: Food news latam, 2017 <https://foodnewslatam.com/paises/7626-micro-estructura-de-emulsiones-de-aceite-de-agua-estabilizadas-con-hidrocoloides.html>

### **Viscosidad de las emulsiones**

La viscosidad de las emulsiones puede ser sustancialmente más alta que la viscosidad de ya sea el aceite o el agua. Esto es debido a que las emulsiones muestran comportamientos no-Newtonianos causados por el desplazamiento de la gota o viscosidad estructural. En ciertas fracciones de volumen de la fase de agua (corte de agua), las emulsiones de producción se comportan como adelgazantes por cizalla (o esfuerzo cortante), o fluidos pseudo-plásticos; como la relación de la cizalla aumenta, sus viscosidades disminuyen.



*Ilustración 4 Viscosidad*

Fuente: Arranged 2020 <https://www.arranged.be/fr/filtratie/applications-de-filtration/liquides-visqueux/>

Una viscosidad alta disminuye la frecuencia de colisiones entre los glóbulos (gotas) dispersados y por tanto la energía de colisión, por lo que resulta ser favorable a la estabilidad de la emulsión. Del mismo modo, puede suceder que la viscosidad de la emulsión no sea superior a la de la fase dispersa. La viscosidad aumenta con la concentración de la fase dispersa y puede llegar a tener valores tales que el sistema se comporte como un sólido. Para estos sistemas que dan, siguiendo la concentración, emulsiones aceite-agua y agua-aceite la curva de viscosidad en función de la relación de volúmenes podrá presentar un máximo en las cercanías del punto de inversión.

## pH

El pH de la fase acuosa tiene una fuerte influencia sobre la estabilidad de la emulsión. La película interfacial que estabiliza la emulsión, contiene ácidos y bases orgánicos, asfáltenos con grupos ionizables, y sólidos. El pH minimiza la estabilidad de esta película e incrementa la tensión superficial. El pH también influye en el tipo de la emulsión formada. El pH bajo (ácido generalmente produce emulsiones w/o, un pH alto (básico) produce emulsión o/w.

La viscosidad del complejo es paralela a la fuerza de interacción electrostática de los polielectrolitos. De hecho, los coacervados no poseen una estructura completamente compacta a valores de pH superiores o inferiores al pH óptimo y su formación es altamente dependiente del pH. (N Calero 2013)

## Envejecimiento de la emulsión

La estabilidad de una emulsión esta correlacionada con el tiempo de exposición de esta a los factores emulsificantes, el tiempo permite que los surfactantes migren a la interfase, aumentando la rigidez de la película interfacial. Además, la cantidad de

emulsificantes en el tiempo, se incrementa por oxidación, fotólisis, evaporación o por la acción de bacterias. Relación de volumen de fase. La relación de fases se entiende como la proporción existente entre el volumen de la fase dispersa y el volumen de la fase continua. Incrementando el volumen de la fase dispersa se incrementa el número de gotas y/o el tamaño de gota, el área interfacial. La distancia de separación también se reduce incrementando la velocidad y el número de colisiones entre las gotas. De esta manera, este factor influye desfavorablemente en la estabilidad de una emulsión.

#### **Película Interfacial.**

Las emulsiones son estabilizadas por películas que se forman alrededor de las gotas de agua en la interface aceite/agua. Estas películas se piensa, que resultan desde la adsorción de moléculas polares de alto peso molecular que son activas interfacialmente (por ejemplo, exhiben comportamiento como surfactante). La película interfacial se puede considerar como una envoltura alrededor de cada fase dispersa, si esta tiene una resistencia mecánica alta, será favorable la estabilidad de la emulsión. Debido a las frecuentes colisiones de las gotas dispersas se presenta la coalescencia, por tanto, la estabilidad de la emulsión estará en función de la resistencia mecánica de la película interfacial. Esas películas mejoran la estabilidad de la emulsión reduciendo el IFT e incrementando la viscosidad interfacial.

Las películas interfaciales altamente viscosas retardan la velocidad de drenaje de las películas de aceite durante la coagulación de las gotas de agua porque proveen una barrera mecánica a la coalescencia. Esto puede dirigir a una reducción en la velocidad del rompimiento de la emulsión. Las características de las películas interfaciales están en función del tipo del aceite crudo (por ejemplo, asfáltico y parafínico) de la composición y del pH del agua, de la temperatura, la extensión en la cual la película adsorbida es comprimida, el contacto o el tiempo de envejecimiento. Una buena correlación existe entre la ocurrencia de la película interfacial incompresible y la estabilidad de la emulsión.

## **Relación de volumen de fase.**

La relación de fases se entiende como la proporción existente entre el volumen de la fase dispersa y el volumen de la fase continua. Incrementando el volumen de la fase dispersa se incrementa el número de gotas y/o el tamaño de gota, el área interfacial. La distancia de separación también se reduce incrementando la velocidad y el número de colisiones entre las gotas. De esta manera, este factor influye desfavorablemente en la estabilidad de una emulsión.

## **Engrosamiento de gotas**

Se debe a la difusión molecular del componente de la fase dispersa a través de la fase dispersante, se da de las gotas pequeñas hacia las gotas grandes, hasta que las pequeñas desaparecen. La velocidad de este proceso está en función de la solubilidad de la fase dispersa en la fase continua, aumentando con la temperatura.

La desestabilización de las emulsiones se puede retardar incorporando moléculas tensoactivas, poliméricas o partículas sólidas.

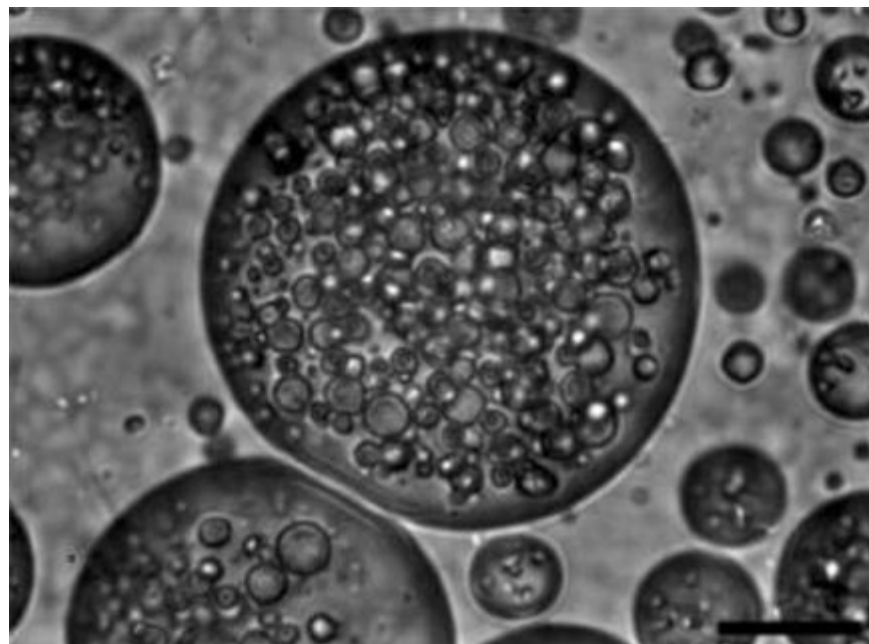
## **Moléculas tensoactivas.**

Además de producir una disminución de la tensión interfacial facilitando la formación de emulsiones (Bancroft, 1911; Becher, 1972; Tadros, 2013a), se adsorben en la interfase aceite/agua retardando así la desestabilización. En la literatura se han descrito multitud de investigaciones donde se utilizan tensoactivos con el fin de estabilizar emulsiones. Por ejemplo, en 1967, Saito y Shinoda (Saito, 1967) ya describieron el efecto que la utilización de diferentes tensoactivos no iónicos, producía en mezclas de hidrocarburo/agua, comparándolos con tensoactivos iónicos. También se ha estudiado la estabilidad de emulsiones O/W en función del número HLB de los tensoactivos (Shinoda, 1969), y su efecto en emulsiones W/O (Shinoda, 1978). Asimismo, se ha descrito el efecto de mezclas de tensoactivos iónicos/no iónicos en la estabilidad de emulsiones con parafina (Vilasau, 2011). Incluso, se ha descrito la utilización de

tensoactivos de procedencia natural para estabilizar emulsiones en presencia de vitamina E con el fin de utilizarlas en el sector alimentario (Yang, 2013).

### Macromoléculas.

Su incorporación en las formulaciones aumenta la estabilidad debido a su estructura y su elevado peso molecular. Por ejemplo, hay estudios que demuestran que la presencia de polisacáridos hace que se puedan formar emulsiones más estables que si se forman sólo con tensoactivos no iónicos como el Tween20 o aniónicos como el SDS (Dickinson, 1993). Asimismo, también hay estudios de estabilidad con caseinato de sodio y trehalosa (Álvarez, 2010). Incluso, se ha estudiado la estabilización de emulsiones con biopolímeros, proteínas y polisacáridos como alternativa a la utilización de moléculas tensoactivas sintéticas en el campo farmacéutico (Bouyer, 2012).



*Ilustración 5 Emulsión estabilizada mediante macromoléculas*

Fuente: Navarro [http://navarrof.orgfree.com/Docencia/FQaplicada/UT4/UT4\\_t2.htm](http://navarrof.orgfree.com/Docencia/FQaplicada/UT4/UT4_t2.htm).

### Partículas sólidas.

Partículas sólidas pueden evitar la formación de agregados ya que se adhieren a la superficie de las gotas de las emulsiones. Por ello, pueden estabilizar emulsiones incluso en ausencia de tensoactivos (emulsiones “pickering”) (Pickering, 1907). En la literatura, existen referencias de la formación de emulsiones con distintos tipos de partículas (Abend, 1998; Ashby, 2000; Frith, 2008) pero una de las partículas más utilizadas para la estabilización de estas emulsiones son las partículas de sílice (Pickering, 1907; Midmore, 1999; Binks, 2002; Saleh, 2005). También, se ha descrito la utilización de partículas magnéticas para estabilizar emulsiones altamente concentradas, tanto en presencia (Vilchez, 2011; Zhou, 2011) como en ausencia de tensoactivo (Vilchez, 2014).

### **Formación de emulsiones.**

Los métodos de formación de emulsiones se pueden clasificar en métodos de alta y baja energía. Los métodos de alta energía o de dispersión, se basan en la aportación de energía externa al sistema, generalmente mecánica, y el tamaño de gota resultante depende de la magnitud de dicha aportación. Por ejemplo, utilizando equipos como agitadores, mezcladores, turbinas, homogeneizadores, sondas de ultrasonido, etc., se pueden formar emulsiones mediante este método. Los métodos de baja energía o de condensación, son métodos en los que la energía proviene de la energía interna de los propios componentes de las emulsiones, y el tamaño de gota resultante no depende de la energía aportada al sistema. Dentro de éstos métodos están los métodos de inversión de fases y los de auto-emulsificación o emulsificación espontánea. Con los métodos de baja energía o de condensación se consiguen, generalmente, tamaños de gota más pequeño y menos polidisperso, aunque actualmente se han optimizado los métodos de alta energía y, por ejemplo, la utilización de membranas ha permitido reducir la polidispersidad de las emulsiones formadas por estos métodos (Matos, 2013).

Las densidades de la fase continua y dispersa también afectan al proceso de formación de gotas mediante la influencia que ejercen en el tiempo necesario para deformarlas ( $\tau_{def}$ ). Así, como se refleja en la ecuación 21.5, un aumento en la viscosidad de la fase dispersa ( $\eta_D$ ) a un valor determinado de cizalla ( $\sigma_{ext}$ ), implica un aumento en el tiempo de deformación (Walstra, 1993; Tadros, 2009).

La presencia de moléculas tensioactivas provoca una disminución de la tensión interfacial facilitando el proceso de formación de gotas y además, evita la recoalescencia de éstas debido al efecto Gibbs-Marang.

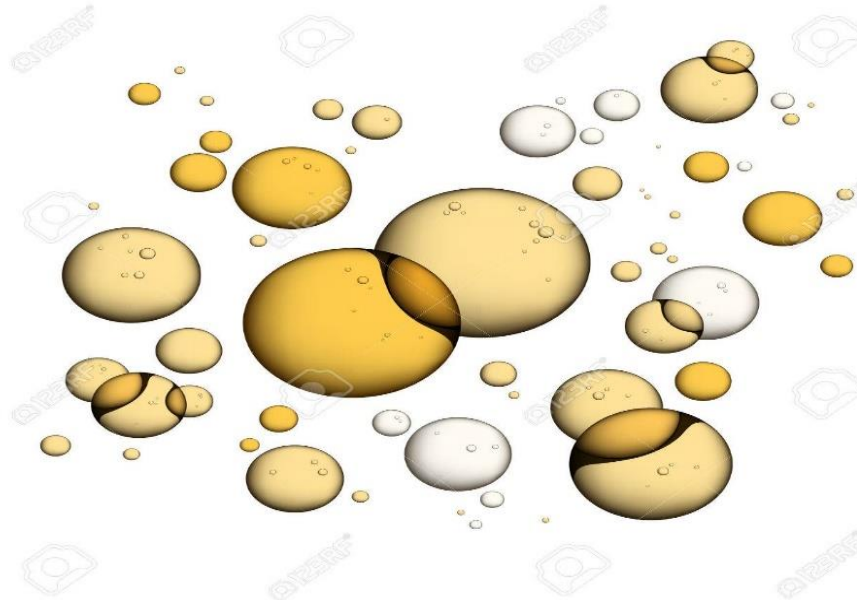
La desestabilización de las emulsiones se puede retardar incorporando moléculas tensioactivas, poliméricas o partículas sólidas tales como emulsionantes.

### **Emulsionante**

La encapsulación es una tecnología de recubrimiento de materiales sólidos y líquidos. Actualmente se utiliza una gran variedad de biopolímeros para formar encapsulaciones sencillas y múltiples, la selección se basa en características y propiedades del biopolímero, es necesario tener dos tipos de materiales, uno que este cargado negativamente como es el caso de la goma arábica y el otro con carga positiva estos biopolímeros se encuentran en estado vítreo, son solubles en agua y son química y físicamente estables. El uso de biopolímeros como agente encapsulante mejora las características reológicas y textura (Ruiz, 2009)

Los agentes emulsionantes constituyen la segunda categoría de aditivos alimentarios empleados como agentes de textura. Estos están constituidos por sustancias anfifílicas en las que su estructura química contiene, a la vez, funciones hidrófilas y funciones hidrófobas. Esta estructura química particular le confiere propiedades emulsionantes, puesto que se sitúan en la interfase aceite/agua y contribuyen a aumentar la estabilidad de un sistema termodinámicamente estable.





*Ilustración 6 Burbujas de aceite aislado emulsión O/W*

Fuente: Kotoffei 2020, [https://es.123rf.com/photo\\_68480247\\_las-burbujas-de-aceite-aislado-en-el-primero-blanco-del-col%C3%A1geno-emulsi%C3%B3n-en-agua-las-gotas-de-suero-de-or.html](https://es.123rf.com/photo_68480247_las-burbujas-de-aceite-aislado-en-el-primero-blanco-del-col%C3%A1geno-emulsi%C3%B3n-en-agua-las-gotas-de-suero-de-or.html)

Los emulsionantes se concentran y son adsorbidos en la interfase aceite – agua formando una barrera protectora alrededor de las gotas de fase dispersa. Estos Disminuyen la tensión interfacial del sistema haciéndolo más estable.

### **Clasificación de emulsionantes.**

#### *No iónicos.*

Son moléculas cuya cabeza polar carece de carga eléctrica. Son los más utilizados en la preparación de medicamentos ya que presentan la menor toxicidad y producen menos irritaciones al aplicarlos sobre la piel y mucosas. También plantean menos problemas de incompatibilidades y dan lugar a emulsiones bastante estables. El HLB evalúa la fuerza relativa de los extremos hidrófilo y lipófilo de cada emulsionante, de manera que cuanto más elevado es su valor mayor es el carácter hidrofílico y menor el lipófilo y viceversa. En función del HLB se determina para que tipo de emulsiones es más



adecuada un tensoactivo: un valor entre 4 y 6 es apropiado para formar emulsiones W/O y entre 8 y 18 para emulsiones O/W.

### *Iónicos.*

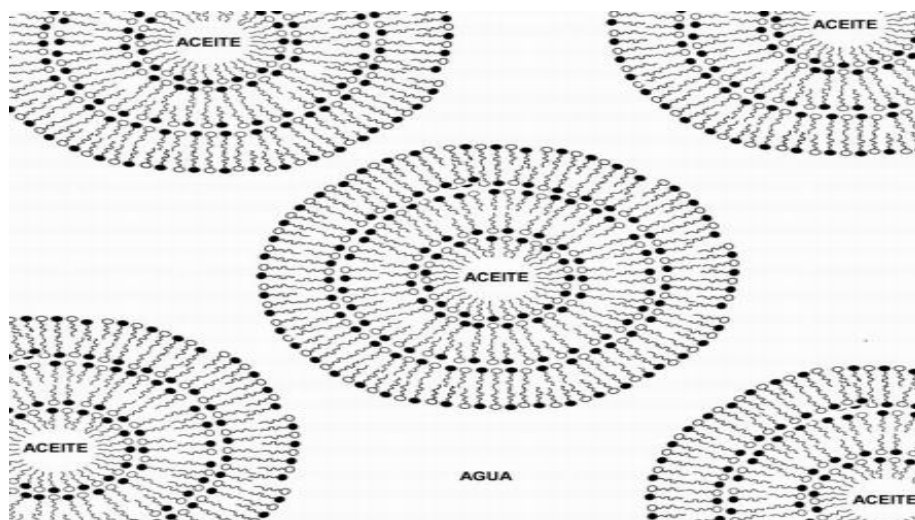
Son emulsionantes cuya zona hidrofílica posee carga eléctrica y se dividen en catiónicos y aniónicos.

- Catiónicos Cuando el grupo polar se ioniza adquiere carga positiva. En general no se emplean para la fabricación de emulsiones sino como emulsionantes en acondicionadores de cabello y algunas sales de amonio cuaternario, como cetrimida, se usan en champús anti-seborreicos. Son bastante irritantes e inestables a pH básico.
- Aniónicos Cuando el grupo polar se ioniza adquiere carga negativa. A pH bajo, en presencia de cationes polivalentes o de tensoactivos catiónicos, pierden estabilidad. Dentro de esta categoría, los más habituales son los jabones, los sulfonatos, los sulfatos y los derivados del ácido fosfórico.

Un factor decisivo para el éxito de una formulación es la correcta hidratación de biopolímeros, hidrocoloides tales como proteínas y polisacáridos en las emulsiones alimentarias y de polímeros sintéticos en otras emulsiones.

### *Coloides hidrófilos.*

Incrementan la viscosidad de las soluciones acuosas. En las emulsiones O/W se emplean como espesantes y estabilizantes, ya que retrasan el fenómeno de coalescencia. Se utilizan a concentraciones muy bajas para minimizar la cantidad residual de producto sobre la piel y se recomienda no incorporarlos en productos destinados a pieles secas.



*Ilustración 7 representación de emulsiones estabilizadas por tensoactivos*

El método más conocido para elegir el emulsificante es el Balance Hidrofílico-Lipofílico (HLB), propuesto por Griffin. Es un concepto ideado en 1949. En una emulsión, el valor del HLB del emulsificante intenta estimar la atracción simultánea que experimenta por las fases acuosa y oleosa.

*Tabla 1 Valores de HBL*

HLB	ASPECTO DE LA DISPERSIÓN
1-4	No se dispersa en agua.
4-6	Poco dispersable
6-8	Dispersión lechosa después de una agitación vigorosa
8-10	Dispersión lechosa después de una agitación vigorosa
10-3	Dispersión translúcida a transparente.
>13	Dispersión transparente.

Este sistema usa una escala relativa de 0 a 20 basándose en su afinidad por el aceite o agua. Los compuestos con un HLB bajo son más lipofílicos, mientras que los

ingredientes hidrofílicos tienen altos valores de HLB. Usando este sistema, es posible calcular el valor de HLB requerido para obtener un sistema oleoso dado a una emulsión deseada.

Por ejemplo, el aceite mineral requiere un material con aproximadamente 4.5 de HLB para formar una emulsión

Tabla 2 Usos según el HLB

HLB	USOS
4-6	Emulsificante (w/o)
7-9	Humectante
8-18	Emulsificante (o/w)
13-15	Detergente
>15	Solubilizante

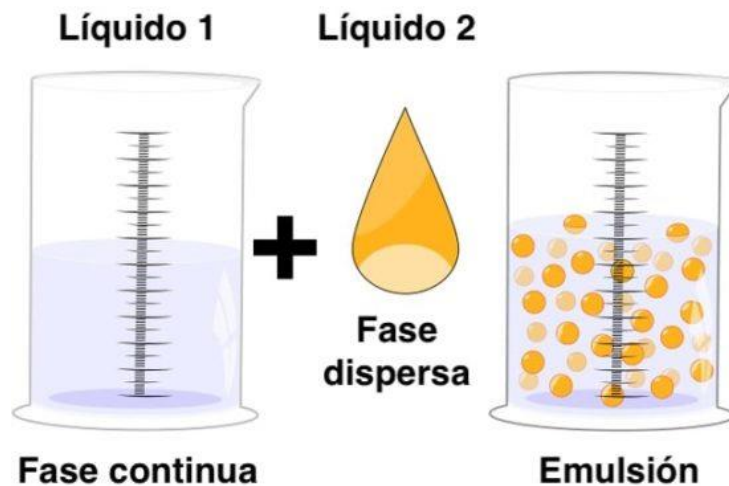


Ilustración 8 Ejemplo emulsión

Agentes o aditivos que ayudan al proceso de emulsificación:

Las proteínas funcionan como catalizadores, transportan y almacenan oxígeno, generan movimiento, transmiten impulsos nerviosos, proporcionan soporte mecánico y

protección inmunológica y también controlan el crecimiento y la diferenciación. La mayoría de las proteínas contienen polímeros lineales hechos de series de hasta 20 tipos diferentes de L- $\alpha$ -aminoácidos. Todos los aminoácidos proteínógenos contienen unidades estructurales comunes.

Los polisacáridos pueden llegar a controlar las propiedades de la fase acuosa en una emulsión. En ciertos casos, son responsables de que la estabilidad física se prolongue durante un tiempo prolongado, es decir no sólo aumentan su viscosidad, sino que son responsables de la manifestación de propiedades viscoelásticas.

En las últimas décadas la creciente demanda de sustitutos eficientes, con bajo costo que proporcionen las mismas características físicoquímicas ha supuesto un problema debido a que un solo no es suficiente por lo que es necesario crear un sistema apto como lo son la mezcla de biopolímeros o su contraparte la formación de un coacervado.

### Complejos coacervados

La coacervación es la separación de una solución macromolecular en dos fases líquidas inmiscibles: una fase coacervada densa, que está relativamente concentrada en las macromoléculas, y una fase de equilibrio diluida (Bungenberg, 1929). La palabra coacervado se deriva del latín: *acervus*, que significa agregado o montón, con el prefijo, *co*, para significar la unión precedente de las macromoléculas. Cuando solo está presente una macromolécula, este proceso se denomina coacervación simple y cuando están presentes dos o más macromoléculas de carga opuesta se denomina coacervación compleja. La coacervación simple es inducida por un cambio en las condiciones que resulta en la deshidratación molecular de las macromoléculas. Esto se puede lograr mediante la adición de un no disolvente, la adición de micro iones o un cambio de temperatura. La coacervación compleja es la coacervación causada por la interacción de dos coloides con carga opuesta. Para distinguirlo de la coacervación

simple de un solo polímero, Bungenberg de Jong y Kruyt (1929) acuñaron el nombre coacervación compleja.

Los sistemas de coacervados están en equilibrio dinámico y la alteración de las condiciones puede dar como resultado la reforma de un sistema de una fase o la formación de un floculado o precipitado. Tanto en la coacervación simple como en la compleja, el disolvente queda atrapado entre los bucles de las macromoléculas a medida que se asocian. Esto se conoce como oclusión de solvente. Los coacervados son más fluidos en comparación con otros sistemas con un orden estructural más alto, como las micelas. Se supone que las interacciones específicas del sitio no ocurren dentro del coacervado, lo que permite la libertad de movimiento de las moléculas individuales. Las interacciones específicas del sitio pueden conducir a la precipitación en lugar de la coacervación si las densidades de carga de las moléculas son suficientemente altas.

Los sistemas coloidales suelen constar de dos fases, una continua (líquida, normalmente) y otra dispersa en forma de partículas sólidas muy pequeñas. Dependiendo de la naturaleza del coloide, las partículas dispersas se pueden unir formando agregados y, cuando alcanzan cierto tamaño, pueden llegar a sedimentar por acción de la gravedad (los procesos se conocen como floculación y coagulación). El efecto final podría ser una separación completa de las fases presentes inicialmente, en ese caso hablaríamos de un coloide inestable.

### **Estabilidad de complejos coacervados**

Los sistemas de emulsiones tienen una estabilidad termodinámica mínima y tienden a separarse por fases. La fuerza impulsora principal para la separación de fases es la energía libre de interfaz de gota. La inclusión de una sustancia tensoactiva que se concentra en la interfaz aceite-agua imparte un grado de estabilidad a estos sistemas al disminuir la tensión interfacial. Además, la reducción de la tensión interfacial facilita la formación de la emulsión y evita la recuperación inmediata de las gotas durante la preparación. Sin embargo, para la estabilidad de la emulsión a largo plazo hasta la

fusión y, por lo tanto, para la separación, se ha informado que la resistencia de la película interfacial formada por una sustancia tensioactiva es más importante que su efecto sobre la tensión interfacial.

Existen factores que afectan la estabilidad de los complejos coacervados

*Determinación de la relación óptima de masa de para la coacervación compleja*

La relación de los componentes en la mezcla influye en el equilibrio de carga de sus complejos (Huang et al., 2012).

*Potencial de hidrogeno.*

El pH juega el papel más importante en el proceso de coacervación complejo, ya que controla el grado de ionización de los grupos funcionales y la fuerza de la interacción electrostática entre los restos cargados.

La fuerza de la interacción es importante porque las propiedades físico-mecánicas y térmicas de los coacervados complejos se rigen por el grado de interacción entre los polímeros participantes (Huang et al., 2012)

**Complejos coacervados de proteínas y polisacáridos**

Los complejos coacervados de proteínas y polisacáridos aniónicos tienen un gran interés práctico y teórico. Una robusta literatura señala que la fase de separación en principalmente y se atribuye a la deslocalización de los iones de la proteína. La proteína y el polisacárido forman complejos en solución los cuales pueden ser vistos como coloides. Estas partículas de complejo son neutras y muestran una interacción, lo que conduce a una separación líquido-gas en la que coexiste una fase coloidal diluida con una fase coloidal muy concentrada.

La evidencia basada en la naturaleza del fenómeno de la coacervación electrostática de polisacáridos y proteínas se puede realizar en una variedad de organismos vivos que desencadenan diferentes funciones biológicas. Se les llama sistemas biopoliméricos afines (Priftis, 2012). Un ejemplo único es el bioadhesivo subacuático o el pegamento

de castillo de arena producido por el gusano de castillo de arena *Phragmatopoma californica* que se origina a partir de la coacervación compleja de diferentes proteínas con carga opuesta.

Las interacciones electrostáticas de los biopolímeros son particularmente sensibles a los cambios de pH y no sólo a eso, sino a la concentración de iones en la fase acuosa debido a los efectos de cribado electrostático. Si un biopolímero contiene grupos con cargas similares, es más probable que adopte una estructura extendida debido a que esto aumenta la distancia promedio entre las cargas y así se evitan repulsiones desfavorables. En cambio, si contiene muchos grupos de cargas opuestas, entonces se plegará de tal manera que se favorezcan las interacciones entre los grupos.

Tomando como ejemplo a las proteínas, éstas existen plegadas de una manera muy compacta al llegar a su punto isoeléctrico y, al variar el pH, adoptan una forma extendida. Las interacciones electrostáticas juegan un papel importante en determinar la agregación de las moléculas de un biopolímero en una solución por lo que una manera de poder saber el comportamiento de un biopolímero a diferentes condiciones de pH es mediante la determinación de potencial zeta.

Que una sustancia se mantenga estable o no a lo largo del tiempo puede ser crucial para que su funcionalidad sea correcta. En estos casos, el estudio del Potencial Zeta nos permite entender el comportamiento de nuestra suspensión. Básicamente, se trata de medir la velocidad de desplazamiento de las partículas inmersas en un campo eléctrico. El pH, la concentración o la conductividad de la solución son factores que afectan al Potencial Z, por lo que jugar con estos parámetros nos permite cambiar las propiedades del producto final.

El autoensamblaje de mezclas de proteínas y polisacáridos está impulsado por la entropía, ya que la "fuerza impulsora" está relacionada con la liberación de contraiones y la reestructuración de las moléculas de agua alrededor de los sitios cargados durante la formación de complejos. Las alteraciones en la conformación de polielectrolitos también contribuyen al cambio general de entropía

La coacervación compleja produce fases ricas en biopolímeros y solventes (Boral y Bohidar, 2010) La fase rica en biopolímeros consta de complejos solubles e insolubles que se reorientan en una morfología de tipo coacervado o precipitado, dependiendo de la fuerza de carga de los polímeros participantes. Los coacervados compuestos por biopolímeros complejos, que generalmente involucran polielectrolitos cargados de forma positiva (por ejemplo, proteínas) y negativamente (por ejemplo, polisacáridos), atrapan algo de disolvente para permanecer móviles (Klassen et al., 2011)

Un factor importante en el análisis de complejos es la reología esta determina el tipo de fluido y las propiedades que este tiene.

### *Proteínas*

En el campo de las emulsiones alimentarias es evidente el predominio de las proteínas como emulsionantes macromoleculares, debido a que están presentes en cantidades significativas en materias primas naturales comestibles. Las materias primas más conocidas de proteínas para uso como emulsionantes son de origen animal.

Entre los emulsionantes de alto peso molecular, se pueden citar las proteínas, de naturaleza muy hidrófila o muy hidrófoba no son útiles como emulsionantes al no ser suficientes sus propiedades anfifílicas, dado que un pequeño porcentaje de proteínas enlazadas de forma covalente a una fracción de alto peso molecular del polisacárido (Dickinson, 2003).

Las proteínas funcionan como catalizadores, transportan y almacenan oxígeno, generan movimiento, transmiten impulsos nerviosos, proporcionan soporte mecánico y protección inmunológica y también controlan el crecimiento y la diferenciación. La mayoría de las proteínas contienen polímeros lineales hechos de series de hasta 20 tipos diferentes de L- $\alpha$ -aminoácidos. Todos los aminoácidos proteínógenos contienen unidades estructurales comunes.

La estructura de la proteína generalmente se define en cuatro niveles de complejidad, estructura primaria, secundaria, terciaria y cuaternaria (Alberts, 2002). Son



macronutrientes que cuidan el crecimiento y el mantenimiento adecuado de los tejidos corporales. Los aminoácidos son las principales unidades de construcción de las proteínas y se clasifican como esenciales o no esenciales. Los aminoácidos esenciales se obtienen de alimentos ricos en proteínas como la carne, las legumbres y las aves de corral, mientras que los no esenciales se sintetizan de forma natural en nuestro cuerpo. Existen principalmente ocho tipos de proteínas tales como hormonal, enzimática, estructural, defensiva, de almacenamiento, transporte, receptor y contráctil. Las proteínas como la proteína de trigo (Omebro, 2000), la proteína de la leche, la proteína de suero y la gelatina (Devi, 2017) se utilizan con frecuencia en diferentes aplicaciones, como la microencapsulación de diferentes ingredientes y la administración de fármacos.

#### *Proteína de suero de leche*

El suero de leche se queda cuando la leche se coagula durante el proceso de producción de queso, y contiene todo lo que es soluble de la leche después de que el pH se reduce a 4,6 durante el proceso de coagulación. Se trata de una solución al 5% de lactosa en agua, con algunos minerales y lactoalbúmina. La grasa se elimina y luego es procesado para consumo humano. El procesamiento puede realizarse mediante secado simple, o el contenido de proteína se puede aumentar mediante la eliminación de lípidos y otros materiales no proteicos. Por ejemplo, el secado por pulverización después de la filtración por membrana separa las proteínas de suero de leche.

Las proteínas para ejercer su función emulsionante siguen un mecanismo en tres etapas; la primera consiste en su transporte convectivo desde la fase continua a la interfase, la segunda en su adsorción en la interfase y la tercera en una reorganización de su estructura en la interfase, que recibe el nombre de desnaturalización superficial (Hill, 1998).

La proteína del suero de leche es una colección de proteínas globulares que pueden ser aisladas físicamente del suero de la leche, subproducto de procesos industriales de

productos como el queso. Desde el punto de vista químico es una mezcla de proteínas solubles en agua en sus formas nativas independientemente del pH de la solución.

Se utilizan principalmente como hidrogeles y en sistemas de nanopartículas para la encapsulación y la liberación controlada de diferentes ingredientes activos. También se utiliza en la formación de coacervados complejos con varios polisacáridos en diferentes condiciones. Es una proteína cargada positivamente por debajo de su punto isoeléctrico (Sarmah, 2015). Debido a su excelente comportamiento, como una buena biocompatibilidad, ecológica y biodegradabilidad, la proteína se usa con mayor frecuencia para la encapsulación de diferentes compuestos bioactivos. También tiene varias aplicaciones como una forma de complejos coacervados para la encapsulación de una variedad de ingredientes activos.

**Solubilidad:** A temperaturas entre 20 y 40 °C, el WPI tiene una alta solubilidad en agua. Este valor es fuertemente dependiente del valor de pH y de la temperatura. (Pelegrine y Gasparetto 1989)

**Viscosidad:** los valores de viscosidad están ligados al pH.

**Comportamiento reológico:** con respecto al comportamiento reológico de la emulsión varía entre newtoniano y pseudoplástico.

**Efecto de pH:** A valores de pH más bajos que el punto isoeléctrico (~pH4.6), las proteínas de suero tienen una carga positiva y se comportan como cationes, mientras que a valores de pH encima del punto isoeléctrico tiene una carga neta negativa y se comportan como aniones permitiendo el fraccionamiento mediante procesos de intercambio iónico.

Las variaciones genéticas presentes en la leche, así como la variabilidad en el grado de glicosilación son los factores que afectan el comportamiento funcional de las leches durante el proceso. Las inmunoglobulinas son proteínas contenidas en las secreciones mamarias que protegen a los mamíferos de las infecciones.



*Ilustración 9 Proteína de suero de leche WPI*

Las proteínas de la leche tienen un alto valor nutricional lo cual le da un valor agregado como material de pared.

### **Polisacáridos**

Los polisacáridos son insolubles en agua y generalmente de naturaleza amorfa. Dependiendo de la estructura, tienen diferentes propiedades físicas y químicas de sus unidades de monosacáridos.

En algunas emulsiones O/W es decisivo el papel de los estabilizantes en la fase acuosa, papel que en emulsiones no alimentarias lo desempeñan principalmente polímeros sintéticos y en alimentarias, polímeros de naturaleza polisacárida.

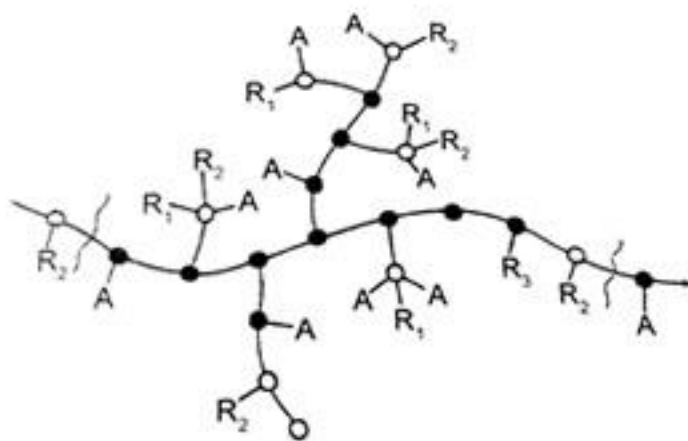
Los polisacáridos tienen una estructura lineal a ramificada que comprende polisacáridos estructurales como la celulosa y la quitina y también los polisacáridos de almacenamiento como el almidón y el glucógeno. Entre varios polisacáridos, la celulosa, el quitosano, el carragenano, la goma arábiga, etc., se usan ampliamente en el proceso de coacervación compleja de polisacáridos y proteínas.

Las gomas se usan con continuidad como agentes espesantes, aglutinantes, emulsionantes, de suspensión y estabilizantes en la industria alimentaria y farmacéutica debido a su alta capacidad de abultamiento en agua, nula toxicidad, bajo costo y disponibilidad. Su uso depende de las propiedades fisicoquímicas únicas que proporcionan, a menudo a costos inferiores a los de los polímeros sintéticos.

#### *Goma arábiga*

El género *Acacia* tiene más de 1350 especies y la goma de mascar exudada de las cortezas y troncos de los árboles de acacia se conoce como goma de acacia o goma arábiga. La goma se produce en respuesta a estrés, lesiones o ataque bacteriano y fúngico. Es uno de los más antiguos.

La goma arábiga fue utilizada por los egipcios para embalsamar momias y también para pinturas en inscripciones jeroglíficas. Son polímeros naturales biodegradables ampliamente utilizados en los procesos de microencapsulación por su viscosidad, solubilidad y capacidad de formar emulsiones. La GA es un polisacárido natural derivado de exudados del árbol de *Acacia Senegal* y *Acacia seyal*.



*Ilustración 10 Estructura Química de GA*

Tabla 3 Composición porcentual de Goma Árábica

Aminoácidos	Composición %
Alanina	28
arginina	5
Acido aspártico	50
Fenilalanina	22
Prolina	88
Serina	136
Treonina	76
Tirosina	10
Valina	36

La goma Árábica en forma natural se encuentra mezclada con algunos minerales como calcio, magnesio y potasio y estructuralmente es un polisacárido muy ramificado formado por una cadena principal de unidades  $\beta$ -1,3-galactopiranosas a la cual se le unen residuos de ramnopiranosas, arabinopiranosas, arabinofuranosas, ácido glucorónico y ácido 4-O-metilglucurónico. La goma arábica es un polisacárido de cadena ramificada, de carácter neutro o ligeramente ácido, hallado como sal de calcio, magnesio o potasio.

Esta goma es ampliamente apreciada por su solubilidad en agua, por ser un agente emulsionante muy efectivo y por la capacidad de formar películas estabilizantes macromoleculares alrededor de las gotas de aceite.

La goma arábica al mezclarse con aceites tiene la capacidad de formar emulsiones estables y con una baja viscosidad (< 0.500 Pa.s.).

**Solubilidad:** extremadamente soluble en agua; este polisacárido es único entre los hidrocoloides naturales. La mayor parte de las gomas comunes no se pueden disolver en agua a concentraciones superiores al 5% dada su naturaleza viscosa. Sin embargo, la goma arábica puede producir soluciones hasta el 50% de concentración, insoluble en alcohol, aceites o solventes.

**Viscosidad:** mientras que la mayor parte de las gomas forman soluciones con alto índice de viscosidad a baja concentración (entre el 1% y 5%) la goma arábica consigue alta viscosidad solo cuando se encuentra por encima del 40% de concentración.

**Comportamiento reológico:** a concentraciones inferiores al 40% las soluciones de goma arábica presentan un comportamiento newtoniano. Arriba del 40% pueden adquirir un comportamiento de fluidos pseudoplásticos. Explicado de otra manera. Se observa un decremento en la viscosidad con aumento en el esfuerzo cortante.

**Efecto del pH:** la viscosidad de la goma arábica se incrementa fuertemente con el incremento de pH hasta el máximo (pH entre 5 y 7).

**Propiedades emulsionantes:** la goma arábica es un agente emulsionante muy efectivo debido a su función de coloide protector. Este polisacárido produce emulsiones estables con la mayor parte de los aceites en un amplio rango de pH y en presencia de electrolitos, sin la necesidad de un agente estabilizante secundario.

Debido a sus propiedades funcionales, se ha elegido a la goma arábica como un material adecuado para la encapsulación de lípidos debido a sus eficientes características emulsionantes y la estabilidad que le brinda a los aceites contra la oxidación.

### Reología de complejos.

La reología es la ciencia que estudia la deformación y el flujo de la materia. Esta ciencia creció gracias a los estudios hechos en polímeros sintéticos y sus soluciones en diferentes solventes debido a las aplicaciones que éstos tienen en nuestra vida cotidiana. Entonces, los materiales de origen biológico brindan una oportunidad para el estudio de la reología y los estudios al respecto son muy amplios.

Los materiales empleados en la industria alimentaria se pueden catalogar de diferentes maneras tales como:

- ✓ Los sólidos
- ✓ Geles
- ✓ Líquidos homogéneos
- ✓ Suspensiones de sólidos en líquidos
- ✓ Emulsiones.

Los materiales fluidos son los que se amoldan a la forma del recipiente que lo contiene, pero no es capaz de mantenerla. Los materiales fluidos que contienen una cantidad considerable de sólidos disueltos de alto peso molecular o sólidos exhiben un comportamiento no newtoniano. Muchos materiales no newtonianos también exhiben propiedades viscosas y elásticas a la vez, conocidas como comportamiento viscoelástico. Los materiales fluidos con un contenido grande de compuestos de bajo peso molecular (v.g. azúcares) y con un contenido no significativo de polímeros y sólidos insolubles se puede esperar que exhiba un comportamiento newtoniano. Con una pequeña cantidad de polímero disuelto (~1%) puede incrementar sustancialmente la viscosidad e incluso alterar las características de flujo, del comportamiento newtoniano al no newtoniano de una dispersión acuosa.

También se descubrió que las interacciones electrostáticas a nivel molecular inducen un cambio en las propiedades reológicas del sistema mixto. Entre los diferentes parámetros internos y externos influenciados en la formación de coacervados complejos, el pH junto con la relación proteína / polisacárido juegan un papel crítico en el viscoelástico. Sin embargo, las dispersiones de polisacáridos tienen comúnmente una viscosidad más alta que la proteína, se espera que la proporción de proteína a polisacárido mejore la viscosidad de los complejos (Hasanvand, 2018).

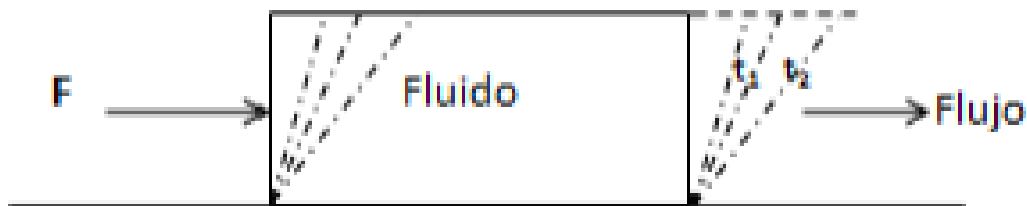
En concreto, analiza la relación existente entre las variables esfuerzo, gradiente de velocidad o velocidad de deformación y tiempo ( $t$ ). Dependiendo de cómo sea esta relación, los materiales presentan comportamientos reológicos diferentes. La caracterización reológica de un material permite determinar cómo fluirá en distintas condiciones, durante su fabricación, transporte, almacenamiento o utilización. Para ello

se utilizan las técnicas viscosimétricas. Por otro lado, el comportamiento reológico de un material puede también relacionarse con su microestructura, para lo cual son de gran utilidad las técnicas viscoelásticas. Entiéndase como fluido a aquella sustancia que se deforma continuamente bajo la acción de un esfuerzo, es decir fluye. La deformación de un fluido en un punto dado puede describirse mediante un tensor de deformación, que representa los cambios relativos de un elemento cúbico pequeño al ser deformado respecto a esta posición.

*Ecuación 8*

$$\tau_{ij} = \begin{bmatrix} \tau_{11} & \tau_{12} & \tau_{13} \\ \tau_{21} & \tau_{22} & \tau_{23} \\ \tau_{31} & \tau_{32} & \tau_{33} \end{bmatrix}.$$

Si la deformación es uniforme, los tensores esfuerzo y deformación no varían con la posición. Éste es el caso de la cizalla simple, que consiste en desplazar dos caras paralelas deslizando una con respecto a la otra.



*Ilustración 11 Deformación continua de un fluido bajo la acción de un esfuerzo*

Fuente. Byron Bird, Warren E. Stewart y Edwin N. Lightfoot, 2002 fenómenos de transporte

### **Propiedades reológicas de fluidos.**

La reología es el estudio del flujo y la deformación de la materia sometidas a fuerzas, y que por lo general se mide utilizando un reómetro. La medición de propiedades



reológicas se aplica a todos los materiales, desde fluidos como soluciones diluidas de polímeros y surfactantes hasta fórmulas concentradas de proteínas, y desde semi-sólidos como pastas y cremas hasta polímeros derretidos o sólidos, así como al asfalto. Las propiedades reológicas pueden medirse a través de la deformación de una muestra en un volumen grande usando un reómetro mecánico, o en una escala microscópica mediante el uso de un viscosímetro de microcapilaridad o una técnica óptica como la microreología.

Las propiedades reológicas tienen un impacto en todas las etapas del uso de los materiales en las diversas industrias, desde el desarrollo de fórmulas y su estabilidad hasta el procesamiento y el rendimiento de los productos.

**Esfuerzo de corte,  $\tau$ .**

Medida del efecto que tiene una fuerza paralela sobre el área que se aplica. Es la fuerza por unidad de superficie requerida para mover el fluido a una velocidad de corte dada.

**Índice de consistencia, k.**

Es el factor de consistencia del flujo laminar. Podemos describirla de forma idéntica al concepto de viscosidad plástica dado que un aumento de K indica un aumento en la concentración de sólidos o disminución del tamaño de las partículas.

**Índice de flujo, n [adimensional].**

Es la relación numérica entre el esfuerzo de corte y la velocidad de corte. Es una medida de la no-newtonianidad del fluido, entre más alejado de la unidad sea el valor de n, más no-Newtoniano es el comportamiento del fluido.

**Velocidad de corte,  $\gamma$  [seg<sup>-1</sup>].**

Es la velocidad relativa de una lámina moviéndose junto a otra, dividida por la distancia entre ellas.

**Viscosidad,  $\mu$  [cp].**

Propiedad de los fluidos que tiende a oponerse al flujo cuando se le aplica una fuerza, entre más alta sea la viscosidad de un fluido mayor resistencia interna al flujo opondrá.

**Viscosidad aparente,  $\mu_A$  [cp].**

La viscosidad aparente es la viscosidad real o viscosidad verdadera observada.

**Tipos de fluidos.**

La clasificación de los fluidos está dada por el comportamiento de la viscosidad.

Hay una gran variedad de fluidos cuyo comportamiento no se ajusta al de un líquido Newtoniano, al menos en un cierto rango de esfuerzos. Estos fluidos suelen ser sistemas dispersos (emulsiones, suspensiones, soles de partículas, etc.), soluciones de macromoléculas (fluidos biológicos) o materiales fundidos (plásticos), que tienen un cierto grado de estructuración. En este punto hay que distinguir entre comportamiento y fluido Newtonianos. Un fluido no Newtoniano puede tener comportamiento Newtoniano en un cierto rango de esfuerzos lo suficientemente bajos para no modificar su estructura. Sin embargo, la aplicación de un esfuerzo superior a un esfuerzo crítico modifica la estructura y, por lo tanto, la viscosidad del fluido. Por ello, el concepto de viscosidad como propiedad intrínseca desaparece y en todo caso, puede hablarse de una viscosidad aparente.

**Fluido newtoniano**

Se caracterizan por una viscosidad que es función de parámetros termodinámicos como la presión, la temperatura y la concentración. Si fijamos estos parámetros, la viscosidad del material se mantiene constante. Sometido a un esfuerzo cortante se deforma con una velocidad que es proporcional al esfuerzo aplicado.

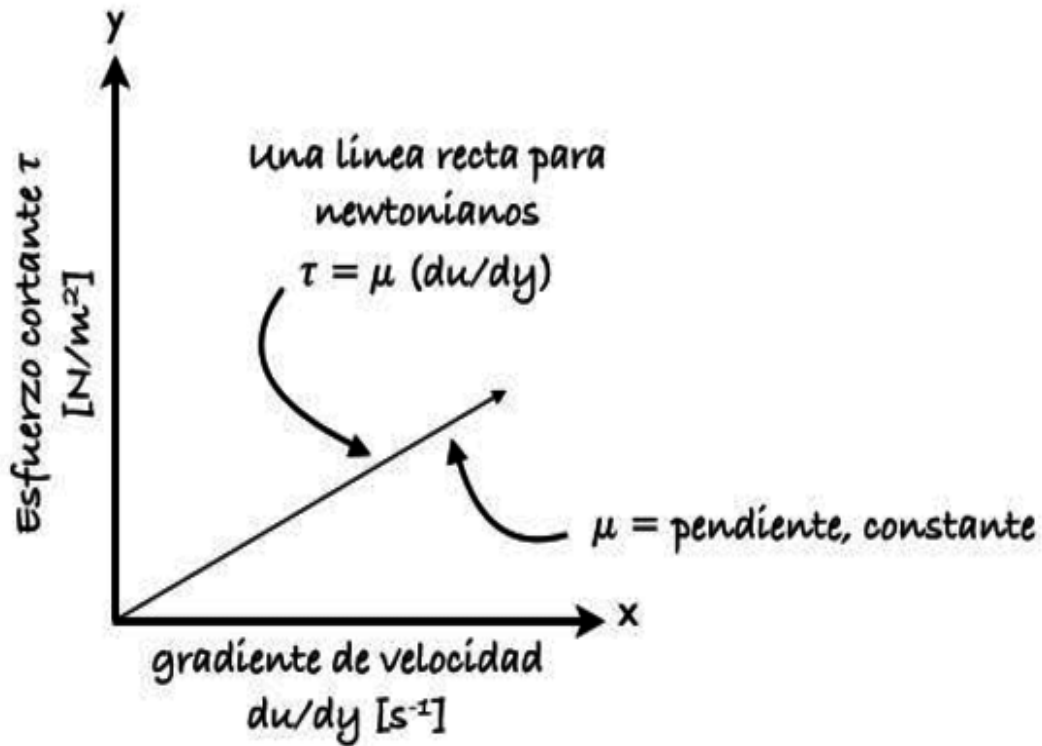


Ilustración 12 Comportamiento de fluido newtoniano

Fuente: Cortes 2016 [https://www.researchgate.net/figure/Ilustración-3-Representacion-de-un-fluido-newtoniano-Se-observa-la-relacion-lineal-entre-el\\_fig3\\_299548627](https://www.researchgate.net/figure/Ilustración-3-Representacion-de-un-fluido-newtoniano-Se-observa-la-relacion-lineal-entre-el_fig3_299548627)

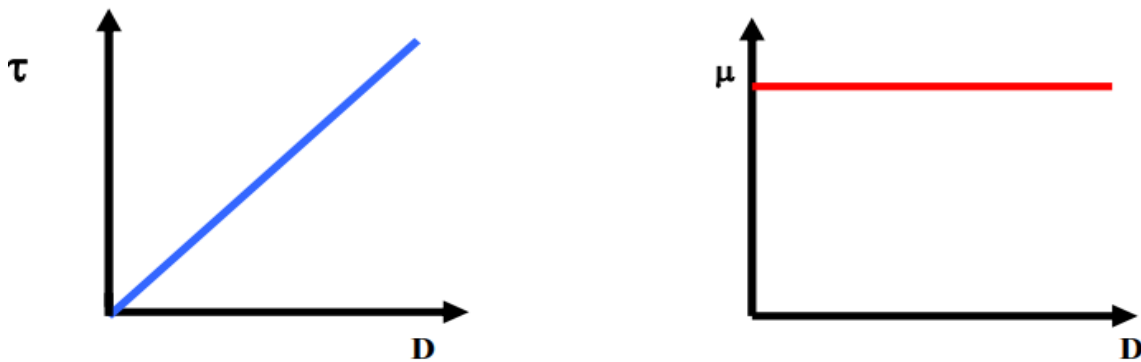


Ilustración 13 Perfil de viscosidad fluidez de un fluido Newtoniano.

Fuente: Hernández 2011, [https://www.researchgate.net/figure/Curvas-de-fluidez-y-de-viscosidad-para-un-fluido-pseudoplastico-Diaz-y-Remedios-2002\\_fig5\\_273406221](https://www.researchgate.net/figure/Curvas-de-fluidez-y-de-viscosidad-para-un-fluido-pseudoplastico-Diaz-y-Remedios-2002_fig5_273406221)

En la curva de fluidez se grafica el esfuerzo cortante frente a la velocidad de deformación ( $\tau$  vs  $D$ ), mientras que en la curva de viscosidad se representa la viscosidad en función de la velocidad de deformación ( $\mu$  vs  $D$ ).

Consideremos un fluido (líquido o gas) contenido entre dos grandes láminas planas y paralelas, de área  $A$ , separadas entre sí por una distancia muy pequeña (ilustración 13). Supongamos que el sistema está inicialmente en reposo, pero que al cabo del tiempo  $t = 0$  la lámina inferior se pone en movimiento en la dirección del eje  $x$ , con una velocidad constante  $V$ . A medida que transcurre el tiempo el fluido gana cantidad de movimiento, y, finalmente se establece el perfil de velocidad en régimen estacionario, que se indica en la ilustración 8. Una vez alcanzado dicho estado estacionario de movimiento es preciso aplicar una fuerza constante  $F$  para conservar el movimiento de la lámina inferior. Esta fuerza viene dada por la siguiente expresión (suponiendo que el flujo es laminar), es decir, que la fuerza por unidad de área es proporcional a la disminución de la velocidad con la distancia  $Y$ . La constante de proporcionalidad se denomina viscosidad del fluido.

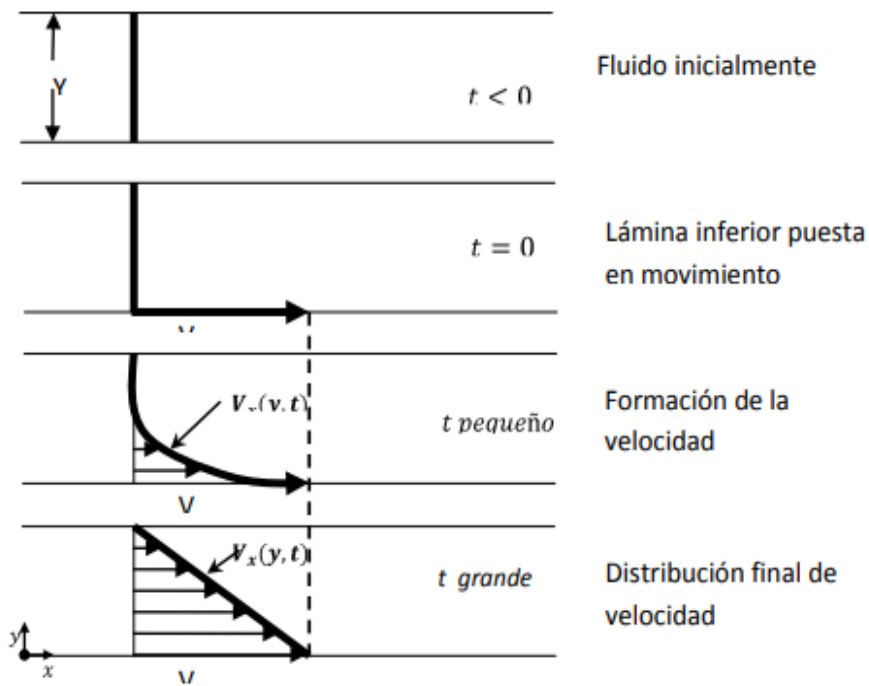


Ilustración 14 Formación del perfil de velocidad en estado estacionario para un fluido.

Fuente. Byron Bird, Warren E. Stewart y Edwin N. Lightfoot, 2002 fenómenos de transporte

Es decir, que la velocidad de corte por unidad de área es proporcional al gradiente negativo de la velocidad local. Esta es la ley de Newton de la viscosidad, y los fluidos que la cumplen se llaman fluidos newtonianos. Los fluidos que no obedecen a esta ley son esencialmente pastas, suspensiones, espumas y polímeros de elevado peso molecular.

#### Fluidos no newtonianos

Los fluidos complejos, especialmente dispersiones coloidales como las emulsiones, no obedecen la ecuación 6. Esto ocurre porque las dispersiones coloidales contienen partículas dispersas, que pueden ser partículas sólidas, burbujas o gotas. Estas inclusiones dispersas pueden formar estructuras y se orientan o deforman mutuamente bajo un flujo. Debido a ello, estos fluidos exhiben una viscosidad que no

es constante bajo diferentes condiciones en un reómetro. Fluidos en los cuales el esfuerzo de corte no es proporcional a la relación de deformación.

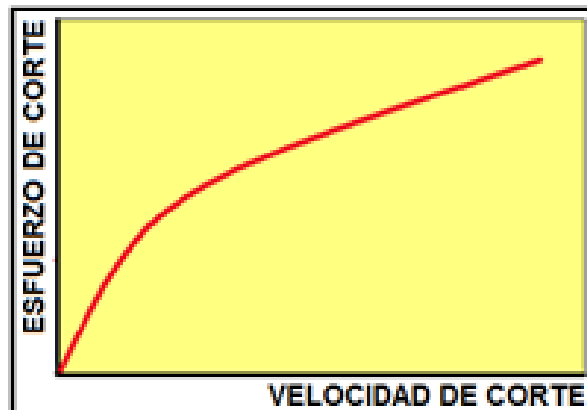
Los fluidos no-newtonianos se dividen en dos principales grupos:

Fluidos independientes del tiempo: Son así llamados debido a que sus propiedades reológicas cambian con el tiempo

Fluidos dependientes del tiempo: Son así llamados debido a que sus propiedades reológicas no cambian con el tiempo. Entre estos se encuentran los siguientes

*Fluido adelgazante o pseudoplásticos*

El fluido adelgazante es aquel fluido cuya viscosidad disminuye al incrementarse la rapidez de deformación o la velocidad de corte. Estos fluidos requieren de un esfuerzo cortante infinitesimal para iniciar su movimiento y posteriormente la velocidad de corte se incrementará en forma no lineal.



*Ilustración 15 Comportamiento de un fluido Pseudoplástico.*

Fuente: Ptolomeo UNAM, 2002

<http://www.ptolomeo.unam.mx:8080/xmlui/bitstream/handle/132.248.52.100/1103/A10.pdf?sequence=10>

*Fluido dilatante o plástico*

Estos fluidos presentan un comportamiento similar a los fluidos pseudoplásticos, con la diferencia de que en los fluidos dilatantes el ritmo del incremento del esfuerzo cortante con la velocidad de corte se incrementa. Muchos fluidos requieren más de dos

parámetros para explicar sus reogramas. De este modo, los fluidos denominados plásticos generales se ajustan a:

Ecuación 9

$$\tau = \tau_0 + k\dot{\gamma}^n .$$

donde:

$\tau$  = *tensión de corte*

$\tau_0$  = *tensión de corte inicial*

$K$  = *Indice de consistencia de flujo*

$\dot{\gamma}$  = *Gradiente de velocidad*

Y requieren la utilización de tres parámetros. Los plásticos generales incluyen, naturalmente, a todos los demás fluidos de menos parámetros si se trata de un Pseudoplastico o dilatante, si  $n = 1$  es un plástico de Bingham, y si se dan ambas cosas a la vez es un fluido Newtoniano

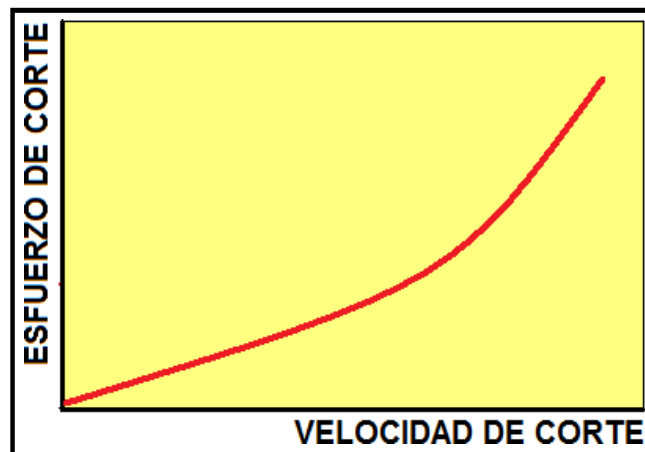


Ilustración 16 Comportamiento de un fluido dilatante

Fuente: Ptolomeo UNAM, 2002

<http://www.ptolomeo.unam.mx:8080/xmlui/bitstream/handle/132.248.52.100/1103/A10.pdf?sequence=10>

### El fluido de Bingham

Los fluidos tipo Bingham son distinguidos porque requieren de un esfuerzo de umbral  $t_0$  para que éstos empiecen a fluir, pero una vez que inician el flujo el comportamiento es newtoniano.

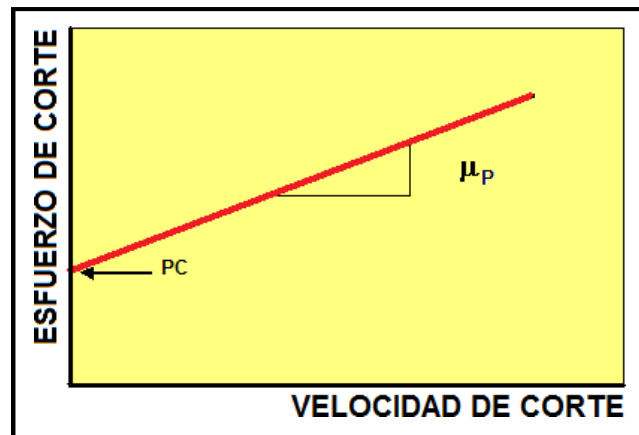


Ilustración 17 Comportamiento de un fluido Bingham

Fuente: Ptolomeo UNAM, 2002

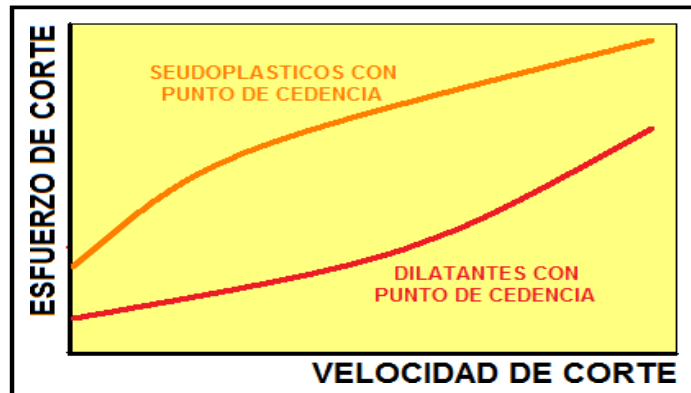
<http://www.ptolomeo.unam.mx:8080/xmlui/bitstream/handle/132.248.52.100/1103/A10.pdf?sequence=10>

Por debajo de este esfuerzo, la viscosidad se considera infinita. El concepto de esfuerzo cortante límite aparece cuando a gradientes de velocidad muy bajos persiste un esfuerzo cortante no despreciable, pero es probablemente un concepto inexacto. Lo que sucede en realidad es que la escala de tiempo experimental es limitada, y no permite medir gradientes de velocidad tan bajos que requieran excesivo tiempo de ensayo. Al aplicar un esfuerzo cortante más pequeño que el esfuerzo cortante límite se considera que el gradiente de velocidad es nulo ya que en el tiempo de duración del ensayo no se detecta ninguna deformación, pero probablemente presenta un valor muy bajo distinto de cero. De todo ello resulta que el esfuerzo cortante límite es más bien un dato extrapolado que una realidad física, y lo que sucede en realidad es que se tiene una viscosidad muy grande para valores muy bajos del gradiente de velocidad.



### **Fluidos pseudoplásticos y dilatantes con punto de cedencia:**

Son aquellos fluidos que exhiben un esfuerzo inicial finito o punto de cedencia. Una vez que el esfuerzo inicial ha sido rebasado, la relación entre el esfuerzo cortante, con la velocidad de corte resultante no es lineal.



*Ilustración 18 Comportamiento de FLUIDOS SEUDOPLÁSTICOS Y DILATANTES CON PUNTO DE CEDENCIA*

Fuente: Ptolomeo UNAM, 2002

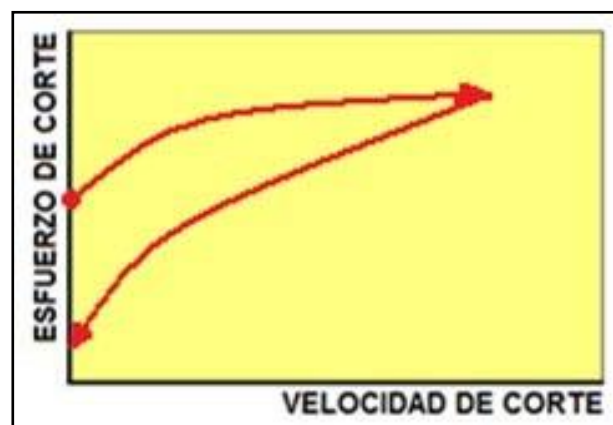
<http://www.ptolomeo.unam.mx:8080/xmlui/bitstream/handle/132.248.52.100/1103/A10.pdf?sequence=10>

### **Fluidos dependientes del tiempo.**

Estos fluidos se caracterizan porque sus propiedades reológicas varían con la duración del corte (esfuerzo cortante y velocidad de corte), bajo ciertas consideraciones. Los fluidos dependientes del tiempo se subdividen en:

#### **Fluidos tixotrópicos.**

Son aquellos fluidos en los cuales el esfuerzo cortante decrece con la duración del corte



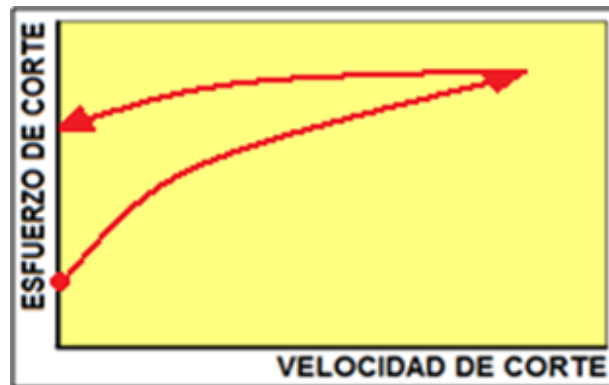
### *Ilustración 19 Comportamiento de un fluido tixotrópico*

Fuente: Ptolomeo UNAM, 2002

<http://www.ptolomeo.unam.mx:8080/xmlui/bitstream/handle/132.248.52.100/1103/A10.pdf?sequence=10>

#### **Fluido reopécticos.**

A diferencia de los fluidos tixotrópicos, el esfuerzo cortante se incrementa conforme se incrementa la duración del corte.



*Ilustración 20 Comportamiento de un fluido Reopéctico*

Fuente: Ptolomeo UNAM, 2002

<http://www.ptolomeo.unam.mx:8080/xmlui/bitstream/handle/132.248.52.100/1103/A10.pdf?sequence=10>

#### **Modelos reológicos.**

Un modelo reológico es una expresión matemática empírica que relaciona el esfuerzo cortante  $\tau$  (shear stress) con la rapidez de deformación  $\dot{\gamma}$  (shear rate). En este sentido,

se puede decir que la ley de Newton de la viscosidad es el modelo reológico más simple.

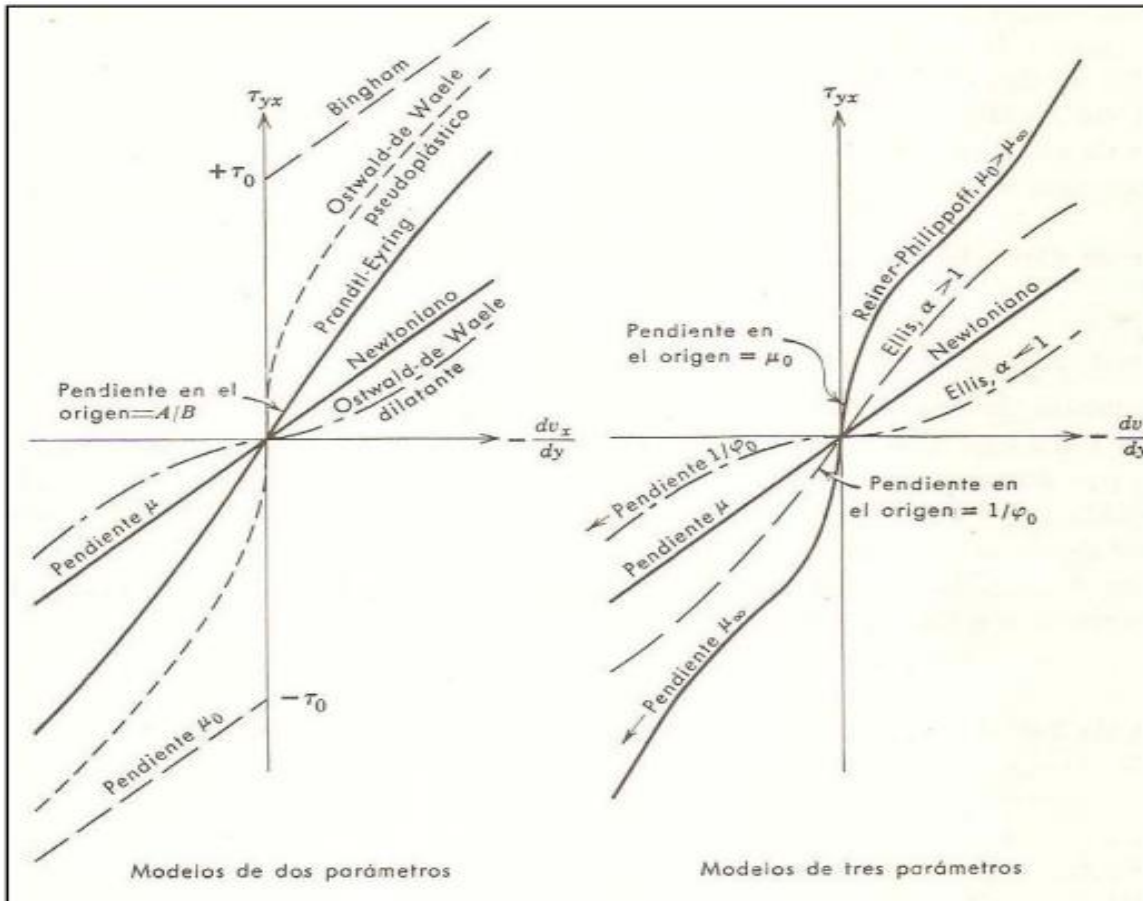


Ilustración 21 Resumen de modelos no-Newtonianos en estado estacionario

Fuente. Byron Bird, Warren E. Stewart y Edwin N. Lightfoot, 2002 fenómenos de transporte

### Modelo de bingham

Como su nombre lo indica, es el adecuado para describir el comportamiento de plásticos de Bingham (plásticos ideales). Tiene dos parámetros: el esfuerzo de cedencia ( $\tau_0$ ) y una viscosidad plástica ( $\mu_0$ )

Ecuación 10

$$\tau = \tau_0 + \mu\gamma$$

Con  $\gamma = 0$  para  $\tau < \tau_0$

Donde  $\mu$  es la viscosidad newtoniana del fluido y  $\tau_0$  es el esfuerzo de umbral o esfuerzo de cedencia. El esfuerzo de cedencia  $\tau_0$  está definido como el esfuerzo mínimo necesario para que un fluido empiece a fluir.

n este caso el comportamiento viscoso queda definido por,

*Ecuación 11*

$$n = \begin{cases} \mu + \frac{\tau_0}{\gamma} \\ \infty \end{cases}$$

Toda sustancia de Bingham; permanece rígida mientras el esfuerzo cortante es menor de un determinado valor  $\tau_0$  por encima del cual se comporta de forma semejante a un fluido newtoniano. Este modelo resulta suficientemente exacto para muchas pastas y suspensiones finas.

### **Modelo de ostwald – de waele (ley de la potencia)**

Este modelo sirve para el comportamiento de fluidos pseudoplásticos y dilatantes. Tiene dos parámetros: el índice de consistencia de flujo (K) y el índice de comportamiento de flujo (n)

*Ecuación 12*

$$\tau = K (\gamma)^{n-1}$$

*Ecuación 13*

$$n = K(\gamma)^{n-1}$$

Escrito de otra forma

*Ecuación 14*

$$\tau = \mu\gamma^n$$

donde:

$\mu = \text{indice viscoso}$

$n = \text{indice de consistencia.}$

$$\tau = \text{esfuerzo de corte}$$

donde  $\mu$  y  $n$  son constantes

En una representación gráfica de  $\log(\tau)$  vs  $\log(\dot{\gamma})$  la pendiente corresponde al parámetro “ $n$ ” que es el exponente del modelo de ley de potencias.

Entonces sustituyendo en la definición de viscosidad, se tiene que la viscosidad varía como,

*Ecuación 15*

$$\eta \equiv \frac{\tau}{\dot{\gamma}} = \frac{\mu \dot{\gamma}^n}{\dot{\gamma}}$$

Entonces se tiene que el comportamiento viscoso está dado por:

*Ecuación 16*

$$\eta(\dot{\gamma}) = \mu \dot{\gamma}^{n-1}$$

Cuando  $n < 1$  el modelo predice un comportamiento Pseudoplástico, y cuando  $n > 1$  da un comportamiento dilatante.

Cuando  $n = 1$ , el modelo se reduce a la ley de Newton de la viscosidad con  $\mu = K$ .

Por consiguiente, la desviación del valor de  $n$  con respecto a la unidad es una medida del grado de desviación del comportamiento newtoniano.

### **Modelo de Carreau**

Este modelo representa un fluido que a baja velocidad de deformación sigue la ley de Newton de la viscosidad, y a alta velocidad de deformación obedece la ley de la potencia.

Ecuación 17

$$\tau_{yx} = \left\{ \mu_{\infty} + \left( \mu_0 - \mu_{\infty} \right) \left[ 1 + (\lambda\gamma)^2 \right]^{\frac{n-1}{2}} \right\} (\gamma)$$

Ecuación 18

$$\eta = \mu_{\infty} + (\mu_0 - \mu_{\infty}) \left[ 1 + (\lambda\gamma)^2 \right]^{\frac{n-1}{2}}$$

donde:

$\mu_0$  = es la viscosidad aparente a baja velocidad de deformación (Pa · s)

$\mu_{\infty}$  = es la viscosidad aparente a alta velocidad de deformación (Pa · s)

$\lambda$  = es un tiempo de relajación (s)

$n$  = índice de comportamiento

### Modelo de Maxwell

Éste es el modelo lineal más simple que describe el comportamiento de un fluido viscoelástico.

Ecuación 19

$$\tau = \lambda_1 \frac{d\tau}{dt} = -\eta_0 \gamma$$

donde:

$\lambda_1$  = constante llamada tiempo de relajación

$\eta_0$  = viscosidad a rapidez de deformación cero

Cuando esfuerzo varía muy lentamente, se puede ignorar el segundo término del lado izquierdo, y el fluido se comporta como newtoniano. Por otro lado, si el esfuerzo

cambia rápidamente, se puede ignorar el primer término, integrar la ecuación, y se obtiene una ecuación para un sólido elástico (modelo de Hooke).

## Modelo de Eyring

*Ecuación 20*

$$\tau_{yx} = A \operatorname{arcsenh} \left( \frac{1}{B} \frac{dv_x}{dy} \right).$$

Este modelo deriva de la teoría cinética de los líquidos, de Eyring. El modelo de Eyring predice el comportamiento pseudoplásticos para valores finitos de  $\tau_{yx}$  y tiende asintóticamente a la ley de la viscosidad de Newton cuando  $\tau_{yx}$  tiende a cero, siendo en este caso:

*Ecuación 21*

$$\mu = \frac{A}{B}$$

## Módulo de elasticidad

El módulo de elasticidad es la medida de la tenacidad y rigidez del material del resorte, o su capacidad elástica. Mientras mayor el valor (módulo), más rígido el material. A la inversa, los materiales con valores bajos son más fáciles de doblar bajo carga.

El comportamiento elástico sigue el modelo de Hooke (Tadros, 2010). Así, la fuerza aplicada por unidad de área recibe el nombre de estrés (“stress”),  $\sigma$ , y es proporcional a la deformación provocada,  $\gamma$ , siendo la constante de proporcionalidad el módulo elástico,  $G'$  X|

$$\sigma = G' \gamma$$

### Modulo viscoso

El comportamiento viscoso sigue la ley de Newton (Tadros, 2010), en la que el estrés,  $\sigma$ , es proporcional a la velocidad de deformación del material o “shear rate”,  $\dot{\gamma}$ , siendo la constante de proporcionalidad la viscosidad del material,  $\eta$

$\eta$  se define como la viscosidad de corte (Pa.s.), mientras que  $G$  se define como el módulo de corte y equivale al cambio de estrés contra deformación.

$$G = \frac{\sigma}{\gamma}$$

donde:

$\sigma = \text{tension de corte}$

$\gamma = \text{deformación}$

Para un fluido newtoniano, la viscosidad es independiente de la velocidad de corte, y esto no ocurre con los fluidos no-newtonianos

Al hablar de viscoelasticidad es necesario hacer referencia a un tiempo de relajación característico del material. Esto debido a que la respuesta particular de una muestra en un experimento dado depende de la escala del tiempo de observación del proceso en relación con este tiempo de relajación. Si el experimento es relativamente lento, la muestra puede parecer más viscosa que elástica, mientras que, si el experimento es relativamente rápido, esta puede parecer más elástica que viscosa. De la coexistencia de ambas observaciones a escalas de tiempo intermedio, donde la muestra puede



parecer tanto elástica como viscosa, es de donde se obtiene un comportamiento viscoelástico. En otras palabras, si se aplica un rango muy amplio de esfuerzo sobre un espectro de tiempo muy amplio, o frecuencia, y se realizan medidas reológicas, es posible observar tanto propiedades líquidas como sólidas o viceversa.

Las propiedades como un sólido de un fluido a cualquier frecuencia son representadas por el módulo elástico ( $G'$ ), mientras que como líquido son descritas por el módulo viscoso ( $G''$ ). Las unidades de ambos módulos son pascal (Pa) en el sistema internacional y están definidos por las ecuaciones:

*Ecuación 24*

$$G' = G^* \cdot \cos \delta$$

*Ecuación 25*

$$G'' = G^* \cdot \sin \delta$$

donde  $G^*$  representa el módulo complejo de cizallamiento. A partir de estas ecuaciones, el desfase ( $\delta$ ) se puede relacionar al módulo elástico y viscoso por la ecuación:

*Ecuación 26*

$$\tan \delta = G''/G'$$

En este sentido, si el ángulo de desfase es un indicador de la presencia de propiedades elásticas o viscosas de un fluido, se puede establecer que si el valor de  $\delta$  está comprendido entre  $0^\circ$  y  $45^\circ$  el fluido tiene un comportamiento más elástico que viscoso, o viceversa, cuando  $\delta$  está comprendido entre  $45^\circ$  y  $90^\circ$

Otro tipo de sistemas en los que las propiedades viscoelásticas se ven seriamente modificadas por la presencia de una fase dispersa, son las mezclas poliméricas. La mayoría de los polímeros forman mezclas inmiscibles, sistemas multifásicos que a menudo muestran una morfología extremadamente compleja. Para poder obtener unas determinadas propiedades (térmicas, impacto, barrera, procesabilidad,

estabilidad dimensional, etc.) dichas mezclas deben ser modificadas mediante el empleo de compatibilizantes y un adecuado proceso de mezclado.

Sin embargo, hay materiales que no siguen la ley de Newton y por este motivo se han desarrollado modelos matemáticos

Representando el módulo elástico,  $G'$ , y viscoso,  $G''$ , respecto a la deformación (Ilustración 20) se obtiene una zona en la que ambos son independientes de la deformación aplicada. Esta zona se conoce como zona de viscoelasticidad lineal y existen modelos matemáticos para describir el comportamiento reológico de los materiales en esta región. El límite de esta región viene dado por la deformación crítica o “critical strain”, que se suele representar por  $\gamma_C$  (Ilustración 8: flecha 1), siendo este valor de deformación el valor a partir del cual se empieza a perder la estructura original del material (Tadros, 2010). Además, existe otro valor de deformación crítica conocido como “melting strain”,  $\gamma_m$ , en el que el valor del módulo elástico se iguala al valor del módulo viscoso (Ilustración 22)

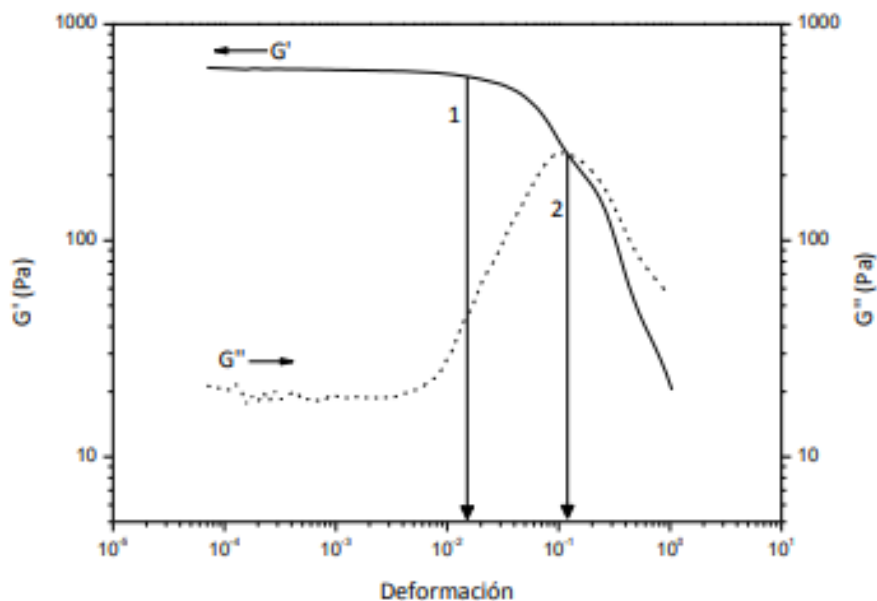


Ilustración 22 Evolución del módulo elástico ( $G'$ ) y viscoso ( $G''$ ) respecto a la deformación

A partir del valor de deformación crítica,  $\gamma_c$ , y el módulo elástico,  $G'$ , se puede calcular la energía de cohesión, (ecuación 27). Este valor, da una idea de la estabilidad de la estructura, ya que una mayor energía de cohesión implica una estructura más cohesionada y, por lo tanto, más estable (Ramsay, 1986; Sohm, 1989; Tadros, 1990).

*Ecuación 27*

$$E_c = \frac{1}{2} \gamma_c^2 G'$$

Además, con los valores del módulo elástico y viscoso se obtiene información del comportamiento viscoelástico del material. Así, si el módulo elástico es mayor que el viscoso el material tendrá un comportamiento predominantemente elástico, y de forma contraria su comportamiento será predominantemente viscoso.

### Potencial $\zeta$

Cuando una superficie sólida está en contacto con una solución acuosa, la formación de una carga interfacial causa el reacomodo de los iones libres locales en la solución para producir una región muy delgada de densidad de carga neta diferente de cero que está cercana a la interfase. El arreglo de cargas en la interfase sólido-líquido y el balance de los iones de carga contraria a la superficie sólida es lo que se refiere a la doble capa eléctrica. Existe una capa delgada de iones libres de carga contraria inmediatamente al lado de la partícula con carga superficial, llamada capa compacta.

Los iones en la capa compacta están inmóviles debido a las atracciones electrostáticas tan fuertes. Los iones que están afuera de la capa compacta sí se pueden mover. Esta parte de la doble capa eléctrica se llama capa difusa. El potencial zeta ( $\zeta$ ) es el potencial electrostático que divide dicha doble capa y la capa difusa. El factor más importante que afecta el potencial zeta es el pH.

Suponiendo que una partícula en suspensión tiene una carga negativa, si se agrega más álcali a la suspensión, entonces la molécula tenderá a adquirir una carga más negativa.

En cambio, si se añade ácido a la solución entonces se alcanzará un punto en el que la carga se neutralizará (punto isoeléctrico) y si se sigue agregando el ácido entonces la carga será positiva. Cabe mencionar que es en el punto isoeléctrico en el que los sistemas coloidales son menos estables.

El potencial  $\zeta$  es importante para varias aplicaciones, que incluye la estabilidad de emulsiones, caracterización de biopolímeros, transporte electrocinética de partículas, células sanguíneas, eficiencia de membranas, entre otras. Entender los distintos fenómenos coloidales e interfaciales asociados con estas aplicaciones requiere del conocimiento del potencial zeta, con la ayuda de la teoría cinética de Smoluchowski (1906), respecto al movimiento browniano de las moléculas en suspensión cuando interactúan con un campo eléctrico.

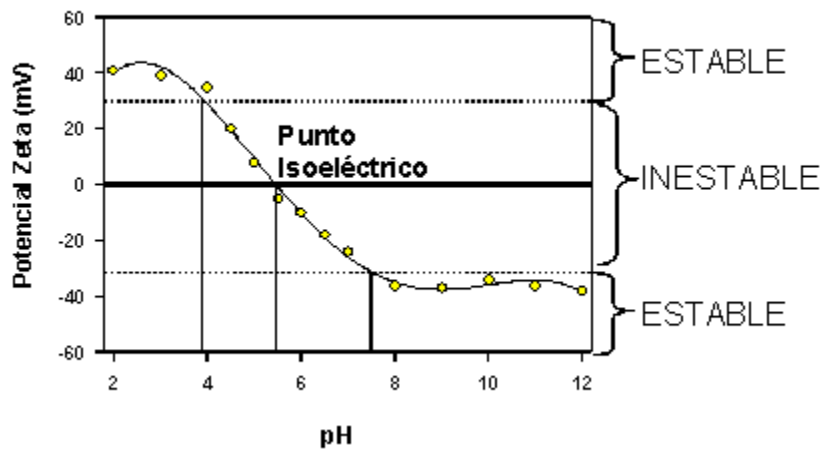


Ilustración 23 Potencial Z vs pH

Fuente: Quiminet, 2007, <https://www.quiminet.com/articulos/como-ayuda-el-potencial-zeta-en-las-formulaciones-de-suspensiones-y-emulsiones-21731.htm>

Cuando partículas con carga se aproximan entre ellas, el que se repelen depende del equilibrio entre las fuerzas de atracción experimentadas en todos los cuerpos, y de las fuerzas de repulsión determinadas por la magnitud del potencial en la capa de deslizamiento. Este es el potencial a una corta distancia de la superficie en donde las moléculas del dispersante se mueven con respecto a las moléculas en el límite de la superficie.

## Aplicaciones

Debido a sus propiedades características, las emulsiones altamente concentradas, tienen un amplio abanico de aplicaciones. Al presentar regiones hidrófilas y lipófilas bien definidas permiten la incorporación de moléculas de diferente naturaleza (Kunieda, 1990; Pons, 1993; Kunieda, 1997; Dunstan, 2011). Por ello, y por su elevada relación superficie/volumen entre otras propiedades, tienen aplicaciones en campos como el cosmético, alimentario, farmacéutico, en síntesis, de materiales, etc. (Mollet, 2001).

La utilización de emulsiones altamente concentradas como medios de reacción (Solans, 2001; Solans, 2003) ha permitido la formación de enlaces carbono- carbono (Espelt, 2003), y la obtención de aldehídos (Lendínez-Gris, 2005). Asimismo, se han utilizado como plantillas para la obtención de espumas sólidas (Williams, 1988; Esquena, 2003), polímeros (Ruckenstein, 1997; Audouin, 2014), así como otros materiales tanto macroporosos (Vílchez, 2012) como meso/macroporosos (Solans, 2003a; Nestor, 2013). Todas estas aplicaciones, han tenido en común diferentes mejoras respecto a los métodos convencionales, como la disminución en la utilización de solventes orgánicos, así como un aumento en las superficies específicas de los materiales obtenidos. A modo de ejemplo, en la Ilustración 22.4, se muestra un material meso/macroporoso obtenido a partir de una emulsión altamente concentrada (Esquena, 2006).

Una de las aplicaciones más destacada es su utilización como medios de liberación. En la industria cosmética y farmacéutica, se utilizan las emulsiones altamente concentradas como sistemas de liberación por vía tópica de una gran variedad de productos. La aplicación tópica de emulsiones altamente concentradas de tipo O/W, produce una sensación inicial de frescor, al evaporarse el agua, y un efecto brillante, ya que crean una película de aceite. Sin embargo, las emulsiones W/O son más adecuadas para aplicaciones tópicas ya que son más compatibles con las características fisiológicas de la piel (Mollet, 2001). Ambos tipos de emulsiones, O/W y W/O, se utilizan cotidianamente en formulaciones como, por ejemplo, en cremas hidratantes, pastas de

dientes, etc. También se utilizan en tratamientos de enfermedades crónicas de la piel como por ejemplo eczemas, psoriasis y dermatitis, y, entre otras, en formulaciones antiinflamatorias y antihistamínicas (Förster, 1998; Brown, 2012). Además de la industria cosmética y farmacéutica, las emulsiones altamente concentradas son de gran interés en la industria alimentaria (McClements, 2005).

### Justificación

La importancia del estudio de las emulsiones reside en las diversas aplicaciones que éstas pueden tener en varios campos industriales debido a sus propiedades. Dentro de sus aplicaciones en la industria alimentaria se les utiliza para encapsular ingredientes para su protección contra factores ambientales, dichos ingredientes pueden ser nutrientes, antioxidantes, nutracéuticos, saborizantes etc. La necesidad de nuevos materiales para la industria alimentaria aumenta, debido a que se necesita mejorar las características sensoriales que hasta ahora un solo sistema no logra cubrir y aumentar la vida de anaquel al estabilizarlos con ingredientes de origen natural y esto es posible mediante la integración de un complejo coacervado.

La presente investigación se enfocará en estudiar las diferentes relaciones en las que se forma una emulsión estabilizada con complejos coacervados de proteínas y polisacáridos controlando los pH y relación proteína-polisacárido. Los polisacáridos pueden controlar las propiedades de la fase acuosa en una emulsión, es decir no sólo aumentan su viscosidad sino que son responsables de la manifestación de propiedades viscoelásticas, por otro lado, las proteínas debido a su excelente comportamiento, como una buena biocompatibilidad, ecológica y biodegradabilidad, la proteína se usa con mayor frecuencia para la encapsulación de diferentes compuestos bioactivos.

Tomando en cuenta sus propiedades funcionales de los biopolímeros por separado se pretende formular un complejo coacervado que logre estabilizar una emulsión de aceite mineral.

## **Hipotesis**

La interacción entre el Aislado de proteína de suero de leche y Goma arábica pueden conformar complejos coacervados estables con la capacidad para emulsionar con aceite mineral

## **Objetivos**

### **Objetivo general**

Diseñar, caracterizar y evaluar a diferentes concentraciones la formación de complejos coacervados, el tiempo de vida medio y la estabilidad.

### **Objetivos particulares**

1. Preparar las soluciones de biopolímeros a diferentes condiciones de pH y concentración para establecer las condiciones óptimas mediante las pruebas de titulación protolítica y potencial zeta.
2. Preparar emulsiones aceite/agua empleando como agentes emulsionantes la relación óptima de los complejos de WPI-GA
3. Caracterizar e identificar las emulsiones producidas con aceite mineral, mediante análisis de estabilidad, tamaño de gota y reología.

## Metodología

Preparación de soluciones de goma arábica (GA) y aislado de proteína de suero de leche (WPI).

La goma arábica se dispersó en agua destilada a pH de hidratación y WPI se hidrato con pH igual a 3. Las dispersiones fueron sometidas a agitación con velocidad constante, a temperatura ambiente a 20°C durante 24 h para asegurar que las soluciones se homogenicen y se tenga una hidratación completa en los biopolímeros.

Para elaborar muestras de WPI y GA se tomaron en cuenta los siguientes pesos.

*Tabla 4 Relaciones de pesos de biopolímeros*

Relación	WPI(g)	GA(g)	Biopolímeros (g)	agua(g)	total(g)
(1:5)	1.67	8.33	10.0	80.0	100.0
(1.4:1)	5.83	4.17	10.0	80.0	100.0
(5:1)	8.33	1.67	10.0	80.0	100.0

### Titulación protolítica

Para determinar las relaciones estequiometria entre las dispersiones de GA y WPI se realizó una titulación protolítica. Con una muestra de cada una de las soluciones de 20 mL, el WPI se tituló con NaOH 0.1 M y se midió el pH con ayuda de un potenciómetro. Para la solución de GA se tituló con HCL 0.1 M de la misma forma se tomó pH con un potenciómetro (Conductronic, PH140, Toluca, México) y por último los resultados se compararan con los del agua destilada (curva de calibración).

### Preparación de los complejos WPI-GA

Las soluciones de WPI y GA se mantuvieron en agitación constante por 20 min a temperatura ambiente (20° C) a la solución de proteína manteniéndose en agitación se



le agrego la solución de GA. La determinación de la concentración óptima se obtuvo variando la concentración de los biopolímeros en la solución según la literatura se toma como referencia 1:5 y 5:1

El potencial Z de las soluciones de WPI y GA se midió de forma individual en función del pH para determinar el intervalo de pH óptimo para la formación de los complejos coacervados.

#### Medición de potencial Z

Los valores de pH de las soluciones de WPI y GA se midieron y ajustaron usando ácido clorhídrico con diferentes concentraciones (0.1M a 1M) y/o NaOH (0.1M a 1M)

Se preparan soluciones de los biopolímeros con diferentes pH's dentro de los límites de 2 y 7 mientras que la interacción de los complejos en el Potencial Z se midió variando las concentraciones de los polímeros (véase ilustración 27)

#### Formulación de emulsiones

Se formularon emulsiones con aceite mineral y como agentes emulsionantes las diferentes relaciones de biopolímeros. En primera instancia se preparó la fase continua (solución de GA y WPI) con la ayuda de un equipo homogeneizador (Ultraturrax T-50, Toluca, México) y en un medio frío se le añadirá al complejo la fase dispersa (aceite mineral) lentamente y durante 10 min se mantuvo en 1200 rpm para después pasar a 6400 rpm por 30 min. Las emulsiones se dejaron reposar por 24 h.

#### 6.- Pruebas de estabilidad:

Índice de cremado: se colocó en tubos de centrifugado transparente de 50 ml de la emulsión de cada una de las relaciones y se monitoreo durante 8 semanas la separación de fases (cremado)

Tamaño de gota: durante 8 semanas se monitoreo el diámetro de las gotas de cada una de las emulsiones con un microscopio Motic BA310E TLED Toluca, México se tomaron

fotográficas del crecimiento de gotas. Se graficaron los resultados para determinar la estabilidad cinética.

#### 7.- Cinética de coalescencia de las emulsiones

La velocidad de coalescencia sigue, en gran parte, una cinética de primer orden y puede ser representada como:

*Ecuación 28*

$$\frac{N_0}{N_t} = e^{Kt}$$

donde:

$N_0$  = *numero de gotas en tiempo cero*

$N_t$  = *numero de gotas evaluado en tiempo t*

$K$  = *tasa de coalescencia*

La tasa de coalescencia está vinculada a la probabilidad de ruptura de la capa interfacial entre las gotas en un tiempo.

*Ecuación 29*

$$N_t = \frac{6\phi 10^{12}}{\pi D_t^3}$$

donde:

$\phi$  = *fraccion volumetrica de aceite*

$D_t$  = *Diametro promedio volumetrico de las gotas evaluados en tiempo t*

Se realizará un gráfico de  $\ln\left(\frac{D_t}{D_0}\right)$  en función del tiempo para cada muestra de emulsión con la finalidad de obtener la constante de velocidad.

## Resultados y Discusión

La Ilustración 24 muestra la curva de valoración protolítica y el punto de inflexión de la curva de valoración de la dispersión de WPI. Cuando se valora WPI con solución de NaOH, los iones hidroxilo disociados  $\text{OH}^-$  reaccionan con los grupos amino ( $\text{NH}_3^+$ ), mientras que los iones sodio ( $\text{Na}^+$ ) interactúan con los grupos carboxilo ( $\text{COO}^-$ ) (Espinosa-Andrews et al., 2010).

### Titulación Protolítica

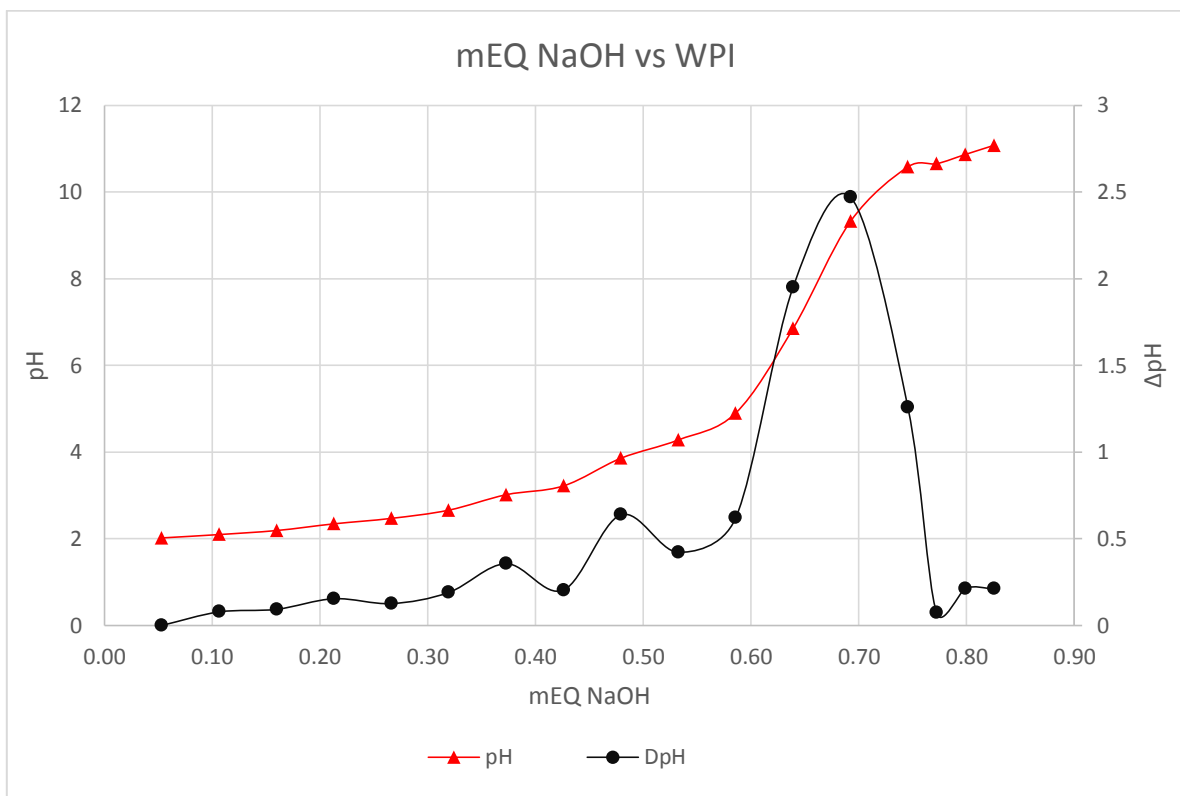
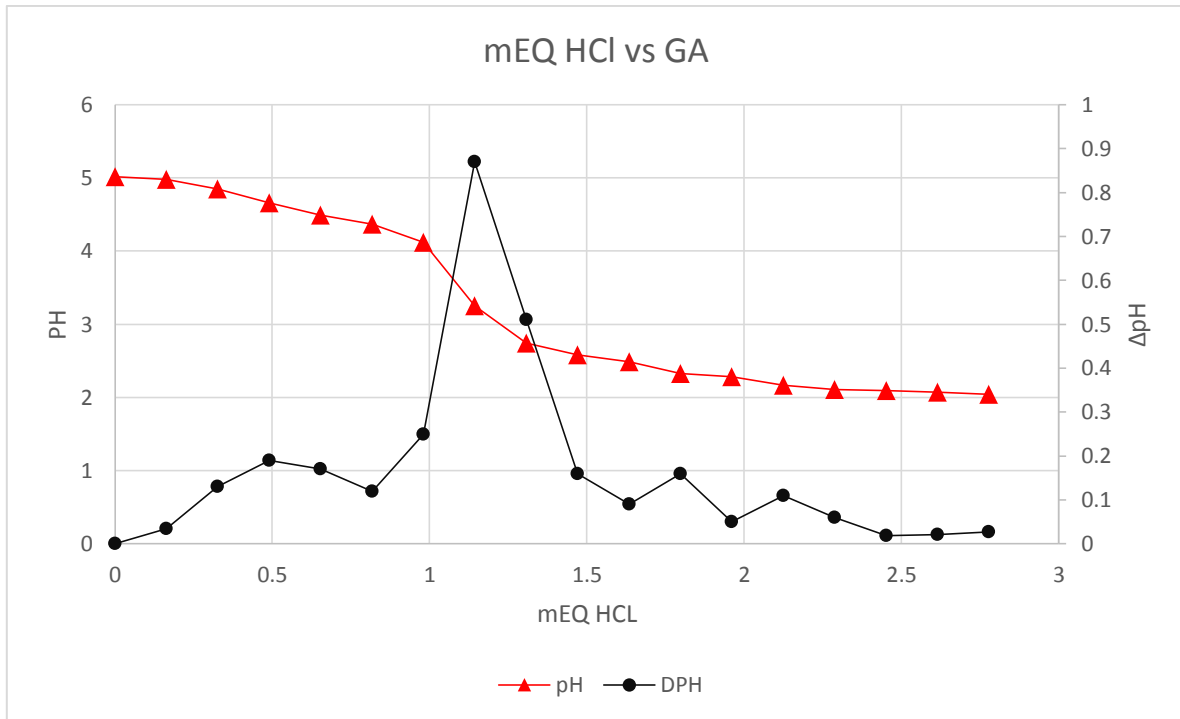


Ilustración 24 meq por NaOH por 1 g de WPI



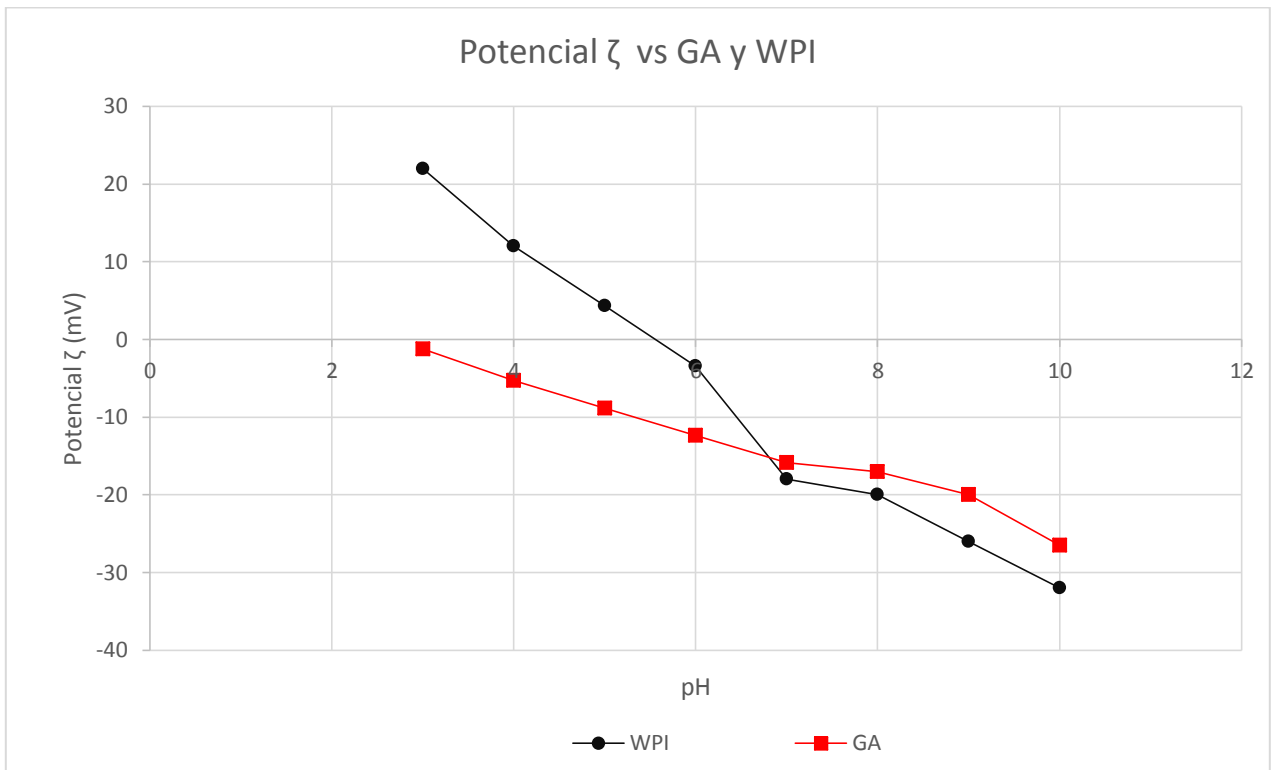
*Ilustración 25 meq de HCl por 1gr de GA*

Por otro lado, la titulación de polisacáridos con HCl promueve la formación de un gradiente de protonación en el cual los iones de hidroxilo son detenidos por la estructura molecular del polisacárido acompañada de una reacción de condensación (Beck, Jekle y Becker, 2011). Asimismo, el grado de protonación de los biopolímeros dependerá de la cantidad de solución de HCl utilizada. La Ilustración 24 muestra que la protonación máxima de WPI se logra con 0.70 mEq de NaOH / g de WPI. Por otro lado, la Ilustración 25 muestra que la protonación máxima de GA se obtuvo con 1.1 mEq de HCl / g de GA.

#### Potencial z

La dispersión de WPI exhibió un comportamiento catiónico máximo en un valor de potencial  $\zeta$  de +20 mV a pH = 3.0. Para valores de pH superiores a su pI, El WPI mostró carácter aniónico debido a la desprotonación de los grupos carboxilo derivada de la

presencia de iones hidroxilo ( $\text{OH}^-$ ). Estos valores están respaldados con los obtenidos por Klein et al. (2010).

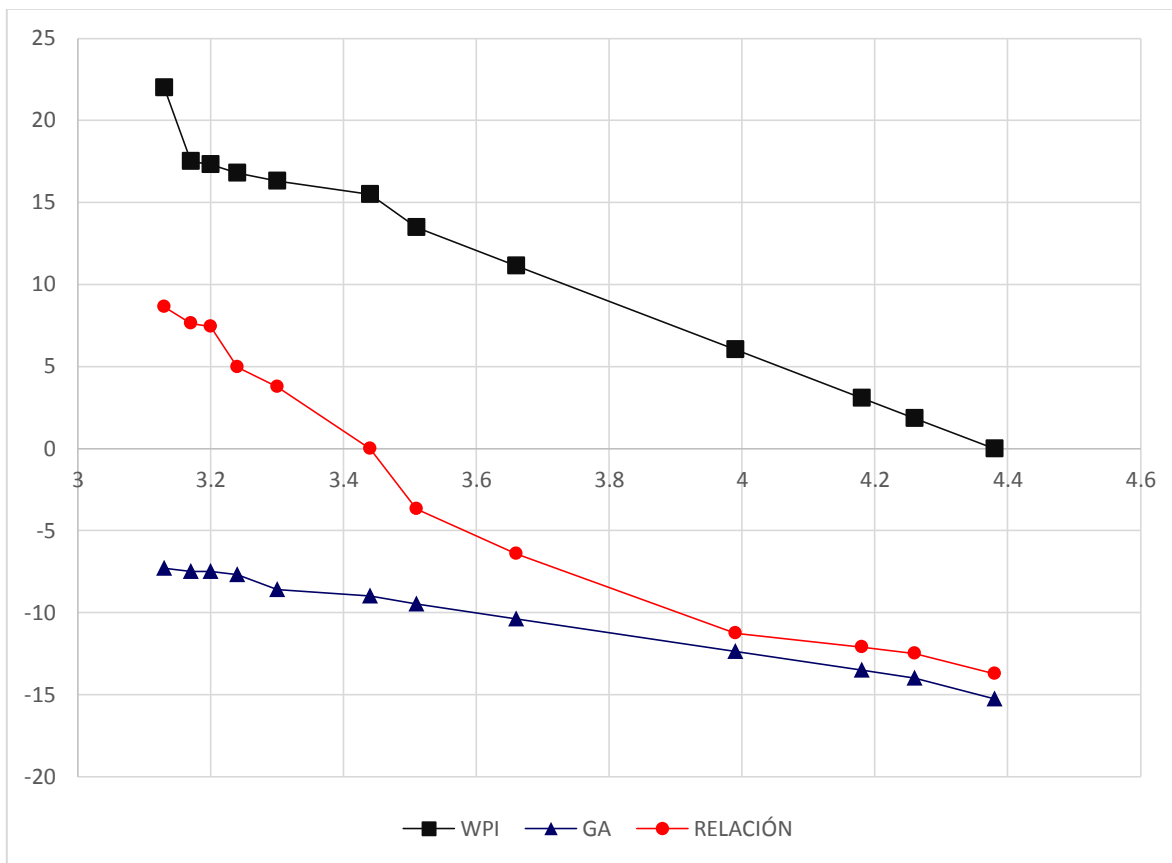


*Ilustración 26 Potencial Z vs GA y WPI*

La GA tiene un carácter aniónico por lo que el pH se dejara constante en el de pH de hidratación. Adicional expuso un comportamiento como un biopolímero aniónico con un incremento progresivo del potencial  $\zeta$ .

Esta característica fue inducida por la ionización de los grupos carboxilo residuales (Yang et al., 2012; Espinosa Andrews et al., 2013) estos resultados pueden relacionarse con el contenido de WPI; a mayor contenido de proteína mayor será la interacción entre los grupos amino y carboxilo.

La Ilustración 27 muestra la trayectoria de la curva de titulación de la dispersión WPI (1.0% p / p) ajustada a un pH inicial de 3.0 (carácter catiónico máximo), utilizando como solución valorante para la dispersión GA (0.1% p / p). Se logra observar una fuerte disminución del potencial  $\zeta$  (~ 13%) a un pH de 3.6, causado seguramente por la atracción electrostática.

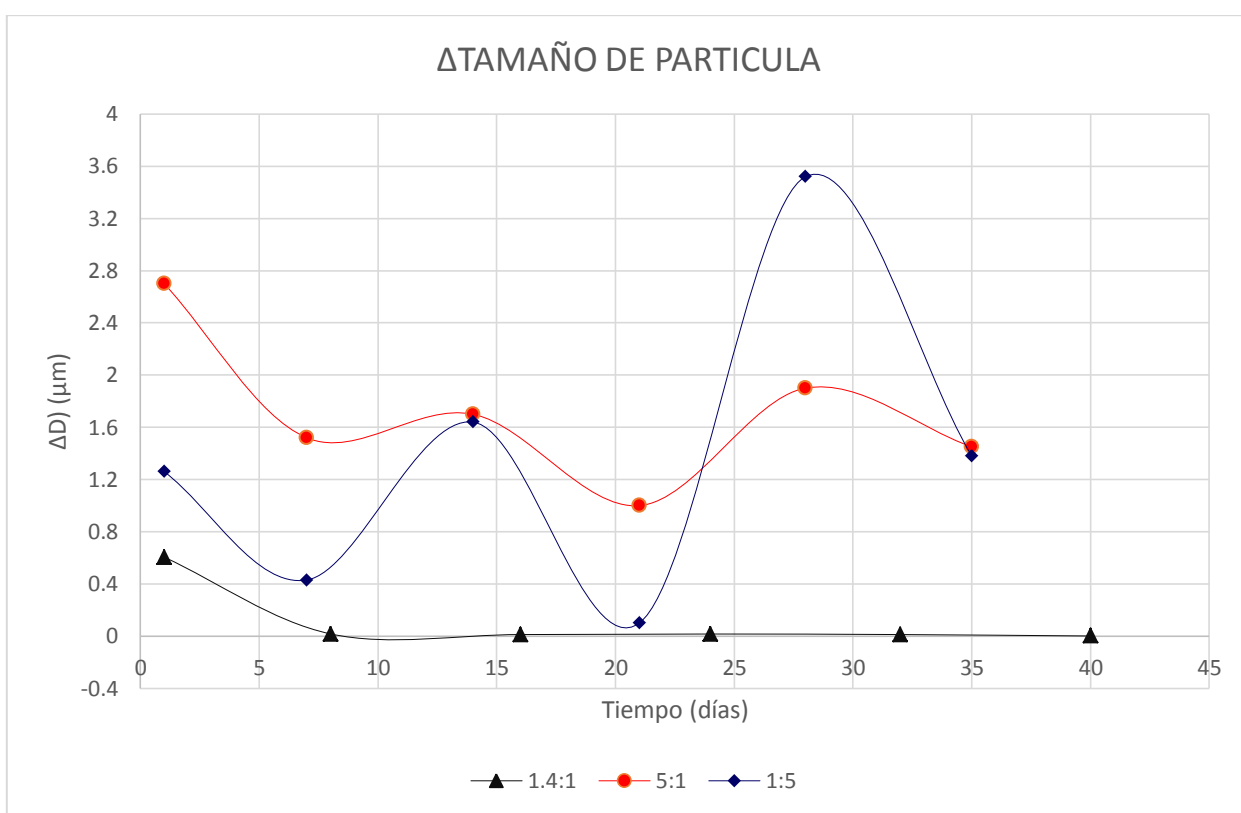


*Ilustración 27 Determinación de relación óptima de WPI-GA*

Se observa en el gráfico 28 que en el rango R: WPI-GA de 5:1 y 1:5, se conservó el carácter catiónico del complejo. Consecutivamente, el complejo logra la interacción máxima a pH = 3.47 y R: WPI-GA = 1.4: 1. Conforme aumentó la proporción de GA, disminuye paulatinamente el valor de potencial  $\zeta$  hasta que logra alcanzar un valor aproximado de -15 mV a pH= 4.4. EL complejo formado por GA y WPI tiene variaciones altas a cambios de pH, esto se debe a la diferencia en el contenido de proteínas y la capacidad de estabilizar las cargas para un rango de pH dado.

### Tamaño de gota

Se observó la emulsión en el Microscopio biológico binocular MOTIC CMBA210. Y se midió el tamaño de gota con el software de las diferentes emulsiones preparadas. La ilustración 28 presenta el comportamiento del cambio en tamaño de gota con las diferentes proporciones.



*Ilustración 28 diferencia en diámetro de gota.*

La muestra 5:1 muestra un comportamiento ligeramente lineal el exceso de WPI en el complejo ayuda a la estabilización de este, sin embargo, la poca concentración de GA interrumpe la estabilidad de la emulsión. Por otro lado, la muestra 1:5 tiene cambios abruptos en el tamaño de gota, la baja concentración de WPI no crea las interacciones electrostáticas para estabilizar la emulsión. La variación en los resultados de la muestra

de 1.4:1 no son significativos dada la proporción de los biopolímeros, estos logran la máxima interacción (potencial  $\zeta=0$ )

### Cinética de coalescencia

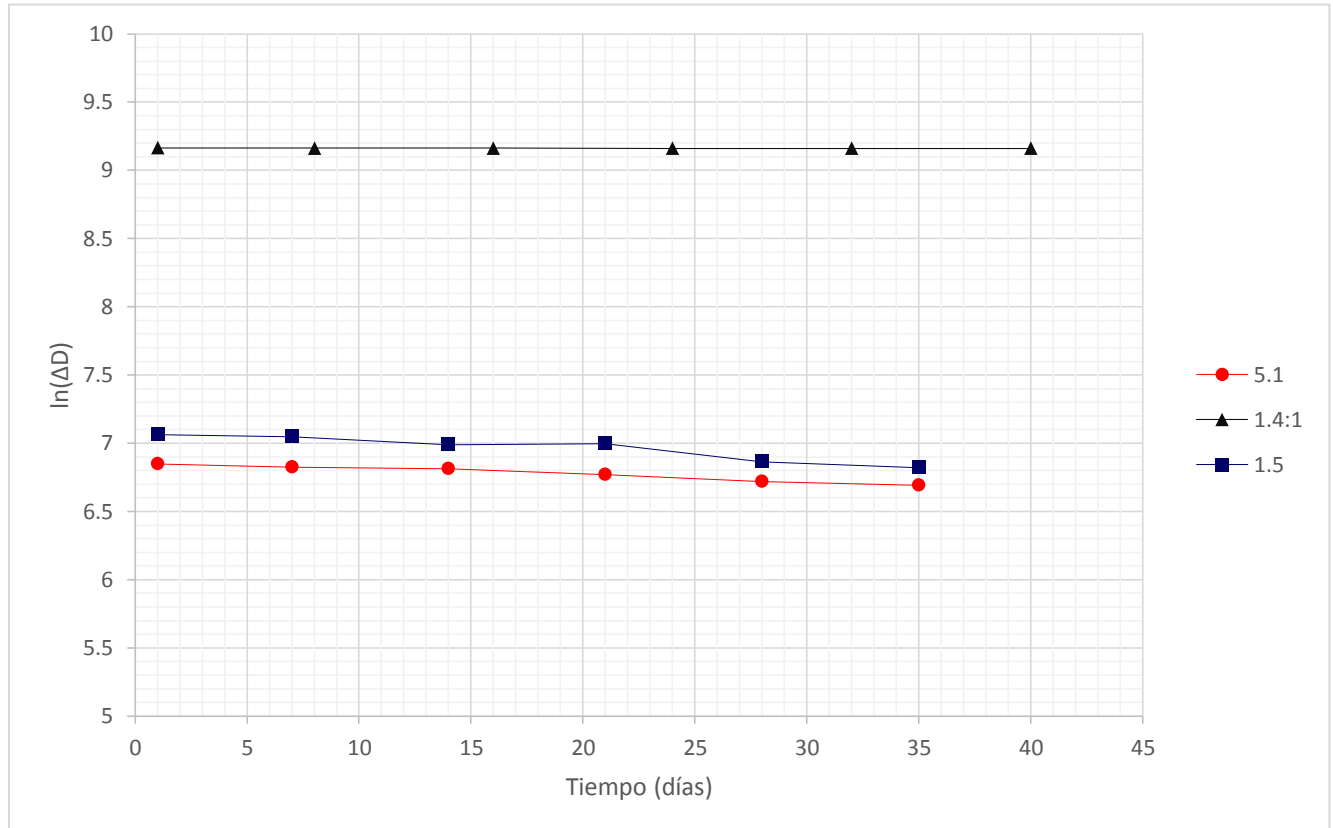


Ilustración 29 Cinética de coalescencia

La ilustración 29 muestra el cambio en el tamaño promedio volumétrico de partícula de las emulsiones usando como agente emulsionante los complejos formados con WPI-GA se realizó la medición durante 7 semanas. Para las tres muestras existen cambios en el tamaño de partícula sin embargo para la muestra de 1.4:1 el cambio fue poco en comparación con el de las muestras de 1:5 (excedente de GA) y 5:1 (excedente de WPI)



Tabla 5 resultados

Emulsión	Incremento en tamaño de gota ( $\mu\text{m}$ )	Promedio de incremento ( $\mu\text{m}$ )
1:5	8.0	1.37
1.4:1	0.66	0.11
5:1	10.27	1.71

La tabla 5 muestra el ponderado del cambio entre cada medición durante las 7 semanas de monitoreo. Adicional muestra el incremento del tamaño de gota entre el tiempo 0 (inicio de emulsión) a la semana 7 que concluyo la revisión.

Se determino el diámetro promedio volumétrico de los glóbulos de las emulsiones utilizando un analizador de tamaño y distribución de partículas Malver MasterSize 2600 (Malvern Instruments, Works, Inglaterra), y se calculó la tasa de coalescencia específica ( $K_c$ ) considerando que la velocidad de coalescencia en las emulsiones sigue una cinética de primer orden.

En la tabla 6 se presentan los valores de la constante cinética de orden uno ( $K_c$ ) de las emulsiones, así como su respectivo coeficiente de determinación ( $R^2$ ), encontrando un correcto ajuste de los datos ( $R^2 \sim 1$ ) a una cinética de primero orden. La emulsión 1.4:1 es ligeramente más estable a través del tiempo que las emulsiones 5:1 y 1:5

Esto se debe a que las gotas muy pequeñas forman emulsiones más estables en comparación de las gotas más grandes dado que tienen una mayor probabilidad a la coalescencia. Además, las gotas dispersas aumentarán su tamaño en relación con el número de colisiones

Tabla 6 Resultados de cinetica

Emulsión	$K_c$ ( $\text{s}^{-1}$ )	$R^2$
1:5	$9.3 \times 10^{-5}$	0.9037
1.4:1	$1.87 \times 10^{-5}$	0.9568
5:1	$4.8 \times 10^{-5}$	0.83

Como se puede observar la adición del WPI disminuye el diámetro de los glóbulos de la emulsión. Este comportamiento en el diámetro se puede basar en el hecho de que el complejo electrostático WPI-GA interactúa fuertemente con la fase oleosa. Debido a esto, durante la formación de las emulsiones la rapidez de adsorción del complejo WPI-GA en las interfases formadas es mayor que la rapidez de adsorción de la goma arábica, como consecuencia de, por un lado, un mayor reacomodo de la GA en la interfase, y por otro, la posible interacción de los grupos amino del WPI con el aceite, 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 el diámetro en las emulsiones O/W presenta un máximo a 0.2%. el valor obtenido de Kc es muy bajo por lo que cinéticamente entre más bajo sea este valor mayor estabilidad tendrá la emulsión.

#### Índice de cremado

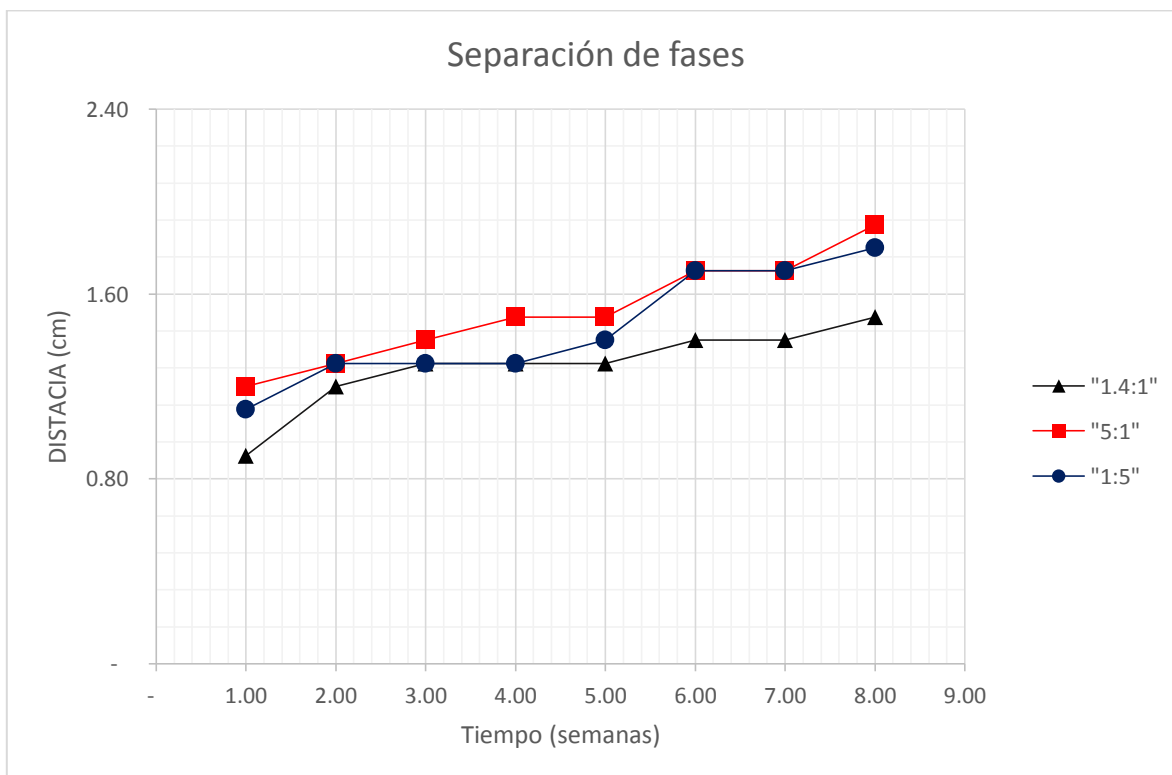


Ilustración 30 separación de fases a través del tiempo.

Debido a las proporciones de los biopolímeros en la emulsión 1.4: 1 esta muestra una separación mínima y estable con un comportamiento ligeramente lineal. Por otro lado, las dos emulsiones restantes de 5:1 y 1:5 muestran mayor incremento en el cremado. Las partículas de la emulsión se concentran en la parte de arriba según la densidad de las dos fases en la muestra, a mayor separación de la fase menor es la estabilidad en la emulsión.

La tabla de abajo muestra los valores del cremado a lo largo de las 8 semanas

*Tabla 7 velocidad de cremado*

<b>EMULSIÓN</b>	<b>CREMADO (cm)</b>	<b>VELOCIDAD PROMEDIO (cm/sem)</b>
<b>1.4:1</b>	1.5	0.39
<b>5:1</b>	1.9	0.47
<b>1:5</b>	1.5	0.38

Tanto la velocidad de cremado como la distancia de separación en la muestra de 1.4:1 y 1:5 es menor a consideración de la emulsión de 5:1. El fenómeno de cremado no afecta la distribución de tamaño de gotas sin embargo según la ley de Stokes la velocidad de cremado es directamente proporcional al tamaño de glóbulos. Cuanto más grande sean los glóbulos, mayor será el cremado. Por lo tanto, para minimizar el cremado, el tamaño de glóbulos debe ser homogéneo.

Otro factor influyente es la viscosidad, La velocidad de Cremado es inversamente proporcional a la viscosidad de la fase continua, esto es, a mayor viscosidad de la fase continua, menor será el cremado. Por lo tanto, para evitar el cremado en emulsiones, la viscosidad de la fase continua se incrementó añadiendo un inductor de viscosidad apropiado: goma arábiga. Para el caso de la emulsión 1:5 (exceso de GA) se justifica el bajo valor de cremado.

## Propiedades reológicas

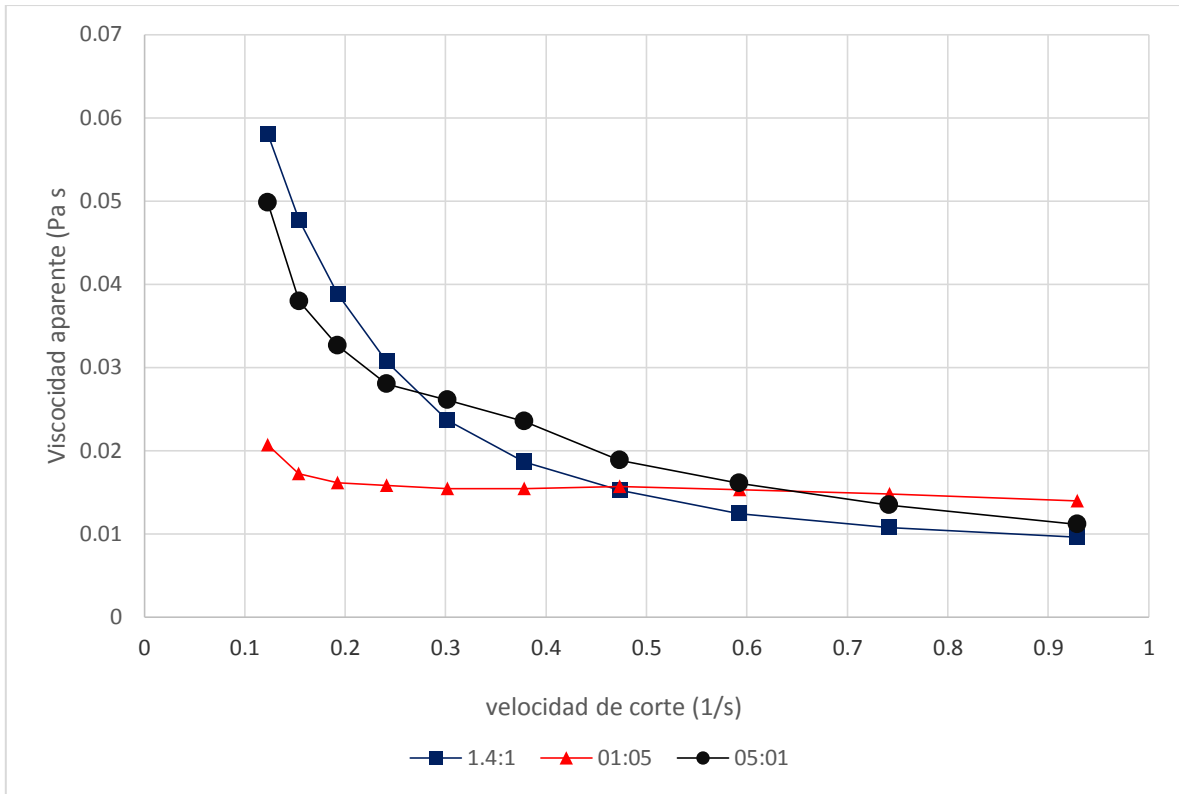


Ilustración 31 Velocidad de corte vs viscosidad

La relación entre la viscosidad aparente y la velocidad de corte de las emulsiones de los complejos WPI-GA es representada con un gráfico (Ilustración 31). La emulsión 1.4: 1 exhibe valores iniciales de viscosidad 3 veces mayores que la emulsión 1:5. Y un comportamiento similar a la emulsión 5:1. La mayor viscosidad observada se puede relacionar con el alto contenido proteínico de WPI con respecto a la GA. Las dispersiones base-proteína, se asocian con una mayor retención de agua y la capacidad de generar enlaces que contribuyen a aumentar la viscosidad del medio.

En relación a las curvas de flujo se observa que los complejos promovieron la formación de emulsiones con comportamiento similar. La ley de potencia fue usada para analizar las propiedades de flujo de las emulsiones, presentando una tendencia hacia un comportamiento de fluido newtoniano. De acuerdo con los resultados del

índice de comportamiento de flujo (Tabla 6), concurre una relación lineal entre el esfuerzo y la velocidad de corte debido a que el valor de  $n$  es cercano a 1 ( $n \sim 1$ ).

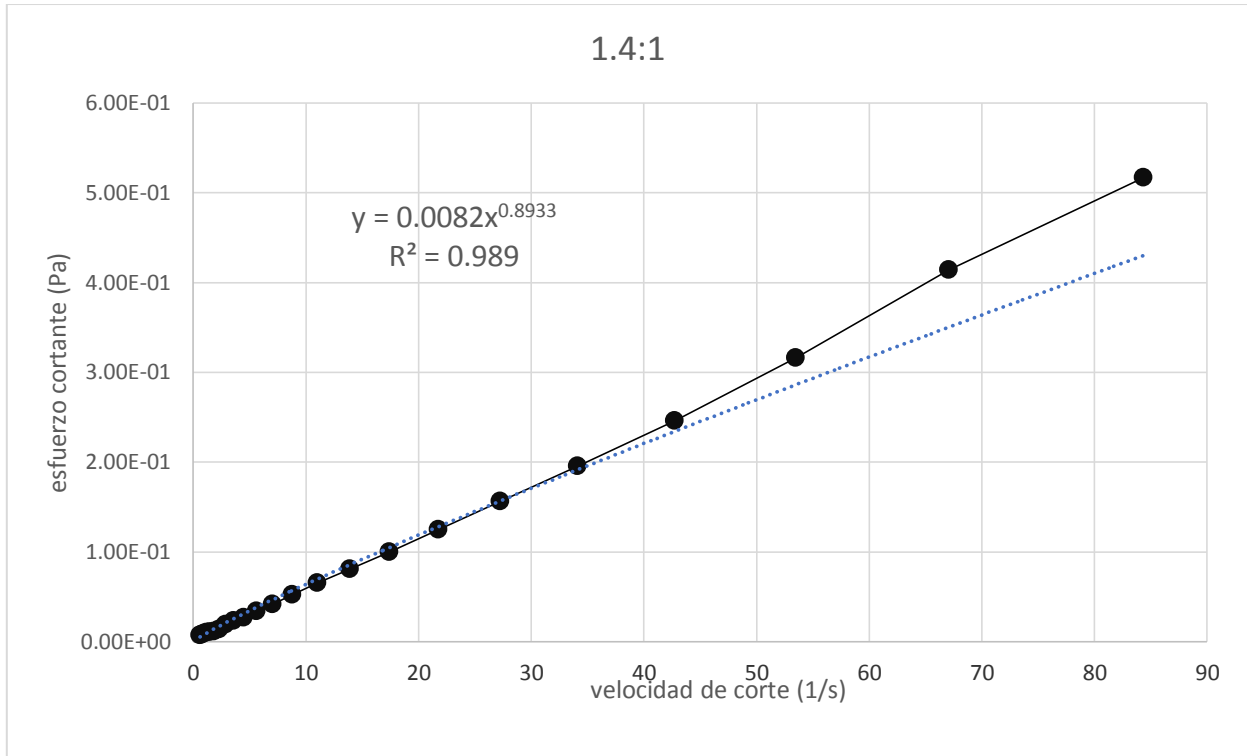


Ilustración 32 comportamiento de flujo emulsión 1.4:1

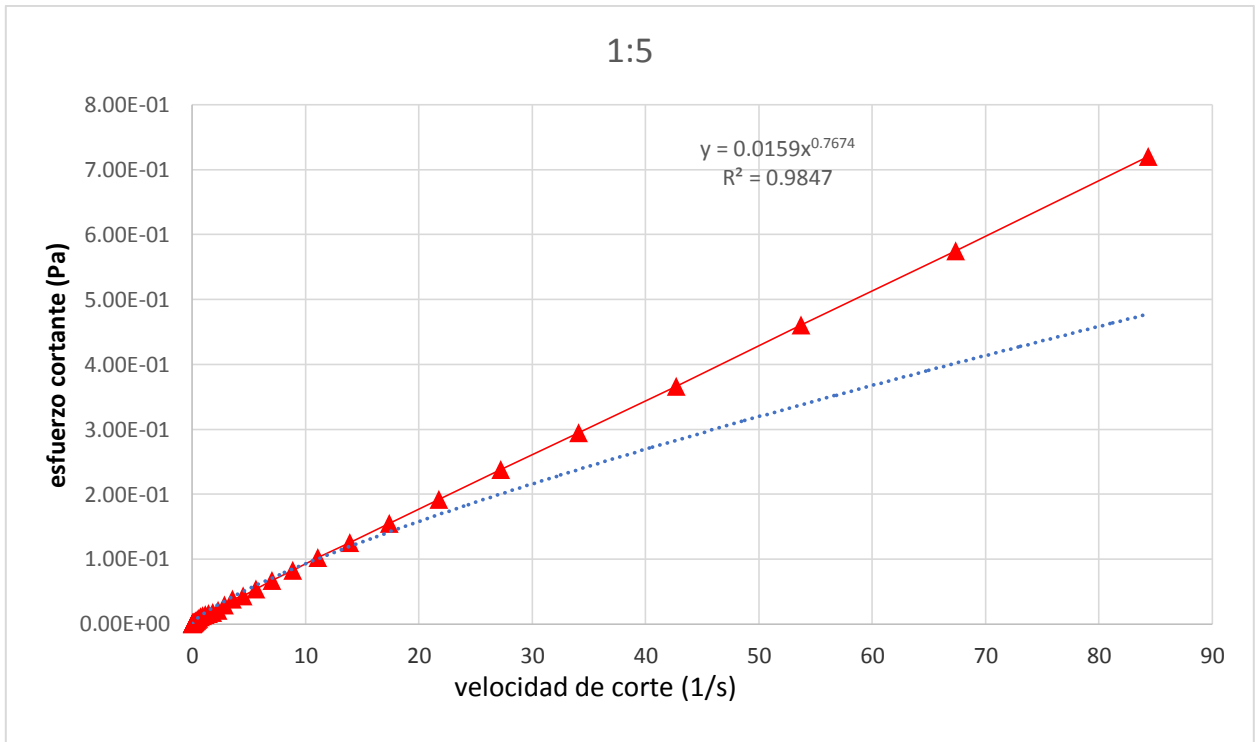


Ilustración 33 Comportamiento de flujo, emulsión 1:5

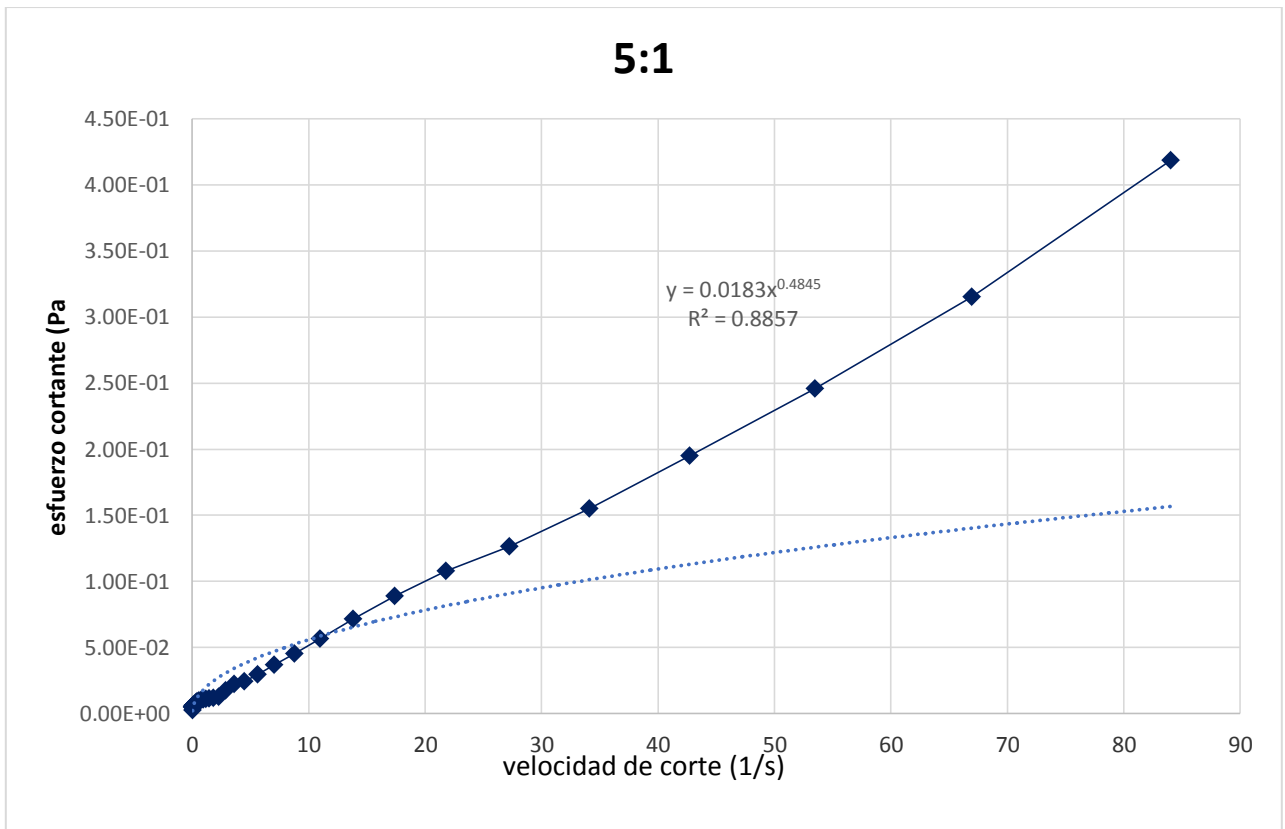


Ilustración 34 comportamiento de flujo, emulsión 5:1

A continuación, se muestran los valores obtenidos de la ley de potencia.

*Tabla 8 Valores de ley de potencia*

<b>Muestras</b>	<b>K</b>	<b>n</b>	<b>R</b>
<b>1.4:1</b>	0.019	0.48	0.86
<b>1:5</b>	0.019	0.016	0.22
<b>5:1</b>	0.0183	0.48	0.88

Según los parámetros de la ley de potencia si  $n < 1$  el fluido tiene un comportamiento newtoniano. En las tres emulsiones se observan valores de  $n$  menores a 1. Para el parámetro de viscosidad aparente ( $K$ ) una viscosidad elevada disminuye la frecuencia de colisiones entre las gotas dispersadas y por tanto la energía de colisión, por lo que resulta ser favorable a la estabilidad de la emulsión por lo que tanto la muestra de 1:5 y 1.4:1 muestran valores altos de viscosidad aparente sin embargo el mejor ajuste a la ley de Ostwald lo tuvo la muestra de 1.4:1.

Modulo elástico y viscoso.

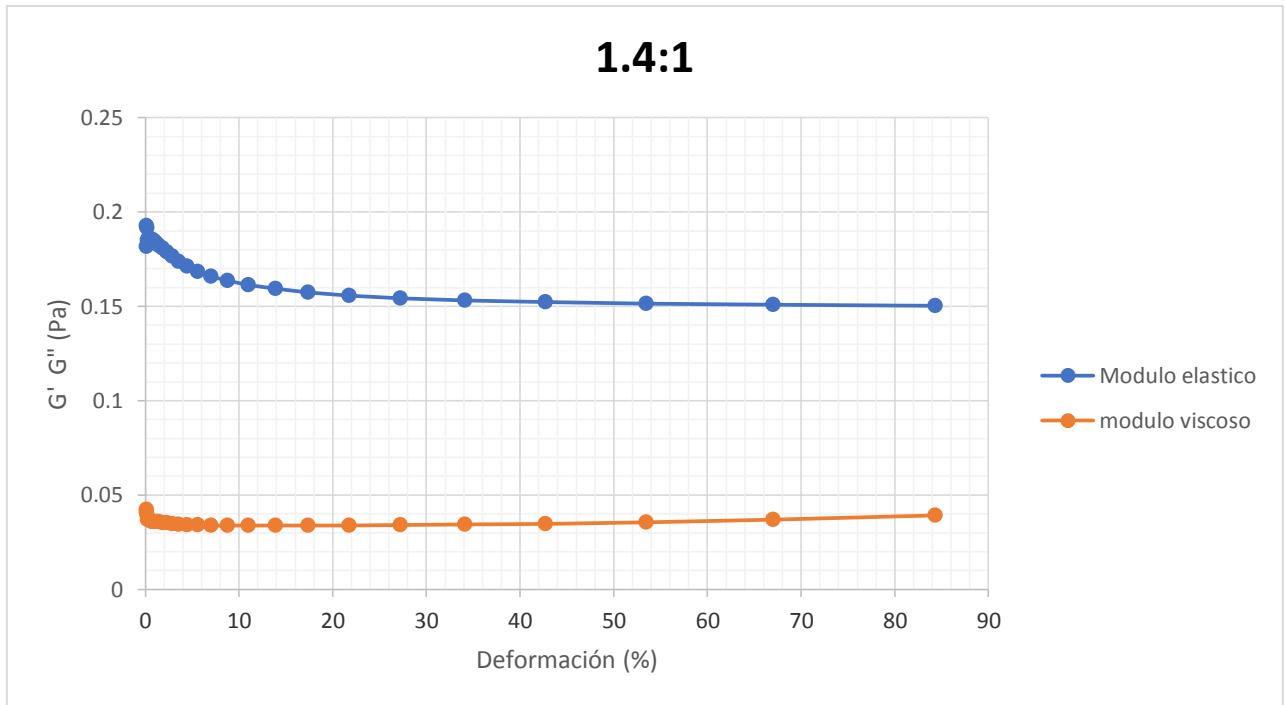


Ilustración 35 Modulo elástico y Modulo viscoso, emulsión 1.4:1

La emulsión se caracterizó por presentar una región viscoelástica lineal (RVL) donde  $G'$  y  $G''$  exhiben valores constantes a pequeñas deformaciones, seguida por una región viscoelástica no lineal diferenciada por una inflexión de los módulos a valores elevados de deformación. Los valores de  $G'$  predominaron por arriba de los valores de  $G''$  hasta un 15% de deformación, indicando que el comportamiento fue predominantemente elástico a ese porcentaje de deformación. Termodinámicamente, significa que la energía que se pierde en la emulsión es menor a la energía que se almacena hasta 15% de deformación de la muestra. Contrariamente, a porcentajes de deformación mayores a 15%, las propiedades viscosas predominan sobre las elásticas



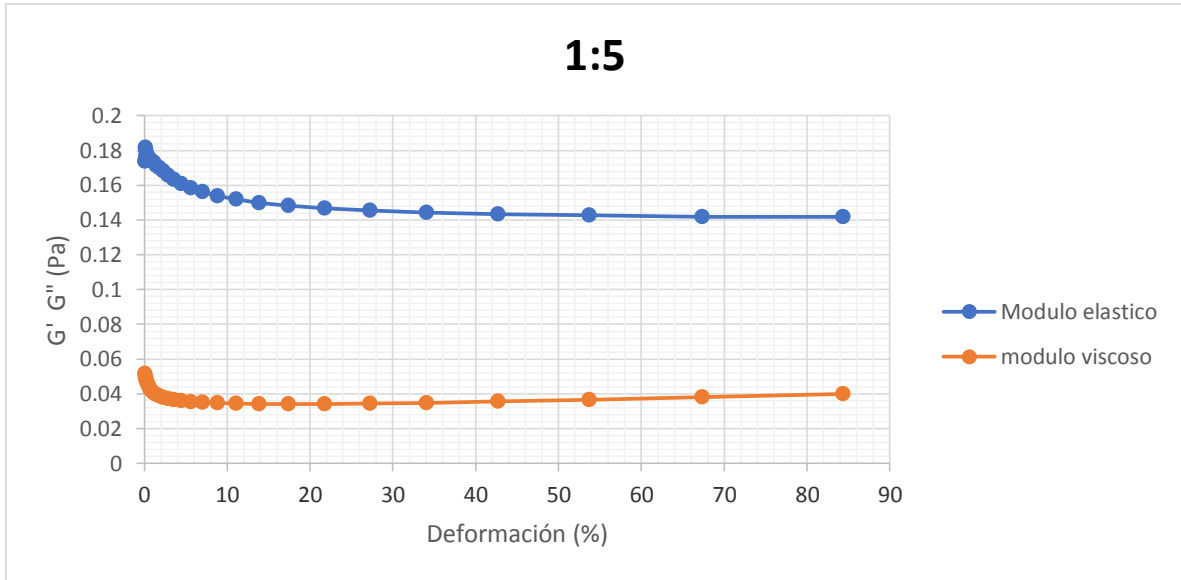


Ilustración 36 Modulo elástico y Modulo viscoso, emulsión 1:5

La relación de biopolímero modifica de manera importante las propiedades de textura y viscoelásticas de los complejos coacervados. Mostrando cambios en los valores de  $G'$  y  $G''$  esto se atribuye al grado de interacción entre los biopolímeros exhibiendo complejos con diferentes propiedades.

Este comportamiento puede ser atribuido a las interacciones electrostáticas que ocurren en los Coacervados, ya que, a mayor interacción entre los biopolímeros se obtienen complejos de mayor carácter viscoelástico.

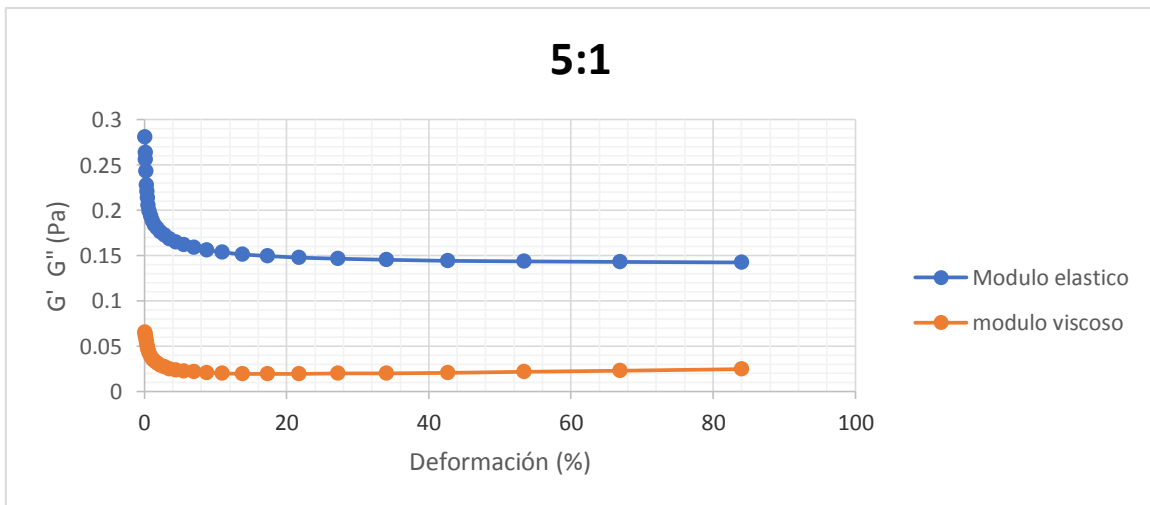


Ilustración 37 Modulo elástico y Modulo viscoso, emulsión 5

Se observa que en las diferentes emulsiones predominó  $G'$  sobre  $G''$  en todo el intervalo estudiado, por lo que estas relaciones presentan un comportamiento predominantemente elástico. El resultado de la coacervación requiere ser evaluado en sus propiedades reológicas, ya que de ello depende la utilidad que puedan tener en el diseño de formulaciones en el que se vea implícito el uso de coacervados complejos.

Este efecto es debido a que las curvas que describen el módulo elástico presentan valores mayores que las que describen el módulo viscoso. En todas las muestras el valor del módulo elástico  $G'$  presenta una dependencia a la deformación mucho más grande que la que presenta el módulo viscoso  $G''$ , como prueba de que su capacidad para disipar la energía aplicada es mayor que para almacenarla.

## Conclusiones

La formación del complejo coacervado entre el Aislado de proteína de suero de leche (WPI) y la Goma arábica (GA). Usando las pruebas de Titulación protolítica y Potencial zeta, se encontró que las condiciones óptimas de máxima interacción entre WPI y GA fueron a  $\text{pH} = 3.47$  y  $\text{RPP} = 1.4:1$ .

La mayor viscosidad observada (emulsión 1:5) se puede relacionar con el alto contenido de GA con respecto a la WPI. Sin embargo, las dispersiones base-proteína, se asocian con una mayor retención de agua y la capacidad de generar enlaces que contribuyen a aumentar la viscosidad del medio. Por lo que la relación de 1.4:1 con un potencial  $z=0$  mV puede aumentar la viscosidad del medio.

El índice de coalescencia de la emulsión 1.4:1 fue bajo debido al tamaño de gota pequeño que caracterizo a esta emulsión. Mientras las gotas grandes tienden a la coalescencia (1:5) las gotas dispersas aumentan su tamaño (5:1)

El aceite mineral emulsionado a condiciones óptimas de los complejos WPI-GA como agente emulsionante: presentaron un incremento en el tamaño de gota través del tiempo correspondiente a una cinética de coalescencia de primer orden para el caso de 1.4:1 ( $k_c = 1.87 \times 10^{-4} \text{ s}$ ). La emulsión promovió la formación de un sistema con características Newtonianas, en el que el modelo reológico de Ostwald representó adecuadamente este comportamiento con respecto a los datos experimentales ( $R > 0.86$ ). Las propiedades dinámicas mostraron una región viscoelástica no lineal por encima del 10% de deformación. A medida que se aumenta la concentración de la fase dispersa, se incrementa la energía necesaria para homogenizar la emulsión, lo que genera gotas de menor diámetro y como consecuencia se obtiene un mayor valor del módulo elástico. Tanto la emulsión de 5:1 y 1.4:1 tiene un comportamiento parecido. Por lo que el factor determinante para brindar esta propiedad es el exceso de WPI.

## Bibliografía

Alberts B, Johnson A, Lewis J, Raff M, Roberts K, Walter P. (2002). Molecular biology of the cell. (4th Ed.). Garland Science, New York.

Alvarez O. Choplin L. (2000), «Influence of semibatch emulsification process conditions on the physical characteristic of highly concentrated water-in-oil 14 emulsions,» Industrial & Engineering Chemistry Research, vol. 49, nº 6042-6046.

Bancroft W. D. (1911). "The Theory of Emulsification, I". The Journal of Physical Chemistry 16(3): 177-233.

Barnea E., Mizrahi J. (1973). "A generalized approach to the fluid dynamics of particulate systems. Part 1. General correlation for fluidization and sedimentation in solid multiparticle systems". The Chemical Engineering Journal 5: 171-189.

Becher P. (1983). Encyclopedia of emulsion technology. Marcel Dekker. Vol.1. New York.

Boode K., Walstra P. (1993a). "Partial coalescence in oil-in-water emulsions 1. Nature of the aggregation". Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 81: 121-137.

Boode K., Walstra P., Groot-Mostert A. E. A. D. (1993b). "Partial coalescence in oil-in-water emulsions 2. Influence of the properties of the fat". Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 81: 139-151.

Boral S., Bohidar H.B. (2010). Effect of ionic strength on surface-selective patch binding-induced phase separation and coacervation in similarly charged gelatineagar molecular systems. J. Phys. Chem. B 114: 12027-12035.

Calero N., Muñoz J., Guerrero A. (2013). Efecto del pH en emulsiones o/w formuladas con proteína de patata y quitosano. Grasas y aceites 64: 15-21.

Deminiere B., Stora T., Colin A., et al. (1999). "Surfactant phase transition inducing coalescence in dense emulsions". *Langmuir* 15: 2246-2249.

Derkach S. R. (2009). "Rheology of emulsions". *Adv Colloid Interface Sci* 151(1-2): 1-23.

Devi N., Sarmah M., Khatun B., Maji T.K. (2017) Encapsulation of active ingredients in polysaccharide–protein complex coacervates. *Advances Colloid Interface Science* 239: 136-135.

Dickinson E.; Goller M. I., Wedlock D. J. (1993). "Creaming and rheology of emulsions containing polysaccharide and non-ionic or anionic surfactants". *Colloid & Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 75: 195-201.

Fredrick E., Walstra P., Dewettinck K. (2010). "Factors governing partial coalescence in oil-in-water emulsions". *Adv Colloid Interface Sci* 153(1- 2): 30-42.

Hamaker H. C. (1937). "The London-Van der Waals attraction between spherical particles". *Physica IV* 10: 1058-1072.

Klassen D.R., Elmer C.M., Nickerson M.T. (2011). Associative phase separation involving canola protein isolate with both sulphated and carboxylated polysaccharides. *Food Chem* 126 (3): 1094-1101.

Klein M., Aserin A., Ishai P. B., Garti N. (2010). Interactions between whey protein isolate and gum Arabic. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* 79(2): 377-383.

Krishnan S., Kshirsagar A. C., Singhal R. S. (2005). The use of gum arabic and modified starch in the microencapsulation of a food flavoring agent. *Carbohydrate Polymers* 62(4): 309-315.

Lifshitz I. M., Slyozov, V. V. (1961). "The kinetics of precipitation from supersaturated solid solutions". *J. Phys. Chem. Solids* 19: 35-50.

Overbeek J. T. G. (1978). "The first Rideal lecture: Microemulsions, a field at the border between lyophobic and lyophilic colloids". Faraday Discussions of the Chemical Society 65: 7-19.

Petsev D. N. (2004). Emulsions: structure stability and interactions. Interface Science and technology. Elsevier

Pickering S. U. (1907). "CXCVI. - Emulsions". Journal of the Chemical Society, Transactions 91: 2001-2021.

Tadros T. (1990). "Use of viscoelastic measurements in studying interactions in concentrated dispersions". Langmuir 6(1): 28-35.

Tadros T. (2004). "Application of rheology for assessment and prediction of the long-term physical stability of emulsions". Advances in Colloid and Interface Science 108-109: 227-258.

Tadros T. (2009). Emulsion science and technology. Wiley -VCH. Weinheim. Tadros, T. (2010). Rheology of dispersions. Principles and applications. Wiley-

Tadros T. (2013a). Emulsion formation and stability. Wiley-VCH. Germany. Tadros, T. (2013b). Encyclopedia of Colloid and Interface Science. Springer-Verlag Berlin Heidelberg

Taylor P. (1995). "Ostwald ripening in emulsions". Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 99: 175-185.

Taylor P. (1998). "Ostwald ripening in emulsions". Advances in Colloid and Interface Science 75: 107-163.

Wagner C. (1961). "Theorie der alterung von niederschlägen durch umlösen: Ostwald-Reifung (Theory of the aging of precipitates by dissolution- reprecipitation: Ostwald-ripening)". Zeitschrift für Elektrochemie 65: 581-591.

Wang B., Adhikari B., Barrow C.J. (2014). Optimisation of the microencapsulation of tuna oil in gelatin-sodium hexametaphosphate using complex coacervation. *Food Chem* 158: 358-365.

Wang L., Cao Y., Zhang K., Fang Y., Nishinari K., Phillips G. O. (2015). Hydrogen bonding enhances the electrostatic complex coacervation between k-carrageenan and gelatin. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 482: 604-610.

Xiao Z., Liu W., Zhu G., Zhou R., Niu Y. (2014). A review of the preparation and application of flavour and essential oils microcapsules based on complex coacervation technology. *Journal Science and Food Agricultural* 94 (8): 1482-1494.

## Anexo 1

Tamaño de gota.

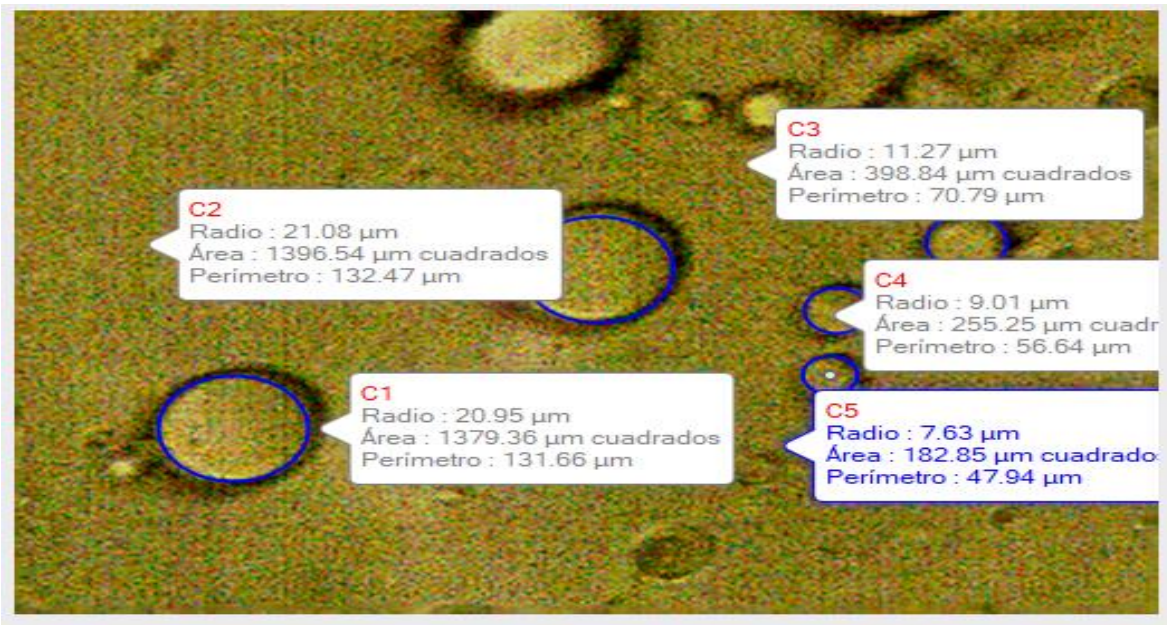


Ilustración 38 tamaño de gota 1:5 semana 0

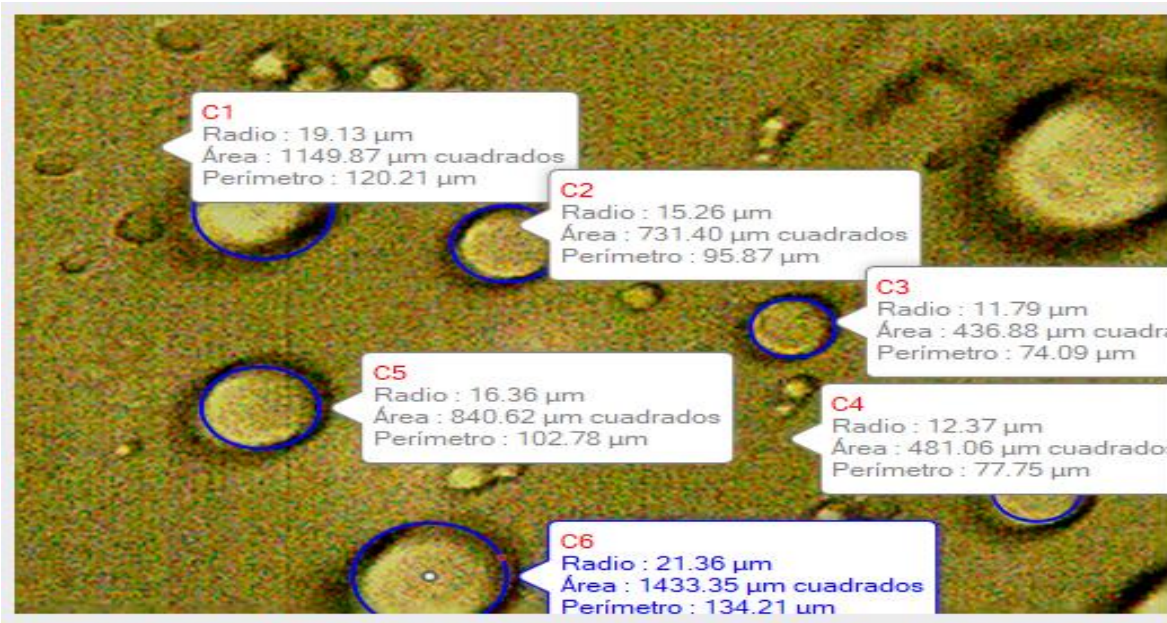


Ilustración 39 tamaño de gota 1:5 semana 4



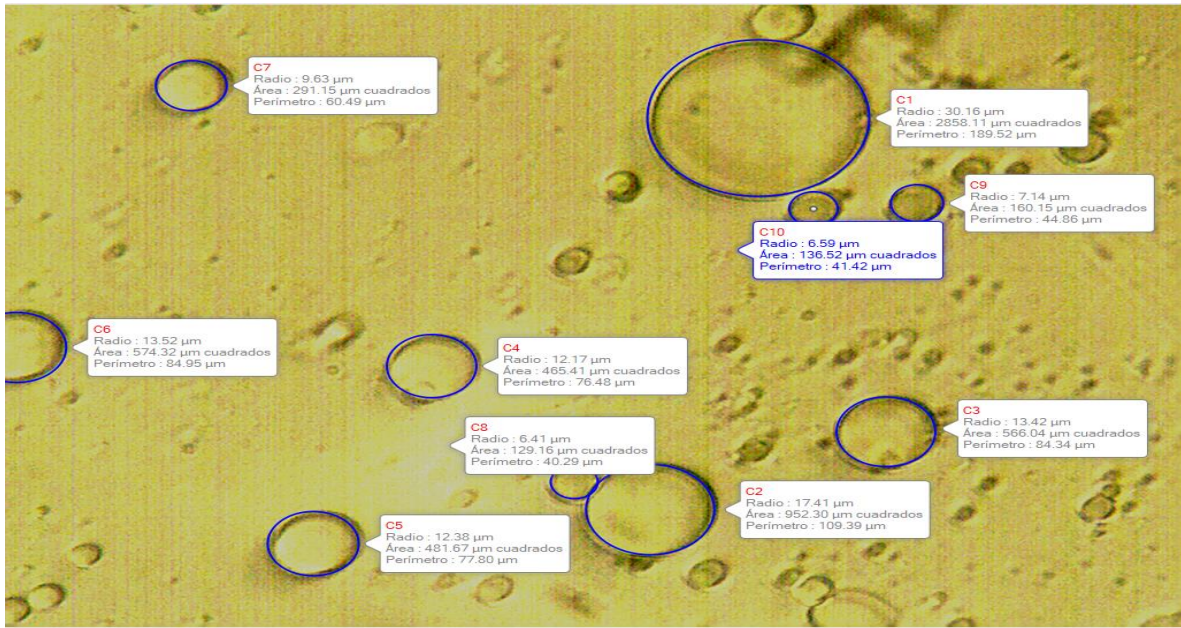


Ilustración 40 tamaño de gota semana 8

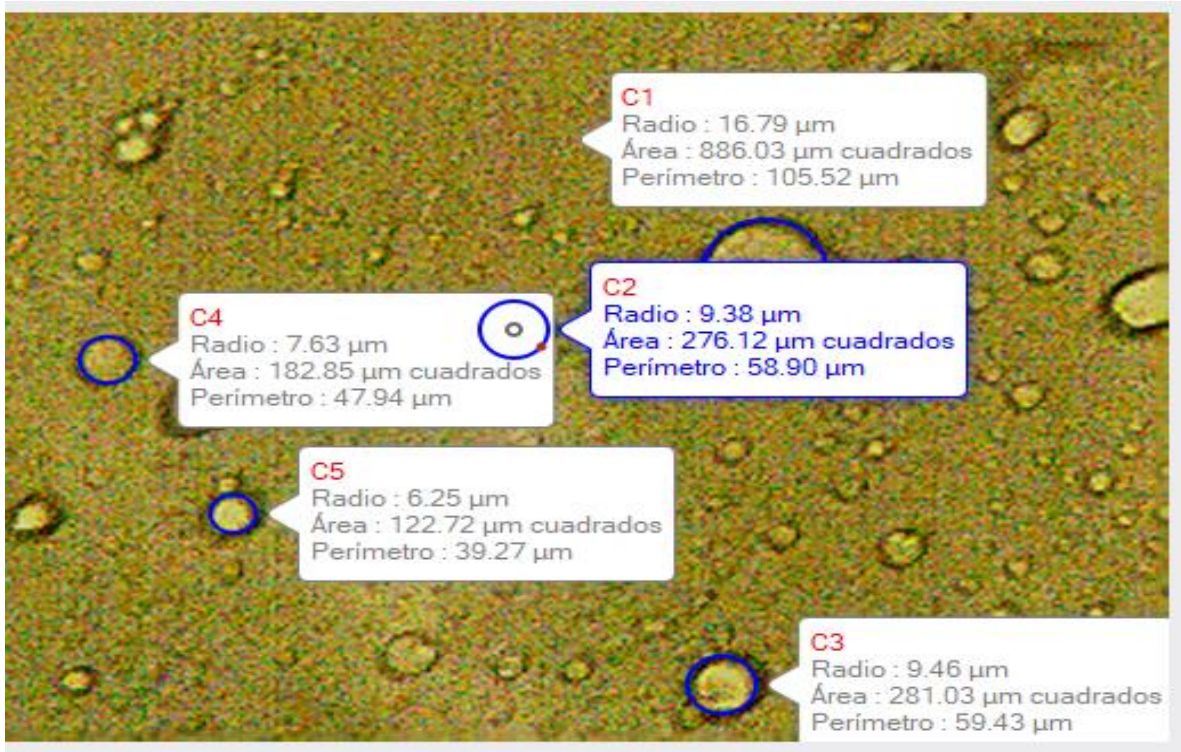


Ilustración 41 tiempo de gota 1.4:1 semana 0



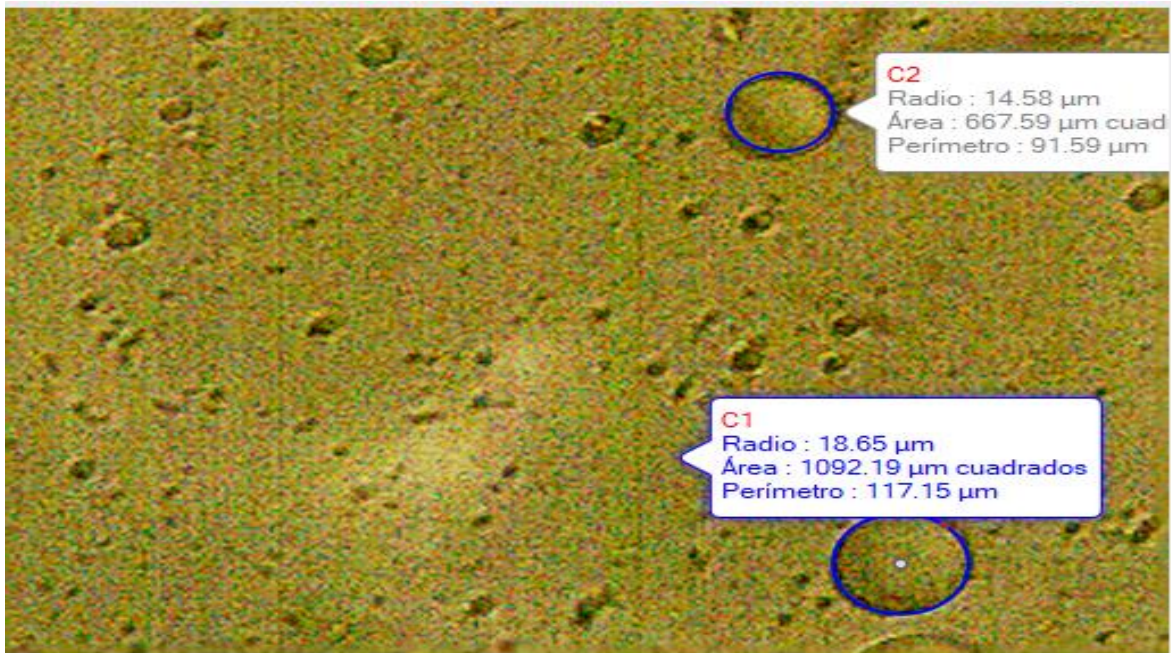


Ilustración 42 tiempo de gota 1.4:1 semana 4



Ilustración 43 tamaño de gota 1.4:1 semana 8



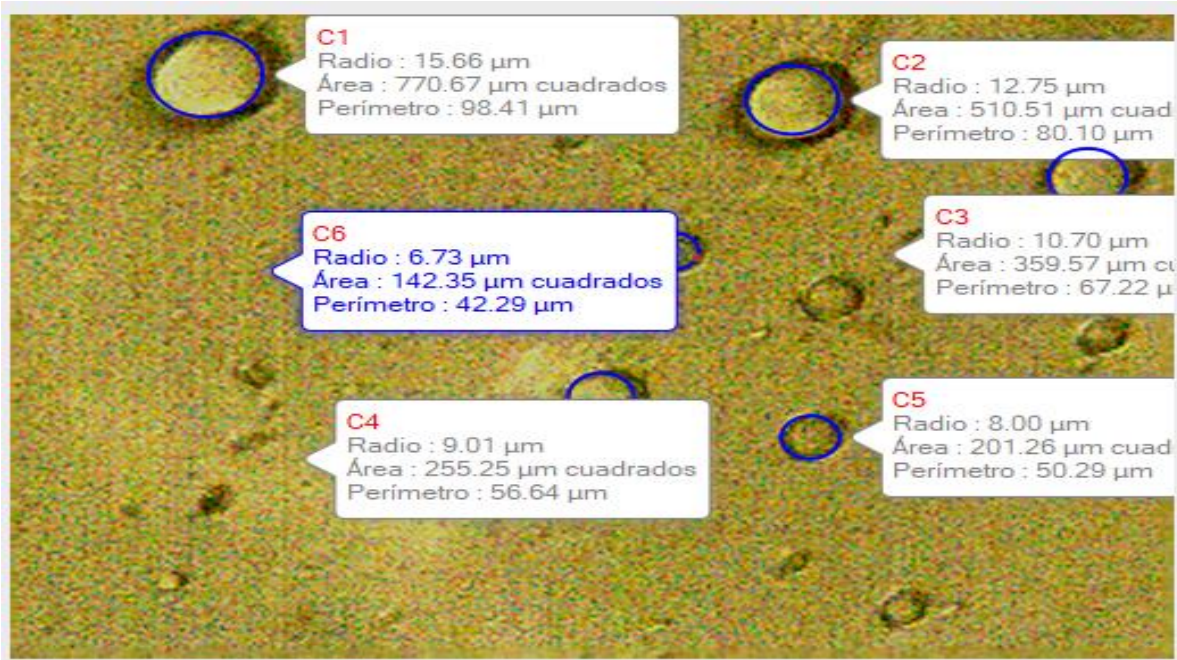


Ilustración 44 tamaño de gota 5:1 semana 0



Ilustración 45 tamaño de gota 5:1 semana 4



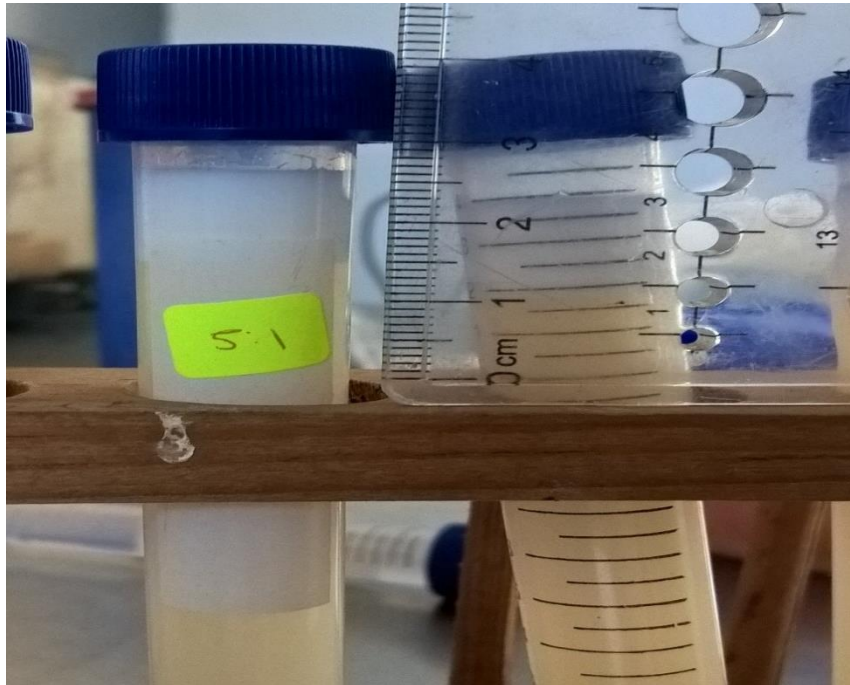


Ilustración 46 tamaño de gota 5:1 semana 8

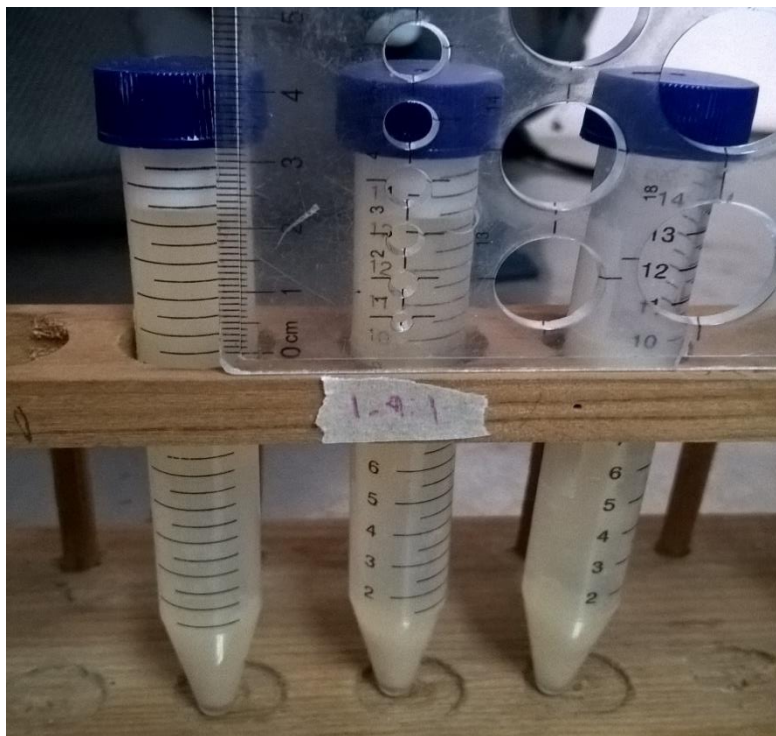
### Índice de cremado



Ilustración 47 índice de cremado semana 4 5:1

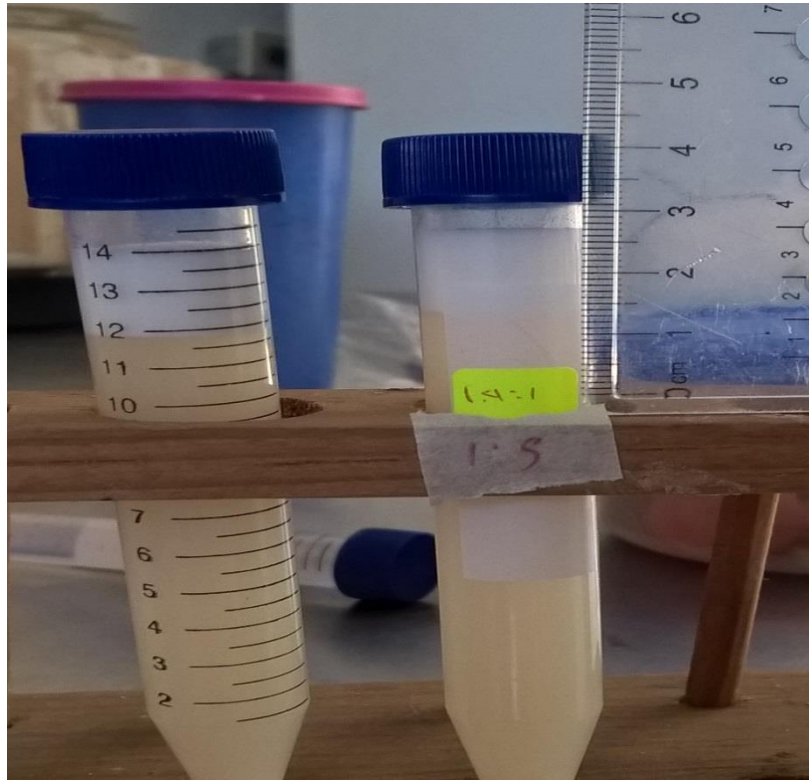


*Ilustración 48 índice de cremado semana 8 5:1*

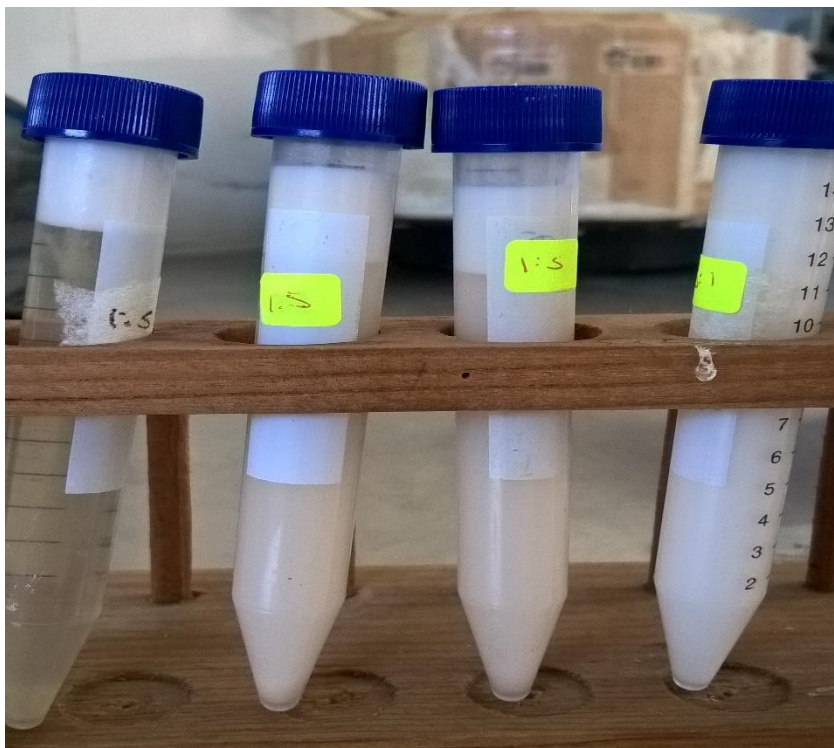


*Ilustración 38 índice de cremado 1.4:1 semana 4*





*Ilustración 50 índice de cremado 1.4:1 semana 8*



*Ilustración 39 índice de cremado 1:5 semana 1*

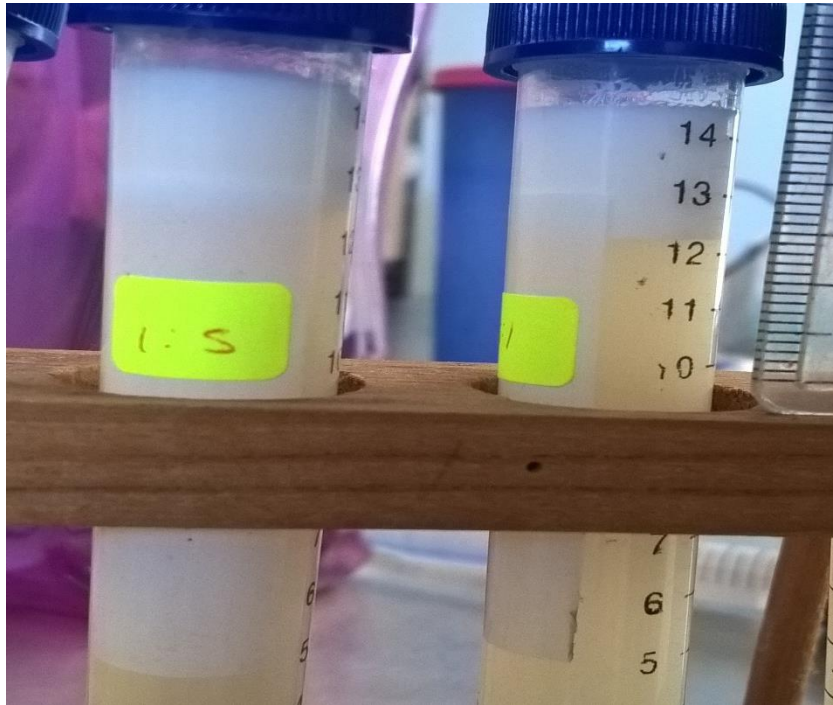


Ilustración 52 índice de cremado 1:5 semana 8

## Índice 24

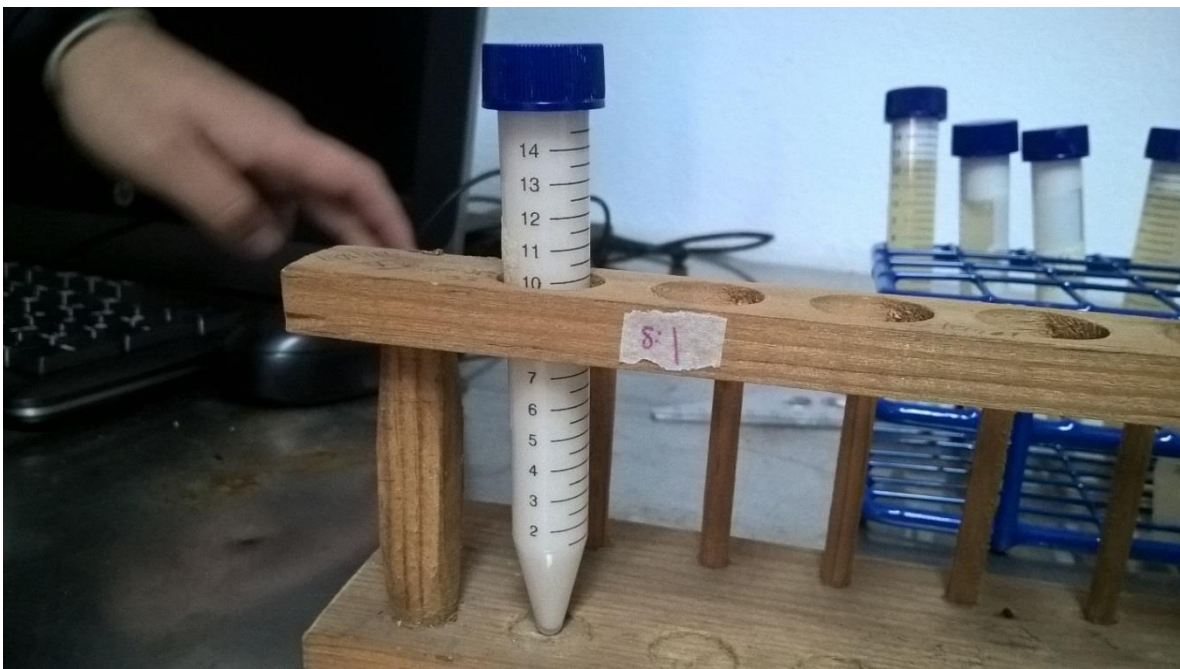


Ilustración 53 índice 24 1.4:1





*Ilustración 54 índice 24 1:5*



*Ilustración 55 índice 24 5:1*





*Ilustración 56 índice 24*