

PROPIEDADES FÍSICOQUÍMICAS DE EMULSIONES (O/W) MULTICAPA DE LINAZA

Rogelio Rodríguez-Rodríguez¹, Eristeo García-Márquez², Eduardo Jaime Vernon-Carter², Hugo Espinosa-Andrews^{1*}

¹Departamento de Tecnología Alimentaria, Centro de Investigación y Asistencia en Tecnología y Diseño del Estado de Jalisco, A.C. 44270. Guadalajara, Jalisco. México.

²Departamento de Ingeniería de Procesos e Hidráulica. Universidad Autónoma Metropolitana Iztapalapa. Av. San Rafael Atlixco # 186. Colonia Vicentina, México D.F.

*e-mail: hеспinosa@ciatej.net.mx

Resumen. En este trabajo se estudió la interrelación entre la movilidad electroforética, la viscosidad aparente, y el tamaño y distribución de los glóbulos en emulsiones multicapa (EMC) con diferentes relaciones goma Arábica/quitosano ($R_{GA/QBPM}$). La emulsión primaria (EP, R_p) presentó una movilidad electroforética de -3.31 ± 0.12 $\mu\text{mcm/Vs}$. El incremento de la concentración de Q_{BPM} en las EMC, la movilidad electroforética cambió de negativa a positiva. Todas las emulsiones estudiadas mostraron distribuciones monomodales de tamaño similar, excepto la EMC R_3 , la cual presentó un porcentaje considerable de partículas floculadas, debido a su cercanía con el punto de equivalencia electrostática. El cambio de la movilidad electroforética en las EMC generó importantes cambios en la viscosidad de los sistemas, debido al incremento de las interacciones (electroestáticas) entre los glóbulos de la emulsión.

Introducción

Los ácidos grasos poliinsaturados omega-3 (PUFAS por sus siglas en inglés) son esenciales para el desarrollo normal del cuerpo y proveen protección contra enfermedades cardiovasculares (infartos al miocardio), artritis reumatoide, asma bronquial, fibrosis quística, enfermedades mentales, entre otras [1-4]. Sin embargo, los PUFAS son altamente insaturados y, por lo tanto, susceptibles a la oxidación, siendo el principal factor de calidad en muchos alimentos [4]. Un método conveniente para controlar su estabilidad contra la oxidación es mediante el uso de emulsiones aceite en agua (O/W por sus siglas en inglés) [3]. Las emulsiones O/W son producidas mediante la dispersión de una fase oleosa (O) en una fase acuosa (W) en presencia de uno o más emulsionantes. Durante la homogenización, el emulsionante se adsorbe en la superficie de los glóbulos de aceite formados, reduce la tensión interfacial y facilita la disrupción de los glóbulos [5]. Los agentes emulsionantes polisacáridos más utilizados en aplicaciones de alimentos son: goma Arábica (GA), almidones modificados, celulosas modificadas, algunas clases de pectinas y algunos galactomananos. La actividad superficial de estos hidrocoloides tienen su origen en el carácter no polar de los grupos químicos unidos a su parte hidrofílica o en la presencia de un componente proteico unido covalente o físicamente [6]. La GA es un polielectrolito aniónico, usado ampliamente en la industria de los alimentos debido a su alta solubilidad y baja viscosidad en altas concentraciones, así como sus propiedades emulsionantes y formadoras de barrera (microencapsulación). Este polielectrolito es un arabinogalactano compuesto de tres distintas fracciones con diferente contenido de proteína y peso molecular [7]. El análisis de composición de la GA revela la presencia de una cadena galactano principal. El carbohidrato está compuesto de D-galactosa (~40% de los residuos), L-arabinosa (~24%), L-ramnosa (~13%) y 2 tipos de ácidos urónicos, responsables del carácter aniónico de la goma: ácido D-glucurónico (~21%) y 4-O-metil-D-ácido glucurónico (~2%). Se ha sugerido que éste polisacárido tiene una estructura tipo “wattle blossom” con un número de unidades polisacáridas unidas a una cadena polipeptídica común. Esta característica es la responsable de su actividad superficial, así como de su capacidad viscoelástica para formar películas [7].

El quitosano (Q) es el segundo polisacárido más abundante en el mundo y es obtenido por N-deacetilación de la quitina. Es un polisacárido binario heterogéneo que consiste principalmente de residuos de 2-acetomido-2-deoxi- β -D-glucopiranososa y 2-amino-2-deoxi- β -D-glucopiranososa; este último, es el responsable de su carga catiónica en valores de pH ácidos [7]. Las propiedades de Q dependen principalmente de su peso molecular, grado de acetilación, pH y fuerza iónica [7, 8]. La elección de una combinación apropiada de emulsificantes y biopolímeros es esencial para la formación de una membrana interfacial multicapa eficiente [1, 5].

La electrodeposición capa por capa es una técnica de estabilización de emulsiones que consiste en la adsorción de múltiples capas biopoliméricas con carga electrostática opuesta alrededor de los glóbulos de aceite [5, 9]. El emulsionante (de carga positiva o negativa) que se adsorbe a la superficie de los glóbulos del lípido durante el proceso de homogenización, es utilizado para producir una fina emulsión primaria (EP), posteriormente un segundo biopolímero de carga opuesta es añadido a la EP recubriéndola, formando así una membrana interfacial multicapa. Este procedimiento puede ser repetido para formar emulsiones multicapa (EMC) de mayor orden. La concentración del segundo biopolímero modifica drásticamente las propiedades fisicoquímicas de la EMC repercutiendo tanto en la estabilidad física (floculación, coalescencia, separación de fases, etc.), como en la estabilidad química de la muestra (oxidación).

El objetivo de este trabajo fue estudiar algunas propiedades fisicoquímicas de emulsiones multicapa formadas por el método de electrodeposición capa por capa a partir de la interacción entre una emulsión primaria (O/W_{GA}) y soluciones de quitosano de bajo peso molecular (Q_{BPM}).

Metodología

Materiales: El quitosano de bajo peso molecular (Q_{BPM}) fue adquirido de Sigma-Aldrich (St. Louis, MO, USA). La GA (*Acacia Kordofan*) en lágrima y el aceite de linaza fueron proporcionados por Natural Products de México S.A de C.V (Yautepec, Morelos). El ácido acético glacial fue adquirido de J.T. Baker S.A de C.V (Xalostoc, Estado de México).

Preparación de emulsiones: Se preparó una EP aceite/agua (O/W_{GA}) al 5% de aceite de linaza con 95% de una solución acuosa de GA al 10% empleando un homogeneizador de alta velocidad Silverson L5M-A (Silverson Machines, Ltd, Inglaterra). Posteriormente, se formó una fina emulsión al pasar la EP a través de un microfluidizador (Microfluidics, USA) a 15000psi. La EP (R_{∞}) resultante fue dividida en 4 partes a las cuales se añadió gota a gota la cantidad necesaria de una solución de Q_{BPM} (2% p/p) para obtener relaciones GA/Q_{BPM} de R_{25} , R_{10} , R_3 y R_1 .

Movilidad electroforética: La movilidad electroforética fue determinada empleando un equipo de medición de electroforesis Nano-ZS90 (Malvern Instruments, Worcestershire, UK). Las emulsiones fueron diluidas 1/50 utilizando agua desionizada. Estas dispersiones fueron colocadas dentro de la cámara de medición electroforética (Universal Dip Cell, Malvern Instruments, Worcestershire, U.K.) a 25°C.

Tamaño de partícula: Se determinó el diámetro promedio volumétrico (d_{43}) de las emulsiones empleando un equipo de dispersión de luz Mastersizer 2000 (Malvern Instruments, Worcestershire, U.K.), calculado como:

$$d_{43} = \frac{\sum n_i d_i^4}{\sum n_i d_i^3} \quad (1)$$

Donde n_i es el número de gotas de diámetro d_i .

Viscosidad: La viscosidad aparente de las EMC fue determinada empleando un reómetro AR1000 (TA Instruments, New Castle, E.U.A) a 25°C. Se aplicó una tasa de corte de 0.1 a 50 Pa con un cono de 1° y 60mm de diámetro. La temperatura fue estabilizada en 25°C.

Análisis estadístico: Los resultados fueron expresados como la media \pm desviación estándar de tres determinaciones. Los valores que comparten la misma letra son no significativos de acuerdo a la prueba de Tukey HSD ($p < 0.05$) realizada con el software Statgrafics Centurion XIV, Statpoint Inc.

Resultados y discusión.

La Figura 1 muestra los resultados de movilidad electroforética de la EP(R_∞) y las EMC a distintas $R_{GA/Q_{BPM}}$. En la ausencia de Q_{BPM} [EP(R_∞)], los glóbulos de la emulsión presentaron la mayor movilidad electroforética ($-3.31 \pm 0.12^a \mu\text{mcm/Vs}$), debido al carácter aniónico de la GA adsorbida en la fase dispersa. Al incrementar la concentración de Q_{BPM} , la movilidad electroforética de los glóbulos de la EMC cambió de negativa a positiva. Este cambio de movilidad indicó que las moléculas catiónicas de Q_{BPM} se adsorbieron a la superficie de los glóbulos de la emulsión aniónicos recubiertos con GA [9]. Las EMC R_{25} y R_{10} presentaron valores de movilidad electroforética negativos de -2.18 ± 0.04^b y $-1.52 \pm 0.30^c \mu\text{mcm/Vs}$, respectivamente; mientras que las EMC R_3 y R_1 presentaron valores de movilidad electroforética positivos de 4.10 ± 0.05^d y $3.46 \pm 0.04^e \mu\text{mcm/Vs}$, respectivamente. Todas las emulsiones [EP(R_∞), y EMC] mostraron diferencias significativas ($p > 0.05$) respecto a la movilidad electroforética. Las diferencias de movilidad electroforética entre las EMC son originadas por la interacción de los ácidos glucurónicos (ácido D-glucurónico y 4-O-metil-D-ácido glucurónico) de la GA adsorbida en la interfase de la EP(R_∞) (cargada negativamente) con los grupos 2-amino-2-deoxi- β -D-glucopiranososa del Q_{BPM} (cargados positivamente). Espinosa-Andrews y Rodriguez-Rodriguez [10] reportaron la formación de complejos electrostáticos en mezclas de biopolímeros GA- Q_{BPM} . En su estudio, encontraron que la máxima interacción electrostática de soluciones de GA y Q_{BPM} se presentó a una relación de biopolímeros cercana a 5, a esta relación se favoreció la formación de complejos insolubles, presentando la separación del sistema en dos fases (coacervación compleja).

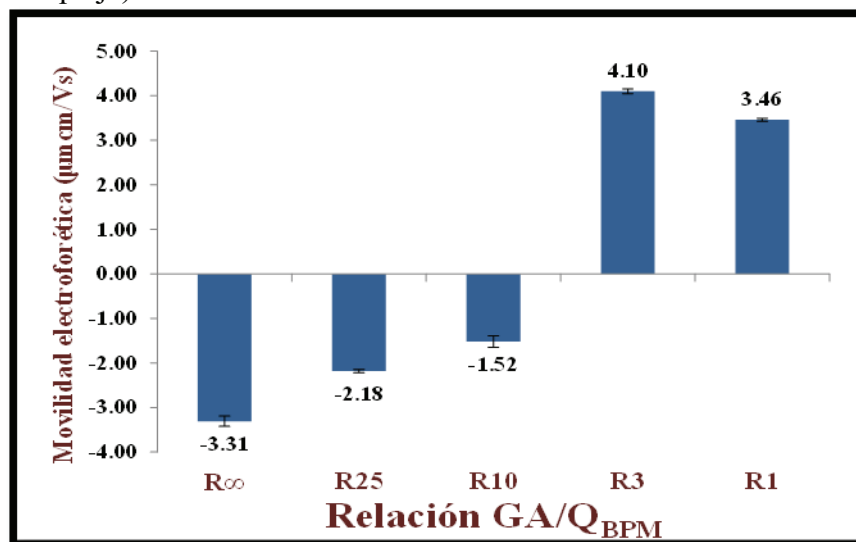


Figura 1. Movilidad electroforética de emulsiones multicapa a diferentes relaciones GA/ Q_{BPM} .

La Figura 2 muestra la distribución de tamaños de partículas de la EP(R_∞) y las EMC a distintas $R_{GA/Q_{BPM}}$. En ausencia de Q_{BPM} [EP(R_∞)], el sistema presentó un diámetro promedio volumétrico (d_{43}) de $0.31 \pm 0.00 \mu\text{m}$, lo cual muestra que la GA fue efectiva en generar pequeños glóbulos durante el proceso de homogenización. El d_{43} de las EMC se incrementó ligeramente con el aumento de la concentración de Q_{BPM} : R_{25} ($0.26 \pm 0.02 \mu\text{m}$)^b, R_{10} ($0.30 \pm 0.00 \mu\text{m}$)^a, R_3 ($0.67 \pm 0.01 \mu\text{m}$)^c y R_1 ($0.44 \pm 0.02 \mu\text{m}$)^d. El d_{43} de las emulsiones EP(R_∞) y R_{10} no mostró diferencias significativas ($p < 0.05$), en cambio las EMC R_{25} , R_3 y R_1 fueron diferentes significativamente ($p < 0.05$). En general, todas las EMC (R_{25} , R_{10} y R_1) presentaron una distribución de tamaño de partícula monomodal con una ligera presencia de partículas de mayor orden ($\sim 1 \mu\text{m}$). La EMC R_3 presentó un mayor volumen, probablemente debido a la formación de flóculos en la emulsión al pasar por el punto de movilidad electroforética cercana a cero.

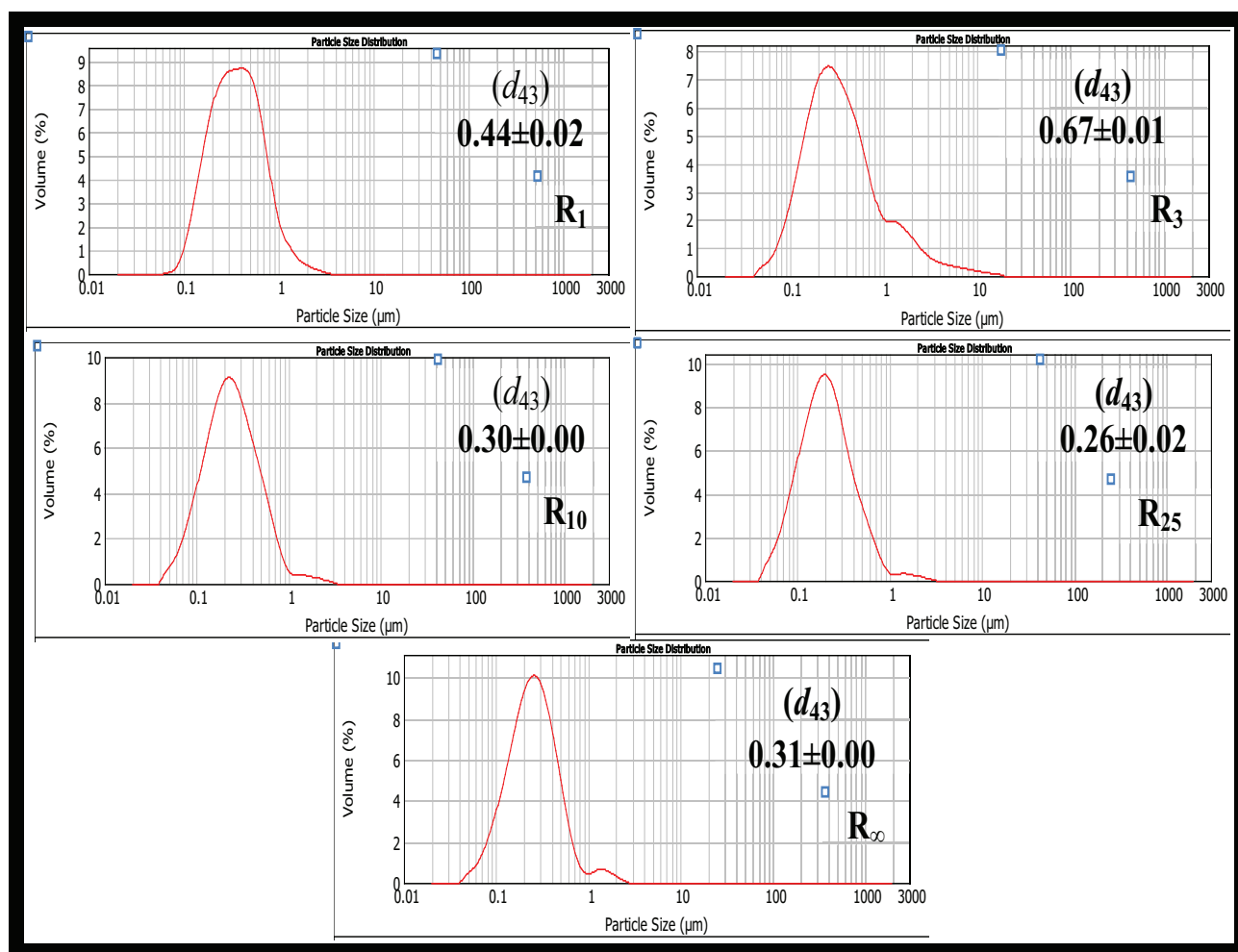


Figura 2. Diámetro promedio volumétrico (d_{43}) de emulsiones multicapa GA/ Q_{BPM}

Aparentemente, la presencia de glóbulos floculados en la EMC R_3 incrementó la carga global del sistema, probablemente debido a una menor disponibilidad de los grupos aniónicos de la GA (ácido D-glucurónico y 4-O-metil-D-ácido glucurónico en el interior de los flóculos) para interactuar con los grupos catiónicos del Q_{BPM} (2-amino-2-deoxi- β -D-glucopiranososa).

La Figura 3 muestra la viscosidad aparente contra la tasa de corte para la EP(R_{∞}) y las EMC a distintas $R_{GA/Q_{BPM}}$. En ausencia de Q_{BPM} , la emulsión mostró un comportamiento Newtoniano, mientras que las EMC presentaron un comportamiento reoadelgazante. La viscosidad aparente de las EMC disminuyó con el incremento de la tasa de corte. A bajas tasas de corte los glóbulos de las EMC pueden interactuar entre ellos incrementando la viscosidad aparente del sistema, pero las fuerzas de atracción-repulsión son tan débiles, que la interacción puede romperse con el incremento de la tasa de corte, presentándose la propiedad de adelgazamiento. Este efecto fue mayor en la EMC R_3 .

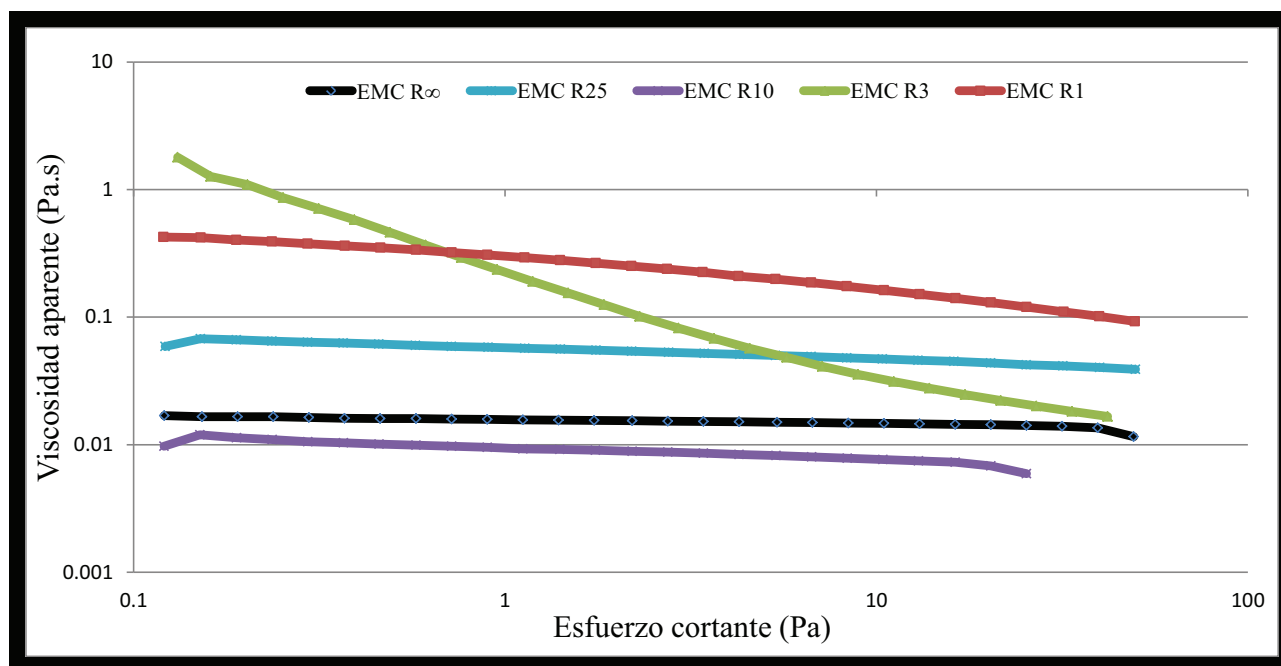


Figura 3. Viscosidad aparente de emulsiones multicapa a diferentes relaciones GA/Q_{BPM}

En la Figura 3 se observa un incremento de la viscosidad de la EMC R_{25} en comparación con la EP. Este incremento de viscosidad puede ser originado por la formación de pequeñas redes electrostáticas en el sistema, originados por la adición del Q_{BPM} . La EMC R_{10} presentó la menor viscosidad de todos los sistemas, lo anterior puede estar relacionado con la disminución de movilidad electroforética, disminuyendo las interacciones interglobulares. La EMC R_3 presentó un súbito incremento de la viscosidad aparente, originado probablemente por una mayor repulsión electrostática en el sistema. El incremento de movilidad electroforética, obligó a los glóbulos de la EMC a permanecer separados unos de los otros originado por fuerzas de repulsión, formando estructuras de mayor orden, lo que podría explicar el incremento de la viscosidad aparente del sistema. A bajas tasas de corte la EMC R_1 presentó una menor viscosidad aparente en comparación con la EMC R_3 , sin embargo, a altas tasas de corte la EMC R_1 presentó la mayor viscosidad aparente del sistema, lo que indica la formación de estructuras de mayor orden.

Conclusiones.

Las propiedades reológicas de las EMC están relacionadas de alguna complicada manera, con la estructura, movilidad electroforética, tamaño y distribución de las redes polisacáridas generadas a partir de la interacción de glóbulos de emulsión estabilizados con un polisacárido aniónico en presencia de un polisacárido catiónico. El incremento en la movilidad electroforética en los

sistemas (positivo o negativo) incrementa la viscosidad aparente del sistema debido al incremento de las fuerzas de repulsión entre los glóbulos de las emulsiones multicapa. Estas interacciones pueden ayudar a prolongar la estabilidad de los sistemas

Agradecimientos.

Se agradece al Fondo de Ciencia Básica SEP-CONACyT por el financiamiento de este trabajo de investigación a través del convenio CB-2008-01/104109.

Referencias.

1. McClements D.J., Decker E.A., Weiss J., *Journal Food Science*, 72:8, 109 (2007).
2. Rubio-Rodríguez N., Beltrán S., Jaime I., de Diego S.M., Sanz M.T., Carballido J.R., *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 11, 1 (2010).
3. Shen Z., Rusli J.K., Sanguansri L., Augustin M.A., *Food Chemistry*, 101, 746 (2007).
4. Sun C., Gunasekaran S., *Food Hydrocolloids*, 23, 165 (2009).
5. Guzey D., McClements D.J., *Advances in Colloid and Interface Science*, 128:130, 227 (2006).
6. Dickinson E., *Food Hydrocolloids*, 23, 1473 (2009).
7. Espinosa-Andrews H., Baez-Gonzalez J.G., Cruz-Sosa F., Vernon-Carter E.J., *Biomacromolecules*, 8, 1313 (2007).
8. Thongngam M., McClements D.J., *Journal Agricultural Food Chemistry*, 52, 987 (2004). Aoki T., Decker A., McClements D.J., *Food Hydrocolloid*, 19, 209 (2005).
9. Thanasukarn P., Pongsawatmanit R. McClements D.J., *Food Research International*, 39, 721 (2006).
10. Espinosa-Andrews, H., Rodriguez-Rodriguez, R. *Memorias del XXXII Encuentro Nacional y Ier Congreso Internacional de la Amidiq.* (2011).