

ESPARCIMIENTO DE ACILGLICEROLES  
SOBRE LA INTERFASE AIRE-MEDIO ACUOSO EN EL EQUILIBRIO

DEPARTAMENTO DE INGENIERIA QUIMICA  
FACULTAD DE QUIMICA  
UNIVERSIDAD DE SEVILLA

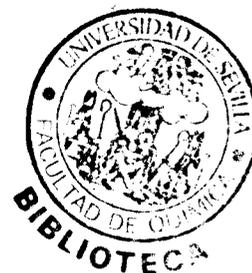
ROSA M<sup>a</sup> MARTIN MARTINEZ

X  
/ 355

ESPARCIMIENTO DE ACILGLICEROLES  
SOBRE LA INTERFASE AIRE-MEDIO ACUOSO EN EL EQUILIBRIO

Memoria que presenta Dña. Rosa M<sup>a</sup> Martín Martínez para  
aspirar al grado de Licenciada en Ciencias Químicas.

Sevilla, Junio de 1994



Fdo. Rosa M<sup>a</sup> Martín Martínez.

El presente trabajo ha sido realizado en el Departamento de Ingeniería Química de la Facultad de Química (Universidad de Sevilla), bajo la dirección del Profesor Dr. D. Juan M. Rodríguez Patino (Profesor Titular de Ingeniería Química).

Sevilla, Junio 1994.

A handwritten signature in black ink, appearing to be 'J. M. Rodríguez Patino', written in a cursive style.

Deseo expresar mi más sincero agradecimiento a todos aquellos que me han ayudado en la realización de este trabajo, especialmente al Dr. D. Juan M. Ródriguez Patino, por su dirección, asesoramiento y valiosas sugerencias que han hecho posible la realización de esta memoria.

A mis compañeros del Grupo de Investigación, en especial a la Dra. Dña. Julia de la Fuente Feria y Dña. Manuela Ruíz Domínguez, por su desinteresada ayuda, colaboración y constantes estímulos.

A los restantes miembros del Departamento de Ingeniería Química y al Departamento de Química-Física de la Facultad de Química de Sevilla por ceder el Millipore para el abastecimiento de agua desionizada.

A todo, muchas gracias.

1.	INTRODUCCION.....	1
2.	ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS.....	4
2.1	Aditivos alimentarios: emulsionantes.....	4
2.1.1	Tensioactivos utilizados como aditivos alimentarios.....	7
2.1.2	Monoglicéridos y diglicéridos.....	11
2.1.3	Interacciones emulsificante-agua.....	14
2.2	Monocapas en la interfase aire-agua.....	17
2.2.1	Generalidades.....	17
2.2.2	Estados físicos y transiciones de fases en monocapas insolubles.....	19
2.2.3	Formas relevantes de monocapas esparcidas en emulsificación.....	23
2.2.4	Estabilidad de las monocapas esparcidas..	26
2.3	Presión de esparcimiento en el equilibrio.....	32
3.	PARTE EXPERIMENTAL.....	36
3.1	Características de los productos.....	36
3.2	Método experimental.....	38
3.3	Procedimiento experimental.....	42
3.3.1	Preparación de las muestras.....	44
3.3.2	Variables estudiadas.....	46
4.	RESULTADOS Y DISCUSION.....	49
4.1	Tensión superficial de disoluciones acuosas de etanol y azúcares.....	49
4.2	Presión de esparcimiento en el equilibrio de mono-diglicéridos.....	53

4.3	Termodinámica del esparcimiento de mono-	
	diglicéridos.....	72
4.4	Colapso y estructura de la monocapa en el	
	equilibrio.....	89
5.	CONCLUSIONES.....	94
6.	BIBLIOGRAFIA.....	96

# 1. INTRODUCCION.

## 1. INTRODUCCION

Las propiedades de una interfase pueden ser modificadas por la aplicación de sustancias con actividad superficial. El uso de los tensioactivos en procesos tecnológicos sólo es posible a través de un profundo conocimiento de su comportamiento interfacial. En este comportamiento influyen tanto las propiedades de equilibrio como la propiedades dinámicas de las películas que estas sustancias forman sobre las interfases líquido-gas o líquido-líquido. Estas propiedades son importantes para el conocimiento de procesos tecnológicos tales como la emulsificación, espumeo, flotación y procesos de transferencia de materia. Puesto que el uso de tensioactivos tiene lugar en la mayoría de los casos bajo condiciones no estacionarias, las propiedades dinámicas son de particular importancia.

La presión de esparcimiento en el equilibrio ( $\pi_e$ ) es un parámetro muy importante en la descripción de los mecanismos de relajación, tales como la desorción o el colapso, que tienen lugar cuando un tensioactivo se esparce formando una película sobre la interfase gas-líquido. La presión de esparcimiento en el equilibrio es la máxima presión superficial a la que puede comprimirse una película sin que exista la posibilidad de que colapse la monocapa. Por lo tanto, el valor de  $\pi_e$  es de gran importancia para describir la estabilidad de una monocapa, ya que a mayores

presiones superficiales la monocapa no se encuentra en un estado de equilibrio termodinámico.

Existen limitadas y contradictorias investigaciones sobre las relaciones entre las características del esparcimiento de cristales de lípidos sobre la interfase aire-agua y la composición de la subfase acuosa. Por su importancia práctica, en formulaciones de emulsiones y espumas alimentarias, el objetivo de este trabajo se ha centrado en el estudio de las características del esparcimiento en el equilibrio de cristales de mono y diglicéridos en función de la temperatura y de la composición de la fase acuosa.

La presión de esparcimiento en el equilibrio de cristales de monoestearina, monopalmitina, monooleina y diestearina, esparcidas sobre disoluciones acuosas conteniendo etanol y azúcares (glucosa, fructosa y sacarosa) se ha determinado mediante el método de la placa de Wilhelmy. Las experiencias se han realizado en el intervalo de temperaturas comprendidas entre 5 y 40°C. Se ha observado que la magnitud de  $\pi_e$  depende del tipo de lípido, de la temperatura y de la composición de la fase acuosa. La presión de esparcimiento en el equilibrio varía linealmente con la temperatura. La magnitud y el signo de la pendiente dependen de las composiciones de la película y de la fase acuosa. El análisis termodinámico aplicado a los resultados obtenidos es consistente con la hipótesis de

existen interacciones entre las moléculas de la monocapa y los solutos presentes en la fase acuosa. El proceso, considerado globalmente, debe incluir, además del propio esparcimiento del cristal, las características estructurales de la monocapa y las de la fase acuosa adyacente. La discusión de los resultados se ha centrado también en el análisis de las relaciones entre  $\pi_c$  y el colapso de la monocapa, y en la estructura que adoptan las moléculas de la monocapa en el equilibrio.

## 2. ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS.

## 2. ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS

### 2.1 ADITIVOS ALIMENTARIOS: EMULSIONANTES

La mayoría de los alimentos son sistemas polifásicos muy complejos, en los cuales las interfases suelen ser extensas y heterogéneas.

En la tecnología alimentaria suelen considerarse emulsiones no solamente a las dispersiones de gotas de una fase acuosa en una fase oleosa líquida, o viceversa; sino que también se consideran emulsiones a los sistemas coloidales, más o menos complejos, que contienen, además de las dos fases líquidas (acuosa y oleosa), otras fases, tales como celdas gaseosas, cristales de grasa, micelas y agregados de proteínas, gránulos de almidón, sales minerales y carbohidratos disueltos en agua, etc.

Al ser termodinámicamente inestables todas las emulsiones alimentarias, a causa de su extraordinariamente elevada área interfacial, se requiere, para su adecuada conservación temporal, la incorporación de productos anfifílicos que contengan en una misma molécula, o en un mismo ión, funciones hidrófilas y funciones hidrófobas. La estructura química de estos productos los lleva a situarse preferentemente en las interfases que separan los medios acuosos de los no acuosos, contribuyendo de esta forma a reducir la inestabilidad termodinámica de los productos

alimentarios (1,2).

El uso de lípidos polares como emulsificantes (tensioactivos) en la industria alimentaria es conocido desde hace más de 50 años y se ha basado principalmente en la experiencia práctica mediante evaluaciones prueba-error. La investigación desarrollada durante las dos últimas décadas ha conducido a un mayor conocimiento de la asociación estructural de los lípidos polares en sistemas acuosos y sus interacciones con las grasas y otros componentes alimentarios.

Son sustancias que disminuyen la tensión superficial entre dos fases normalmente inmiscibles favoreciendo su mezcla y la formación de una emulsión. El término emulsificador, o agente emulsificante, hablando estrictamente, se refiere solamente a aquellos compuestos químicos que son capaces de promover la estabilización de emulsiones o espumas por acción interfacial. Sin embargo, la función actual de un emulsificante en un producto puede no estar relacionada con la emulsificación tal cual, sino con sus interacciones con componentes tales como almidón o proteínas.

El emulsificante alimentario, también llamado tensioactivo o agente tensioactivo, contribuye por tanto, a la estabilización de la región interfacial desde el punto de vista cinético, comunicándole características reológicas

adecuadas para disminuir la velocidad de reducción de la interfase. De esta forma, la emulsiones alimentarias pueden mantenerse en condiciones óptimas durante todo el tiempo que ha de transcurrir entre su preparación y su consumo.

La función de un emulsificante alimentario puede dividirse en tres grandes grupos (3):

1. Reducir la tensión interfacial de las interfases aceite-agua, que promueva la emulsificación y formación de fases en equilibrio entre aceite-agua-emulsificante con el fin de que las interfases estabilicen la emulsión.
2. Interaccionar con el almidón y las proteínas componentes del alimento con modificación de la textura y propiedades reológicas.
3. Modificación de la cristalización de grasas y aceites.

Los tensioactivos se usan en los alimentos en porcentajes pequeños, muchas veces en mezcla de varios compuestos con objeto de obtener unos resultados determinados a un nivel de concentración óptimo. Destacan sus aplicaciones en la preparación de margarinas, shortenings, productos de panadería, confitería, pastelería, bollería, repostería, en general, heladería, queserías, alimentos en polvo, salsas, precocinados,

chocolatería y derivados, pastas, derivados lácteos, cárnicos, alimentos enlatados, alimentos para animales, etc. El gran interés nutricional, toxicológico, etc., presentado por las emulsiones alimentarias, ha provocado la publicación de una bibliografía muy amplia sobre los diversos usos de los emulsificantes alimentarios, máximos responsables, en muchos casos, del comportamiento químico-físico interfacial de dichas emulsiones (4-13).

Uno de los factores a tener en cuenta en la preparación y uso de los aditivos tensioactivos en la industria de la alimentación es su completa inocuidad para el consumidor, por ello, se busca que los aditivos sintéticos se parezcan lo más posible a los productos naturales usados con tal fin y a los compuestos que se puedan formar en el metabolismo de alimentos naturales. Es debido a esto que los derivados de las sustancias grasas naturales encuentran gran aplicación.

#### 2.1.1 TENSIOACTIVOS UTILIZADOS COMO ADITIVOS ALIMENTARIOS

El uso de tensioactivos naturales en la industria alimentaria es bastante antiguo. Sin embargo, aunque los productos naturales siguen teniendo gran utilidad, su número y aplicaciones son mas bien limitados ante la gran variedad de problemas y necesidades que se presentan hoy

día en la preparación de los alimentos. La transformación de la vida moderna en los últimos años, el facilitar el trabajo del ama de casa, el uso cada vez más extendido de alimentos precocinados, semiacabados o acabados, el que estos se procesen en plantas lejanas a las áreas de consumo con sus problemas de transporte, conservación y almacenamiento, el facilitar su elaboración industrial y mejorar sus propiedades organolépticas, etc.; conduce a la necesidad y uso de nuevos aditivos alimentarios sintéticos, entre los que se incluyen los agentes tensioactivos, no solo por sus características emulsionantes sino también por sus otras variadas funciones derivadas de su actividad superficial (9).

Los tensioactivos alimentarios pueden clasificarse en dos grupos: naturales y sintéticos. Los principales tensioactivos sintéticos utilizados en la industria alimentaria son ésteres de ácidos grasos con alcoholes polivalentes tales como glicerol, poliglicerol, propilenglicol y sorbitol, así como ésteres de sacarosa y ácido láctico. Los emulsionantes naturales los forman los fosfolípidos (lecitinas) y las proteínas. En la Tabla I se presenta una clasificación de los principales tensioactivos alimentarios. En el siguiente apartado se describe brevemente las características de los productos utilizados en esta memoria.

TABLA I : Principales tensioactivos alimentarios y sus aplicaciones.

TENSIOACTIVO	PRINCIPALES APLICACIONES
Lecitinas	Emulsiones o/w y w/o, bollería, alimentos precocinados, pastas, helados, y otros derivados lácteos
Monodiglicéridos	
Acetoglicéridos (Esteres del ac. acético con monodiglicéridos)	Productos bollería, confitería, helados, cremas
Lactoglicéridos (Esteres del ac. láctico con monodiglicéridos)	
Citroglicéridos (Esteres del ac. cítrico con monodiglicéridos)	Emulsiones o/w y w/o
Diacetoglicéridos (Esteres del ac. diacetiltartárico con monodiglicéridos)	Productos de panadería y emulsiones o/w
Esteres del ac. succínico con monodiglicéridos	Productos de panadería
Sales de ácidos grasos (Na,K)	Co-emulsificantes
Esteres de poligliceroles con ac. grasos	Emulsiones o/w, pastelería, productos helados
Esteres del propilenglicol con ac. grasos	Pastelería, productos helados, productos elaborados

TABLA I : Continuación.

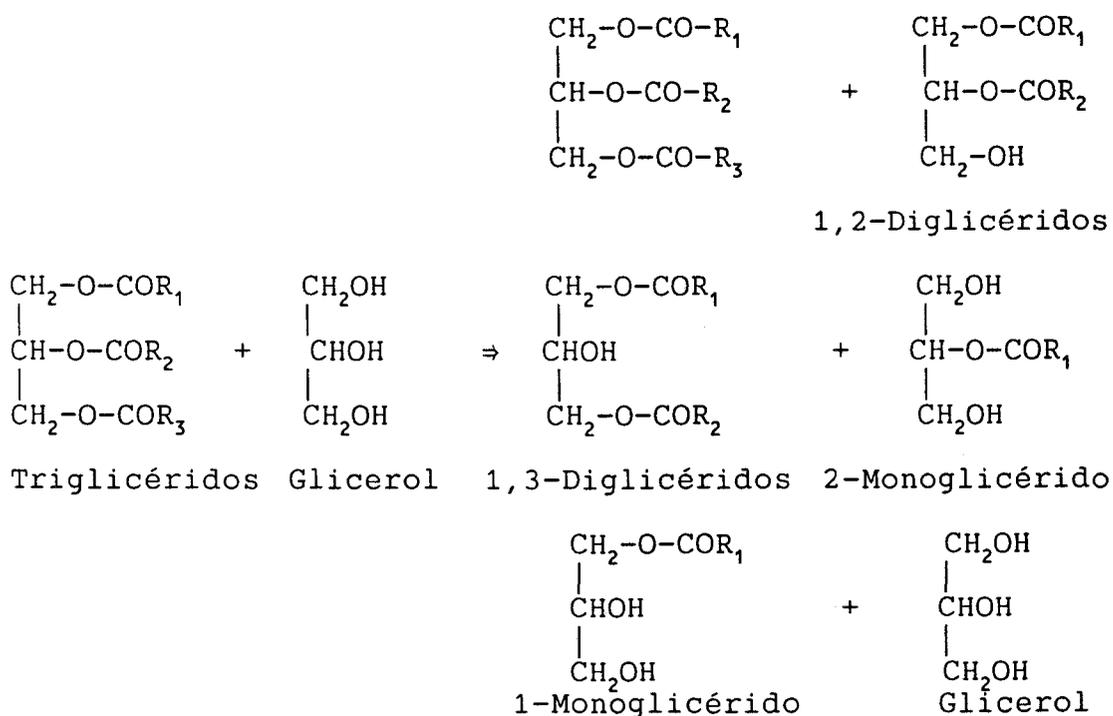
TENSIOACTIVO	PRINCIPALES APLICACIONES
Estearoil lactilatos (Na, Ca)	Productos de bollería, panadería, emulsiones o/w
Esteres de ácidos grasos y sacarosa	Emulsiones o/w, productos de panadería, bollería, helados
Monoestearato de sorbitán Polisorbato-60 Polisorbato-65 Polisorbato-80	Productos de panadería, confitería, chocolatería, repostería en general, derivados lácteos, emulsiones o/w

## 2.1.2 MONOGLICERIDOS Y DIGLICERIDOS

Los monoglicéridos comenzaron a utilizarse alrededor de 1930, siendo usados por primera vez a gran escala en la industria de la margarina.

Los monoglicéridos son ésteres de ácidos grasos con glicerol. Se obtienen industrialmente por interesterificación (glicerolisis) de grasas comestibles o aceites con glicerol, por reacción a 200°C, bajo catálisis alcalina. Se utilizan normalmente grasas totalmente hidrogenadas obtenidas a partir de grasas comestibles y aceites procedentes de fuentes vegetales y animales tales como aceite de soja, aceite de la semilla del algodón, aceite de girasol, manteca de cerdo o sebo (14).

El esquema de la reacción es el siguiente:



Los productos obtenidos en la glicerolisis, también llamados monodiglicéridos, contienen como máximo un 40%-60% de monoglicéridos, siendo el resto una mezcla de diglicéridos y pequeñas cantidades de glicerol y ácidos grasos libres.

Los monoglicéridos concentrados, son producidos por una destilación molecular de película delgada a alto vacío, obteniéndose productos que contienen un 95% de monoglicéridos, 3 a 4 % de diglicéridos , 0.5 a 1% de ácidos grasos libres y 0.5 a 1% de glicerol libre.

Estos se denominan monoglicéridos destilados y están formados por una mezcla de los isómeros 1, 2-monoglicéridos en equilibrio. La composición de estos dos isómeros en la mezcla varía considerablemente con la temperatura, siendo el contenido de 1-monoglicéridos en los productos comerciales del 90 al 95%.

Son compuestos polimórficos y pueden existir en diferentes formas cristalinas dependiendo de la temperatura. Tienen un punto de fusión más alto que los correspondientes triglicéridos. En el caso de monoglicéridos saturados como los del ácido palmítico o esteárico el aumento es de 10 a 12°C, mientras que en el caso de los insaturados, como la monooleina y trioleina, la diferencia es de 30°C, aproximadamente.

Los diglicéridos están presentes normalmente en menores cantidades y no se consideran como componentes principales. Sin embargo, se pueden obtener productos que contengan de un 50 a un 60% de diglicéridos, mezcla de dos isómeros en equilibrio (1,2 y 1,3-diglicéridos), por glicerolisis, mezclando de 6 a 8 partes de glicerol por cada 100 partes de grasa (15).

Los monoglicéridos son compuestos de carácter lipófilo y por tanto útiles para estabilizar emulsiones del tipo agua en aceite. Comercialmente son los más antiguos y usados como tensioactivos en la preparación de alimentos por su diversa aplicación. Se utilizan en productos de panadería, en los que actúan como ablandadores de la miga de pan y fortalecedores de la masa favoreciendo el proceso de amasado; en productos derivados de la patata y cereales, en los que actúan mejorando la textura de los productos finalizados debido a sus propiedades para formar complejos con el almidón; en postres helados, cremas, recubrimientos, etc., donde desarrollan funciones como favorecer la estabilidad de las emulsiones, controlar el polimorfismo de grasas, sustituir la grasa en sistemas lácteos, actuar como coadyuvante en la extrusión y promover la aglomeración de grasas (16).

Los acilgliceroles son considerados como lípidos polares con propiedades y funciones específicas. Su composición química determina sus propiedades físicas, las

cuales son de vital importancia para sus efectos funcionales . La mayoría de las interacciones de los tensioactivos o lípidos polares con otros componentes alimentarios tienen lugar en forma de estructuras ordenadas como monocapas o bicapas.

### 2.1.3 INTERACCIONES EMULSIFICANTE-AGUA

Dado que las preparaciones acuosas de tensioactivos alimentarios son usadas en cantidades crecientes en la industria alimentaria, es de gran interés para el desarrollo y control del proceso de fabricación y de los productos acabados, el conocimiento del comportamiento de fases de dichos productos. Los tensioactivos se asocian en agua mediante fases líquido-cristalinas, las cuales ejercen una función especial en la estabilidad de emulsiones y en la interacción de los mismos con los componentes amiláceos y con las proteínas. El conocimiento actual acerca de la asociación de lípidos polares en sistemas acuosos demuestra una estrecha relación entre la estructura de las monocapas y de las multicapas de los mismos en la interfase aceite-agua.

Cuando un tensioactivo se adiciona al agua, reorienta sus moléculas desde un estado amorfo hasta estructuras de dobles capas que se repiten en el espacio (3). Las regiones líquido-cristalinas se caracterizan por

ordenaciones de largo alcance en el espacio, ordenándose las regiones acuosas e hidrocarbonadas en una, dos o tres direcciones. Junto con esta ordenación de largo alcance, coexiste un considerable desorden a escala molecular; las moléculas se pueden mover libremente en la superficies de las capas. El grupo polar de cabeza tiene que estar en contacto con la interfase agua/aceite, mientras que la cadena hidrófoba goza de relativa libertad en la zona hidrocarbonada, los átomos unidos directamente al grupo polar presentan gran movilidad (17).

La eficacia de un tensioactivo en un producto alimentario depende del estado físico en que se encuentra. Este estado depende además de la estructura química, de la temperatura y del contenido de agua.

Los tensioactivos de grado alimentario son, en general, insolubles en agua, pero pueden formar estructuras líquido-cristalinas con el agua. Dependiendo de la temperatura, de la concentración y de la composición química del tensioactivo, diferentes formas líquido-cristalinas podrán formarse. Las fuerzas impulsoras que intervienen en la formación de las distintas fases lípido-agua, es la tendencia a hidratarse de los grupos polares, mientras las cadenas hidrocarbonadas se mantienen juntas en bicapas separadas del agua.

Estructuralmente pueden dividirse en tres tipos

de fases: laminar, hexagonal y cúbica (10).

## 2.2 MONOCAPAS EN LA INTERFASE AIRE-AGUA

### 2.2.1 GENERALIDADES

Los tensioactivos se adsorben sobre todo tipo de interfases. En el caso de la interfase aire-agua, se adsorben formando monocapas más o menos orientadas, si bien son posibles estructuraciones similares sobre las interfases aceite-agua y sólido-agua, si se omite la posible existencia de multicapas bajo ciertas condiciones (18). De estas interfases, el estudio de la interfase líquido-gas es el más informativo y directo (19).

Se define la película monomolecular o monocapa como una delgada capa de cualquier sustancia interfacialmente activa acumulada en la interfase (20). El modo de formación de la monocapa depende de la solubilidad de la sustancia y de las sustancias presentes en las fases fluidas adyacentes. Así, la monocapa puede formarse:

- Por adsorción a partir de cualquiera de las fases adyacentes.
- Por deposición o esparcido directo sobre la interfase (20,21).

Una vez esparcida, cuando un exceso de lípido está presente, el esparcimiento continuará hasta que la presión superficial alcanza la presión de esparcimiento de

equilibrio, que depende de la temperatura y de la sustancia que forma la monocapa (22).

Las propiedades de los tensioactivos, que tienen una influencia destacada y a veces fundamental en sus aplicaciones, dependen de la tendencia de éstos a acumularse en la interfase, entre la disolución y la fase adyacente gaseosa, líquida o sólida.

El desarrollo de los conceptos teóricos y experimentales del comportamiento de las moléculas insolubles en las monocapas fue realizado por Langmuir en 1917, aunque la obtención de monocapas orgánicas sobre la superficie del agua data de 1890 con las experiencias realizadas por Rayleigh (23). Langmuir demostró que los ácidos grasos de cadena larga forman sobre la superficie del agua una película, en la que las moléculas ocupan el mismo área transversal, independientemente de la longitud de la cadena, lo cual indica que estas películas tienen el espesor de una molécula y que estas están orientadas con el grupo polar inmerso en el agua y la cadena no polar dirigida aproximadamente en dirección vertical a la superficie.

El estado de una monocapa, de un compuesto determinado sobre un substrato acuoso, está caracterizado por la temperatura, la presión superficial, el área superficial y el número de moléculas del compuesto que

forma la monocapa. Los resultados se expresan normalmente en términos de área por molécula, mas que en área superficial y número de moléculas. A presión constante, por tanto, la ecuación de estado de la monocapa se puede expresar mediante la función:

$$\pi = \pi (T, A)$$

Si se mantiene constante la temperatura :  $\pi = \pi(A)_T$ , es una función que representada gráficamente se denomina diagrama o isoterma  $\pi$ -A. Las isotermas  $\pi$ -A, en la interfase aire-agua, proporcionan información sobre la geometría y orientación molecular, la localización y fuerzas entre los grupos polares y las propiedades adhesivas de la moléculas en las monocapas (19,24,25). La ecuación de estado depende también de las características de las fases adyacentes (26).

El potencial y la viscosidad superficial son otros parámetros que dependen del tipo y estado de la monocapa, pero no son independientes de los parámetros :  $\pi$ , A, T (18,27,28,29).

### 2.2.2 ESTADOS FISICOS Y TRANSICIONES DE FASES EN MONOCAPAS INSOLUBLES

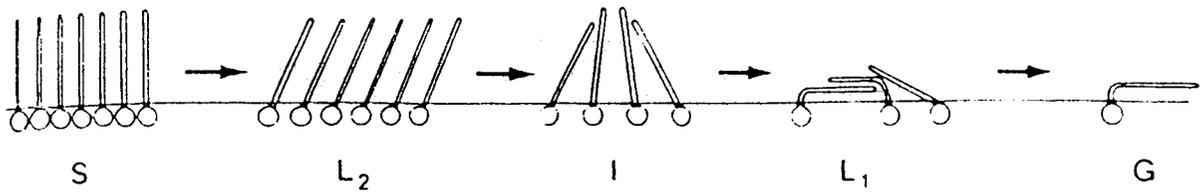
No existe un criterio unánime entre los autores para definir los distintos tipos de fases o estados físicos

de las monocapas insolubles, debido a la complejidad de los sistemas y a las distintas interacciones existentes. Por una parte los grupos polares de la monocapa interactúan con las moléculas superficiales del agua y pueden crear atmósferas iónicas a sus alrededores, y por otra, las cadenas lipófilas también interactúan entre si, siendo dichas interacciones dependientes de su longitud, del grado de ramificación, de los grupos funcionales presentes, etc.. (30,31).

Existen distintas nomenclaturas propuestas para los estados físicos de las monocapas. En esta memoria se ha adoptado la nomenclatura propuesta por Harkins, que es la recomendada por Adamson (30). Dicha nomenclatura clasifica a las monocapas en:

Gaseosa		Expandida			Condensada	
G	L <sub>1</sub>	I	L <sub>2</sub>	LS	S	SC
G: Gaseosa				SC: Sól. condensado.		
L <sub>1</sub> : Líq. expandido				LS: Super líquido		
I: Intermedio				S: Sólido		
L <sub>2</sub> : Líq. condensado						

En la figura 1 se incluye un modelo bidimensional de las estructuras que pueden adoptar las moléculas que forman las monocapas según el estado físico de la misma.



Sólido      Líquido C.      Intermedio      Líquido E.      Gaseoso

Fig. 1

Para conocer las distintas interacciones entre las moléculas y relacionarlas con un estado físico concreto, las isothermas  $\pi$ -A son de gran interés. En el caso de una monocapa bien esparcida, no contaminada y en equilibrio estable continuamente, la compresión y expansión son estados reversibles (20).

En la figura 2 se representan isothermas típicas de compresión y expansión de varias monocapas.

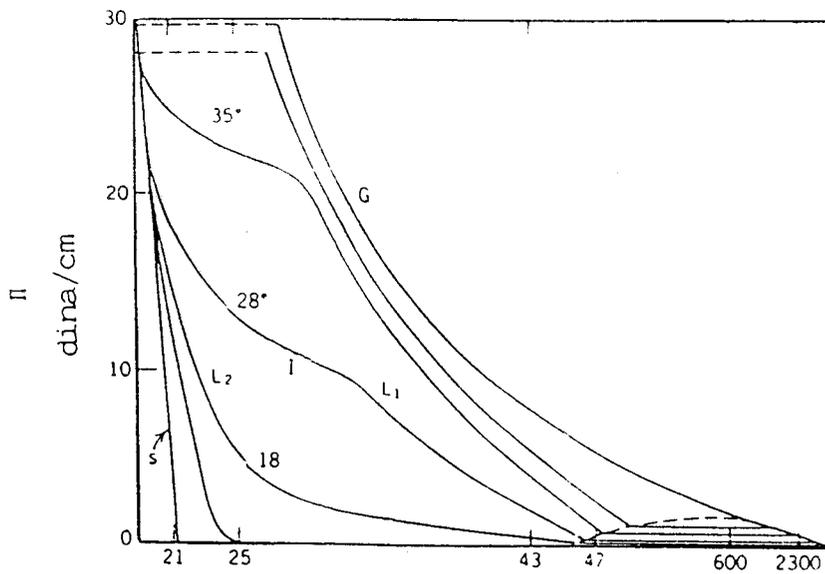


Fig 2.  $A, \text{Å}^2$  por molécula

Isotermas de compresión-expansión de varias monocapas.

Cada uno de los estados físicos de las monocapas puede caracterizarse por una ecuación termodinámica de estado en la que se incluyen las distintas interacciones entre los constituyentes del sistema (32-37).

Los estudios de ciertas sustancias a varias temperaturas muestran la existencia de cambios graduales en los tres tipos de fases ,gaseosa, expandida y condensada , al igual que ocurre con las relaciones P-V-T en los sistemas tridimensionales. Por otra parte, se ha observado un cambio similar, como función de la longitud de la cadena en compuestos de cadena larga (alcoholes y ácidos), de forma que la adición de un átomo de carbono a la cadena produce un efecto equivalente a la reducción de la temperatura en 8-10°C .

Estas observaciones reflejan que tanto un aumento de la longitud de la cadena como una disminución de la temperatura mejoran las interacciones intermoleculares, tendentes a producir una monocapa más condensada y ordenada.

Las transiciones de fases en las monocapas esparcidas ejercen una influencia destacada en muchos procesos de interés práctico, como la estabilización de emulsiones por películas monomoleculares.

### 2.2.3 FORMAS RELEVANTES DE MONOCAPAS ESPARCIDAS EN EMULSIFICACION

Los estudios en balanza de superficie permiten establecer relaciones entre las formas de las monocapas aire/agua y el equilibrio de fases correspondiente a los sistemas acuosos de acilgliceroles.

Usando la balanza de superficie se registran las isoterma  $\pi$ -A. En la figura 3 se muestra la isoterma característica para la monomiristina. Lo más característico es la meseta (transición de fases) que se registra a una presión de 27 mN/m, donde pueden coexistir dos formas de la monocapa, una con cadenas hidrocarbonadas líquidas, referida como forma I, y otra con cadenas cristalinas, referida como forma II. El área por molécula en la sección transversal a esta presión, de la forma I es 0.285 nm<sup>2</sup>, que está de acuerdo con las características estructurales de la fase líquido-cristalina laminar. El área de la superficie molecular correspondiente a esta transición hacia la forma II es de 0.255 nm<sup>2</sup>, que es idéntica a la forma  $\alpha$ -cristalina de la estructura de la cadena hidrocarbonada en la fase gel.

La variación de la transición entre la forma I y la forma II con la temperatura, se muestra en la figura 4. La presión de la meseta aumenta con la temperatura y a 42°C ya no se forma la monocapa líquido-condensada (forma II).

Esta temperatura también guarda buena relación con la temperatura de transición desde el estado cristalino al líquido-cristalino laminar en los sistemas acuosos de monomiristina (38).

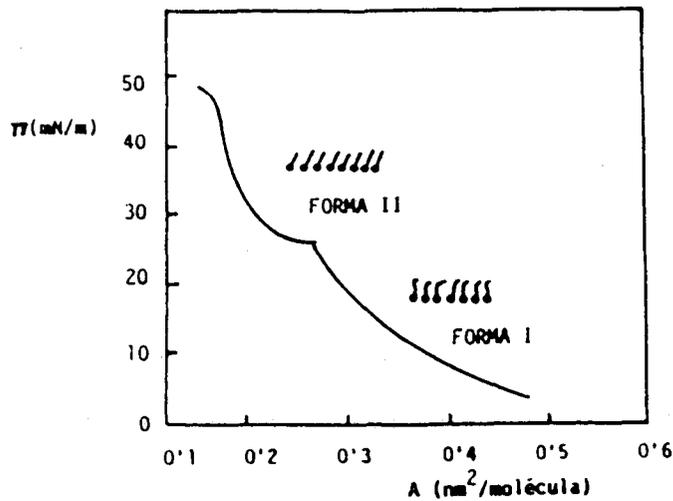


Fig. 3

Isoterma presión superficial ( $\pi$ )-área por molécula ( $A$ ) de 1-monomiristina a 25°C.

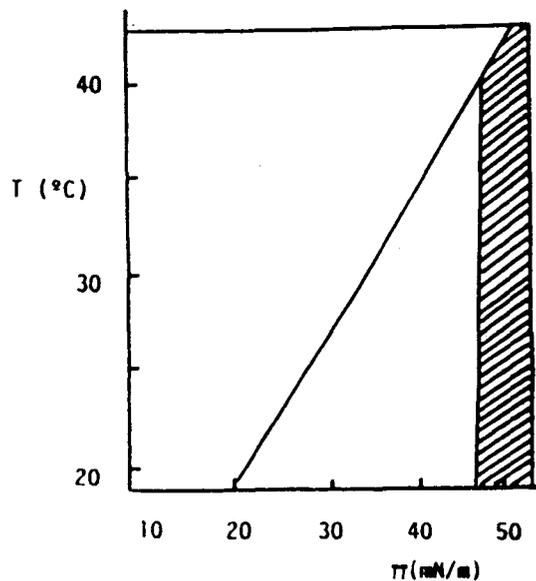


Fig. 4

Cambios de fases de monocapa de 1-monomiristina como función de la temperatura.

La monooleína muestra únicamente monocapas con cadenas líquidas, a todas las temperaturas entre 0 y 100 °C, que también está de acuerdo con el diagrama de fases monooleína-agua (39,40).

La presión de esparcimiento en el equilibrio, de la que se hablará más adelante, de la forma  $\alpha$ -cristalina de la monomiristina también se ha registrado en función de la temperatura obteniéndose un valor similar a la presión de la meseta en la transición de la forma I a la forma II. Por tanto se puede asumir que la monocapa formada cuando un exceso de la forma  $\alpha$ -cristalina está presente tiene la estructura ilustrada como forma II en la figura 3.

Las correspondencias entre las áreas moleculares y las temperaturas de transición, indican que las estructuras de las cadenas hidrocarbonadas de las formas I y II de las monocapas son idénticas a las fases líquido-cristalina y cristalina-gel, respectivamente.

El estado líquido-condensado de la monocapa, que se forma siempre a una temperatura por encima de la existencia de la monocapa cristalina, posee unas propiedades reológicas ideales. La monocapa con esta estructura puede variar su curvatura y el área de la sección transversal por molécula sobre amplios intervalos. Bajo ciertas condiciones, sin embargo, es posible que la monocapa cristalice después de que se forme la emulsión.

En el caso de lípidos polares, es conocido a partir del estudio de sistemas binarios de triglicéridos, que existe una pequeña solubilidad del triglicérido de la fase adyacente en la monocapa a bajas presiones de la película, mientras que a más altas presiones (sobre 40 mN/m), donde la monocapa presenta cadenas cristalinas, las cadenas de triglicéridos son expulsadas hacia fuera de la monocapa. El hecho de que la emulsificación no se pueda realizar bajo las temperaturas críticas de las monocapas con cadenas cristalinas, puede ser considerado también como una justificación del uso de monocapas en la interfase aire-agua como modelos con el fin de conocer la función de los lípidos polares en las emulsiones.

#### 2.2.4 ESTABILIDAD DE LAS MONOCAPAS ESPARCIDAS

En la mayoría de los experimentos con monocapas, tales como las medidas de las isoterms  $\pi$ -A, la película se comprime entre barreras, observándose que a partir de una determinada presión, si ésta se mantiene constante, disminuye el área por molécula de la película, y si se mantiene constante el área se produce una disminución de la presión. La llegada a estas situaciones se denomina en la bibliografía como punto de colapso de la monocapa bajo unas condiciones experimentales dadas.

Al producirse el colapso, las moléculas son forzadas a abandonar la monocapa, para formar agregados en

una de las fases adyacentes. Por tanto, se puede afirmar, que la presión de colapso es la mayor presión a la que puede comprimirse una monocapa sin que se produzca la expulsión de las moléculas para formar una nueva fase. Esta presión puede depender no solo de la naturaleza de las sustancias y de las condiciones del medio, tales como la temperatura , sino también de factores relacionados con el procedimiento experimental, como son la velocidad de compresión y la historia previa de la monocapa (22). En general, la existencia de una elevada presión de colapso se atribuye a las fuerzas de cohesión de van der Waals, mayores a mayor longitud de la cadena (19).

Para que la presión de colapso sea significativa se debe de especificar el criterio de colapso. Brooks y Alexander (42) sugieren que, con experiencias realizadas a presión constante, una reducción del área con el tiempo podría ser indicativo de colapso. Otros investigadores, realizando compresiones de monocapas en experimentos convencionales de  $\pi$ -A, han tomado como criterio de colapso el punto donde se produce un descenso significativo de la presión con el tiempo (0.2-0.5 mN/m en un minuto) con área constante. No obstante, pueden estar involucrados numerosos factores en el proceso que conduzcan al colapso solo en apariencia (22).

Hay que tener en cuenta que puede existir más de un mecanismo de colapso. Si en la monocapa están presentes

cristales de la sustancia que la forma, el colapso puede producirse por condensación nucleada, según un proceso similar al que ocurre en el crecimiento de cristales a partir de una solución (22). Tal condensación estará limitada por la velocidad de difusión superficial de las moléculas y el número de cristales presentes en la superficie (41,43). Si la velocidad de condensación es demasiado baja o hay pocos cristales en la superficie, esta clase de colapso es prácticamente indetectable y una sobrecompresión de la película produciría una fractura compresional, dando lugar a que las moléculas sean expulsadas de la superficie, manteniéndose la integridad de una distribución bidimensional, según un empaquetamiento plegado de dos moléculas de espesor. Este empaquetamiento se rompe finalmente y desaparece quedando la monocapa como fragmentos colapsados. Este mecanismo de colapso es consistente con las observaciones de microscopía electrónica de monocapa colapsadas de ácidos grasos (19). En la fig. 5 se representan esquemáticamente los estados de colapso de una monocapa condensada.

Dependiendo de las condiciones experimentales, puede observarse rotura compresional o condensación nucleada (41,44,45).

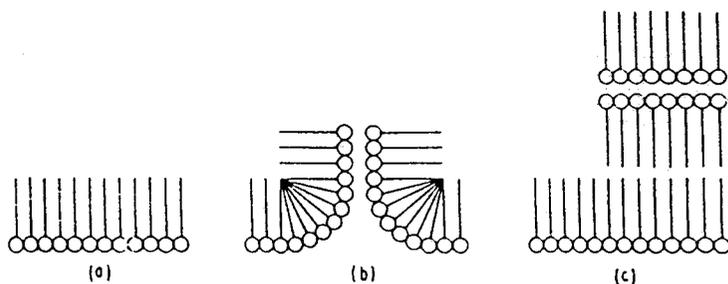


Fig. 5

Estados de colapso de una monocapa condensada sobrecomprimida

Para mejorar la estabilidad de la monocapa es necesario aumentar la energía de activación para la nucleación. Esto se puede hacer de varias formas, las cuales están en relación con la ionización de la monocapa por modificación del pH y/o por la presencia de iones en la subfase (46).

Otra causa de inestabilidad de una monocapa es su solubilidad en la fase acuosa. Existen dos procesos implicados en la solubilidad de una monocapa: según se esquematiza en la fig. 6.

A) Disolución de la monocapa desde la superficie hacia una delgada región A, debajo de la misma.

B) Difusión del soluto disuelto a través de una

capa inmóvil B, hasta el seno de la subfase C, que es agitada por convección.

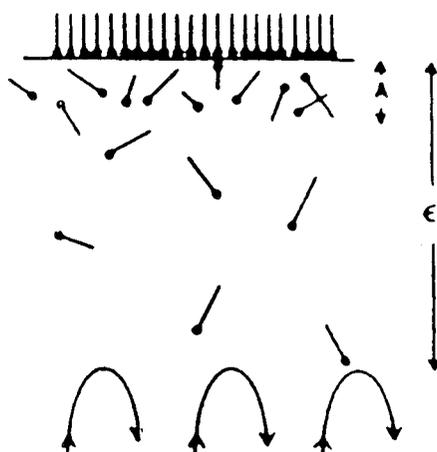


Fig. 6

Esquema de la desorción de un lípido desde la interfase hacia el seno de la fase.

Se ha mostrado que el proceso de desorción no sólo está limitado por la difusión del soluto, sino también por la velocidad de disolución (48,49).

La evaporación puede ser considerada, cualitativamente, como un proceso similar al descrito previamente, según el cual las moléculas se transfieren desde la monocapa hacia el seno de la fase gaseosa. El estudio de este proceso ha gozado de gran atención desde las décadas pasadas por su incidencia sobre el control de la evaporación de aguas embalsadas (22,50-57).

La estabilidad de una monocapa es un tema de

considerable interés teórico y práctico al que se le ha dedicado gran atención a nivel de investigación (58). En general, la constancia del área superficial y la presión de monocapas esparcidas, se puede considerar como el mejor criterio para detectar la estabilidad de tales monocapas esparcidas que han sido sometidas a procesos de evaporación, disolución o colapso (58,59). Los procesos de relajación de monocapas de mono y diglicéridos han sido estudiados recientemente (60), en función de las principales variables de operación y de la composición del medio acuoso.

### 2.3 PRESION DE ESPARCIMIENTO EN EL EQUILIBRIO

Un parámetro de gran importancia para la estabilidad de una monocapa es la presión de esparcimiento en el equilibrio,  $\pi_e$  (22). Esta representa la máxima presión superficial a la que se puede comprimir una monocapa esparcida sin que se produzca el colapso. Para películas de tensioactivos líquidos y de baja viscosidad, el colapso de la fase termodinámicamente estable se observa a  $\pi_e$  (22,43). Las monocapas de tensioactivos que son sólidos o líquidos altamente viscosos pueden ser comprimidas, a menudo, a presiones por encima de  $\pi_e$  y permanecer en estado metaestable durante considerables períodos de tiempo antes de colapsar, pero en estos casos la película no está en estado de equilibrio termodinámico.

La monocapa puede ser inestable a presiones por debajo de  $\pi_e$ , en este caso la principal causa de inestabilidad de la monocapa es la disolución de la sustancia que la forma en la subfase (60).

En la realidad se observa que los lípidos que forman monocapas sobre agua, con valores razonables de  $\pi_e$ , se desorben de la superficie de la misma a velocidades que dependen del peso molecular, pH, temperatura, presión superficial, fuerza iónica de la subfase, grado de humedad en la fase gaseosa etc.. (22,37,51,58,60-64).

Cuando una sustancia se esparce espontáneamente (una gota de ácido oléico o pequeños cristales de alcohol cetílico colocados sobre la superficie del agua), las moléculas abandonan el seno de la fase líquida o el cristal y se difunden sobre la superficie del líquido. Cuando la cantidad de sustancia presente es lo suficientemente grande, el esparcimiento continuará hasta que se alcanza la presión de esparcimiento de equilibrio (ESP o  $\pi_e$ ), característica de las sustancias envueltas en el proceso y de la temperatura.

Este valor de equilibrio depende de la magnitud de las fuerzas tendentes a mantener las moléculas de una monocapa en la interfase aire-agua y aquellas que favorecen su retención en el seno del líquido o del cristal (22).

Existe una mayor dificultad para establecer la presión de esparcimiento de equilibrio en el caso de los sólidos que de los líquidos, debido a la dificultad existente en la caracterización de la fase estable, ya que los sólidos pueden presentar diversas formas alotrópicas.

Otros factores que pueden dificultar la medida de  $\pi_e$  son la presencia de impurezas en la superficie, así como los procesos de pérdida de moléculas desde la película. Si la película puede disolverse o evaporarse a una velocidad comparable a la velocidad de esparcimiento, la máxima presión alcanzable en un experimento dado, puede ser un

valor de presión correspondiente a un estado estacionario, más que al valor de equilibrio (22).

La dependencia de  $\pi_e$  con la temperatura es generalmente lineal, de forma que cuando la sustancia esparcida es sólida  $\pi_e$  aumenta con la temperatura hasta que se alcanza el punto de fusión; a partir de este momento existe un cambio de signo en la pendiente, y  $\pi_e$  disminuye al aumentar la temperatura (43,65).

En cuanto a la dependencia de  $\pi_e$  con la composición de la subfase, aunque existen trabajos teóricos y experimentales (66,69), poco se sabe de los efectos de la composición de la subfase o de la estabilidad de la monocapa sobre las características del esparcimiento. El trabajo experimental se ha centrado en los ácidos grasos (41,44,46,61,65,67), alcoholes (41,44), fosfolípidos y algunos glicéridos (68,70). El análisis de estos resultados proporciona una información limitada y contradictoria a la hora de establecer relaciones entre el esparcimiento de sólidos en la interfase aire-líquido y la composición de la subfase (67,71,72).

Los objetivos de este trabajo se han centrado en la determinación de la presión de esparcimiento en el equilibrio de cristales de mono y diglicéridos, esparcidos sobre disoluciones acuosas de etanol y azúcares, en función de la temperatura. Se pretende con estos datos tener una

base para el estudio de los mecanismos de relajación de las monocapas de los citados lípidos sobre las mismas disoluciones acuosas. Por otra parte, con ayuda de datos previos obtenidos en este laboratorio, sobre las características estructurales de las monocapas, se pretende establecer cual es la estructura que las moléculas del lípido adoptan sobre una película en la interfase aire-medio acuoso, en el equilibrio.

### 3. PARTE EXPERIMENTAL.

### 3. PARTE EXPERIMENTAL

#### 3.1 CARACTERISTICAS DE LOS PRODUCTOS

A) Para la formación de monocapas se utilizaron mono- y diglicéridos de las siguientes características de pureza y calidad:

- 1-Monoestearina (1-monooctadecenil-rac-glicerol). Pureza: 99%. Sigma.
- 1-Monopalmitina (1-monohexadecenil-rac-glicerol). Pureza: 99%. Sigma.
- 1-Monooleína (1-mono(cis-9-octadecenil)) glicerol). Pureza 99%. Sigma.
- 1,2-;1,3-Diestearina. (Dioctadecenil-rac-glicerol). Mezcla de los isómeros 1,2 y 1,3 en un 50% aproximadamente. Pureza: 99%. Sigma.

B) Los productos utilizados en la formación de las subfases fueron:

- Agua desionizada como disolvente. Purificada por medio de un dispositivo de filtración Milipore (Mili Q). La ausencia de sustancias contaminantes en la subfase acuosa fue previamente comprobada en una balanza de superficie.

- Los solutos empleados son todos de calidad analítica:

- Etanol : MERCK. Pureza: 99.9 %
- Glucosa : MERCK. Purísima.
- Fructosa: MERCK. Purísima.
- Sacarosa: MERCK. Purísima.

Todos estos productos han sido utilizados sin posterior purificación.

### 3.2 METODO EXPERIMENTAL

La presión de esparcimiento en el equilibrio se determina a partir de la medida de la tensión superficial, siendo  $\pi_e = \sigma_0 - \sigma_e$ ; donde  $\sigma_0$  es la tensión superficial de la fase acuosa en ausencia de tensioactivo y  $\sigma_e$  es el valor de equilibrio correspondiente a la tensión superficial, cuando sobre la interfase acuosa se adiciona un exceso de tensioactivo.

El dispositivo utilizado para llevar a cabo las medidas de tensión superficial en las distintas experiencias ha sido un tensiometro Krüss Digital K10 (Krüss GmbH, Hamburg, Germany).

Para medir la tensión superficial se han desarrollado varios métodos. El método en el que se basa el tensiometro utilizado en esta memoria, es la determinación de la fuerza ejercida por la tensión superficial sobre un cuerpo, humedecido por el líquido al que se le mide dicha magnitud. El método recibe un nombre u otro dependiendo del cuerpo usado para realizar la medida.

#### A) Método del anillo (Método de Du Nouy)

El cuerpo usado es un anillo de alambre de platino de circunferencia conocida, suspendido horizontalmente.

El proceso de medida es muy simple: Una vez colocado el anillo se ajusta el cero en el tensiómetro sumergiéndose a continuación el anillo en el líquido. Una vez humedecido se sube el anillo hasta el punto en que el líquido desgarra, momento en el cual comienza la medida.

El método del anillo puede ser utilizado para medidas en interfase líquido-gas y líquido-líquido. Cuando se utiliza con líquidos puros proporciona medidas fácilmente reproducibles. Al ser un método dinámico de medida (se van formando superficies nuevas continuamente), tiene aplicación limitada para las medidas de precisión con soluciones de tensioactivos; sin embargo, es muy adecuado para las medidas de tensión interfacial en sistemas líquido-líquido.

B) Método de la placa (Método de Wilhelmy)

En este método se utiliza, como elemento de medida, una placa rugosa de platino, de espesor y longitud conocidos, suspendida verticalmente.

En este caso para realizar la medida se ajusta el cero con la placa suspendida muy cerca del líquido. A continuación, se sube la plataforma con el vaso que contiene al líquido hasta que este entra en contacto con la placa, momento en que comienza la medida.

Las medidas con la placa son menos seguras que con el método del anillo; sin embargo, este método se presta particularmente para medidas con tensioactivos, ya que después de que la placa es humedecida no se forman superficies nuevas; por lo tanto, el enriquecimiento en la superficie de moléculas activas superficialmente puede continuar sin perturbarse.

En este trabajo las medidas de presión de esparcimiento de equilibrio han sido realizadas por el método del anillo (Du Nouy) y el método de la placa para el caso de las subfases acuosas sin tensioactivo, observándose que la concordancia entre las medidas por ambos métodos es buena. Para las disoluciones una vez añadido el tensioactivo se utilizó el método de la placa (Wilhelmy) por las razones antes mencionadas.

El dispositivo experimental consta además de un vaso circular de  $63.6 \text{ cm}^2$  de área, donde se introduce la solución acuosa a la que se le va a realizar la medida; un disco circular de cristal con una abertura lateral para la placa (sólo se utiliza en el método de la placa), con el que se cubre el vaso para minimizar la evaporación. La humedad en el interior de la caja del tensiometro se mantuvo con la colocación de un recipiente con agua dentro del dispositivo de medida.

La variación de la tensión superficial fue registrada continuamente por un registrador conectado al tensiometro. La temperatura del sistema se mantuvo constante en  $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ , mediante la circulación de agua a una camisa que rodea al recipiente de medida desde un termostato Heto.

### 3.3 PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Las presiones de esparcimiento de equilibrio fueron obtenidas esparciendo cristales del lípido correspondiente sobre la superficie de las soluciones acuosas. Se consideró alcanzado el equilibrio cuando la presión no variaba más de 0.1 mN/m en 30 minutos. En este momento se añadieron nuevos cristales y si la presión no aumentaba dicho valor final se tomó como  $\pi_e$ . Algunas veces fueron necesarias hasta doce horas para llevar a cabo una medida. En el caso de monocapas solubles, como es el de monoglicéridos esparcidos sobre soluciones acuosas de etanol, fue necesario esperar más tiempo para alcanzar la condición de estado estacionario, ya que se produce una pérdida de monocapa. Nosotros hemos observado pérdida de monoestearina desde monocapas esparcidas sobre soluciones acuosas de etanol, siendo esta pérdida total cuando la concentración de etanol es 5.0 moles/litro (47). Hay pocas referencias (22,43,73-75) sobre la determinación de  $\pi_e$  con pérdida de moléculas desde la película. Para cristales solubles de hexadecanol, Roylance y Jones (73) toman un valor de presión de esparcimiento en estado estacionario ( $\pi^*$ ) cuando la velocidad neta de esparcimiento desde el cristal es igual a la velocidad de pérdida de película. Este valor de presión es generalmente más bajo que el valor termodinámico ( $\pi_e$ ) a la misma temperatura. Por tanto, en estos casos es necesario mantener un exceso de

cristales en la superficie durante la medida para poder alcanzar  $\pi^*$ .

En primer lugar se realizó la medida de la tensión superficial de cada una de las subfases y después se midió la tensión superficial de equilibrio añadiendo el tensioactivo correspondiente.

Antes de cada medida, el plato o el anillo fueron calentados a la llama de un mechero Bunsen, para eliminar cualquier impureza que pueda contaminar la superficie. El vaso de medida que contiene la solución acuosa fue limpiado con mezcla sulfocrómica, aclarado con agua destilada varias veces y secado a la llama de un mechero Bunsen.

Para realizar la medida se introducen 25 ml, aproximadamente, de solución acuosa en el vaso de medida, a 20°C. A continuación, en las medidas con tensioactivo, se añaden 50  $\mu$ l de disolución de éste procurando que esté totalmente esparcido. Se espera 15 minutos para que se evapore el disolvente y se añaden cristales sólidos de tensioactivo a la superficie. En este momento comienza la medida.

Los valores de  $\pi_e$  son reproducibles en  $\pm 0.5$  mN/m para monocapas estables y  $\pm 1.0$  mN/m para monocapas inestables. Esta relativa pobre precisión se

puede explicar teniendo en cuenta que ha podido evaporarse algo del agua de la disolución, a pesar de que se tomaron precauciones para mantener la humedad en el interior del tensiometro, ya que los experimentos se han desarrollado en intervalos elevados de tiempo. Por lo tanto, se debe procurar que el nivel de la disolución acuosa se mantenga constante durante el tiempo de medida.

### 3.3.1 PREPARACION DE LAS MUESTRAS

Se utilizaron dos tipos de disoluciones en cada medida. Por una parte la disolución de tensioactivo y por otra la de la subfase. Estas últimas fueron preparadas el mismo día en que se realizó la medida.

#### A) Preparación de la subfases:

Para la preparación de las disoluciones se utilizó agua desionizada recogida en recipientes limpios y tratados con mezcla sulfocrómica.

Para cada medida se prepararon 50 ml de disolución. La cantidad de soluto a añadir en cada caso se pesó en una balanza analítica en el caso de los sólidos y se utilizó una pipeta graduada con error de  $\pm 0.1$  ml cuando se trataba de etanol.

Todos los utensilios empleados fueron previamente limpiados y tratados con mezcla sulfocrómica,

para evitar cualquier contaminación de la subfase que pudiera alterar la medida.

Una vez preparada la disolución se mantuvo durante 15 minutos con agitación y calentamiento a 60°C, para lograr una disolución totalmente homogénea, salvo en el caso de las disoluciones de etanol, en las que no hubo calentamiento para evitar la evaporación del soluto. Posteriormente, se mantuvo 30 minutos en reposo antes de la realización de las medidas para asegurar la estabilización y homogeneidad de la disolución.

#### B) Preparación de la disolución de tensioactivo

El disolvente empleado en las disoluciones de mono y diglicéridos es una mezcla de hexano-etanol en proporción 9 a 1, en volumen.

Las disoluciones preparadas no deben estar expuestas a posible contaminación y evaporación del soluto. Para ello se han seguido una serie de normas de conservación.

1. Guardar en recipientes de vidrio cerrados herméticamente, que hayan sido anteriormente tratados con mezcla sulfocrómica, para eliminar cualquier residuo de grasa, o de

otras sustancias que interfieran superficialmente en la medidas.

2. Evitar que la disolución tenga en algún momento contacto con cualquier material que pueda alterarse por el disolvente. Entre estos hay que destacar tapones de recipientes (que deben ser de vidrio esmerilado o recubiertos de teflón) etc...
3. Deben permanecer a temperaturas bajas para evitar la evaporación del disolvente, que modificaría la concentración calculada en el momento de realizar la disolución, o bien puede alterar su estabilidad. Por ello las disoluciones preparadas se conservan en el frigorífico.

### 3.3.2 VARIABLES ESTUDIADAS

En este trabajo se ha estudiado la variación de la presión de esparcimiento de equilibrio con la temperatura y la composición de la subfase, para distintos tensioactivos seleccionados.

#### A) Tensioactivos :

Los tensioactivos estudiados han sido mono y diglicéridos, por su interés desde el punto de vista práctico, ya que son

utilizados en formulaciones alimentarias de gran implantación en el mercado.

Se ha estudiado la  $\pi_0$  para los siguientes glicéridos:

- 1-Monoestearina.
- 1-Monopalmitina.
- 1-Monooleína.
- Diestearina: mezcla de los isómeros 1,2 y 1,3 al 50% aproximadamente.

#### B) Temperatura:

El intervalo de temperatura estudiado en cada una de las subfases con cristales esparcidos de un lípido determinado ha sido desde 5°C y 40°C. Se ha seguido el siguiente orden en las temperaturas en cada una de las experiencias:

20°C    5°C    10°C    20°C    30°C    40°C

#### C) Composición de la subfase:

Se han realizado medidas sobre disoluciones acuosas de etanol y azúcares a distintas concentraciones.

Etanol : 0.1 M, 0.5 M, 1.0 M, 5.0 M

Azúcares: Glucosa , Fructosa y Sacarosa ,  
siendo la concentración en cada uno de los casos de 0.1 M a 0.5 M.

Solamente en el caso de la monoestarina se ha estudiado la  $\pi_e$  en todas las subfases, con el resto de tensioactivos solo han sido estudiadas las de concentración 0.5 M.

Por su interés el caso de cremas alcohólicas, emulsiones con una producción creciente en los últimos años (76), se ha estudiado también, como disolución acuosa, la mezcla de etanol 5 M y sacarosa 0.5 M.

## 4. RESULTADOS Y DISCUSION.

## 4. RESULTADOS Y DISCUSION

### 4.1 TENSION SUPERFICIAL DE DISOLUCIONES ACUOSAS DE ETANOL Y AZUCARES

Para establecer la presión de esparcimiento de equilibrio ha sido necesario obtener previamente unos valores fiables de la tensión superficial de las subfases acuosas, no disponibles en la bibliografía para todas las temperaturas y concentraciones estudiadas en esta memoria.

Dichos valores se han medido en el tensiometro por el método de la placa y han sido repetidos por el método del anillo con cada una de las soluciones. La concordancia de los resultados que se derivan de la aplicación de ambas técnicas experimentales es buena. Los datos obtenidos se reflejan en la Tabla II , y se comprueba que existe buena concordancia entre ellos y los datos de la bibliografía (77,78).

Los datos presentan una dependencia lineal con la temperatura, que se puede ajustar por una ecuación similar a la de Jasper (79) :  $\sigma_0 = a - b \cdot t$ , donde a y b son constantes y t es la temperatura en grados centígrados. Los valores de a y b para el agua y las distintas soluciones acuosas estudiadas se dan en la Tabla III. Se incluye en la tabla el valor del coeficiente de regresión lineal (r).

TABLA II: Valores de tensión superficial ( $\sigma_0$ , mN/m) para el agua y soluciones acuosas de etanol y azúcares a distintas temperaturas.

		TEMPERATURA (°C)							
SUBFASE		5	10	15	20	25	30	35	40
AGUA		74.9	74.2	73.5	72.7	71.9	71.2	70.4	69.5
ETANOL	0.1M	73.1	72.2	71.4	70.3	69.7	68.9	68.0	67.2
	0.5M	66.1	65.5	64.7	64.2	63.7	62.9	62.4	61.8
	1.0M	59.4	58.8	57.8	57.2	56.5	55.6	55.1	54.3
	5.0M	40.6	39.8	39.0	38.2	37.4	36.3	35.9	35.1
ET. 5M/SAC. 0.5M		38.2	37.7	37.1	36.7	36.1	35.4	34.9	34.5
GLUCOSA	0.1M	75.5	75.0	74.1	73.6	72.7	72.1	71.3	70.6
	0.5M	75.7	75.0	74.3	73.5	72.8	72.0	71.1	70.4
FRUCTOSA	0.1M	74.9	74.3	73.9	73.1	72.4	71.5	71.0	69.9
	0.5M	75.9	75.3	74.5	74.0	73.0	72.3	71.6	70.8
SACAROSA	0.1M	75.1	74.5	74.0	73.4	72.3	70.9	70.6	69.1
	0.5M	75.8	75.0	74.1	73.5	72.8	72.0	71.2	70.4

TABLA III: Tensión superficial de soluciones acuosas,  $\sigma = a - b \cdot t$ , mN/m (t: 5 a 40 °C).

SOLUCIONES ACUOSAS		a	b	r
AGUA		75.7	0.153	0.999
ETANOL	0.1M	73.9	0.168	0.998
	0.5M	66.7	0.123	0.997
	1.0M	60.1	0.146	0.997
	5.0M	41.4	0.159	0.996
	ET. 5M /SAC. 0.5M	38.7	0.108	0.997
GLUCOSA	0.1M	76.3	0.142	0.997
	0.5M	76.5	0.153	0.999
FRUCTOSA	0.1M	75.8	0.141	0.983
	0.5M	76.7	0.147	0.997
SACAROSA	0.1M	76.3	0.171	0.974
	0.5M	76.5	0.152	0.999

En todos los casos se observa una disminución de la tensión superficial conforme aumenta la temperatura, como era de esperar. En cuanto a la influencia de la composición de la subfase, puede observarse que las soluciones de etanol presentan una tensión superficial menor que la del agua, mientras que en el caso de las soluciones de azúcares presentan un aumento de tensión superficial respecto al agua.

Esto se debe a que el etanol, aunque es soluble, tiende a adsorberse y acumularse en la superficie donde predominan las interacciones cadena alifática-cadena alifática, que son más débiles que las de disolvente-disolvente, provocando una disminución de la tensión superficial.

En el caso de los azúcares, ocurre lo contrario, ya que estos son sustancias que interaccionan con el disolvente y son muy solubles en él, desplazándose hacia el interior. En este caso las interacciones soluto-disolvente son más fuertes que las de disolvente-disolvente, y las pocas moléculas que se quedan en la superficie originan el aumento de tensión superficial.

Al aumentar la concentración de azúcar, en general, aumenta también el valor de  $\sigma$ , ya que el número de interacciones soluto-disolvente es mayor. En las disoluciones de etanol se puede observar el efecto opuesto.

#### 4.2 PRESION DE ESPARCIMIENTO EN EL EQUILIBRIO DE MONO Y DIGLICERIDOS

La dependencia entre la presión de esparcimiento en el equilibrio de los cristales de mono y diglicéridos, estudiados en esta memoria, en función de la temperatura y de la composición de la fase acuosa, se muestra en las tablas IV a VII y las figuras 7 a 11. La inspección de estas figuras permite establecer varias observaciones:

A) El valor de  $\pi_e$  es dependiente del lípido, de la composición de la subfase y de la temperatura.

- Sobre agua,  $\pi_e$  para la monooleína alcanza el valor mayor y es del mismo orden de magnitud para el resto de los lípidos (monoestearina, monopalmitina y diestearina).
- Hay una significativa reducción de  $\pi_e$  con etanol en la subfase. El valor de  $\pi_e$  decrece cuando se incrementa la concentración de etanol en la subfase, como puede verse con la monoestearina (Fig.7)
- El valor de  $\pi_e$  cuando existe azúcar en la subfase es una función de su concentración y del sistema lípido/azúcar.

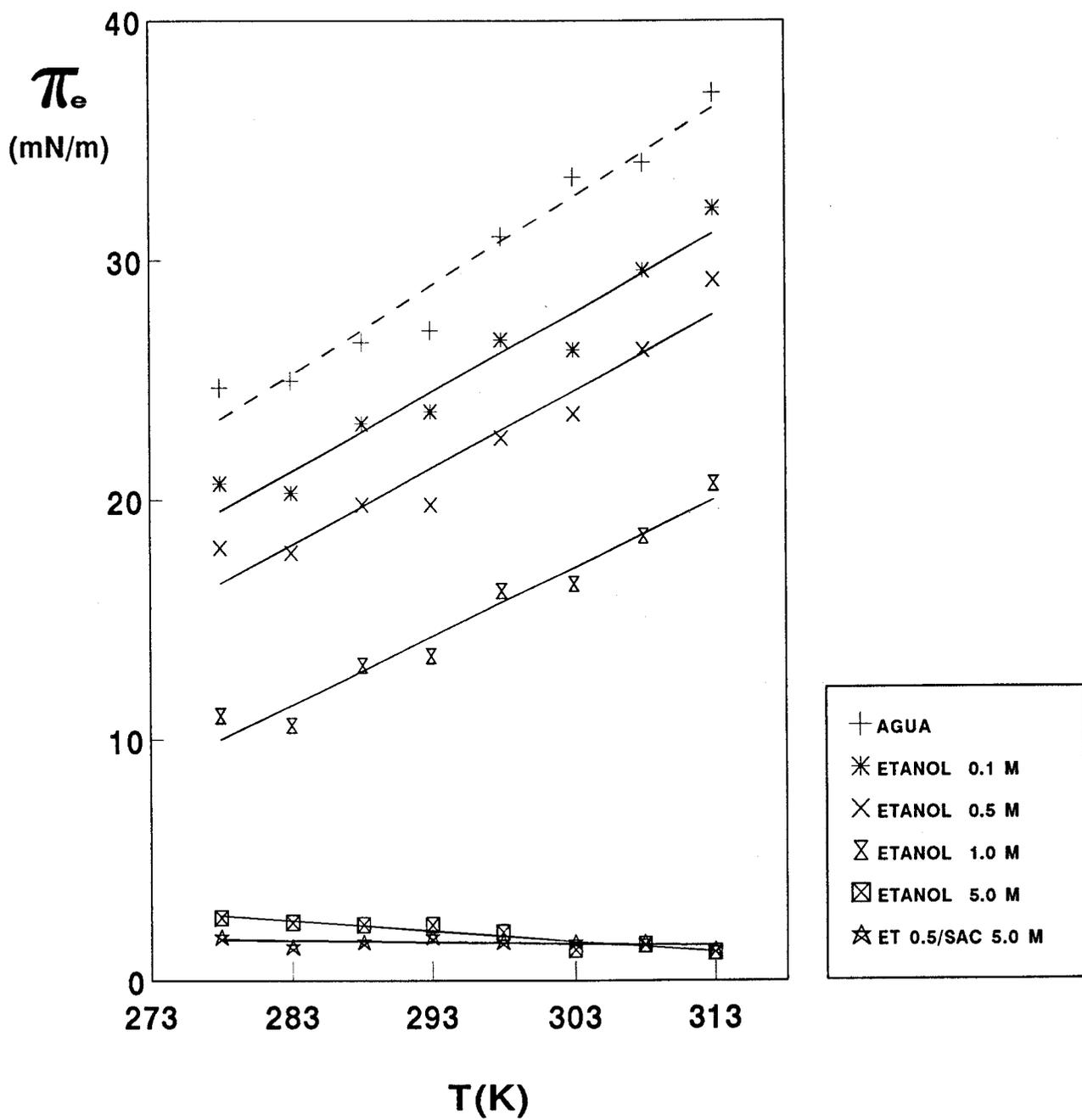


Figura 7. Presión de esparcimiento en el equilibrio de cristales de monoestearina sobre agua, soluciones acuosas de etanol y mezcla acuosa de etanol y sacarosa.

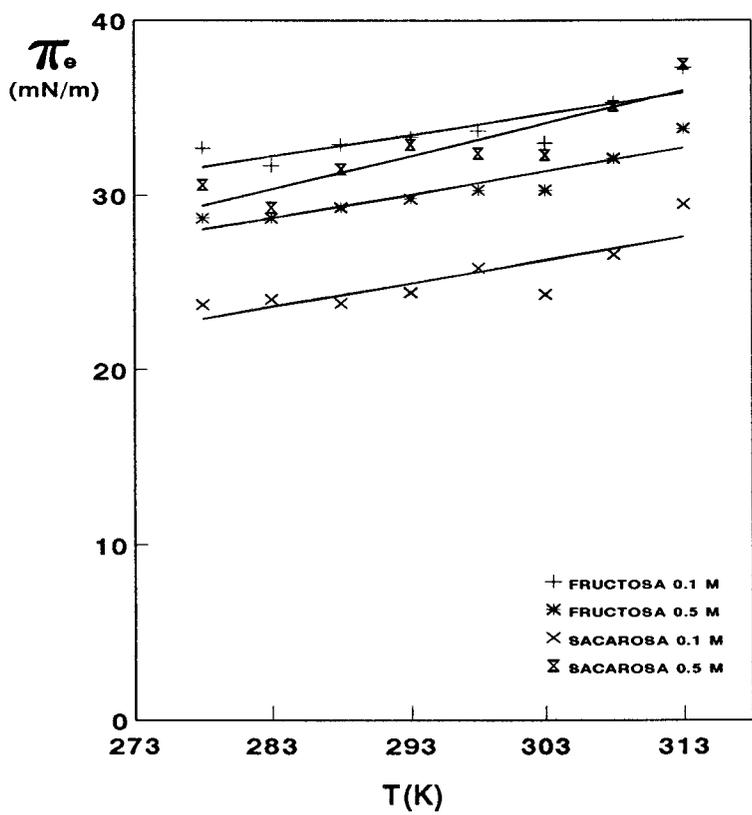
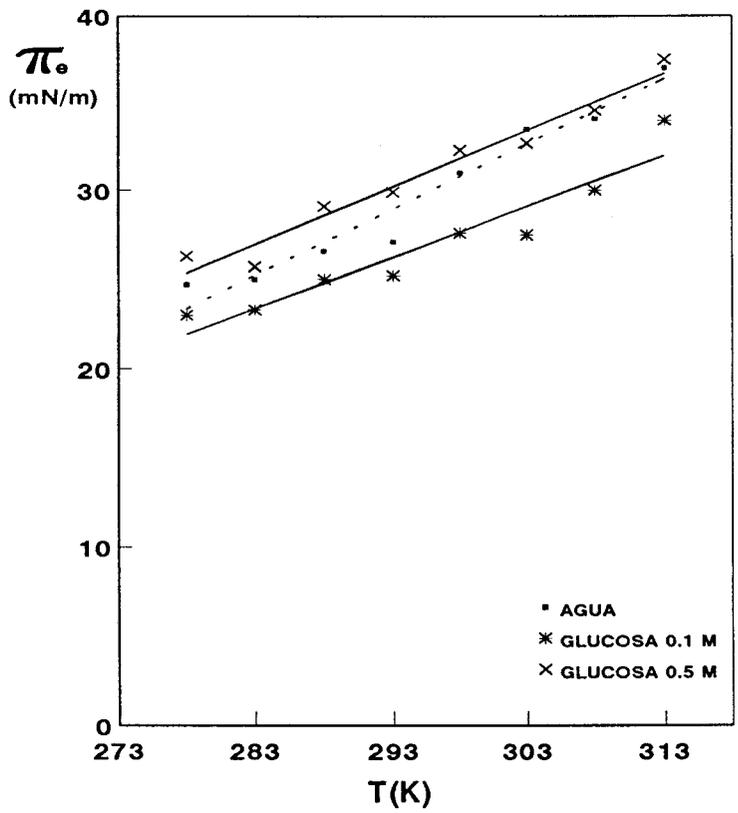


Figura 8. Presión de esparcimiento en el equilibrio de cristales de monoestearina sobre agua y soluciones de azúcares.

TABLA IV: Valores de presión de esparcimiento en el equilibrio ( $\pi_e = \sigma_o - \sigma_e$ , mN/m) de cristales de monoestearina esparcidos sobre agua y soluciones acuosas de etanol y azúcares, a distintas temperaturas.

TEMPERATURA (°C)

SUBFASE		5	10	15	20	25	30	35	40
AGUA		24.7	25.0	26.6	27.1	31.0	33.5	34.1	37.0
ETANOL	0.1M	20.7	20.3	23.2	23.7	26.7	26.3	29.6	32.2
	0.5M	18.0	17.8	19.8	19.8	22.6	23.6	26.3	29.2
	1.0M	11.0	10.6	13.1	13.5	16.2	16.5	18.5	20.7
	5.0M	2.6	2.4	2.3	2.3	2.0	1.3	1.5	1.2
	ET. 5M/SAC. 0.5M	1.8	1.4	1.6	1.8	1.6	1.6	1.6	1.3
GLUCOSA	0.1M	23.0	23.3	25.0	25.2	27.6	27.5	30.0	34.0
	0.5M	26.3	25.7	29.1	29.9	32.3	32.7	34.6	37.5
FRUCTOSA	0.1M	32.7	31.7	32.9	33.3	33.7	33.0	35.3	37.3
	0.5M	28.7	28.7	29.3	29.8	30.3	30.3	32.1	33.8
SACAROSA	0.1M	23.7	24.0	23.8	24.4	25.8	24.3	26.6	29.5
	0.5M	30.6	29.3	31.5	32.9	32.4	32.3	35.1	37.5



- La influencia de los azúcares de la subfase sobre  $\pi_e$  es más baja que la de etanol, para la misma concentración de soluto; especialmente con monoestearina (Fig.7 y Fig. 8) y monopalmitina (Fig.9).
- Los valores de  $\pi^*$  de monoestearina sobre una mezcla de etanol 5.0 M y sacarosa 0.5 M son muy bajos y similares a los valores de  $\pi_e$  del mismo lípido sobre la solución acuosa de etanol 5.0 M (Fig.7).

B) La presión de esparcimiento de equilibrio varía linealmente con la temperatura. El valor y el signo de la pendiente de  $\pi_e$ -T son una función de la composición de la subfase:

- Sobre agua  $\pi_e$  aumenta con la temperatura. La pendiente de la línea  $\pi_e$ -T disminuye desde monoestearina (Tabla VIII) a monopalmitina (Tabla IX), monooleína (Fig.10) y diestearina (Tabla X), según este orden.
- Con ciertos solutos en la subfase, la pendiente de la línea  $\pi_e$ -T es mucho más pequeña que con el mismo lípido sobre agua e incluso negativa. Se puede observar que se produce un cambio de signo en la pendiente

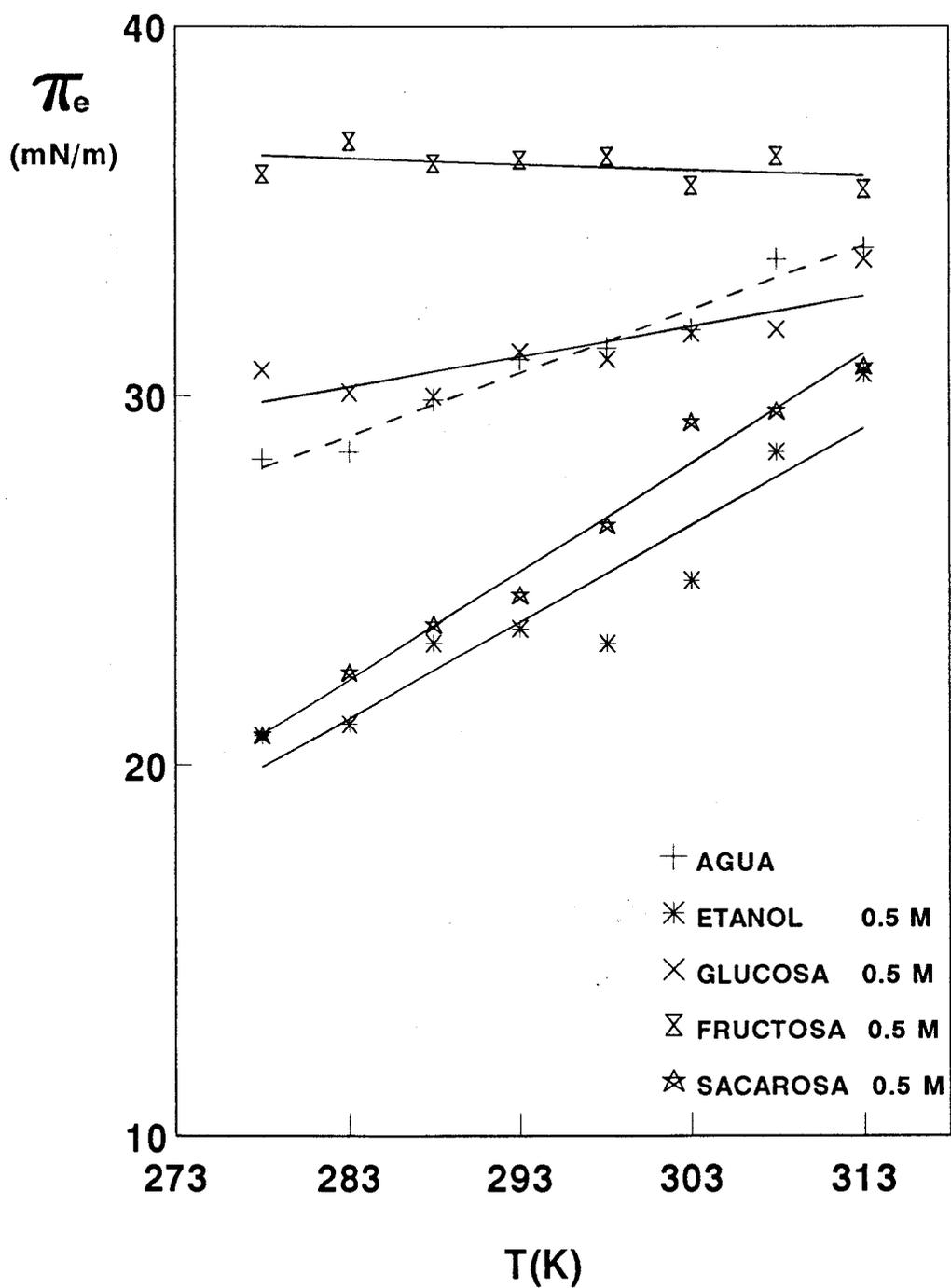


Figura 9. Presión de esparcimiento en el equilibrio de cristales de monpalmitina sobre agua y soluciones acuosas de etanol y azúcares.

**TABLA V:** Valores de presión de esparcimiento en el equilibrio ( $\pi_e = \sigma_o - \sigma_e$ , mN/m) de cristales de monopalmitina esparcidos sobre agua y soluciones acuosas de etanol y azúcares, a distintas temperaturas.

		TEMPERATURA (°C)							
SUBFASE		5	10	15	20	25	30	35	40
AGUA		28.3	28.5	29.9	31.0	31.3	31.8	33.7	34.0
ETANOL	0.5M	20.8	21.1	23.3	23.7	23.3	25.0	28.5	30.6
GLUCOSA	0.5M	30.7	30.1	30.0	31.2	31.0	31.7	31.8	33.7
FRUCTOSA	0.5M	36.0	36.9	36.3	36.4	36.5	35.7	36.5	35.6
SACAROSA	0.5M	20.8	22.5	23.8	24.6	26.5	29.3	29.6	30.8

con monoestearina esparcida sobre etanol, cuando la concentración aumenta desde 1 a 5 moles/litro (Fig.7). Los azúcares en la subfase pueden también producir un cambio de signo en la pendiente como puede verse con monopalmitina (Fig.9) y con monooleína (Fig. 10).

- El valor de  $\pi_e$  es prácticamente independiente de la temperatura en el caso de la diestearina sobre agua o soluciones acuosas de etanol y azúcares, en el intervalo de temperatura estudiado (Fig.11).

#### Influencia de la composición de la subfase y de la película.

Los valores de la presión de esparcimiento en el equilibrio observados en este trabajo están de acuerdo con los valores determinados por Pezron y colaboradores para monooleína sobre agua a 20 y 30°C (68). Sin embargo, los valores de  $\pi_e$  para monopalmitina a 20°C medidos por esos investigadores son 9 mN/m más bajos que los obtenidos en este trabajo. Los valores de  $\pi_e$  para monoestearina sobre agua, determinados entre 20 y 40°C, publicados por Cadenhead y Baltasar (70), están de acuerdo con nuestros valores. Estos investigadores han publicado un valor para

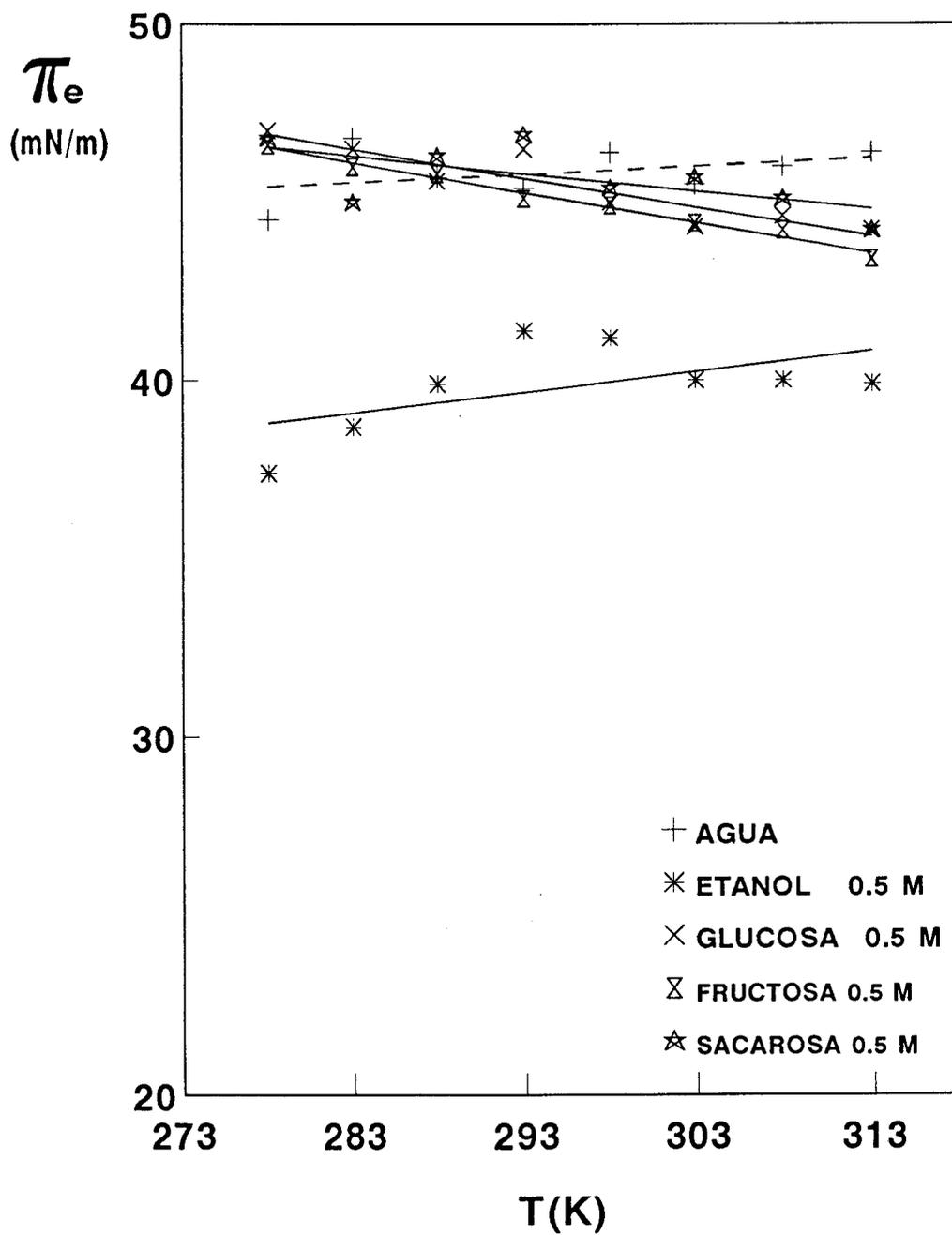


Figura 10. Presión de esparcimiento en el equilibrio de cristales de monooleína sobre agua y soluciones acuosas de etanol y azúcares.

TABLA VI: Valores de presión de esparcimiento en el equilibrio ( $\pi_e = \sigma_o - \sigma_e$ , mN/m) de cristales de monooleina esparcidos sobre agua y soluciones acuosas de etanol y azúcares, a distintas temperaturas.

TEMPERATURA (°C)

SUBFASE	5	10	15	20	25	30	35	40
AGUA	44.5	46.8	45.7	45.4	46.4	45.5	46.0	46.4
ETANOL 0.5M	37.4	38.7	39.9	41.4	41.2	40.0	40.0	39.9
GLUCOSA 0.5M	47.0	46.5	45.6	46.5	45.0	44.3	44.6	44.2
FRUCTOSA 0.5M	46.6	46.0	45.8	45.1	44.9	44.4	44.2	43.4
SACAROSA 0.5M	46.8	45.0	46.3	46.9	45.4	45.7	45.1	44.2

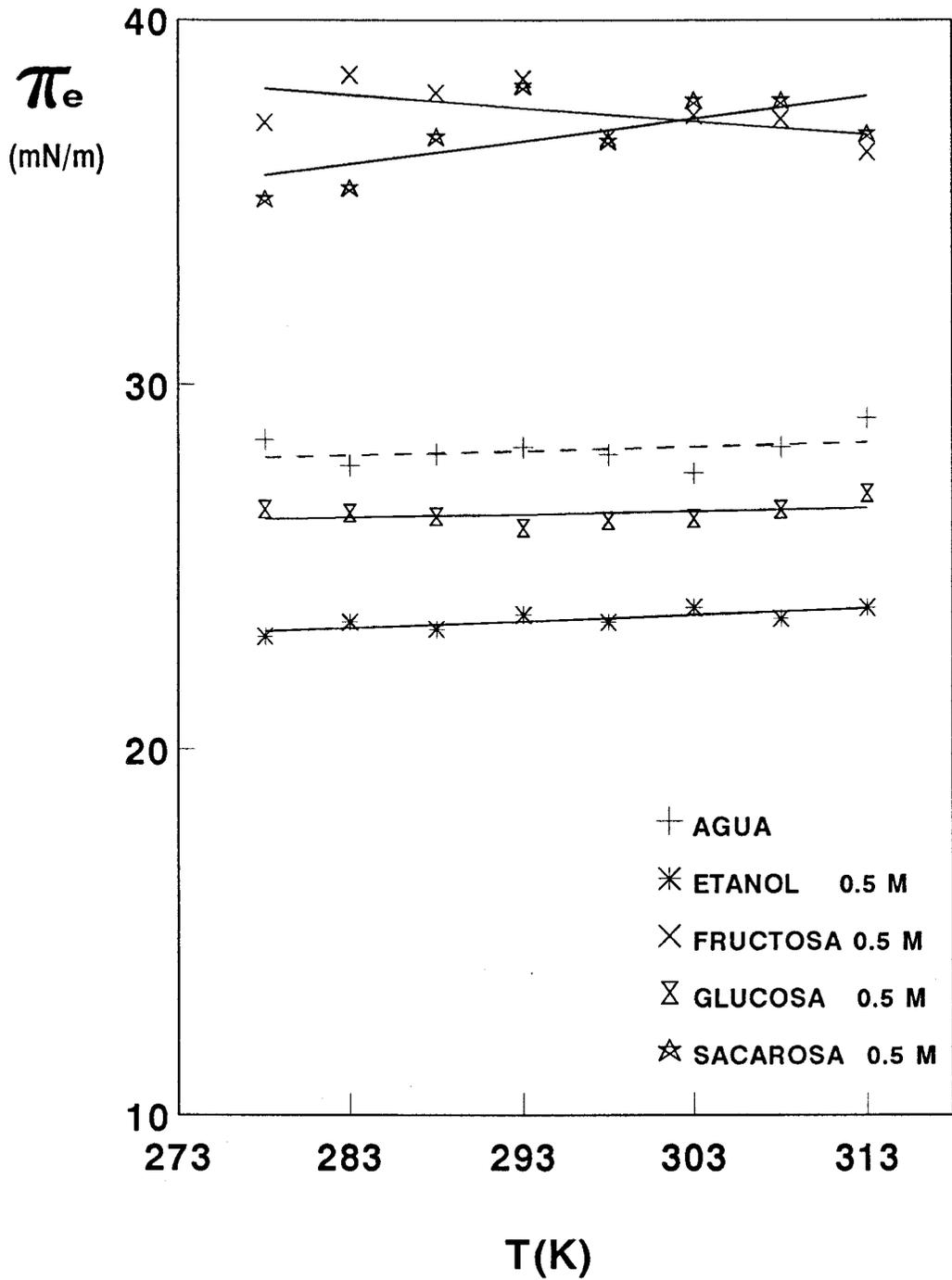


Figura 11. Presión de esparcimiento en el equilibrio de cristales de diestearina sobre agua y soluciones acuosas de etanol y azúcares.

TABLA VII: Valores de presión de esparcimiento en el equilibrio ( $\pi_e = \sigma_o - \sigma_e$ , mN/m) de cristales de diestearina esparcidos sobre agua y soluciones acuosas de etanol y azúcares, a distintas temperaturas.

		TEMPERATURA (°C)							
SUBFASE		5	10	15	20	25	30	35	40
AGUA		28.5	27.8	28.1	28.3	28.1	27.6	28.3	29.1
ETANOL	0.5M	23.1	23.5	23.3	23.7	23.5	23.9	23.6	23.9
GLUCOSA	0.5M	26.6	26.5	26.4	26.1	26.3	26.35	26.6	27.1
FRUCTOSA	0.5M	37.2	38.5	38.0	38.4	36.8	37.4	37.3	36.4
SACAROSA	0.5M	35.1	35.4	36.8	38.2	36.7	37.8	37.8	36.9

la pendiente ( $\delta\pi_e/\delta T$ ) positiva de 0.35 mN/m, debilmente más bajo al que se ha obtenido en este trabajo (0.37 mN/m).

La información existente en la bibliografía sobre la dependencia de  $\pi_e$  con la composición de la subfase es limitada y contradictoria. Los resultados publicados por Tomoaia-Cotisel y colaboradores (67) con los ácidos oléico y linoléico muestran a  $\pi_e$  independiente del pH de la subfase; así, consideran que la presión de esparcimiento de equilibrio es una característica termodinámica del tensioactivo. Sin embargo, los valores de  $\pi_e$  correspondientes a las mezclas de N-( $\alpha$ -metilbencil) estereamidas, racémicas y ópticamente puras, a varias temperaturas son una función de la acidez de la subfase (72). Además, aunque los valores de  $\pi_e$  del ácido araccídico sobre soluciones acuosas conteniendo sales de cationes mono y divalentes son, en todos los casos menores que 0.25 mN/m, hay una dependencia de la composición de la subfase sobre la presión de la monocapa en el equilibrio (46). La  $\pi_e$  experimental correspondiente al ácido palmítico sobre agua es alrededor de 10 mN/m, siendo 0.2 mN/m más baja con cloruro cádmico a 1 g/l en la subfase (80). La influencia de la concentración de electrólito sobre la  $\pi_e$  correspondiente al ácido palmítico ha sido determinada por Trapeznikov (71). Por lo tanto, la influencia de la composición de la subfase sobre el valor de  $\pi_e$ , que se deriva de estas publicaciones, está de acuerdo con los resultados obtenidos en esta memoria.

El esparcimiento de un lípido sobre la interfase aire-agua puede ser considerado como un proceso de "disolución superficial"; según el cual, las moléculas del lípido se disuelven desde las caras del cristal o desde el seno del lípido fundido en la línea de contacto con la subfase (43). Debido a que los lípidos estudiados en esta memoria no son dispersables en agua, ha de considerarse que es el proceso de disolución superficial el que gobierna su esparcimiento desde el cristal hacia la interfase, cuando la temperatura de operación es inferior al punto de fusión de la sustancia en cuestión. El momento en el que esto ocurre, y comienza el esparcimiento, depende de la estructura cristalina particular del lípido (43). No obstante, en base a los datos obtenidos en este estudio, se puede afirmar que el esparcimiento de los acilglicelores también depende de la composición de la fase acuosa.

Ya que el proceso de esparcimiento está determinado por la naturaleza de las interacciones lípido-lípido y lípido-subfase, ambas en el seno de la fase y en la monocapa (65),  $\pi_c$  debe ser una función de la temperatura y de la composición de la subfase. Los factores que influyen en la formación de una monocapa son: la energía requerida para destruir el estado cristalino, la afinidad de la subfase (agua y soluto) por la parte polar de las moléculas del lípido, y las interacciones entre las moléculas de lípidos adyacentes orientadas en la monocapa. Se pueden sugerir tres hipótesis concernientes a los

mecanismos de interacción entre el soluto en la subfase y las moléculas de la monocapa:

- A) Las moléculas de soluto pueden adsorberse en la interfase e interaccionar directamente con las cadenas hidrocarbonadas de la monocapa.
  
- B) Las moléculas de soluto pueden actuar como donadoras y aceptoras de enlaces de hidrógeno y ser capaces de cambiar la estructura de largo alcance de las moléculas de agua cerca de la cabeza polar del lípido. Esto puede dar como resultado un cambio en la separación de dichas cabezas polares.
  
- C) Las moléculas de soluto pueden formar retículos con las partes polares del lípido (o alrededor de las esferas hidratadas) alterando su estructura.

Estas interacciones pueden afectar a la hidratación y a la orientación de las cadenas hidrocarbonadas y de los grupos polares del lípido. Así, las características de esparcimiento y la estructura de la monocapa, una vez esparcido el lípido, deben mostrar la influencia de estos factores.

El efecto general de estas interacciones depende de la composición de la subfase. Las moléculas de etanol en la subfase pueden adsorberse en la interfase (como se deduce de los valores de  $\sigma_0$  en la Tabla II) y son susceptibles de interactuar con el lípido por los mecanismos "a" , "b" o "c". El descenso de  $\pi_0$  sobre disoluciones acuosas de etanol, en comparación con los valores que se observan cuando el lípido se adsorbe sobre agua, puede ser explicado por el hecho de que el cristal encuentra más dificultades para convertirse en una monocapa sobre aquellas disoluciones. Es decir, los acilglicérols se esparcen más fácilmente sobre agua y producen mayores valores de  $\pi_0$  que cuando se esparcen sobre disoluciones acuosas de etanol. Además, podría admitirse que las moléculas de etanol se adsorban sobre el cristal del lípido. Un incremento de la concentración de etanol produciría un aumento de las interacciones entre el etanol y el lípido, tanto en la monocapa como en la superficie del cristal. Este último fenómeno podría ser el causante del descenso que se observa en los valores de  $\pi_0$ . En efecto, la adsorción de etanol sobre la superficie del cristal puede reducir la solubilidad bi-dimensional del lípido. Por lo tanto, la desaparición de la monocapa, que se deduce del descenso en el valor de  $\pi_0$ , puede corresponderse con la acción de "pasivación" (71) de las moléculas de etanol sobre los puntos activos del cristal, especialmente a mayores concentraciones. Por otra parte, un incremento de la concentración de etanol conduce a unas interacciones más

fuertes entre el etanol y la cabeza polar del lípido. Estas interacciones pueden dar lugar a una atracción de las moléculas del lípido hacia el seno de la fase acuosa. Cuando el grupo polar del lípido se sumerge en la subfase, lo hacen también las cadenas hidrocarbonadas, reduciéndose parcialmente el área ocupada por las moléculas al valor medido de  $\pi_e$  (47), como puede observarse en la Tabla VIII.

Sin embargo, las moléculas de azúcar no tienen una afinidad particular por la interfase aire-agua (Tabla II) y solamente son posibles los mecanismos "b" o "c". La acción de las interacciones, según estos mecanismos, pueden conducir a una disminución de las fuerzas de adhesión entre las moléculas del cristal, facilitando su difusión hacia la interfase, como puede observarse con monoestearina sobre disoluciones acuosas de glucosa (fig. 8), con monopalmitina sobre disoluciones acuosas de fructosa (fig. 9) o diestearina sobre disoluciones acuosas de fructosa y sacarosa (fig. 11). Además, las interacciones entre las moléculas de lípido y azúcar en la subfase pueden ser más débiles que las existentes con etanol. En estos casos, la influencia de la presencia de azúcares en la subfase sobre  $\pi_e$  es menor que la observada con disoluciones acuosas de etanol, como se observa en las figuras. La influencia de la presencia de etanol y azúcares en la subfase sobre  $\pi_e$ , por lo tanto, es diferente y puede ser debida a la acción de los tres mecanismos citados, por los que se postulan interaccionan las moléculas del lípido con las del soluto

en la fase acuosa. Sin embargo, la complejidad de la discusión del fenómeno está en estrecha relación con la influencia de las numerosas variables citadas.

El comportamiento de la monoestearina esparcida sobre soluciones acuosas de etanol y azúcares puede relacionarse con lo observado en las isothermas  $\pi$ -A (47,81). Se ha comprobado que el etanol en la subfase produce una expansión de la monocapa a bajas concentraciones (0.1 M) y una contracción y pérdida de moléculas desde la monocapa a concentraciones más altas (47). Sin embargo, cuando hay azúcares en la subfase la monocapa es más expandida y más estable (81). Tal comportamiento ha sido atribuido a las interacciones subfase-película. Pero estas interacciones deben ser diferentes para el etanol y los azúcares debido a sus diferencias en las características superficiales (Tablas II y III) y a su efecto estructurante sobre las moléculas de agua en la interfase y en la subfase, como ha sido discutido anteriormente.

#### Influencia de la temperatura

Los valores de  $\pi_0$  cambian linealmente con la temperatura, pero en contraste con otros lípidos (43,65,71,75,82,83), la curva  $\pi_0$ -T no muestra un punto de ruptura y dos partes con diferentes pendientes. Esto se debe a que no se ha alcanzado el punto de fusión del lípido

en el intervalo de temperatura estudiado. Los valores de  $\pi_e$  de mono y diglicéridos sobre agua aumentan con la temperatura, y es de esperar que los mismos aumenten hasta que se alcance el punto de fusión del lípido. Tal comportamiento está de acuerdo con la relación de adsorción de Gibbs, si el área de la película en equilibrio es aproximadamente constante (83). Sin embargo, el cambio en el signo de la pendiente que se observa en este trabajo, cuando están presentes ciertos solutos en la subfase, es quizás inesperado. Por lo que se conoce, no hay información en la bibliografía sobre tal efecto. Ha de tenerse en cuenta que cuando el valor de la pendiente es bajo el error relativo es alto. En estos casos los límites de confianza ( $p=0.05$ ) son del mismo orden de magnitud que los valores de la pendiente. Por lo tanto, como se observa con monopalmitina esparcida sobre disoluciones acuosas de fructosa y glucosa (Tabla V), y con diestearina (Tabla VII), podría considerarse la tendencia que se ha comentado, soportada por los valores obtenidos con varios lípidos esparcidos sobre diferentes disoluciones acuosas. Este punto será estudiado desde el punto de vista termodinámico en la siguiente sección.

#### 4.3 TERMODINAMICA DEL ESPARCIMIENTO DE MONO-DIGLICERIDOS

Para profundizar en la discusión de resultados puede ser de interés la aplicación de un tratamiento termodinámico a los resultados obtenidos tras el esparcimiento en el equilibrio de mono y diglicéridos, sobre disoluciones acuosas.

Los parámetros termodinámicos para el esparcimiento pueden ser evaluados desde el conocimiento de la pendiente  $\delta\pi_e/\delta T$  (43,65,72,75,82,83).

La entalpía de esparcimiento,  $\Delta H_s$ , se puede evaluar mediante la ecuación de Clausius-Clapeyron modificada (22,84) :

$$\Delta H_s = N \cdot A_e \cdot (\delta\pi_e/\delta T \cdot T - \pi_e) \quad [1]$$

La entropía de esparcimiento,  $\Delta S_s$ , es también dependiente de la temperatura y puede ser calculada mediante la ecuación:

$$\Delta S_s = N \cdot A_e \cdot (\delta\pi_e/\delta T) \quad [2]$$

La energía libre,  $\Delta G_s$ , se evalúa según la ecuación:

$$\Delta G_s = \Delta H_s - T \cdot \Delta S_s = -N \cdot \pi_e \cdot A_e \quad [3]$$

En dichas ecuaciones:

$A_e$ : representa el área por molécula correspondiente a la presión  $\pi_e$ .

$N$ : número de Avogadro.

$T$ : temperatura en Kelvin.

El área ocupada por los cristales se supone despreciable, en comparación con el valor de  $A_e$ .

Se requieren dos tipos de datos experimentales para el uso de estas ecuaciones :

- medidas de la variación de  $\pi_e$  con la temperatura, las cuales permiten deducir la variación de  $A_e$  con la temperatura.
- los valores de  $A_e$  se han determinado a partir de la isoterma  $\pi$ - $A$ , a la misma temperatura que  $\pi_e$ . Estas isotermas han sido obtenidas en otras experiencias realizadas en este laboratorio, y previamente publicadas (47, 81, 85).

En las Tablas VIII a X, se muestran los parámetros termodinámicos (entalpía, entropía, y energía libre de esparcimiento) y los parámetros necesarios para su

TABLA VIII : Propiedades termodinámicas y estructura en el equilibrio (MSE) de monocapas de monoestearina sobre soluciones acuosas.

SUBFASE	T (K)	MSE	$\delta\pi_e/\delta T$ (mN·m <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )	$A_e \cdot 10^2$ (nm <sup>2</sup> ·molec <sup>-1</sup> )	$\Delta H_s \cdot 10^{-4}$ (J·mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S_s \cdot 10^{-1}$ (J·mol <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )	$-\Delta G_s \cdot 10^{-3}$ (J·mol <sup>-1</sup> )
AGUA	283	LC	0.372	24.7	1.19	56.3	3.8
	293	LC		24.5	1.21	54.9	4.0
	303	S		23.8	1.13	53.3	4.8
	313	S		23.3	1.11	52.2	5.2
ETANOL 0.1 M	283	LC	0.332	33.1	1.47	66.1	4.0
	293	LC		30.9	1.37	61.7	4.4
	303	LC		29.2	1.30	58.3	4.6
	313	LC		26.9	1.16	53.7	5.2

TABLA VIII : Continuación.

SUBFASE	T (K)	MSE	$\delta\pi_e/\delta T$ (mN·m <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )	$A_e \cdot 10^2$ (nm <sup>2</sup> ·molec <sup>-1</sup> )	$\Delta H_s \cdot 10^{-4}$ (J·mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S_s$ (J·mol <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )	$-\Delta G_s \cdot 10^{-3}$ (J·mol <sup>-1</sup> )
ETANOL 0.5 M	283	LC	0.322	24.4	1.08	47.3	2.6
	293	LC		23.9	1.07	46.3	2.9
	303	LC		23.3	1.04	44.1	3.3
	313	S		22.5	0.97	43.6	4.0
ETANOL 1.0 M	283	LC	0.286	24.4	1.04	42.2	1.6
	293	LC		23.6	1.00	40.7	1.9
	303	LC		23.2	0.982	40.0	2.3
	313	LC/LE		23.0	0.953	39.6	2.9
GLUCOSA 0.1 M	283	LC	0.287	25.1	0.871	43.2	3.5
	293	LC		24.7	0.875	42.6	3.7
	303	LC		24.9	0.890	43.0	4.1
	313	LC		24.2	0.806	41.4	4.9

TABLA VIII : Continuación.

SUBFASE	T (K)	MSE	$\delta\pi_e/\delta T$ (mN·m <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )	$A_e \cdot 10^2$ (nm <sup>2</sup> ·molec <sup>-1</sup> )	$\Delta H_s \cdot 10^{-4}$ (J·mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S_s$ (J·mol <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )	$-\Delta G_s \cdot 10^{-3}$ (J·mol <sup>-3</sup> )
GLUCOSA 0.5 M	283	LC	0.324	25.7	1.022	50.2	4.0
	293	LC		25.1	0.979	48.8	4.5
	303	LC		24.9	0.982	48.6	4.9
	313	LC		23.2	0.893	45.3	5.2
FRUCTOSA 0.1 M	283	LC	0.121	23.7	0.037	17.3	4.5
	293	LC		23.4	0.031	17.1	4.7
	303	LC		23.5	0.053	17.1	4.7
	313	S		22.7	0.086	16.6	5.1
FRUCTOSA 0.5 M	283	LC	0.134	29.9	0.165	24.1	5.2
	293	LC		29.5	0.167	23.8	5.3
	303	S		30.3	0.187	24.4	5.5
	313	S		29.2	0.141	23.4	5.9

TABLA VIII : Continuación.

SUBFASE	T (K)	MSE	$\delta\pi_e/\delta T$ (mN·m <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )	$A_e \cdot 10^2$ (nm <sup>2</sup> ·molec <sup>-1</sup> )	$\Delta H_s \cdot 10^{-4}$ (J·mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S_s$ (J·mol <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )	$-\Delta G_s \cdot 10^{-3}$ (J·mol <sup>-3</sup> )
SACAROSA 0.1 M	283	LC	0.134	24.2	0.205	19.6	3.5
	293	LC		24.0	0.217	19.5	3.5
	303	LC		23.8	0.236	19.3	3.5
	313	LC		22.1	0.167	17.9	3.9
SACAROSA 0.5 M	283	LC	0.189	25.4	0.368	28.8	4.5
	293	LC		22.4	0.301	25.5	4.4
	303	LC		23.9	0.357	27.1	4.6
	313	S		21.7	0.281	24.6	4.9

TABLA IX : Propiedades termodinámicas y estructura en el equilibrio (MSE) de monocapas de monopalmitina sobre soluciones acuosas.

SUBFASE	T (K)	MSE	$\delta\pi_e/\delta T$ ( $\text{mN} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )	$A_e \cdot 10^2$ ( $\text{nm}^2 \cdot \text{molec}^{-1}$ )	$\Delta H_s \cdot 10^{-3}$ ( $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ )	$\Delta S_s$ ( $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ )	$-\Delta G_s \cdot 10^{-3}$ ( $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ )
AGUA	283	S	0.171	20.5	2.46	21.1	3.5
	293	S		20.0	2.31	20.6	3.7
	303	LC		20.3	2.45	20.9	3.9
	313	LC		20.6	2.43	21.2	4.2
ETANOL 0.5 M	283	-	0.263	-	-	-	-
	293	LC		22.0	7.05	34.8	3.1
	303	LC		21.0	6.90	33.2	3.2
	313	S		16.0	4.98	25.3	2.9
GLUCOSA 0.5 M	283	LC	0.082	25.0	-1.04	12.3	4.5
	293	LC		24.2	-1.05	11.9	4.5
	303	LC		25.3	-1.05	12.5	4.8
	313	LC		26.2	-1.27	12.8	5.3

TABLA IX: Continuación.

SUBFASE	T (K)	MSE	$\delta\pi_e/\delta T$ (mN·m <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )	$A_e \cdot 10^2$ (nm <sup>2</sup> ·molec <sup>-1</sup> )	$\Delta H_s \cdot 10^{-3}$ (J·mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S_s$ (J·mol <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )	$-\Delta G_s \cdot 10^{-3}$ (J·mol <sup>-1</sup> )
FRUCTOSA 0.5 M	283	LC	-0.016	28.3	-7.03	-2.64	6.3
	293	LC		26.6	-6.56	-2.48	5.8
	303	LC		26.3	-6.40	-2.45	5.6
	313	LC		24.6	-5.99	-2.29	5.3
SACAROSA 0.5 M	283	LC	0.295	28.0	10.3	49.8	3.8
	293	LC		25.6	9.53	45.5	3.8
	303	LC		23.8	8.61	42.3	4.2
	313	LC		21.7	8.04	38.6	4.0

TABLA X : Propiedades termodinámicas y estructura en el equilibrio (MSE) de monocapas de diestearina sobre soluciones acuosas.

SUBFASE	T (K)	MSE	$\delta\pi_e/\delta T$ (mN·m <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )	$A_e \cdot 10^2$ (nm <sup>2</sup> ·molec <sup>-1</sup> )	$\Delta H_s \cdot 10^{-3}$ (J·mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S_s$ (J·mol <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )	$-\Delta G_s \cdot 10^{-3}$ (J·mol <sup>-1</sup> )
AGUA	283	-	0.0119	-	-	-	-
	293	LC		43.3	-6.47	3.10	7.4
	303	LC		42.8	-6.18	3.07	7.1
	313	LC		42.7	-6.52	3.06	7.5
ETANOL 0.5 M	283	-	0.0183	-	-	-	-
	293	LC		47.6	-5.25	5.26	6.8
	303	LC		44.0	-4.86	4.86	6.3
	313	LC		44.0	-4.81	4.86	6.3
GLUCOSA 0.5 M	283	-	0.0088	-	-	-	-
	293	LC		39.9	-5.65	2.11	6.3
	303	LC		38.6	-5.49	2.05	6.1
	313	LC		41.0	-5.99	2.17	6.7

TABLA X: Continuación.

SUBFASE	T (K)	MSE	$\delta\pi_e/\delta T$ (mN·m <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )	$A_e \cdot 10^2$ (nm <sup>2</sup> ·molec <sup>-1</sup> )	$\Delta H_s \cdot 10^{-3}$ (J·mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S_s$ (J·mol <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup> )	$-\Delta G_s \cdot 10^{-3}$ (J·mol <sup>-1</sup> )
FRUCTOSA 0.5 M	283	LE	-00357	51.0	-14.9	-10.9	11.8
	293	LE		49.3	-14.5	-10.6	11.4
	303	LE		49.3	-14.3	-10.6	11.1
	313	LE		50.3	-14.4	-10.8	11.0
SACAROSA 0.5 M	283	LE	0.0621	52.4	-5.62	19.6	11.2
	293	LE		50.4	-6.07	18.9	11.6
	303	LE		42.8	-4.89	16.0	9.7
	313	LE		42.0	-4.41	15.7	9.3

evaluación. El análisis termodinámico para la monooleína no es posible, debido al colapso de la monocapa a una presión superficial más baja que  $\pi_c$  para las condiciones experimentales de realización de las isothermas  $\pi$ -A (85). Tampoco es posible realizar dicho análisis con monoestearina sobre soluciones acuosas de etanol 5.0 M-sacarosa 0.5 M, debido a la imposibilidad de estimar  $A_c$  desde isothermas  $\pi$ -A, por pérdida de moléculas desde la monocapa (47).

A partir de los resultados obtenidos se puede afirmar que la formación de monocapas, por esparcimiento desde mono y diglicéridos cristalinos, está acompañada por cambios en las propiedades termodinámicas como se discuten a continuación.

#### Energía libre:

En todos los casos la variación de energía libre es negativa debido a que el esparcimiento ocurre espontáneamente. Para la monoestearina sobre soluciones acuosas de etanol  $-\Delta G_s$  disminuye cuando aumenta la concentración de etanol y al contrario con los azúcares en la subfase. Así, una baja concentración de etanol o una alta concentración de azúcares muestran un proceso de esparcimiento más favorable con monoestearina. En el caso de monopalmitina, no hay diferencias significativas en la energía libre con la composición de la subfase. Independientemente de la composición de la subfase, la

energía libre aumenta en el sentido: diestearina, monoestearina, monopalmitina.

#### Entropía:

Se observa que cuando  $\delta\pi_c/\delta T$  es positiva hay un aumento de la entropía del esparcimiento, como en el caso del esparcimiento desde la fase cristalina. Pero, con ciertos solutos en la subfase el esparcimiento está acompañado por un cambio mucho más pequeño de la entropía e incluso negativo, como ocurre en el caso del esparcimiento a temperaturas por encima de la temperatura de fusión del lípido. Desde los datos de las Tablas VIII a X puede verse que:

A) Con monoestearina sobre soluciones acuosas (Tabla VIII):

- La entropía disminuye cuando aumenta la temperatura.
  
- La influencia de etanol en la entropía depende de la concentración. A 0.1 moles/litro la entropía es más alta que la del agua, mientras que a 0.5 y 1.0 moles/litro de etanol en la subfase la entropía es más baja que sobre agua. La entropía disminuye cuando la concentración de etanol en la subfase aumenta de 0.5 a 1.0 M.

- Con azúcares en la subfase la entropía es más baja que sobre agua. La entropía aumenta conforme aumenta la concentración de azúcar en la subfase. Este comportamiento es, por lo tanto, diferente al comentado con el etanol.

B) La influencia de la temperatura sobre la entropía es significativa para la monopalmitina esparcida sobre disoluciones acuosas de etanol y sacarosa (Tabla IX). El cambio de entropía es significativamente menor que sobre monoestearina, excepto para monopalmitina esparcida sobre sacarosa.

Los datos termodinámicos que se han estimado para el proceso de esparcimiento de los acilgliceroles esparcidos sobre las disoluciones acuosas, estudiadas en esta memoria, son consistentes con los comentarios expuestos en el apartado anterior, con relación a los tres mecanismos involucrados en las interacciones lípido-subfase. Si estas interacciones existen, el orden en la interfase se incrementa y el descenso de la entropía que se observa cuando existe etanol en la subfase, como se observa en la Tabla VIII, puede ser relacionado con ello.

El valor de la entropía aumenta con el área molecular en el equilibrio, como puede deducirse de la ecuación [2]. Para eliminar el efecto del área molecular se

ha calculado el cambio de entropía sobre el mismo área molecular. Los resultados se representan en las figura 12. Se puede concluir que para el mismo área, la entropía de esparcimiento de monoestearina aumenta en el orden:

Fructosa (0.1 → 0.5 M) → Sacarosa (0.1 → 0.5 M) → Glucosa (0.1 → 0.5 M) → Etanol (1.0 → 0.5 → 0.1 M) → Agua

Los cambios de entropía que acompañan al esparcimiento de monoestearina sobre disoluciones acuosas de etanol y azúcares están claramente asociados con los cambios de estructura en la monocapa (43). Con una estructura más condensada a la presión  $\pi_e$ , como se observa en las monocapas de monoestearina sobre disoluciones acuosas de fructosa y sacarosa (Tabla VIII), las cadenas hidrocarbonadas adoptan un empaquetamiento casi cristalino, lo que estaría de acuerdo con el descenso que se observa en la entropía.

Un punto de interés en este trabajo son los valores bajos o ligeramente negativos de la pendiente  $\pi_e-T$  (Fig.10 y 11). En estos casos el cambio de entropía asociado al esparcimiento del lípido es cero. Un bajo valor de la pendiente de la línea puede ser una consecuencia de la hidratación del lípido. Existe información en la literatura relativa a las consecuencias sobre el valor de  $\pi_e$  de la existencia de hidratación sobre la superficie del cristal, con ciertos alcoholes y ácidos de cadena larga,

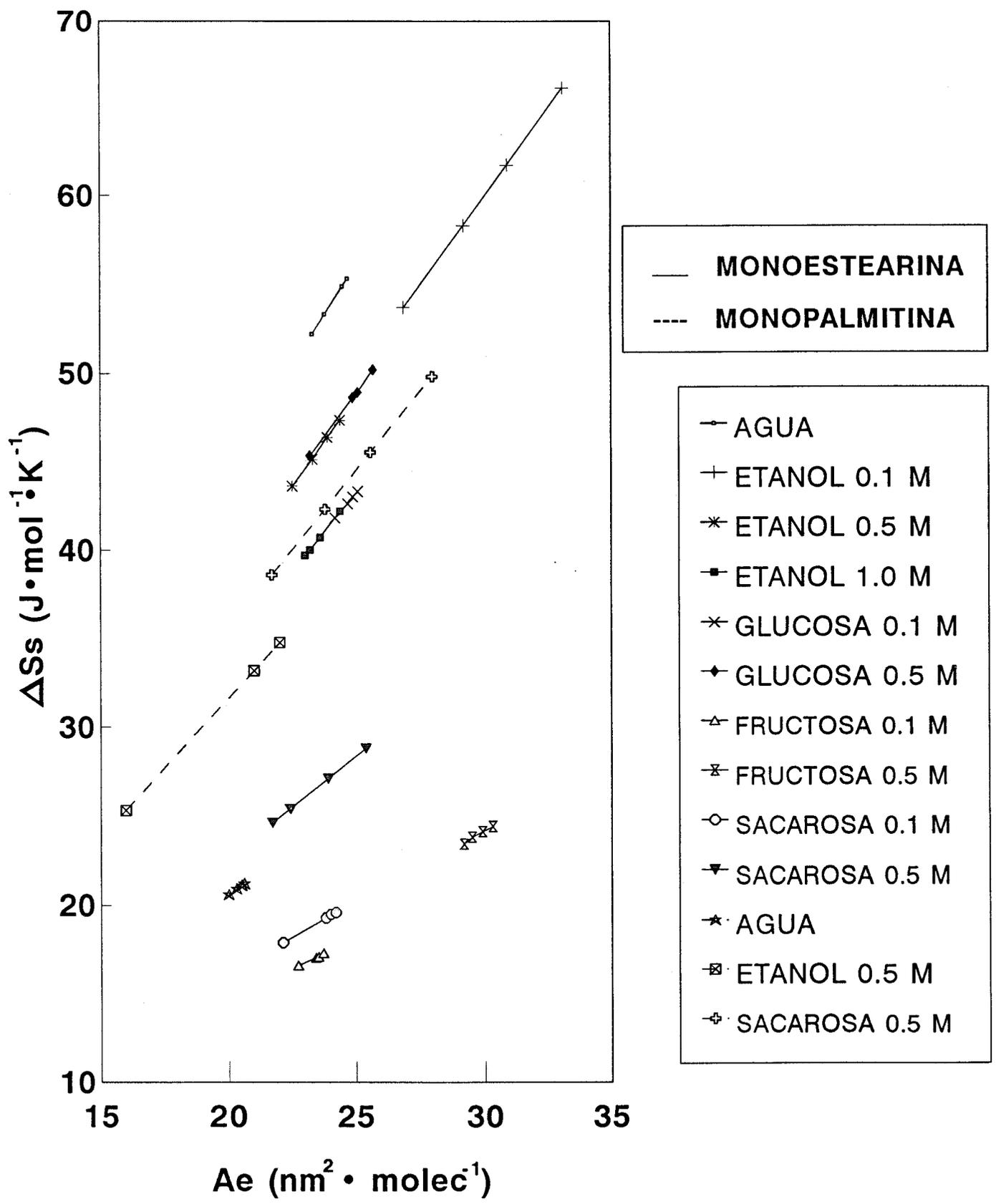


Figura 12. Variación de entropía para el esparcimiento de cristales de monoestearina sobre agua y soluciones acuosas de etanol y azúcares.

colesterol y estearoilserina (43,71,86,87). La hidratación de los acilgliceroles puede estar acompañada por una variación negativa de la entropía, tras el esparcimiento. Esto sugiere que la pérdida de entropía del sistema debido a la hidratación de las moléculas en la monocapa esparcida puede ser compensada por la normal ganancia de entropía cuando las moléculas se esparcen desde el cristal. Los estudios previos realizados en este laboratorio indican que este es el caso cuando las monocapas de acilgliceroles se esparcen sobre disoluciones acuosas de glicerina (85). Por otra parte, las monocapas de diestearina sobre etanol y azúcares, especialmente sobre disoluciones acuosas de fructosa y sacarosa (Tabla X), y las de monooleína sobre disoluciones acuosas de etanol y azúcares poseen una estructura expandida (85). Por lo tanto, podrían favorecerse las interacciones entre el lípido y los solutos en la subfase, debido al hecho de que las interacciones entre las cadenas hidrocarbonadas decrecen. El incremento de entropía tras el esparcimiento parecía compensarse, pues, con los efectos de las interacciones antes mencionadas. Un cambio de entropía nulo, tal como se puede inferir de los bajos valores de las pendientes de las líneas  $\pi_e$ -T, podría estar relacionado con la formación de estructuras lípido-subfase, tanto en la interfase como en la región superficial.

En resumen, las variaciones en las funciones termodinámicas durante el esparcimiento han sido

interpretadas en relación al proceso molecular involucrado. Este proceso debe tener en cuenta las características de la película superficial y la subfase acuosa adyacente.

Los estudios anteriores con monocapas de monoestearina sobre soluciones acuosas de etanol y azúcares (47,81), los experimentos recientes con monocapas de monoglicéridos sobre soluciones acuosas de glicerol (85), y los datos obtenidos en el presente estudio, apoyan la hipótesis relativa a los tres mecanismos de interacciones entre el soluto de la subfase y las moléculas de la monocapa después de establecido el esparcimiento. Un fenómeno que depende del sistema subfase-monocapa.

#### 4.4 COLAPSO Y ESTRUCTURA DE LA MONOCAPA EN EL EQUILIBRIO

El conocimiento de la estructura de la película en el equilibrio es importante desde un punto de vista práctico porque determina la utilidad del lípido. La estructura de la monocapa en el equilibrio es relevante para ciertos sistemas tecnológicos en los que las espumas y emulsiones están estabilizadas por el uso de mono- y diglicéridos como emulsificantes. Dichas estructuras pueden ser determinadas a partir de las isothermas  $\pi$ -A (47,81,85), a la misma temperatura y composición de la subfase para las que se han determinado en este estudio los valores de  $\pi_e$ . Como puede verse en las Tablas VIII-X, estas estructuras dependen del sistema particular (lípido-composición de la subfase) y de la temperatura.

Para la mayoría de los sistemas, la estructura de la monocapa en el equilibrio es líquido-condensado. La  $\pi_e$  de la monomiristina cristalina (8) y monoestearina (70) esparcida sobre agua también fueron determinadas como una función de la temperatura, encontrándose que sus valores coinciden prácticamente con el de la presión correspondiente a la transición líquido-condensado a líquido-expandido en la estructura de la monocapa. Sin embargo, las monocapas de diestearina esparcidas sobre fructosa y sacarosa poseen una estructura de líquido-expandido a la presión correspondiente a  $\pi_e$ . La monocapa de

monooleína constituye una excepción en tal comportamiento. El diagrama de fases de este lípido se reduce a dos zonas: monocapa colapsada y líquido expandido (88). La estructura líquido-condensado tiene buenas propiedades reológicas para los procesos de emulsificación, ya que con esta estructura la asociación molecular es más fuerte debido al empaquetamiento casi cristalino (8) y la elasticidad es más alta. Por lo tanto, la estabilidad de emulsiones y espumas alimentarias cuyas películas interfaciales presentan esta estructura podría estar relacionada con este hecho (8).

El conocimiento de  $\pi_c$  es también importante debido a que representa el punto en el que una monocapa llega a ser termodinámicamente inestable con respecto al seno de la fase. Así, cualquier análisis termodinámico aplicado al estado de la monocapa debe ser realizado a presiones de la película menores que  $\pi_c$ . El esparcimiento desde un cristal de lípidos cesa cuando la presión superficial es igual a  $\pi_c$ , de forma que, cuando la monocapa se comprime a presiones superficiales mayores, comienza el colapso y la formación de la fase tridimensional del tensioactivo. Sin embargo, existen monocapas que pueden ser comprimidas a presiones superficiales por encima de  $\pi_c$ . Esto se debe a que la energía de activación requerida para transformar la monocapa en fase cristal no se ha conseguido. Tal comportamiento fue observado con películas de monopalmitina sobre agua (68). En estos casos la

película puede permanecer en estado de equilibrio metaestable durante horas, a presiones mayores que  $\pi_e$ . Un comportamiento similar existe con cristales de monoestearina, monopalmitina y diestearina esparcidos sobre agua o soluciones acuosas de etanol o azúcares. Esto se puede deducir de la unión de los datos de  $\pi_e$  obtenidos en este trabajo, con los datos de las isothermas  $\pi$ -A obtenidos previamente (47,81,85). Albrecht (80) ha informado recientemente que la presión de fractura de ácido palmítico sobre agua, es muy dependiente de la velocidad de compresión y del tiempo transcurrido tras una compresión continua de la monocapa. Además, los valores de presión de colapso medidos de forma termodinámica para esta sustancia están por encima de los de  $\pi_e$  (80).

Las monocapas de monooleína esparcidas sobre agua y soluciones acuosas de etanol o azúcares muestran, en cambio, un comportamiento diferente. La monocapa colapsa con una estructura líquido-expandida (85) a presiones superficiales próximas a  $\pi_e$ , pero ligeramente más bajas. Este efecto, que podría ser considerado como sorprendente, fue observado previamente con monocapas de monooleína esparcidas sobre agua (68), con benzofenona oxima esparcida sobre soluciones acuosas de ácido nítrico 0.1 M (45), o con tensioactivos líquidos, tales como el ácido oléico y linoléico sobre agua (67). Los resultados obtenidos en el presente estudio están de acuerdo con la discusión de Tomoaia-Cotisel y colaboradores (67), basada en la

hipótesis de Gaines (22). Estos autores establecen que la presión de colapso, según está definida en este trabajo, y en los citados anteriormente, depende de la velocidad de compresión, de forma que puede existir un equilibrio metaestable entre la monocapa y el colapso recién conseguido. Esta fractura compresional es una forma de colapso de la monocapa diferente de la denominada como condensación nucleada (22,41,45,46,67,68). Por lo tanto, solamente en el caso de colapso nucleado se produce un equilibrio termodinámico entre la monocapa y la fase colapsada. El comportamiento de las monocapas de tensioactivos que son líquidos a la temperatura de trabajo parece estar de acuerdo con esta hipótesis (67). Sin embargo, las monocapas de monooleína, estudiadas en este trabajo, y la de benzofenona oxima (45), que son tensioactivos sólidos a la temperatura de trabajo, tienen un comportamiento similar. Con monocapas de monooleína esparcidas sobre agua o glicerol, se ha observado que una sobrecompresión después del colapso aproxima el valor de la presión superficial hacia el correspondiente a  $\pi_0$  (85).

Para mejorar la estabilidad de la monocapa es necesario aumentar la energía de activación para la formación de núcleos. Esto se puede hacer de varias formas, las cuales están en relación con la ionización por cambio de pH y/o por la presencia de iones en la subfase (46). En este trabajo se ha observado que con ciertos solutos en la subfase hay cambios del valor de  $\pi_0$  y de las propiedades

termodinámicas (entalpía, entropía y energía libre) del esparcimiento de acilgliceroles esparcidos sobre soluciones acuosas, lo cual podría incidir sobre la estabilidad de la monocapa.

Finalmente, el conocimiento de  $\pi_e$  es importante para estudiar los mecanismos de relajación asociados a la estabilidad de la monocapa. Entre las principales causas de inestabilidad de la monocapa se pueden citar la disolución de la película o su evaporación o adsorción desde el seno de las fases, la reología intrínseca de la película, la existencia de reacciones químicas superficiales y el colapso (41). La inestabilidad por colapso de la monocapa debe ser despreciada a presiones superficiales por debajo de  $\pi_e$ . Sin embargo, la monocapa puede ser inestable a estas presiones, como se ha observado con monocapas de monoestearina esparcidas sobre soluciones acuosas similares a las de este trabajo (47). En este caso, la principal causa de inestabilidad de la monocapa puede ser atribuida a la disolución de las moléculas en la subfase. Cuando la presión es superior a  $\pi_e$ , el colapso sería una de las causas de inestabilidad de una monocapa. Sin embargo, según las condiciones de experimentación, podría producirse una pérdida acelerada de moléculas de la monocapa con el tiempo que puede ser debida al efecto simultaneo de disolución de la monocapa y proceso de colapso, en una monocapa mantenida a una presión superficial por encima de su  $\pi_e$  (41,45).

## 5. CONCLUSIONES.

## 5. CONCLUSIONES

De la labor experimental realizada y de su correspondiente interpretación se pueden deducir las siguientes conclusiones.

1. El valor de la presión de esparcimiento en el equilibrio depende del tipo de acilglicerol esparcido sobre la interfase, de la composición de la subfase y de la temperatura.

2. La presión de esparcimiento en el equilibrio varía linealmente con la temperatura. El valor y el signo de la pendiente de la citada relación son una función de la composición de la subfase.

3. El esparcimiento de los cristales de acilglicerol sobre las disoluciones acuosas estudiadas es un proceso espontáneo, como se deduce a partir de los valores negativos de la energía libre asociados al citado proceso.

4. El proceso de esparcimiento desde los cristales de acilglicerol está determinado por la naturaleza de las interacciones lípido-lípido y lípido-subfase, tanto en la interfase como en el seno de la fase acuosa. El tratamiento termodinámico aplicado, y especialmente los cambios de entropía que acompañan al proceso, confirman que éste depende de las interacciones anteriormente citadas.

5. Las monocapas de monoestearina, monopalmitina y diestearina poseen una estructura líquido-condensada en el equilibrio, para las condiciones experimentales estudiadas en ésta memoria, lo que puede relacionarse favorablemente con el proceso de emulsificación. Por el contrario, las monocapas de monooleína presentan una estructura líquido-expandida, para las mismas condiciones experimentales.

## 6. BIBLIOGRAFIA.

## 6. BIBLIOGRAFIA

1. DICKINSON, E., STAINSBY, G., en "Colloids in Food Applied Science Publishers", London, 1982.
2. DOUBLIER, J.L., en "Agents Emulsificants : Structure Chimique, Modes d'Action. Aplicaciones", Actualites Scientifiques et Techniques en I.A.A. nº 12, París. 1977.
3. KROG, N., LAURIDSEN, J., en "Food Emulsions" (S. Frigberg, Ed.), p. 67. Marcel Dekker, New York, 1976.
4. MULTON, J.L., en "Additifs et Auxiliaires de Fabrication dans les Industries Agroalimentaries", Techniques et Documentation Lavoisier, París, 1984.
5. NASH, M.H., BRICKMAN, L.M., J. Am. Oil Chem. Soc. 44, 307 (1967).
6. PETROWSKI, G.E., Food Technology, Part.I 29, 52 (1975). Part.II 30, 36 (1976).
7. SCHUSTER, G., Seifen-Öle-Fette-Wachse 107, 391 (1981).
8. KROG, N., RIISOM, T.H., LARSSON, K., en "Encyclopedia of Emulsion Technology", Vol. 2, Applications, Cap.5, p. 321. (P. Becher, Ed.), Marcel Dekker, New York, 1985.
9. RUIZ, J., JANER DEL VALLE, M. L. Grasas y Aceites 38, 45 (1987).
10. RIEGO MARTIN, M<sup>a</sup> B., GOMEZ HERRERA, C., Grasas y Aceites 39, 111 (1988).

11. SOUVERAIN, R., en " Problematique Generale des Additifs et Auxiliaires Technologiques". "Additifs ex Auxiliaires de Fabrication dans les Industries Agro-Alimentaries", (Multon, J.L., Ed.), Technique and Documentation Lavoisier, Paris, Cap.I, p. 571. 1987.
12. NEGYEN PHU LICH, H., DUTERTRE-CATELLA, en "Les Procedures Legales d'Autorisation d'Additifs et Adjuvants Nouveaux", (Multon, J.L., Ed.), Technique and Documentation Lavoisier, Paris, Cap.I.6, p. 59, 1987.
13. Igual a referencia nº 2.
14. KROG, N., en "Emulsions. A Fundamental, Practical Approach", Kluwer Academic. Publs., Netherlands, p.61, 1992.
15. KROG, N., en "Food Emulsions". (Larsson, K., Friberg, S.E., Eds.), Cap. 4, p.133. Marcel Dekker, New York, 1990.
16. DZIEZAK, J.D., "Emulsifiers: The Interfacial Key to Emulsion Stability". Food Technology. p.172. 1988.
17. LAURIDSEN, J.B., J. Am. Oil Chem. Soc. 53, 400 (1976).
18. LANGE, H., JESCHKE, P. en "Nonionic Surfactants". Physical Chemistry. (Schick, M.J. Ed.), Dekker, New York, 1987.
19. RIES, H.E., KIMBALL, W.A., 2nd Int. Congress Surf., Activity, Vol.I, p.75-84. London, 1956.

20. TER-MINASSIAN-SARAGA, L., Pure Appl. Chem. 57 ,  
621 (1985).
21. PRAVDIC, V., DRAGCEVIC, D., J. Etud. Pollut. Mar  
Mediterr. 5th., 73 (1980) (Publ.1981).
22. GAINES, G.L., en "Insoluble Monolayers at Liquid-Gas  
Interfaces", Interscience Publ. Cap. 4, New York,  
1966.
23. RAYLEIGH, L., Philos. Mag., 48 (1890).
24. IVANOV, I.B. (Ed). "Thin Liquid Films" Dekker, New  
York, 1988.
25. LLOPIS, J., ESPAÑA, F., SAINZ, J. L., ALBERT, A.,  
An. Quim. 69, 1229 (1973).
26. DEFAY, R., PRIGOGINE, I., BELLEMANS, A., EVERETT,  
D.H., en "Surface Tension and Adsorption". Longmans,  
London, 1966.
27. BRETON, M., Philosophical Magazine, A 49, 463-473  
(1984).
28. BUHAENKO, M.R., GOODWIN, J.W., RICHARDSON, R.M.,  
Thin Solid Film 159, 171 (1988).
29. KULKARNY, V., ATHI, S., J. Colloid Interface Sci. 89,  
40 (1982).
30. ADAMSON, A.W., en "Physical Chemistry of Surfaces",  
(John Wiley and Sons, Eds.), Cap.II y III, p.81.  
New York, 1976.
31. SHAW, D.J., en "Introducción a la Química de  
Superficies y Coloides", (Ed. Alhambra), 2ª Ed.,  
Cap.4 , p.64, 1977.

32. DAVIES, J.T., RIDEAL, E.K., en "Interfacial Phenomena", Academic. Press. 2nd. Ed., Cap.5, p.127. London, 1963.
33. GAINES, G., J. Chem. Phys. 69(2), 924 (1978).
34. GAINES, G., J. Chem. Phys. 69(6), 3627 (1978).
35. MACARTHUR, B., BERG, J., J. Colloid Sci. 68(2), 201 (1979).
36. BARNES, G., Colloid Sci. 2, 173 (1975).
37. GERSHEFLD, N., Ann. Rew. Phys. Chem. 27, 349 (1976).
38. LARSSON, K., Z. Phys. Chem. 56, 176 (1967).
39. FLACK, E., Ind. Alim. Agric. 93, 1163 (1976).
40. LUTTON, E.S., J. Am. Oil Chem. Soc. 42, 1068 (1965).
41. SMITH, R.D., BERG, J.C., J. Colloid Interface Sci. 74, 273 (1980).
42. BROOKS, J.H., ALEXANDER, A.E., J. Phys. Chem. 66, 1851 (1962).
43. PHILLIPS, M.C., HAUSER, H., J. Colloid Interface Sci. 49, 31 (1974).
44. DE KEYSER, P., JOOS, P., J. Phys. Chem. 88, 274 (1984).
45. CHAIKO, D. J., OSSEO-ASARE, K., J. Colloid Interface Sci. 121, 13 (1988).
46. PEZRON, E., CLAEISSON, P.M., BERG, J.M., VOLLHRDT, D., J. Colloid Interface Sci. 138, 245 (1990).

47. RODRIGUEZ PATINO, J.M., RUIZ DOMINGUEZ, M., de la FUENTE FERIA, J., J. Colloid Interface sci., 154, 146 (1992).
48. PATLAK, C.S., GERSHFELD, N.L., J. Colloid Interface Sci., 25, 503 (1967).
49. BARET, J.F., BOIS, A.G., CASOLTA, L., DOIPIN, J.J., FIRPO, J.L., GONELLA, J., MELINAN, J.P., RODEAU, J.L., J. Colloid Interface Sci. 53, 50 1975.
50. DICKINSON, E., J. Chem. Soc. Faraday Trans. Z., 74(4), 821 (1978).
51. BIKALDI, Z., NEUMAN, R., J. Colloid Interface Sci., 82(2), 480 (1981).
52. MANSFIELD, W., Nature, 172, 1101 (1953).
53. MANSFIELD, W., Nature, 175, 247 (1955).
54. DEU, A.V., KULKARNI, S.B., GHARPUREY, M.K., BISWAS, A.B., Nature, 191, 378 (1961).
55. O'BRIEN, R., FEHLER, A., LI, K., TAN, W., Can. J. Chem. 54(17), 2739 (1976).
56. QUICKENDEN, T., BARNES, G., J. Colloid Interface Sci. 67(3), 415 (1978).
57. CAMMENGA, H.K., KOENEMANN, D., Thin Solid Films 159, 53 (1988).
58. GAINES, G.L., Thin Solid Films, 68, 1 (1980).
59. FUNASAKI, N., J. Colloid Interface Sci. 90(2), 551 (1982).
60. De la FUENTE FERIA, J., "Estructura y Estabilidad de Monocapas de Emulsionantes Alimentarios", Tesis Doctoral, Universidad de Sevilla, 1993.

61. GERSHEFLD, N., J. Colloid Interface Sci. 58(1), 28 (1982).
62. GAINES, G.L., J. Colloid interface Sci. 28, 334 (1968).
63. WIRZ, J., NEUMAN, R., J. Colloid Interface Sci. 63(3), 583 (1978).
64. BILKADI, Z., NEUMAN, R., Nature 278(5707), 842 (1979).
65. JALAL, I.M., ZOGRAFI, G., RAKSHIT, A.K., GUNSTONE, F.D., J. Colloid Interface Sci. 76, 146 (1980).
66. ALEXANDER, A.E., GOODRICH, F.C. J. Colloid Sci. 19, 473 (1964).
67. TOMOAIIA-COTISEL, M., ZSAKO, J., MOCANN, A, LUPEA, M., CHIFU, E., J. Colloid Interface Sci. 117, 464 (1987).
68. PEZRON, S., PEZRON, E., CLAESSION, P.M., BERGENSTAHL, B.A., J. Colloid Interface Sci. 144, 449 (1991).
69. GARRETT, P.R., J. Colloid Interface Sci. 62, 272 (1977).
70. CADENHEAD, D.A., BALTHASAR, D.M., J. Colloid Interface Sci. 107, 567 (1985).
71. TRAPEZNIKOV, A.A., 2nd. International Congress of Surfac. Act. VolI, p.109. London, 1956.
72. ARNETT, E.M., CHAO, J., KINZIG, B.J., STEWART, M.V., THOMPSON, O., VERBIAR, R.J., J. Am. Chem. Soc. 104, 389 (1982).
73. ROYLANCE, A., JONES, T.G., J. Appl. Chem. 9, 626 (1959), *ibid* 11, 329 (1961).

74. MURATMASU, M., OHNO, T., J. Colloid Interface Sci. 35, 469 (1971).
75. RETTIG, W., KURSCHEL, F., J. Colloid Interface Sci. 140, 169 (1990).
76. DICKINSON, E., STAINSBY, G., Food Technology. 41, 74 (1987).
77. International Critical Tables, McGraw Hill, New York, 1928.
78. CRC Handbook of Chemistry and Physics, (Weast, R.C. Ed), 66th edn., CRC Press, Boca Raton, FL, 1986.
79. JASPER, J., J. Phys. Chem. Ref. Data 4, 1 (1972).
80. ALBRETCH, O., Thin Solid Films 178, 93 (1989).
81. RODRIGUEZ PATINO, J.M., RUIZ DOMINGUEZ, M., de la FUENTE FERIA, J., J. Colloid Interface sci. 157, 343 (1993).
82. RETTIG, W., KURSCHEL, F., Colloid Polym. Sci. 267, 151 (1989).
83. BOYD, G.E., J. Phys. Chem. 62, 537 (1958).
84. HARKINS, W.D. "Physical Chemistry of Surfaces". 3rd. ed., Wiley-Interscience, New York, (1952).
85. RODRIGUEZ PATINO, J.M., RUIZ DOMINGUEZ, M., Colloid Surfaces 75, 217 (1993).
86. BOYD, G.E., SCHUBERT, J., J. Phys. Chem. 61, 1271 (1957).
87. HARVEY, N.G., ROSE, P.L., MIRAJOWSKY, D., ARNETT E.M., J. Am. Chem. Soc. 112, 3547 (1990).
88. RUIZ DOMINGUEZ, M. Tesis de Licenciatura, Univ. de Sevilla, 1993.