AMIDIQ

Academia Mexicana de Investigación y Docencia en Ingeniería Química A.C

XXXV Encuentro Nacional

"La Interdisciplinariedad en la Ingeniería Química"

Mayo 6 - 9, 2014

Puerto Vallarta, Jalisco México

Memorias

Energía
Catálisis
Polímeros
Educación
Materiales
Biotecnología
Termodinámica
Ingeniería Ambiental
Simulación y Control
Ingeniería de Procesos
Ingeniería de Alimentos
Fenómenos de Transporte
Ingeniería de las Reacciones

www.amidiq.com

“LA INTERDISCIPLINARIEDAD EN LA INGENIERÍA QUÍMICA”

Memorias del XXXV Encuentro Nacional de la AMIDIQ
Puerto Vallarta, México
6 al 9 de Mayo del 2014

La presentación y disposición en conjunto de:
“LA INTERDISCIPLINARIEDAD EN LA INGENIERÍA QUÍMICA”
son propiedad de sus autores.

Compilador: Jorge Ramón Robledo Ortíz
Coordinador: Juan Gabriel Segovia Hernández

D.R. ©2014, Academia Mexicana de Investigación y Docencia en Ingeniería Química (AMIDIQ)
Academia Mexicana de Investigación y Docencia en Ingeniería Química (607-95593)

ISBN 978-607-95593-2-8

Impreso y hecho en México
Printed and Made in Mexico

PROPIEDADES DE PECTINA CÍTRICA COMO AGENTE EMULSIONANTE DE ACEITE DE UVA

B. C. Torres Basulto [a], E. García-Márquez [b], H. Espinosa Andrews [b]
[a] Departamento de Ingeniería Química, Centro Universitario de Ciencia Exactas e Ingenierías, Universidad de Guadalajara, Blvd. Marcelino García Barragán 1421, esq. Calzada Olímpica, Guadalajara, Jalisco, 4443.
[b] Departamento de Tecnología Alimentaria, Centro de Investigación y Asistencia en Tecnología y Diseño del Estado de Jalisco A.C. Av. Normalistas 800, Colinas de la Normal. Guadalajara, Jalisco, 44270, México
hespinosa@ciatej.mx

Resumen
La pectina cítrica (PC) es un polisacárido natural utilizado como agente espesante, gelificante y estabilizante coloidal de importancia en la industria farmacéutica, biotecnológica y alimenticia. En el presente trabajo se determinaron algunas propiedades fisicoquímicas de PC, entre éstas, el grado de esterificación, el perfil de carga eléctrica y parámetros reológicos al 4% (p/p) en un intervalo de pH entre 2.5 y 5. La esterificación fue determinada por neutralización de los grupos ionizables totales, la carga eléctrica total (movilidad electroforética, ζ), la viscosidad de las emulsiones modificando el pH. Se preparó una emulsión simple con una Φ=0.05 utilizando aceite de semillas de uva y 4%(p/p) de PC. Homogeneizada por microfluidización para determinar el poder emulsionante. La esterificación fue de 80.4%, la carga eléctrica total de -1.75 µmcm/Vs, mientras que la viscosidad de las emulsiones fluctuó entre 0.6 y 2 (Pa*s). La emulsión obtenida fue evaluada por el radio hidrodinámico aparente a pH de 3.5 y 4.0, obteniendo tamaños de partícula entre 0.1 µm y 1 µm. La PE puede ser utilizada como agente emulsionante en condiciones controladas.

Introducción
La pectina ha sido utilizada como agente espesante, gelificante, texturizante, emulsificante, y estabilizante de suspensiones o emulsiones aceite en agua (O/W), las cuales consisten de pequeñas gotitas de aceite o agua dispersas en la fase mayoritaria [1]. Tales sistemas tienen como principal función, controlar las propiedades sensoriales de los alimentos, impartir textura, sabor y apariencia homogénea de fases inmiscibles en los alimentos [1, 2]. Sin embargo, las emulsiones son sistemas termodinámicamente inestables y, un método para promover la estabilidad ha sido el uso de polímeros obtenidos de fuentes naturales. Muchos tipos de polisacáridos han sido utilizados como agentes estabilizantes y emulsionantes, incluyendo almidones modificados, alginato, gelatina, goma arábiga y pectinas [1, 2], para prolongar la estabilidad de las emulsiones incorporadas en los alimentos. Las pectinas han sido ampliamente utilizadas cuya eficacia es dependiente de la naturaleza y cantidad de pectina utilizada [3, 4].
Existe evidencia en la cual se mencionan las propiedades estabilizantes y emulsionantes de la pectina en emulsiones o/w en condiciones acidas [1, 3, 4, 5], demostrando que reduce la tensión interfacial entre la fase aceite-agua, sin embargo, las propiedades estabilizantes se modifican debido a la diferencia de grupos acetilo, proteína y peso molecular y fuente de extracción.
La pectina en condiciones controladas de pH, concentración, fuerza iónica y temperatura forma soluciones viscoelásticas y redes estructuradas, ampliamente explotadas en la

© 2014 Academia Mexicana de Investigación y Docencia en Ingeniería Química
ISBN 978-607-95593-2-8

preparación de alimentos. Existe la hipótesis que ésta propiedad reológica y el alto contenido de grupos acetilo promueve alta viscosidad e hidrofobicidad de la pectina. Propiedades que contribuyen en el control de la estabilidad y textura de alimentos en condiciones de pH ácido [4].

El aceite de uva es una fuente de Vitamina E, α-tocoferoles y ácido linoleico. Dichas sustancias que promueven la salud, reduciendo el riesgo de enfermedades crónico-degenerativas como el cáncer de piel, además de sus efectos en la reparación de colágeno y aumento de la elasticidad de la piel. Aún así, el aceite de uva es inestable a especies reactivas de oxígeno, luz y pH, reduciendo las propiedades bioactivas del aceite de uva.

Una manera de controlar los procesos oxidativos es protegiéndolos por medio de emulsiones para prolongar su estabilidad. En este trabajo, se evaluó el grado de esterificación, el perfil de carga eléctrica, las propiedades reológicas de la pectina cítrica a diferentes condiciones de pH, y el tamaño de las gotitas de aceite contenidas en la emulsión para determinar su potencial emulsionante de PC.

Metodología

Materiales. Pectina cítrica E-440i (PC) fue adquirida de Cargill (Guadalajara, Jalisco). Aceite de semilla de uva comercial (Ines, Chile). Reactivos analíticos: hidróxido de sodio (NaOH), ácido clorhídrico (HCl), isopropanol, acetona y ácido sulfúrico fueron adquiridos de JT-Baker, México, el agua utilizada en todos los experimentos fue desionizada.

Caracterización fisicoquímica

Determinación de GE. La esterificación fue determinada utilizando la metodología descrita por Jiang *et al*. [6]. Brevemente, la muestra de pectina cítrica E-440i (2 g) fue dispersada en 90 mL de agua. Luego, se agregó 10 mL de ácido sulfúrico concentrado, después se adicionó lentamente, 100 mL de isopropanol y se mezcló con un agitador magnético por 15 min. Finalmente, los residuos de pectina fueron obtenidos por filtración utilizando papel filtro Whatman No. 45, con ayuda de aspiración. Los residuos fueron lavados con 200 mL de isopropanol (65% v/v), seguido por 150 mL de isopropanol puro y finalmente con 50 mL de acetona. El residuo fue secado a 40 ºC durante 12 h.

Una muestra de 0.5 g de residuos de pectina fue humedecida con 65% de isopropanol y luego se dispersó con 100 mL de agua y agitación suave por agitación magnética. Un volumen (a mL) 0.1 N de NaOH fue registrado para ajustar la solución de pectina a un pH de 7.5. Luego, la solución de pectina fue mezclada con 30 mL de 0.1 N de NaOH por 30 min, luego se adicionó 30 mL 0.1 N de acido sulfúrico. Un volumen (b mL) 0.1 N de NaOH fue registrado durante la titulación de la solución de pectina a pH 7.5. El GE fue calculado por:

$$DE = \left(\frac{a}{a+b}\right) \times 100 \qquad \textit{Ec. (1)}$$

Perfil de Movilidad electroforética (ζ) de PE. La distribución de carga (ζ) en PE fue determinada utilizando un equipo Zetasizer Nano ZS90 (Malvern Instruments, Worcestershire, UK). Una concentración diluida de 0.01% (p/p) de PE fue utilizada para determinar el perfil de movilidad electroforética en función de pH (2.0 a 8.0). Dispersiones diluidas de PE (10 mL), fueron transferida a un autotitulador MPT-2 (Malvern Instruments, Worcestershire,, UK). Luego el pH fue ajustado automáticamente en la dispersión

© 2014 Academia Mexicana de Investigación y Docencia en Ingeniería Química
ISBN 978-607-95593-2-8

utilizando 0.1 N NaOH o 0.1N HCl. La movilidad electroforética fue determinada en función de pH (2 a 8), con incrementos de 0.5 unidades. Las mediciones fueron realizadas por triplicado.

Viscosidad en función de pH. Dispersiones acuosas de 4% (p/p) fueron preparadas en agua desionizada a 60ºC. Después, la solución fue enfriada a 25 ºC y se mantuvo en reposo durante 12 horas. Finalmente se ajusto el peso de la solución. Muestras de 20 g de solución fueron utilizadas para ajustar el pH (2.5, 3.0, 3.5, 4.0, 4.5 y 5.0). La viscosidad de las soluciones fue determinada en función de la tasa de corte (γ) entre 0.1 a 100 s^{-1}, utilizando un reómetro AR1000 (TA Instruments, EUA) equipado con geometría de cono truncado-plato: (1º) y 60 mm de diámetro. Las muestras preparadas fueron analizadas por triplicado.

Preparación de la emulsión y tamaño de partícula.
La emulsión O/W fue preparada con una $\Phi = 0.05$ y 4% (p/p) de PC, prehomogeneizanda con un equipo Silverson L5M-A (Silverson) a 5000 rpm durante 10 min**.** A continuación, la pre-emulsión fue homogeneizada en un microfluidizador M-110P (Microfluidics) a 15000 psi por tres ciclos. La distribución del tamaño de partícula fue determinada con un equipo Zetasizer Nano-ZS (Marlvern Instruments).

Resultados

El resultado de esterificación de PC, determinado por el método de Jiang *et al.*, fue 80.4 ±1.5%. Las propiedades funcionales de PC son dependientes de la fuente de extracción y grado de esterificación. A mayor valor de GE, disminuye el mecanismo de estabilización por interacción electrostática y, se potencia el efecto de hidrofobicidad de la pectina, promoviendo la estabilidad por adsorción de la fracción hidrofóbica de la pectina en las gotitas de fase oleosa, efecto emulsionante. El valor de DE fue mayor a 50% (pectina de alto metoxilo), característica que pudo modificar la organización estructural e interaccionar con fases oleosas y estabilizar emulsiones. El alto GE, promueve también alta densidad de carga negativa a pH neutro, fenómeno determinado en el barrido de movilidad electroforética en función de pH.

Todos los polisacáridos con grupos carboxilo son susceptibles de ionización y están sometidos a las fuerzas electrostáticas, que pueden ser cuantificadas por la movilidad electroforética. La movilidad electroforética es una medida absoluta, del nivel de repulsión o atracción entre éstos, cuyos valores menores o mayores que 1.74 µmcm/Vs, indican la habilidad de los polisacáridos para promover sus propiedades de ionización, solvatación iónica o neutralización. Propiedades que pueden ser de utilidad en los procesos conjugación molecular, purificación y/o estabilización de emulsiones [2, 9]. En la figura 1, puede observarse, el nivel de ionización en diferentes condiciones de pH. A pH ácidos, cercanos a 2.0, las moléculas de pectina se encuentran “empaquetadas” y la movilidad electroforética es mínima. Mientras que, a pH mayores el nivel de “empaquetamiento” disminuye y las moléculas de pectina se ionizan completamente. La alta movilidad electroforética positiva o negativa ésta asociada con las fuerzas fuertemente repulsivas entre las partículas [2, 9]. Mientras que en sistemas de baja movilidad electroforética, las fuerzas repulsivas son mínimas y, pueden minimizarse ante las fuerzas de van der Waals. El nivel de ionización o empaquetamiento de la pectina, permitió determinar la máxima viscosidad de las soluciones

© 2014 Academia Mexicana de Investigación y Docencia en Ingeniería Química
ISBN 978-607-95593-2-8

acuosas y, promover la estabilización de emulsiones. En la figura 1, puede observarse que, mientras PC, se comporta como un polisacárido altamente electrostático en función de pH, en la preparación de emulsiones, la interacción electrostática no es el mecanismo por el cual PC, estabilizó el aceite de uva. Prevalece la estabilización por los efectos altamente viscosos a pH 3.0 y por tamaño de partícula, menor a 0.1 μm.

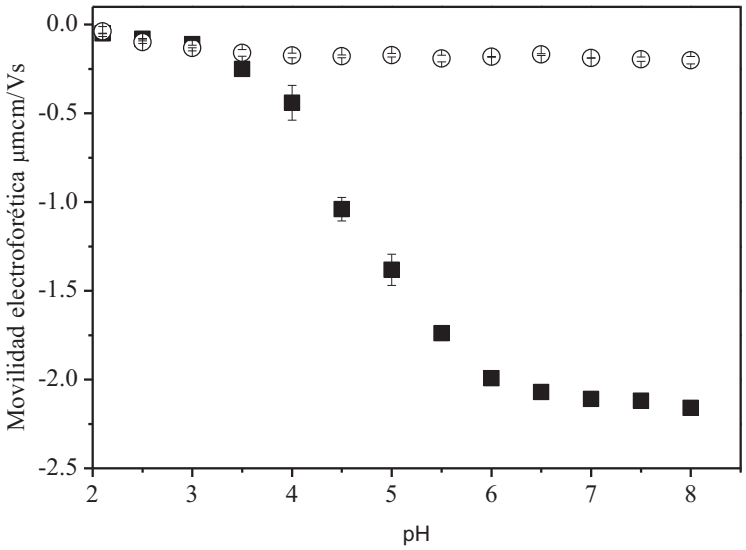

Figura 1.- Movilidad electroforética de (■) PE y (O) emulsiones en función de pH.

Los líquidos difíciles de transferir entre recipientes, normalmente se denominan "espesos". Sustancias, que oponen resistencia al movimiento, si embargo cuando se aplica una fuerza igual a la resistencia que éstos oponen, fluyen y, a medida que la fuerza aplicada es mayor, la resistencia al movimiento disminuye y las sustancias "espesas" se convierten en sistemas fluidos.

A una tasa de corte aplicada, las sustancias reducen su oposición al movimiento y fluyen fácilmente, muchos fluidos, incluidas las emulsiones y productos semisólidos pueden agruparse en esta categoría.

En la figura 2, puede observarse cambio de viscosidad debido al efecto de pH (3.5 a 5.5) en la preparación de emulsiones con dispersiones de 4% (p/p) de PC. La relación de aceite de uva y fase acuosa permanecieron constantes. El efecto importante fue el cambio de pH. Cuando la relación de fase oleosa-fase acuosa permanece constante, pero el tamaño de partículas es menor a 1 μm, el efecto de la viscosidad se modifica y, el cambio de viscosidad ésta en función de la tasa de corte aplicada (figura 2). Todas las emulsiones tuvieron comportamiento reo-adelgazante. La segunda inferencia, es que la viscosidad mostró un efecto importante debido al pH.

Las variables de relación; aceite-fase acuosa, número de ciclos de microfluidización, presión y temperatura, fueron constantes, por lo que puede inferirse que el tamaño de partícula, distribución, número de partículas y el efecto de pH, tuvieron incremento en la resistencia al flujo (cambio de viscosidad) [2]. A tasas de corte bajas, puede observarse incremento de viscosidad, relacionado con interacciones relativamente suaves, entre las gotitas de aceite dispersas en la fase acuosa, y que éstas se rompen a tasas de corte mayor.

© 2014 Academia Mexicana de Investigación y Docencia en Ingeniería Química
ISBN 978-607-95593-2-8

Relacionando los resultados de distribución de tamaño de partícula (figura 3) con la viscosidad (Figura 2) a pH 3, puede observarse que, la viscosidad prácticamente no se modifica a medida que aumenta la tasa de corte. La repulsión entre las gotitas de aceite y el número de éstas contribuyen a mayor resistencia al flujo durante la tasa de corte aplicada. A diferencia de las muestras preparadas a pH de 2.5, 3.5, 4, 4.5 y 5. La tasa de corte influyó en el cambio de la viscosidad, observado fluidos reo-adelgazantes y, por tanto inestables. Soluciones de PC con alta ionización (solvatación) no significan mayor estabilización de las emulsiones [3].

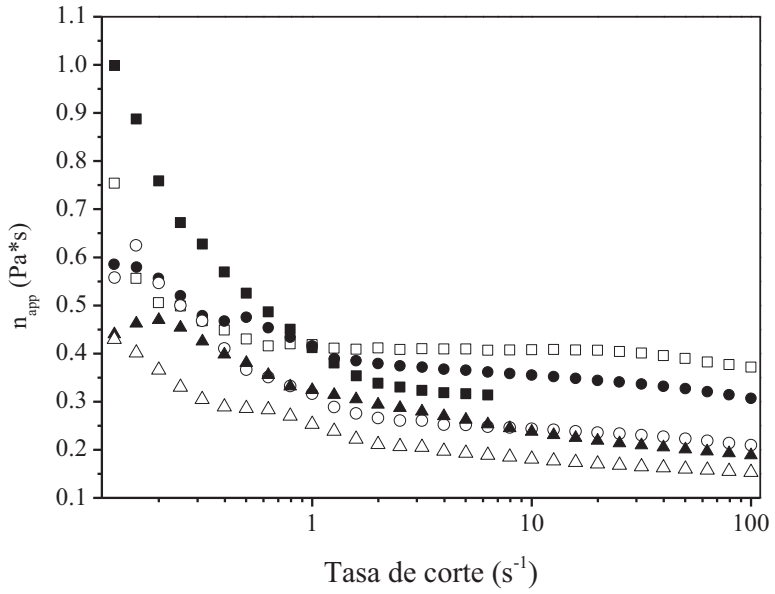

Figura 2-. Cambio de viscosidad aparente en diferentes ambientes de pH de la emulsión de PC, ■-pH 2.5, □-pH 3, ●-pH 3.5, ○-pH 4.0, ▲-pH 4.5 y Δ-pH 5.0

El alto contenido de grupos acetilo puede potenciar la interacción de las cadenas hidrófobas de PC que se adsorben alrededor de las gotitas aceite contenidas en la emulsión, aumentando la habilidad emulsionante [5].

La distribución, tamaño de partícula y densidad de partículas impactan en la estabilidad y extensión de vida de anaquel de muchos productos alimenticios, como bebidas, yogurt y suspensiones como las salsas y aderezos entre otros. Dicha información ha sido utilizada como una herramienta en la caracterización y calidad de dichos productos. Poblaciones de partículas con distribuciones multimodales y amplia distribución de tamaño, tenderá a mayor inestabilidad que aquellas con distribución monodispersa y con una distribución de tamaño estrecho. Las emulsiones polidispersas, las gotitas pequeñas, pueden llenar los espacios vacios entre las partículas grandes y la fracción de volumen incrementa, a diferencia de una emulsión monodispersa, la fracción de volumen tendrá a ser menor. Por lo tanto, el incremento en la distribución de tamaño y fracción de volumen resultará en menor viscosidad y, por lo tanto, menor estabilidad al efecto de tasa de corte, como puede observarse en la figura 3 [7, 2, 9].

© 2014 Academia Mexicana de Investigación y Docencia en Ingeniería Química
ISBN 978-607-95593-2-8

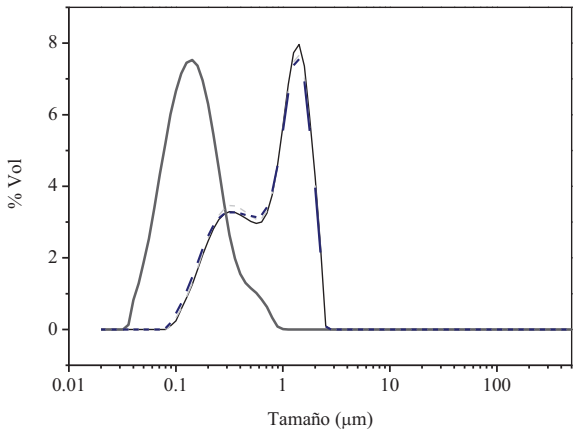

Figura 3-. Distribución del tamaño de partícula en emulsiones con PC

en función de pH; -pH 2.5, -pH 3.0, ---pH3.5 y –pH 4.0, con tres ciclos de microfluidización

Conclusiones

Los datos de viscosidad, movilidad electroforética y tamaño de partícula es información importante para el desarrollo de emulsiones estabilizadas por efectos de viscosidad. El exceso de ionización no necesariamente puede ser un parámetro útil para la estabilización de emulsiones.

Las emulsiones preparadas a pH de 3.0 mostraron tamaños de partícula menores al un orden de magnitud en comparación con las preparadas a pH mayores y menores que 3.

De las pruebas anteriores se puede concluir que el grado de esterificación, la carga eléctrica y las propiedades reológicas en función de pH de PC influyen en la estabilización de emulsiones aceite-agua manteniendo radios hidrodinámicos aparentes estables.

Referencias

1. Guo, X., Zhao, W., Pang, X., Liao, X., Hu, X., Wu, J., "Emulsion stabilizing properties of pectins extracted by high hydrostatic pressure, high-speed shearing homogenization and traditional thermal methods: A comparative study", *Food Hidrocolloids, Elsevier,* p. 1-2, 2012
2. McClements, D.J., "Critical review of techniques and methodologies for characterization of emulsion stability", *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 47, p-611-649
3. Mesbahi, G., Jamalian, J., y Farahnaky, A., "A comparative study on functional properties of beet and citrus pectins in food systems", *Food Hydrocolloids*, 19, p 731-738, 2005.
4. Akhtar, M., Dickinson, E., Mazoyer, J., Langendorff, V., "Emulsion stabilizing properties of depolymerized pectin", *Food Hydrocolloids,* Vol. 16, p 249-256, 2002.
5. Mougán, M. A., Meijide, F., Jover, A., Rodríguez-Nuñéz, E., y Vazquez-Tato, J., "Rheological behavior of an amide pectin", *Journal of food Engineering*, Vol. 55, No. 2, p 123-129, 2002.
6. Chii-Ming, J., Shih-Chuan,l., Min-Chuang, W., Wei-Hsein, Ch., y Hung-Min, Ch., "Determination of the degree of esterification of alkaline de-esterified pectins by capillary zone electrophoresis", *Food Chemistry*, Vol. 91, No. 3, p. 551-555, 2005
7. Leroux J.V., Langendorff, G., Schick, V.V. y Mazoyer, J., "Emulsion stabilizing properties of pectin", *Elsevier,* p 1-8, 2002.
8. Espinosa-Andrews, H., Enríquez-Ramírez, K. E., García-Márquez, E., Ramírez-Santiago, C., Lobato-Calleros, C. y Vernon-Carter, E.J., "Interrelationship between the zeta potential and viscoelastic properties in coacervates complexes", *Carbohydrate Polymers*, 95, p 161-166, 2013.
9. Guzey, D. y McClements D.J., "Formation, stability and properties of multilayer emulsions for application in the food industry", *Advances in Colloid and Interface Science*, vol. 128–130 p. 227–248, 2006.

© 2014 Academia Mexicana de Investigación y Docencia en Ingeniería Química
ISBN 978-607-95593-2-8