

UNIVERSIDAD DE SEVILLA

Facultad de Química

X
495

**ESTUDIO DE MONOCAPAS DE MONOESTEARINA
ESPARCIDAS SOBRE MEDIOS ACUOSOS QUE
CONTIENEN ETANOL Y AZUCARES.**

Sevilla, Septiembre de 1993

MANUELA RUIZ DOMINGUEZ



**Departamento de
INGENIERIA QUIMICA**

**ESTUDIO DE MONOCAPAS DE MONOESTEARINA ESPARCIDAS
SOBRE MEDIOS ACUOSOS QUE CONTIENEN ETANOL Y AZUCARES.**

Memoria que presenta D^a. Manuela RUIZ DOMINGUEZ
para aspirar al Grado de Licenciada en Ciencias
Químicas.

Sevilla, Septiembre de 1993

A handwritten signature in dark ink, reading "Manuela Ruiz", is written over a horizontal line. The signature is cursive and somewhat stylized.

Fdo. Manuela Ruiz Domínguez

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. RODRIGUEZ PATINO (Profesor Titular de Ingeniería Química).



Sevilla, Septiembre de 1993

Mi más sincero agradecimiento a quienes me han prestado sus conocimientos y apoyo durante la elaboración de esta Memoria.

Al Dr. D. Juan M. Rodríguez Patino por su dirección, colaboración y valiosas sugerencias, que han hecho posible la realización de este trabajo.

A todos los compañeros pertenecientes al Grupo de Investigación por el ambiente cordial creado. En especial, a D^a Julia de la Fuente por su asesoramiento y ayuda constantes, a D^a Rosa Martín por tantos turnos de ordenador cedidos, y a D. Jorge Romero y D. Juan Carlos Moreno por la obtención de algunas isoterma.

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

A todos, muchas gracias.

SIMBOLOS EMPLEADOS.

O/W	= emulsión aceite-en-agua
W/O	= emulsión agua-en-aceite
ϕ	= porcentaje en volumen de la fase dispersa respecto a la fase continua
T	= temperatura absoluta (K)
π	= presión superficial (mN/m)
A	= área por molécula (nm ² /moléc.)
π_e	= presión de esparcimiento en el equilibrio (mN/m)
S	= estructura sólida de la monocapa
LC	= estructura líquido condensada
LE	= estructura líquido expandida
k	= constante de Boltzmann
π_c	= presión de colapso (mN/m)
A_{lim}	= área por molécula obtenida por extrapolación de la línea correspondiente al estado sólido (nm ² /moléc.)
K	= constante característica de las monocapas sólidas
k'	= constante de la ecuación de estado de una monocapa líquido expandida
Tc	= temperatura de Krafft, a la cual, las cadenas hidrocarbonadas pasan del estado sólido al líquido
σ	= tensión superficial (mN/m)
σ_o	= tensión superficial de la subfase sin tensioactivo (mN/m)
Ao	= área máxima por molécula disponible entre las dos barreras
A _R	= área mínima disponible entre las barreras
R	= potenciómetro que modifica, desde la unidad de control, el área ocupada en función del número de moléculas
ρ	= densidad de la subfase (Kg/l)
μ	= viscosidad de la subfase (P)

3. OBJETIVOS.....	47
4. PARTE EXPERIMENTAL.....	50
4.1. DETERMINACION DE LA RELACION PRESION SUPERFICIAL-AREA.....	50
4.2. CARACTERISTICAS DE LOS PRODUCTOS.....	52
4.3. DISPOSITIVO EXPERIMENTAL.....	53
4.3.1. DESCRIPCION DE LA BALANZA.....	53
4.3.2. AJUSTE DEL PUNTO CERO Y CALIBRADO DE LA BALANZA.....	59
4.4. PROCEDIMIENTO.....	61
5. RESULTADOS.....	63
5.1. AGUA DESIONIZADA COMO SUBFASE.....	63
5.2. DISOLUCIONES ACUOSAS DE ETANOL COMO SUBFASE.....	68
5.3. DISOLUCIONES ACUOSAS DE GLUCOSA COMO SUBFASE.....	79
5.4. DISOLUCIONES ACUOSAS DE FRUCTOSA COMO SUBFASE.....	85
5.5. DISOLUCIONES ACUOSAS DE SACAROSA COMO SUBFASE.....	89
5.6. COMPARACION ENTRE LOS DISTINTOS AZUCARES ESTUDIADOS.....	95
6. DISCUSION DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS.....	97
6.1. INFLUENCIA DE LAS PROPIEDADES FISICAS DE LA SUBFASE.....	100
6.2. INTERACCIONES EN LA INTERFASE.....	103
7. CONCLUSIONES.....	108
8. BIBLIOGRAFIA.....	110

1. INTRODUCCION

1. INTRODUCCION.

Existen muchos alimentos comercializados en cuyas etapas de preparación, estructura final, o en ambas, intervienen muy acusadamente procesos que se desarrollan en las interfases de separación entre una fase gaseosa y un medio acuoso de composición compleja. En los procesos de formulación de estos alimentos se requiere la presencia de sustancias con actividad superficial, agentes de superficie o tensioactivos, que se sitúan en la interfase, reduciendo la tensión existente en la misma y estabilizando el sistema.

Los fosfolípidos y proteínas contenidos en los productos naturales que sirven de materias primas para el procesado de estos alimentos, ejercen un papel fundamental en dichos procesos interfaciales. Sin embargo, el progreso en la tecnología alimentaria, sobre todo en relación con la preparación industrial de alimentos semielaborados o precocinados, productos bajos en calorías, etc., requiere cada vez más el empleo de agentes de superficie "sintéticos" de calidad alimentaria para complementar, exaltar o sustituir los efectos interfaciales de los fosfolípidos y proteínas y conservar el alimento con todas sus propiedades organolépticas en perfecto estado hasta el momento de su consumo.

Entre los agentes de superficie "sintéticos" autorizados por las legislaciones alimentarias en la mayoría de los países, ocupan un lugar preferente un cierto número de ésteres de ácidos grasos con moléculas orgánicas que contienen dos o más grupos alcohólicos. La tendencia actual hacia el consumo de alimentos formados exclusivamente de materias primas naturales ha

incrementado el interés industrial por el conocimiento del comportamiento químico-físico en las interfases de estos ésteres de polioles.

El objetivo del presente trabajo es determinar las características estructurales de las monocapas de monoestearina esparcidas sobre medios acuosos análogos a los que constituyen las formulaciones alimentarias, y la influencia que ejercen sobre las mismas la temperatura y la composición de la subfase. Las características estructurales se pueden deducir de la forma de las gráficas que representan la variación de la presión de esparcimiento de la monocapa en función del área interfacial que ésta ocupa. Estas gráficas se establecen operando con una balanza de superficie tipo Langmuir. Los resultados obtenidos de estas experiencias son de interés para estudios posteriores de sistemas más complejos, como los constituídos por otros ésteres grasos de polioles y sus mezclas.

De las experiencias realizadas se deduce que la monoestearina presenta un rico polimorfismo estructural en función de la temperatura y de la composición de la subfase. La presencia de solutos polares en la subfase acuosa modifica la estructura de las monocapas y su estabilidad, como consecuencia de las variaciones producidas en las propiedades físicas de la subfase, así como en el balance de fuerzas lípido-lípido y lípido-subfase, siendo mayor la influencia ejercida por el tipo de soluto añadido que por la concentración del mismo.

2. ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS

2. ANTECEDENTES BIBLIOGRAFICOS.

2.1. TENSIOACTIVOS EMPLEADOS EN LA INDUSTRIA ALIMENTARIA.

2.1.1. GENERALIDADES.

Los tensioactivos o agentes de superficie son compuestos químicos que poseen "actividad superficial". Es decir, son sustancias capaces de modificar las propiedades físicas de una superficie o interfase y reducir su tensión superficial o interfacial. Debido a esta propiedad, los tensioactivos pueden tener múltiples aplicaciones: inhibición de la corrosión, actividad antimicrobiana, lavado, emulsificación, espumeo, transferencia de materia, detergencia, etc, (1).

Entre las principales aplicaciones que poseen los tensioactivos en la actualidad, destacan las destinadas a la industria de la alimentación (2), especialmente en la estabilización de emulsiones y espumas alimentarias (3-6). Las emulsiones y espumas constituyen un grupo de productos industriales cuyo volumen de producción se ha incrementado enormemente en los últimos años (7). A la cabeza del grupo se encuentran las emulsiones y espumas alimentarias, seguidas de los cosméticos.

No existe una definición única de emulsión. En 1.957, Becher elaboró una definición basándose en diversos autores previos y establece que "una emulsión es un sistema heterogéneo consistente en, al menos, un líquido inmiscible íntimamente disperso en otro en forma de gotas" (1,8). En una emulsión, las gotas suspendidas constituyen la "fase dispersa", mientras que el medio en el que se suspende se denomina "fase continua". La emulsión

generalmente asume las propiedades de la fase externa o fase continua. Dentro de la tecnología alimentaria, se consideran emulsiones no solo a las formadas por dos líquidos no miscibles, como aceite en agua o agua en aceite, sino también otras dispersiones como, por ejemplo, las de sólidos en líquidos, gases en sólidos, gases en líquidos y líquidos en sólidos, además de otros sistemas de varias fases de las cuales una es continua y al menos otra está finamente dispersa (9,10).

Existen diversos dispositivos experimentales capaces de formar una emulsión como son los agitadores, molinos coloidales, homogeneizadores y mezcladores ultrasónicos (8). Durante el proceso de formación de la emulsión se produce un incremento del área superficial que depende del número y tamaño de las gotas (8). Debido a la elevada área interfacial, las emulsiones y espumas alimentarias son sistemas termodinámicamente inestables. Para su conservación temporal se añaden sustancias con actividad superficial denominadas emulsionantes, agentes de superficie o tensioactivos (3,11-14). El emulsionante se disuelve en la fase en la que sea más soluble. Durante el proceso de emulsificación, se adsorbe en la interfase aceite/agua y aire/agua, reduciendo la tensión existente entre las dos fases y formando una barrera alrededor de cada gota que impide su coalescencia (1). El papel que ejercen estos emulsionantes es complicado pero esencial y depende de la naturaleza del emulsionante empleado y de la concentración del mismo. El emulsionante alimentario puede ejercer otras funciones distintas de las derivadas de su actividad superficial tales como interaccionar con el almidón y las proteínas componentes del alimento, con la consiguiente modificación de la textura y de las propiedades reológicas, así como ejercer un papel

controlador en la cristalización de las materias grasas (1,13).

El empleo de tensioactivos emulsionantes naturales en la industria de la alimentación es muy antiguo. No obstante, la creciente demanda de productos instantáneos y productos bajos en grasa ha dado lugar a una mayor importancia en el uso de emulsionantes en la alimentación y a la necesidad de búsqueda de nuevos aditivos emulsionantes (15). Uno de los factores más importantes a tener en cuenta en la preparación y uso de los emulsionantes es su completa inocuidad (15). Por esta causa, se busca que los emulsionantes sintéticos se parezcan estructuralmente a productos naturales.

En general, los emulsionantes se caracterizan por poseer dos grupos estructuralmente distintos en una misma molécula, polar/no polar, hidrófilo/lipófilo, lo cual le confiere una cierta solubilidad en la fase acuosa, así como en la fase oleosa (1,13). La porción hidrófoba está constituida generalmente por una cadena hidrocarbonada que contiene entre 10 y 20 átomos de carbono y que puede llevar un anillo bencénico, grupo amido, éster y otros grupos funcionales y/o dobles enlaces. Según la naturaleza del grupo hidrófilo, los tensioactivos se clasifican en aniónicos, catiónicos o no iónicos.

Un factor muy importante en la preparación de una emulsión estable es seleccionar el emulsionante adecuado. La selección se hace de acuerdo con las afinidades para las fases líquidas con las que está en contacto. La resultante de estas afinidades se puede expresar mediante el índice HLB (balance hidrófilo-lipófilo) propuesto por Griffin (16). El índice HLB se basa en el porcentaje

relativo de grupos hidrofílicos y lipofílicos dentro de la molécula de emulsionante. Pequeños valores de HLB indican emulsionante más lipófilo mientras que mayores valores se presentan para emulsionantes más hidrófilos.

El valor de HLB para un emulsionante supone una información incompleta ya que hay otros factores, como la concentración de tensioactivo, composición química de las fases, etc., que modifican la eficacia del tensioactivo para estabilizar la emulsión (15). A pesar de sus limitaciones, el HLB sigue siendo ampliamente usado como parámetro de medida de la funcionalidad de un emulsionante. No es aplicable, sin embargo, a emulsionantes iónicos. En el caso de preparaciones comerciales que contienen más de un emulsionante, se calcula el HLB de la mezcla mediante suma algebraica a partir de sus porcentajes y de sus HLB individuales, aunque puede haber desviaciones de los valores así calculados respecto de los valores reales.

Shinoda (17) desarrolló un método de evaluación de emulsionantes basado en la temperatura de inversión de fase o "PIT". Realmente, la "PIT" es una característica del sistema de emulsión completo más que del emulsionante, ya que a esta temperatura coexiste tres fases: una acuosa, una oleosa y una fase tensioactivo, pero puede ser útil para evaluar las propiedades hidrófilas-lipófilas de un tensioactivo no iónico en un determinado producto alimentario. A mayor PIT, más hidrófilo es el tensioactivo.

2.1.2. CLASIFICACION DE LAS EMULSIONES.

Existe un amplio rango de sistemas que pueden ser considerados como emulsiones. Atendiendo a la estructura básica que presenta el sistema, se pueden distinguir tres grupos esenciales de emulsiones, en orden creciente de complejidad (18): macroemulsiones, microemulsiones y emulsiones trifásicas.

A) Macroemulsiones.

Una macroemulsión es la formada cuando se ponen en contacto dos líquidos inmiscibles y se somete el sistema a una agitación vigorosa. Se produce la dispersión de una fase en otra. La fase dispersa constituye un porcentaje considerable del volumen total del sistema. Cuando cesa la agitación, sin embargo, la separación de ambas fases tiene lugar tan rápidamente que es cuestionable si el término emulsión se puede aplicar realmente al sistema (19). Para obtener una macroemulsión es necesario, por tanto, la formación de una película interfacial que evite la unión de las gotas de fase dispersa. Es decir, se requiere la adición de un agente de superficie.

Generalmente uno de los dos líquidos es de naturaleza acuosa y se designa con el término "water" (W), mientras que se emplea la palabra "oil" (O) para referirse a la fase insoluble en el agua. Una emulsión ordinaria se clasifica en O/W o W/O en función de la naturaleza de las fases continua y dispersa. Una emulsión O/W puede invertir a una emulsión tipo W/O como consecuencia de la influencia de diversos factores. Un incremento en el volumen de fase dispersa puede provocar una inversión de fase.

Tradicionalmente se aceptaba como criterio de inversión un porcentaje en volumen de la fase dispersa respecto a la fase continua (ϕ) que exceda de 0,74. Sin embargo, en la actualidad hay autores que han observado inversiones en emulsiones para valores de ϕ inferiores (20,21) mientras que otros han publicado datos con emulsiones estables conteniendo un 90% (22) e incluso 99% (23) en volumen de fase dispersa. La adición de ciertos electrolitos puede producir también una modificación en el tipo de emulsión (24). Finalmente, una inversión de fase puede ser también provocada por un cambio en la temperatura del sistema (19,20).

B) Microemulsiones o emulsiones miscelares.

Es posible obtener una suspensión relativamente estable de un líquido en otro como consecuencia de una emulsificación espontánea del sistema. Este es el caso de los denominados hidrosoles lipídicos, emulsiones aceite-en-agua donde la suspensión acuosa de gotas de aceite que resulta de la condensación de la fase lipídica en estado vapor, es de naturaleza esencialmente coloidal. Las gotas de aceite ocupan sólo una pequeña fracción en volumen del sistema y son lo suficientemente pequeñas para permitir que el proceso de sedimentación natural de las partículas sea tan lento que incluso las corrientes de convección térmicas de la fase continua son suficientes para mantenerlas en suspensión. Este tipo de sistemas han adquirido importancia recientemente. Schulman y colaboradores (25) se refieren a ellas con el término microemulsiones, aunque en la actualidad se prefiere designarlas como emulsiones miscelares.

Las emulsiones miscelares se pueden considerar emulsiones ordinarias en las que el valor de ϕ es aproximadamente del orden de 0,5. Las partículas de la fase dispersa se asemejan a miscelas hinchadas (19), las cuales están en equilibrio con su entorno y responden reversiblemente a los cambios que se producen en él (26). Bowcott y Schulman (25) encontraron que en emulsiones O/W estabilizadas por un jabón como el oleato de potasio, la adición de alcoholes de cadenas largas conduce a un progresivo descenso en el tamaño de las gotas hasta que la mezcla se hace transparente y aparentemente homogénea. Las partículas de la fase dispersa son invisibles debido a su pequeño tamaño; sin embargo, la presencia de una segunda fase se puede observar por estudios de difracción de rayos-X.

El hecho de que al añadir un líquido más un tensioactivo a otro, se produzca espontáneamente un proceso de emulsificación puede ser la consecuencia de la existencia de gradientes locales de concentración y de difusión y estar asociado al efecto Marangoni. Se plantea si la emulsión que resulta es realmente estable o si podría producirse eventualmente una coalescencia con separación de ambas fases de modo que cada una estaría saturada respecto a la otra y al tensioactivo.

C) Emulsiones Trifásicas.

Aunque tradicionalmente se han considerado como emulsiones sistemas de dos fases, lo cierto es que un gran número de emulsiones contienen más de dos fases, especialmente en el campo de la alimentación, productos farmacéuticos y cosméticos (27).

Se pueden considerar tres tipos generales de emulsiones trifásicas, con distintas propiedades: emulsiones en las cuales la tercera fase es una fase sólida, líquida o líquido-cristalina (27).

Es frecuente el empleo de partículas sólidas en la formulación de emulsiones alimentarias como agentes de estabilización de las mismas. El principal factor a tener en cuenta a la hora de formar una emulsión trifásica de este tipo es la "capacidad de mojado" de las partículas por las dos fases (27). La estabilización se producirá si se sitúan en la interfase entre ambos líquidos, actuando como barrera para evitar la coalescencia de las gotas. La protección de la emulsión se produce como consecuencia de la energía que las partículas situadas en la interfase confieren a las gotas dispersas. Esta energía es función del ángulo de contacto y se calcula suponiendo partículas esféricas situadas en la interfase aceite/agua.

El uso de tensioactivos aniónicos tiene interés en las emulsiones trifásicas en las que una tercera fase es líquida, porque permite emplear bajas energías de emulsificación (28), utilizando la fuerte dependencia con la temperatura de las estructuras de asociación coloidal del sistema agua-surfactante-lípido. A bajas temperaturas, los tensioactivos aniónicos son muy solubles en agua y se distribuyen en esta fase mientras que a altas temperaturas, la solubilidad en agua es extremadamente pequeña por lo que aparecen en la fase lipídica. A una temperatura intermedia, aparece una tercera fase entre el aceite y el agua (Figura 2.1).

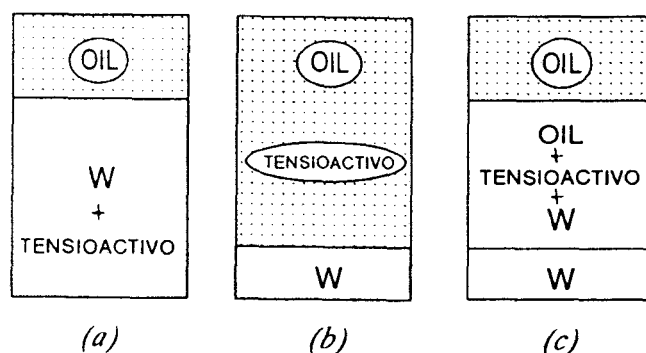


Figura 2.1: OIL=fase lipídica; W=WATER=fase acuosa. El agua, una sustancia hidrocarbonada y un tensioactivo no iónico forman dos fases a bajas (a) y altas (b) temperaturas. Si el intervalo de temperatura entre (a) y (b) es pequeño, tres fases líquidas se forman (c) a un valor de temperatura intermedia.

Los tensioactivos pueden formar también dobles capas separadas por una capa delgada de agua (Figura 2.2). Este es el caso de emulsiones trifásicas donde la tercera fase es líquido-cristalina laminar. La introducción de cristales líquidos como elementos estabilizantes en emulsiones se conoce desde antiguo (29). Posteriores investigaciones confirman el fuerte poder de estabilización de estas estructuras (30). La acción estabilizante de los cristales líquidos se debe por un lado a que la estructura laminar conduce a una fuerte reducción de las fuerzas de van der Waals durante el proceso de coalescencia. Además, limita la movilidad de las gotas de fase dispersa y contribuye a la estabilización de una manera similar a una fase continua rígida (31).

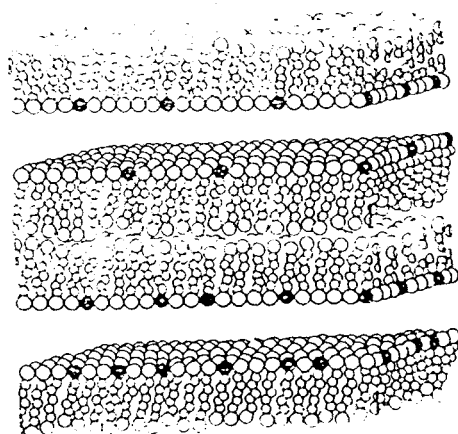


Figura 2.2: En un cristal líquido laminar, el tensioactivo forma dobles capas separadas por una delgada capa de agua.

2.1.3. PRINCIPALES EMULSIONANTES ALIMENTARIOS.

Existen fundamentalmente dos tipos de agentes emulsionantes de interés alimentario: macromoléculas y productos anfifílicos de bajo peso molecular (32). Un amplio porcentaje de estos aditivos lo constituyen los lípidos polares, entre los que destacan los fosfolípidos, los mono- y diglicéridos y los ésteres de ácidos grasos con polioles de largas cadenas (4,5,33).

Los monoglicéridos y sus ésteres con ácidos orgánicos constituyen el 70-75% de la producción mundial de emulsionantes alimentarios (34). La principal aplicación de los emulsionantes de bajo peso molecular está en alimentos cuya base es una emulsión o una espuma del tipo

de las margarinas, helados, productos al horno como pan, pasteles, etc. Además, se ha demostrado que los monoglicéridos aumentan la estabilidad de las emulsiones aceite/agua estabilizadas por proteínas (13,33,35). Así mismo, estas sustancias polares poseen cierta importancia biológica como intermediarios en la digestión y metabolismo de lípidos.

Atendiendo a la composición química, los mono- y diglicéridos son ésteres grasos parciales del glicerol (1,2,3-propanotriol). En la Figura 2.3 se representa su fórmula general.

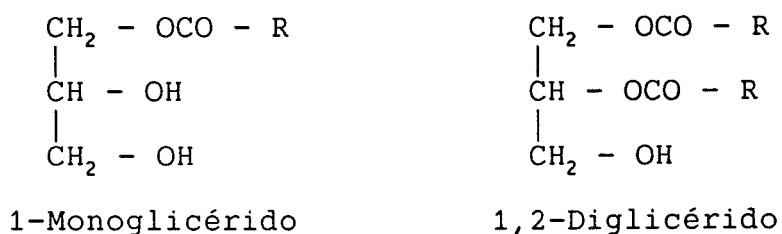


Figura 2.3

El grupo R representa un resto hidrocarbonado lineal, con un número de átomos de carbono que oscila entre 11 y 17, y que puede llevar o no insaturaciones. Los glicéridos parciales que más se emplean en la industria alimentaria como emulsionantes derivan del glicerol y de los siguientes ácidos grasos:

- ácido laúrico: $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{10}-\text{COOH}$
- ácido mirístico: $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{12}-\text{COOH}$
- ácido palmítico: $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-\text{COOH}$
- ácido esteárico: $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{16}-\text{COOH}$
- ácido oleico: $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-(\text{CH}_2)_7-\text{COOH}$

Estos glicéridos parciales, al ser compuestos de carácter lipófilo, se emplean como estabilizadores de emulsiones del tipo agua en aceite. Los grupos hidroxilos libres pueden ser esterificados por diversos ácidos para formar los glicéridos grasos mixtos. Los ácidos que se emplean son monoácidos orgánicos simples como el acético, hidroxiaácidos como el láctico, tartárico y cítrico, ácidos dibásicos como el succínico, adípico o fumárico y algunos ácidos inorgánicos como el fosfórico (13,36,37).

2.1.4. EMULSIONES ALIMENTARIAS TIPICAS.

Desde un punto de vista industrial, el interés fundamental que poseen los emulsionantes alimentarios es su uso como estabilizadores de emulsiones y espumas. Muchos alimentos procesados son sistemas coloidales tales como suspensiones, emulsiones y espumas.

En relación a las emulsiones alimentarias que son estabilizadas por mono- y diglicéridos, se describen a continuación las más características, indicando las fases dispersa y continua (3).

* HELADO (O/W).

Fase dispersa: Grasa de mantequilla o vegetal, parcialmente cristalizada; aproximadamente 50% en volumen de fase aérea.

Fase continua: Agua y cristales de hielo, proteínas de leche, carbohidratos. Aproximadamente el 85% del contenido de agua está congelado a -20°C .

La estructura de la espuma se estabiliza mediante glóbulos de grasa aglomerados formando células de aire. Los tensioactivos añadidos actúan controlando la aglomeración de la grasa. Los mono- y diglicéridos, tal como la monoestearina, son los más utilizados, especialmente en Europa.

* SUSTITUTO DE LA NATA PARA AIREACION (O/W).

Fase dispersa: Aceites vegetales y grasas; 10-30% en volumen. Tamaño de gota: 1-5 μm .

Fase continua: Solución acuosa de proteínas (caseína), sacarosa, sales, hidrocoloides.

Factores de estabilización: Antes de la aireación, película de proteína adsorbida. Después de la aireación, la estructura de la espuma se estabiliza por glóbulos de grasa aglomerados, formando un enrejado alrededor de las celdas de aire. Los tensioactivos añadidos (monoglicéridos y ésteres de poliglicerol principalmente) proporcionan la aglomeración necesaria de los glóbulos.

* BLANQUEADORES DE CAFE (O/W).

Fase dispersa: Aceites vegetales y grasas; 10-15% en volumen. Tamaño de gota: 1-5 μm .

Fase continua: Solución acuosa de proteínas, carbohidratos, sales e hidrocoloides.

Factores de estabilización: Mezclas de tensioactivos no iónicos y aniónicos (monoglicéridos, ésteres de poliglicerol, ésteres de sorbitano, etc.) junto con proteínas adsorbidas.

* MARGARINA (W/O).

Fase dispersa: Fase acuosa que puede contener leche, sales, sabores; 16-50% en volumen. Tamaño de gota: 1-20 μm .

Fase continua: Grasas y aceites comestibles parcialmente hidrogenados de origen animal o vegetal.

Las gotas de agua dispersas se fijan en una matriz semisólida de cristales de grasa. Se adicionan tensioactivos para reducir la tensión superficial y promover la emulsificación durante el procesado. Los emulsionantes son mezclas de mono- y diglicéridos junto con ésteres de sorbitano.

* MAYONESA (O/W).

Fase dispersa: Aceite vegetal; 65% en volumen mínimo (USA). Tamaño de gota: 1-5 μm .

Fase continua: Solución acuosa de yema de huevo, sales, sabores, aliños, agentes acidificantes, etc. (pH = 4-4,5).

Factores de estabilización: Proteínas de la yema de huevo y fosfátidos. Para productos con bajo contenido en grasa es imprescindible el uso de monoglicéridos, entre otros emulsionantes.

* SALSAS DE ENSALADA (O/W).

Fase dispersa: Aceite vegetal; fracción en volumen: 30% mínimo (USA). Tamaño de gota: 1-5 μm .

Fase continua: Solución acuosa de yema de huevo, azúcar, sal, fécula, sabores, aliños, hidrocoloides, agentes acidulantes. (pH = 3,5-4).

Factores de estabilización: Proteínas de yema de huevo combinadas con hidrocoloides y tensioactivos según

lo permitido por las leyes alimentarias locales. Los tensioactivos empleados son de tipo hidrófilo como polisorbatos y ésteres de monoglicéridos con ácido cítrico.

* PRODUCTOS DE PANADERIA Y PASTELERIA.

Son sustancias que, en su estado inicial, es decir, cuando están constituyendo la masa, forman una emulsión compleja de aceite en una fase acuosa. En su forma final, sin embargo, el consumidor no visualiza el producto como una emulsión. Estas masas contienen partículas semisólidas de grasas distribuidas en un medio acuoso. Este lleva en disolución proteínas de huevo y azúcar, reteniendo en forma dispersa micelas de plasma de huevo, gránulos de huevo y partículas de harina. También hay celdas de aire incorporadas durante el amasado y situadas, preferentemente, en la fase grasa. Estas masas, por lo tanto, constituyen al mismo tiempo una emulsión, una espuma y una dispersión coloidal (15). Los emulsionantes utilizados son mono- y diglicéridos, ésteres de sacarosa, derivados etoxilados de monoglicéridos, estearoilacetatos, etc. Interesa diferenciar dos tipos de masas: las que "suben" por fermentación y las que lo hacen químicamente. En las primeras, la incorporación de emulsionantes limita la velocidad de endurecimiento y envejecimiento del producto, se distribuyen sobre los gránulos de almidón durante el amasado reduciendo su hinchamiento al ser horneada la masa, mejoran el maquinado de la misma y las retenciones de fase acuosa y de gases, favoreciendo la textura del producto. En las masas que "suben" químicamente, los emulsionantes evitan el efecto antiespumante de las grasas sobre el retículo proteico, aseguran la emulsificación de las grasas y permiten mantener una cierta humedad en el producto acabado.

2.2. MONOCAPAS EN LA INTERFASE AIRE-AGUA.

En relación con el uso industrial de los emulsionantes alimentarios y las características que le confieren al producto acabado, es necesario conocer las estructuras que adopta la película de lípido en la interfase aire-agua y/o aceite-agua (3). La formación de películas monomoleculares de cualquier emulsionante real en la interfase aceite/agua es un factor crucial en el proceso de emulsificación. Desde un punto de vista experimental es mucho más fácil estudiar las monocapas de lípidos en la interfase aire/agua, en comparación con las interfases aceite/agua, y además se conoce que las características estructurales de ambos tipos de interfases son similares (3,38). La información acerca del empaquetamiento de las moléculas en la interfase puede ser obtenida mediante investigaciones con monocapas esparcidas utilizando la técnica de Langmuir (3).

En estos sistemas se ha relacionado las interacciones entre las moléculas que forman la película con la viscosidad y la elasticidad de la monocapa (39,40), así como con la estabilidad de emulsiones y espumas (5,41,42). Existe poca información acerca de la influencia que puede tener el tamaño molecular, compresibilidad o elasticidad, composición de la subfase, etc, sobre las características físicas de las películas en emulsiones y espumas (39). Por lo tanto, una investigación en base a elucidar las relaciones entre las propiedades surfactantes de emulsionantes alimentarios y las propiedades de la película puede ser de interés para determinar las características estructurales deseadas así como las modificaciones que hay que realizar sobre el emulsionante

o sobre la composición de la subfase a fin de mejorar sus propiedades activas en aplicaciones alimentarias.

2.2.1. SUSTANCIAS FORMADORAS DE MONOCAPAS INSOLUBLES.

Los tensioactivos se sitúan sobre la interfase aire-agua formando monocapas más o menos orientadas (43). Según la IUPAC se puede definir una monocapa como una capa delgada o película monomolecular de cualquier sustancia interfacialmente activa que se acumula en la interfase (44). La monocapa puede formarse espontáneamente por adsorción a partir de cualquiera de las fases adyacentes o por deposición o esparcido directo sobre la interfase (44,45).

En el año 1917, Langmuir desarrolló los conceptos teóricos y experimentales que constituyen la base del conocimiento del que se dispone actualmente sobre el comportamiento de las moléculas insolubles en las monocapas (46). Langmuir ha demostrado que los ácidos grasos de cadena larga forman sobre la superficie del agua películas en las que las moléculas ocupan el mismo área de la sección transversal, cualquiera que sea la longitud de la cadena. Este resultado soporta la conclusión de que las películas tienen el espesor de una molécula y que éstas están orientadas sobre la superficie del agua, con el grupo polar inmerso en la misma y la cadena no polar dirigida aproximadamente en dirección vertical a dicha superficie (2,46). Esta nueva visión de monocapa insoluble fue posible a partir del desarrollo de una balanza de superficie con la que se asocia el nombre de Langmuir (15). Se basa en un artilugio según el cual un flotador

fijo separa a una superficie de agua limpia de un área cubierta por la película, midiendo al mismo tiempo las fuerzas que se originan, mediante una derivación situada en el flotador (Figura 2.4).

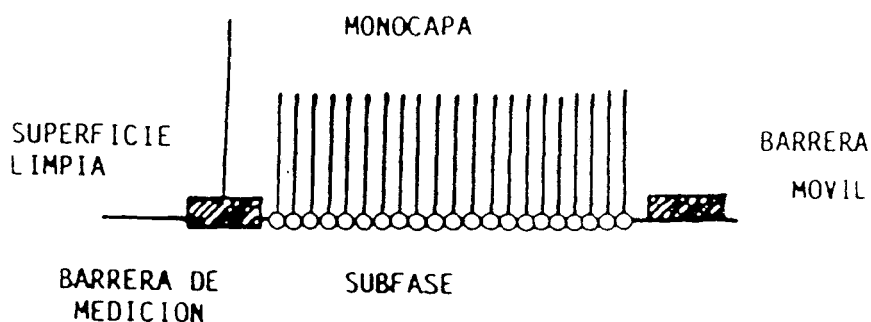


Figura 2.4: Diagrama esquemático de una monocapa bajo estudio en una balanza de superficie tipo Langmuir. La monocapa está formada por grupos polares inmersos (círculos) mientras que las cadenas hidrocarbonadas no polares (líneas rectas) se orientan hacia afuera del agua.

Al contrario de lo que se pueda pensar "a priori", sólo ciertos tipos de moléculas son capaces de formar monocapas insolubles en la interfase gas-líquido ya que su estabilidad depende de un delicado balance entre las propiedades de las sustancias involucradas (19). Gaines divide a estas sustancias en dos grupos (32):

a) Sustancias simples que son suficientemente insolubles pero cuyas moléculas poseen suficiente atracción por la subfase como para permitirles ser esparcidas y dispersadas sobre la superficie.

b) Materiales polímeros, que son adsorbidos sobre la interfase gas-líquido.

Tradicionalmente se ha reconocido que sustancias tales como ácidos y alcoholes grasos, con una estructura molecular compuesta de una cadena larga ($C_{11}-C_{18}$), hidrofóbica o no polar, la cadena hidrocarbonada, y un grupo funcional polar o hidrofílico, tal como $-COOH$ y $-OH$, pueden formar monocapas insolubles sobre la superficie del agua. El grupo polar tiende a conferir la solubilidad en el agua mientras que la parte hidrófoba repele el contacto con la misma. El balance entre ellos determina cuando una molécula puede formar una monocapa insoluble. No obstante, el espectro de sustancias que pueden formar monocapas no tiene por qué estar limitada a los ácidos y alcoholes antes citados. Además, pueden considerarse otros factores, distintos al grupo funcional, para examinar la disponibilidad de los monómeros para formar monocapas estables, como son (47):

- Interacciones entre las moléculas formadoras de la monocapa, tanto en la superficie como en el seno de la fase acuosa.

- Fuerzas intermoleculares entre la monocapa y la subfase, las cuales son distintas para cada disolución empleada.

- Volatilidad de la sustancia que forma la monocapa. Debe ser tal que permita la existencia de la misma durante un período de tiempo finito.

2.2.2. PROPIEDADES GENERALES DE LAS MONOCAPAS.

Los principales parámetros que caracterizan el estado de una monocapa de un compuesto específico sobre un sustrato acuoso son la temperatura (T), la presión superficial (π), el área superficial y el número de moléculas del compuesto que forma la monocapa (43). Los resultados se expresan normalmente en términos de área por molécula (A) en lugar de área superficial y número de moléculas. La ecuación general que se expresa a continuación puede ser considerada como la ecuación de estado de la monocapa, asumiendo presión constante en el sistema:

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

Si la temperatura se mantiene constante, la función $\pi = \pi(A)_T$ expresada gráficamente se denomina diagrama presión superficial-área de la monocapa. Las isotermas π -A, determinadas 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 las moléculas en la monocapa (48-50). En general, la monocapa no forma fases autónomas por lo que la ecuación de estado depende también de la naturaleza de las fases adyacentes (43).

Existen otros parámetros, además de los mencionados, que dependen del tipo y estado de la monocapa y, a veces, también de la subfase. Tales variables son el potencial superficial y la viscosidad superficial. Sin embargo, éstas no son independientes de los parámetros citados, π , T y A (47, 51, 52).

Las isoterms π -A son una medida de las interacciones entre las moléculas que forman la monocapa, las cuales pueden ser modificadas por la subfase acuosa adyacente y sus constituyentes (53). La introducción de grupos iónicos en la molécula puede alterar significativamente las características de las curvas π -A y promover o inhibir transiciones entre distintos estados de la monocapa (53). Es importante, por tanto, para el estudio de monocapas, considerar el efecto de la composición de la subfase sobre la que está esparcida.

2.2.2.1. Efecto del pH.

Las interacciones entre las moléculas formadoras de la monocapa son fundamentalmente fuerzas de van der Waals entre las cadenas hidrocarbonadas y fuerzas de naturaleza electrostática que se establecen entre los grupos polares terminales. Un aumento en la repulsión entre grupos polares o una reducción en las fuerzas de interacción de van der Waals produce una separación de las moléculas, con la consiguiente variación en la forma de las isoterms. Este efecto es significativamente mayor en monocapas cuyas moléculas están ionizadas o son fácilmente ionizables, como es el caso de monocapas de ácidos carboxílicos o de aminas (53,54).

Las propiedades de las monocapas insolubles de estos materiales son muy sensibles a cambios en el pH de la subfase y al tipo y concentración de electrolito añadido (53). Así, el estudio de monocapas de ácidos grasos (15,55) requiere el empleo de bajos valores de pH para evitar la creación de los grupos carboxilatos que tendría un doble efecto sobre las características de las

monocapas. Por un lado, es esperable que las monocapas sufran una expansión, es decir, las moléculas ocupen mayores áreas individuales, debido a la repulsión entre las cargas eléctricas (53). Por otra parte, estos grupos iónicos pueden interaccionar con los iones de signo contrario presentes en el medio, aumentando la atracción por la subfase. Se ha observado que, en subfases alcalinas, las moléculas de ácidos grasos se transforman en los correspondientes jabones, lo que le proporciona una mayor solubilidad en la subfase acuosa y, por tanto, aumenta la inestabilidad de las monocapas (55).

2.2.2.2. Efecto de la variación en las propiedades físicas de la subfase.

La adición de determinados solutos a la subfase acuosa modifica las propiedades físicas de dicha subfase, produciendo una variación en la forma en que se esparcen las moléculas de tensioactivo y, como consecuencia, en la estructura que adopta la monocapa. Hay muchos autores que han estudiado el efecto de las propiedades físicas de la subfase sobre las características estructurales de las monocapas para diversos sistemas (56-59).

Si la monocapa fluye sobre la subfase bajo la influencia de un gradiente de presión superficial, arrastra con ella una capa de la subfase como consecuencia de la ausencia de deslizamiento entre la monocapa y la capa de la subfase adyacente a ella. El espesor de la capa de la subfase adherida a la monocapa es independiente de la velocidad con la que se desplaza la monocapa y se incrementa al aumentar la viscosidad de la subfase (60). Un incremento en la viscosidad de la subfase favorece, por

tanto, la resistencia que ofrecen las moléculas del lípido a la compresión.

La acción que ejerce la tensión superficial puede ser doble. En función de su valor absoluto puede incidir sobre la curvatura del menisco formado en la superficie de la película entre ambas barreras (19). Una influencia de esta propiedad es posible también dependiendo de su gradiente. Este es el fenómeno conocido como efecto Marangoni (19). Cuando las moléculas de la monocapa están en movimiento por la acción del gradiente de tensión superficial se puede originar un arrastre de líquido de la subfase, lo que repercute sobre la estructura. El efecto Marangoni se asocia frecuentemente con un gradiente de temperatura o de concentración.

2.2.2.3. Efecto de la presencia en la subfase de componentes con actividad superficial.

La adición a la subfase acuosa de distintas sustancias que pueden competir en la superficie con las moléculas de la monocapa, produce cambios significativos en la estructura que adoptan las moléculas en la interfase y en la estabilidad de las monocapas, dependiendo de las características superficiales que presenten estas sustancias.

Si las moléculas de soluto se introducen en la película provocan un descenso en las interacciones entre las cadenas hidrocarbonadas, con la consiguiente expansión de la monocapa. Además, una estabilización de las monocapas tiene lugar. Sin embargo, si se establecen fuerzas de interacción importantes entre las moléculas

formadoras de la monocapa y las moléculas de la subfase que se sitúan en la interfase, una solubilización parcial de la monocapa puede producirse.

2.2.3. ESTABILIDAD DE LAS MONOCAPAS ESPARCIDAS.

La estabilidad de las monocapas esparcidas es una cuestión de considerable interés práctico (15). Es necesario, por tanto, estudiar los factores que puedan contribuir a dicha estabilidad. Las causas de inestabilidad de monocapas de mayor relevancia para el estudio de películas de lípidos son la formación de un agregado tridimensional o colapso y la solubilidad de las moléculas de emulsionantes en el seno de cualquiera de las fases adyacentes (32).

2.2.3.1.- Colapso.

Se define la presión de esparcimiento de equilibrio (π_e) como la presión a la cual la monocapa está en equilibrio con su fase estable -líquida o sólida- bajo las condiciones experimentales. En la mayor parte de los experimentos con monocapas, la película se comprime incluso a presiones superiores a la presión de esparcimiento de equilibrio (32).

Es imposible incrementar la presión superficial sobre cierto valor sin que disminuya el área por molécula si la presión se mantiene constante, o que la presión descienda si se mantiene constante el área disponible para la monocapa (32). La llegada a estas situaciones se denomina

en la bibliografía como punto de colapso de la monocapa bajo unas condiciones experimentales determinadas. Al producirse el colapso, las moléculas son forzadas a abandonar la monocapa y formar aglomerados en una de las fases adyacentes (15). Cuando una monocapa condensada es sometida a una sobrecompresión, las moléculas son expulsadas hacia afuera de la superficie dando lugar a una estructura bidimensional que finalmente se rompe quedando la monocapa como fragmentos colapsados (32). (Ver Figura 2.5).

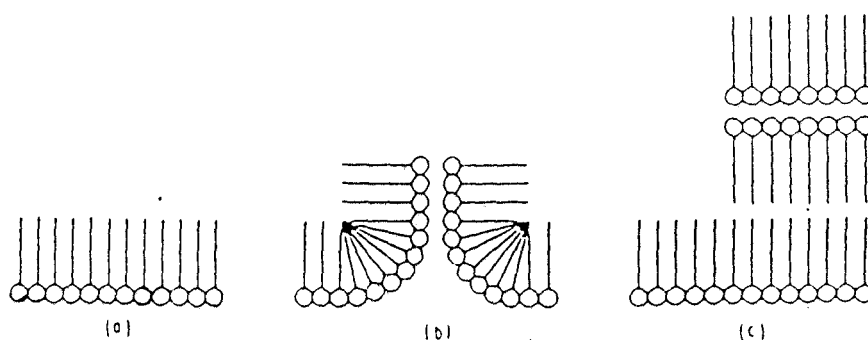


Figura 2.5: Estados de colapso de una monocapa condensada (a) sometida a una sobrecompresión. Las moléculas son expulsadas hacia afuera de la superficie (b). La estructura finalmente se rompe quedando la monocapa como fragmentos colapsados (c).

Se define por tanto la presión de colapso como la mayor presión a la cual se puede comprimir una monocapa sin que se produzca la expulsión de las moléculas para formar una nueva fase. Cuando una película se comprime más allá del límite de estabilidad de la monocapa, el colapso produce la formación de una nueva fase y el área de la película desciende continuamente hasta que la monocapa está completamente colapsada. La presión de colapso

depende de la naturaleza de las sustancias y de las condiciones del medio, como la temperatura, así como de factores relacionados con el procedimiento experimental, como es la velocidad de compresión y la historia previa de la monocapa (32).

Existen en la bibliografía diversos criterios de colapso (61). Una reciente revisión de dichos criterios ha sido realizada por Gaines (32). En este trabajo se adopta como criterio de existencia de colapso el punto en el cual se produce un descenso significativo de la presión con el tiempo, manteniéndose constante el área. Es decir, es la mayor presión superficial que corresponde a un cambio en la pendiente de la isoterma π -A a la menor área molecular.

2.2.3.2.- Disolución y Evaporación.

En la realidad muy pocas sustancias son completamente insolubles y no volátiles, por lo que una fracción significativa de material procedente de la monocapa puede estar presente en las fases adyacentes en equilibrio (32).

A menudo se considera que la presencia de monocapas estables, que vienen representadas por una reproducibilidad en los ciclos de compresión-expansión, es indicativo de que los lípidos que las constituyen son insolubles en agua (62). Esto es realmente una aproximación. Los lípidos que forman monocapas sobre agua se desorben desde la superficie a velocidades que dependen del peso molecular, pH, temperatura, etc. (32,62-66).

La pérdida del material que forma la monocapa puede tener lugar bien por evaporación o por disolución o por ambos procesos. El tamaño de las moléculas, su naturaleza química, el que estén o no ionizadas y el grado de interacción en la película son factores que contribuyen a una mayor o menor velocidad en el proceso de desestabilización (32).

Existen dos procesos implicados en la solubilidad de una monocapa (62): disolución de la monocapa desde la superficie hacia una delgada región, A, debajo de la misma y difusión del soluto disuelto a través de una capa inmóvil hacia el seno de la subfase, B, que es agitada por convección.

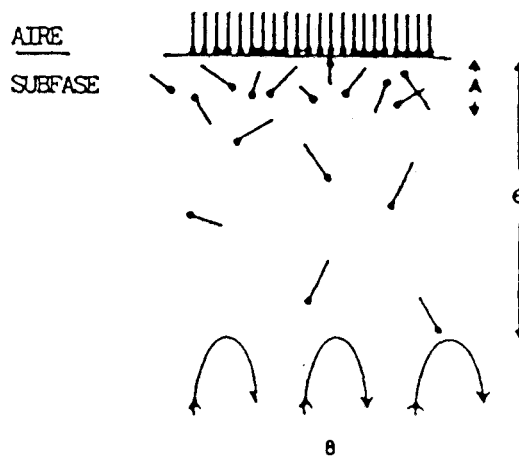


Figura 2.6: Diagrama esquemático ilustrando la desorción de un lípido desde la interfase hacia el seno de la fase.

Ter Minassian-Saraga (67) ha demostrado que si la desorción de la monocapa es un proceso cuya velocidad está limitada solamente por la difusión, la concentración de

soluto en la zona A se aproxima al valor deducido a partir de la isoterma de adsorción de Gibbs. Es decir, existe equilibrio entre la región A y la superficie de la película. En general sin embargo, se ha mostrado que el proceso de desorción está también influenciado por la velocidad de la disolución. La disolución posee una energía de activación que se manifiesta por un descenso de la concentración en la región A inferior al requerido para mantener el equilibrio de adsorción de Gibbs con la monocapa (68,69). Esta energía de activación se incrementa con la presión superficial. Se puede, por tanto, explicar la aparente insolubilidad de algunas monocapas como debida a la elevada energía de activación para la disolución. Este efecto ha sido estudiado por MacRitchie (70).

La evaporación puede ser considerada como un proceso similar según el cual las moléculas se transfieren desde la monocapa hacia el seno de la fase gaseosa (15).

2.2.3.3.- Equilibrio interno de la monocapa.

Si se considera la estabilidad de la monocapa desde un punto de vista de pérdida de sustancia de la película, es necesario admitir la existencia de un equilibrio interno en la película, de forma que todas las moléculas que forman la monocapa están afectadas por las mismas condiciones de medida. En cualquier experimento rápido de compresión, no se puede asegurar este requerimiento debido a varias razones (32,71):

a) Películas de elevada viscosidad. Algunas monocapas son tan rígidas que pueden resistir presiones de algunos mN/m sin que se produzca una transferencia del exceso de

cantidad de movimiento. Esto puede deberse a la existencia de algún proceso de relajación en la monocapa que dificultaría el establecimiento de un equilibrio en la misma.

b) Mezcla de monocapas conteniendo sustancias que no son miscibles en las dos dimensiones. El esparcir la disolución que contiene dos o más solutos no asegura la homogeneidad de las monocapas mezcladas. La inmiscibilidad es evidente por la no aditividad en las isothermas.

c) Monocapas afectadas por una transición de fase. El estudio de películas de pequeñas moléculas y de macromoléculas revela la existencia de una distribución no uniforme de las moléculas a niveles macroscópicos y microscópicos, fundamentalmente en las zonas afectadas por transiciones de fases.

2.2.4. ESTADOS FISICOS DE MONOCAPAS INSOLUBLES.

Hacia 1.900, Henri Devaux (32) señaló que las moléculas en las monocapas pueden existir en diferentes estados o fases. Se puede asegurar que distintos estados de la monocapa representan diferentes grados de libertad molecular como resultado de las fuerzas existentes entre las moléculas que forman la monocapa y las que se establecen entre éstas y las moléculas de la subfase. Cuando se comprime la monocapa se reduce el espacio ocupado por cada molécula individual hasta que tiene lugar el cambio de fase.

El conocimiento de los diagramas presión superficial-área por molécula es de gran interés para obtener información acerca de las interacciones existentes entre moléculas en la monocapa. Una monocapa en la cual no hay fuerzas de interacción entre las moléculas se puede considerar como una monocapa "gaseosa ideal" (43). Sin embargo, en la práctica, hay que tener en cuenta las interacciones entre las moléculas que forman la monocapa. Si dichas interacciones son tales que no limitan la libertad de movimiento de las moléculas a través de la superficie, el diagrama π -A presenta una forma general que se denomina monocapa "gaseosa". Al disminuir el área por molécula, aumentan las interacciones intermoleculares. Esto conduce, dependiendo del tipo de sustancia esparcida y de la temperatura del sistema, a una transición desde el estado gaseoso a un estado más condensado (43).

Por la complejidad del sistema, no existe un criterio unánime entre los diferentes autores para definir los tipos de "fases" o estados físicos de las monocapas insolubles (15). En el presente trabajo se ha adoptado una

nomenclatura prácticamente coincidente con la propuesta por Harkins (72). Se consideran tres posibles transiciones, que se corresponden con los estados vapor, líquido y sólido del sistema tridimensional.

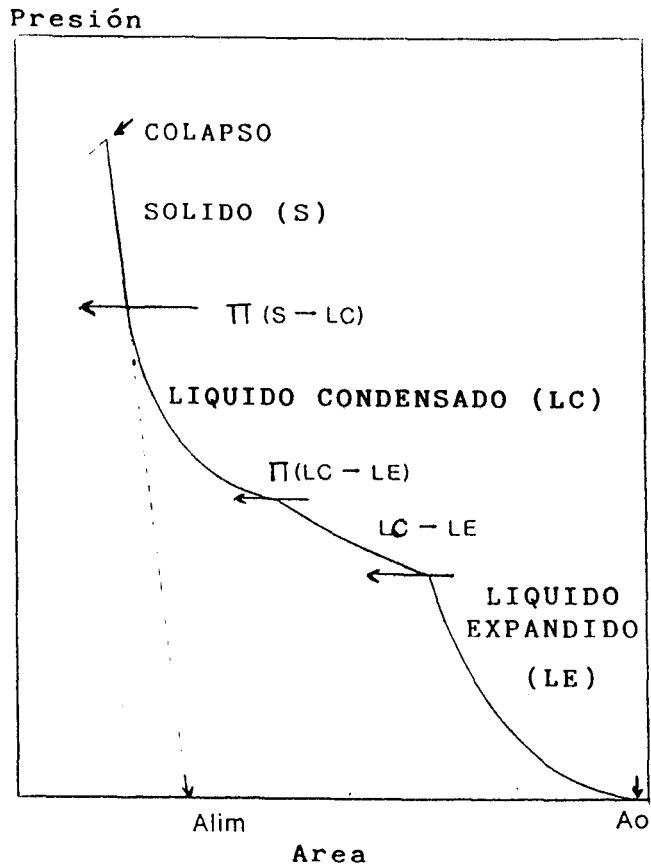


Figura 2.7: Estructuras y transiciones en una isoterma π -A generalizada.

Cada uno de los estados físicos de la monocapa suele caracterizarse mediante una ecuación termodinámica de estado en la cual se incluyen las distintas interacciones existentes entre los constituyentes del sistema.

A) MONOCAPAS GASEOSAS.

Es el estado más simple en el que se puede presentar una monocapa. Se trata de monocapas en las cuales las moléculas están tan separadas que prácticamente no existen interacciones entre ellas. Pueden considerarse como constituídas por una mezcla ideal en dos dimensiones de compuesto y agua, ambos presentes en la superficie (73). En este tipo de monocapas se acepta la idea de que las moléculas adoptan una configuración prácticamente horizontal.

Se presentan en ácidos grasos y alcoholes de cadena corta, insolubles en agua, a temperaturas elevadas y en moléculas ionizadas por la presencia de cargas eléctricas.

Estas monocapas se caracterizan porque la presión superficial tiende asintóticamente a cero cuando aumenta el área disponible. Pueden expandirse indefinidamente sin cambio de fase, alcanzando la presión superficial valores muy bajos.

Cumplen, con mayor o menor exactitud, la ecuación de estado de un gas perfecto bidimensional, con un valor del área superficial muy superior al valor del área de la sección de una molécula en un plano paralelo a la superficie del agua:

$$\pi A = k T$$

donde k es la constante de Boltzmann y T es la temperatura absoluta.

B) MONOCAPAS SOLIDAS.

En el extremo opuesto a las monocapas gaseosas se encuentran las monocapas que forman una película sólida, donde las moléculas presentan el máximo empaquetamiento posible. Este estado es asimilable al de un cristal bidimensional. Se presentan en ácidos grasos de cadena muy larga y a temperaturas bajas.

Cumplen aproximadamente la ecuación:

$$A - A_{lim} = K \pi$$

donde A_{lim} es el área límite, obtenida por extrapolación de la isoterma π -A y K es una constante.

Las moléculas se disponen con los grupos polares inmersos en la subfase mientras que las cadenas hidrocarbonadas se disponen prácticamente en posición vertical respecto a la superficie y unidas por fuerzas de van der Waals. Las fuerzas de interacción entre cadenas son importantes pero descienden rápidamente con la distancia.

Son monocapas muy rígidas; presentan una compresibilidad muy baja. A valores de áreas mayores que A_{lim} la monocapa se puede considerar formada por "islotes" de varios milímetros de diámetro que mantienen unidas las cadenas hidrocarbonadas verticalmente.

La introducción de un grupo sustituyente o un doble enlace, por ejemplo, puede alterar las posibilidades de empaquetamiento de las moléculas, produciendo cambios en las propiedades de la monocapa (32).

C) MONOCAPAS LIQUIDAS.

Las isothermas correspondientes a estas monocapas ocupan posiciones intermedias entre las de las monocapas gaseosas y las de las sólidas. Se presentan en ácidos y alcoholes de cadena muy larga a temperaturas intermedias o con un doble enlace en la cadena hidrocarbonada, debido a una reducción de las fuerzas de cohesión.

Se pueden distinguir dos estados físicos en las monocapas líquidas:

C.1.- Monocapas líquidas condensadas.

Pueden considerarse películas semisólidas, con una cierta cantidad de agua situada entre los grupos polares de las moléculas. Cuando se reduce el valor del área superficial, se elimina el agua de la superficie, hasta que se llega a una monocapa sólida con los grupos polares empaquetados por compresión, con un grado de empaquetamiento superior al que posee en el cristal puro.

El valor del área límite, deducido por extrapolación de la zona de la isoterma π -A correspondiente a la monocapa sólida, suele ser superior en un 20% al área de la sección transversal de la molécula en el cristal puro.

C.2.- Monocapas líquidas expandidas.

Se caracterizan por la existencia de una "meseta" en sus isothermas representativas, la cual se puede justificar mediante diversas causas. Su compresibilidad, para valores bajos de A, es más bien elevada en comparación con la de las monocapas líquidas condensadas.

Muchas monocapas que son condensadas a bajas temperaturas pueden dar películas expandidas a mayores temperaturas.

La configuración que adoptan las moléculas en el estado expandido se caracteriza por tener los grupos polares inmersos en la subfase mientras que las cadenas hidrocarbonadas poseen cierta libertad configuracional, orientándose irregularmente. (Figura 2.8).

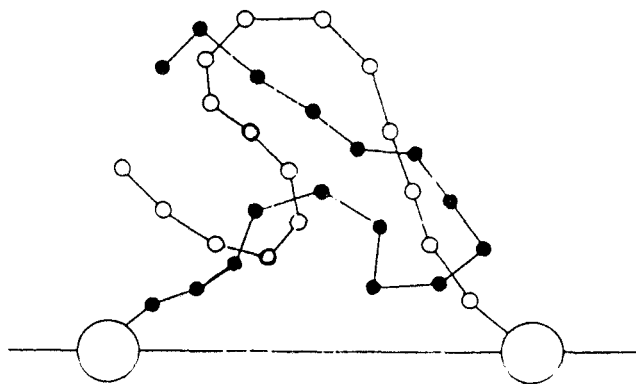


Figura 2.8: Diagrama esquemático de dos moléculas de largas cadenas flexibles, cuyos grupos polares (círculos grandes) están introducidos en la interfase, pero las cadenas están desordenadas análogamente a una fase líquida.

Se diferencian de las monocapas gaseosas en la terminación de la isoterma π -A, en la zona de bajos valores de π , lo cual hace posible la aplicación de una ecuación de estado del tipo de la de van der Waals para gases reales:

$$[\pi - f(A)] (A - k') = k T$$

$f(A)$ = función del área ocupada por cada molécula;

k' = constante cuyo significado físico es el de un área por molécula "no disponible" para el libre movimiento, sobre la superficie del agua, de las moléculas de la monocapa.

D) MONOCAPAS MIXTAS

Cuando las monocapas están constituidas por dos sustancias capaces de formar cada una independientemente su propia monocapa, tenemos lo que se denomina una "monocapa mixta", cuyas características depende de la naturaleza química y de la configuración de las dos especies que la forman. Estos factores inciden sobre las interacciones entre los constituyentes de la película, observándose desviaciones de la idealidad (49, 74-76).

Hay dos casos límites de monocapas mixtas (19):

* Si las dos especies tienen estructuras similares y forman monocapas del mismo tipo, el comportamiento es una mezcla ideal. Una desviación de este comportamiento puede deberse a la existencia de una reacción química entre los componentes de la monocapa.

* Si ambas especies poseen estructuras tridimensionales muy distintas pero sus pesos moleculares son análogos, las moléculas que forman la monocapa se desplazan verticalmente modificando las características electrostáticas, termodinámicas y reológicas de la monocapa.

Mediante el tratamiento termodinámico de los mecanismos de formación de estas monocapas mixtas, se

pueden deducir ecuaciones de estado aplicables a las mismas (75,77-79).

2.2.5. TRANSICIONES DE FASE.

A diferencia de las monocapas de grandes polímeros, las películas de moléculas simples pueden presentar más de un estado físico en función de las condiciones de experimentación (32).

El concepto de "polimorfismo" en monocapas fue introducido por Dervichian (80) y ha sido posteriormente desarrollado por otros investigadores (81), aceptando que es equivalente al que tiene lugar en el estado tridimensional. Así, diferencias en las fases de monocapas condensadas se podrían hacer corresponder con diferentes ordenaciones cristalinas en las moléculas formadoras de la película.

La teoría general del mecanismo molecular de la transición de fase en monocapas ha sido desarrollada por Landau y Litshitz (82,83) e, independientemente, por Dervichian y Joly (80,84). Las transiciones pueden ser:

* Transiciones de fase de primer orden, que implican una discontinuidad en el área molecular y en las propiedades termodinámicas implicadas.

* Transiciones de fase de segundo orden, las cuales se caracterizan por la existencia de un cambio espontáneo en la compresibilidad de la monocapa.



En las isothermas π -A, la transición de primer orden se caracteriza por la existencia de una región de presión constante o meseta, mientras que la transición de segundo orden se reconoce por la presencia de un cambio de pendiente.

A) Transiciones hacia monocapas gaseosas.

Se presentan generalmente a bajas presiones ($\pi < 1$ mN/m). Se puede producir desde el estado expandido de la monocapa o directamente desde el estado sólido si la película no forma la fase expandida bajo las condiciones experimentales (15).

Se caracteriza por la existencia de una presión superficial constante, la presión de vapor superficial, sobre una zona amplia de áreas moleculares. En esta región la monocapa es heterogénea, coexistiendo en equilibrio películas más compactas con otras gaseosas. Es una típica transición de primer orden.

B) Transición expandida-condensada.

Esta transición se produce de una forma gradual, por lo que las medidas del área superficial en función de la temperatura no muestran ningún cambio brusco, teniendo lugar la expansión de la monocapa en un determinado rango de temperatura. Esta dependencia temperatura-expansión se describe como "temperatura de semi-expansión", o temperatura a la cual el área es la media de las correspondientes a las monocapas expandida y condensada, a una presión superficial fija.

Adam y Harkins (72,85) se refieren a esta zona como "transición" o "intermedia" mientras que Dervichian (80) prefiere el término "expandida mesomorfa".

En el diagrama isotérmico, esta transición se observa porque al comprimir una monocapa expandida se produce un cambio brusco en la compresibilidad. La curva π -A se hace aproximadamente paralela al eje de las áreas o incluso puede presentar cierta pendiente negativa (15).

2.2.6. FORMAS RELEVANTES DE LIPIDOS EN EMULSIFICACION.

2.2.6.1. Interacciones emulsionante-agua.

Los emulsionantes de grado alimentario son en general insolubles en agua, pero pueden formar estructuras líquido-cristalinas con el agua. Cuando se adiciona un emulsionante al agua, reorienta sus moléculas desde un estado amorfo hasta estructuras de dobles capas que se repiten en el espacio (13). Junto con esta ordenación de largo alcance, coexiste un considerable desorden a escala molecular, las moléculas son libres para moverse sobre la superficie de las capas y pueden girar alrededor de su eje.

Dependiendo de la temperatura, concentración y composición química del emulsionante, diferentes formas líquido-cristalinas podrán formarse. Estructuralmente se dividen en tres tipos de fases: laminar, hexagonal y cúbica (15). De las fases líquido-cristalinas formadas por los monoacilgliceroles, la fase laminar es la más

interesante para su utilización alimentaria. Esta fase es periódica en una dimensión y consiste en capas bimoleculares de lípidos alternando con capas de agua. En la Figura 2.9 se ilustra la orientación de las moléculas de tensioactivo en el estado cristalino (a) y la formación de una fase laminar (b) mediante la adición de agua a una temperatura superior a la temperatura de Krafft (T_c). T_c es la temperatura a la cual las cadenas hidrocarbonadas pasan del estado sólido al líquido. La fase laminar puede diluirse con agua debido a la capacidad de hinchado o introducción de agua entre las dobles capas de lípidos (86).

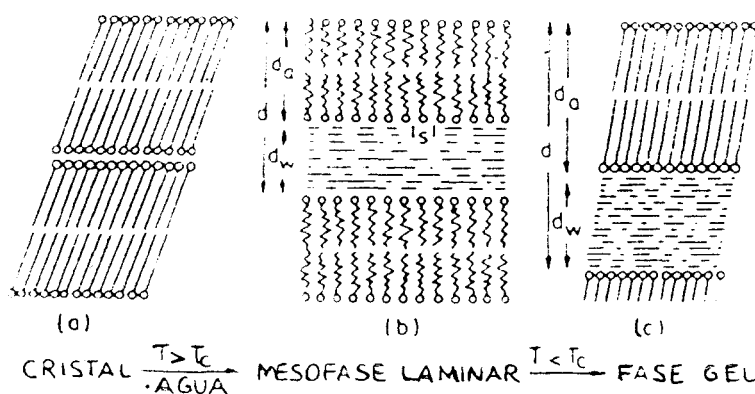


Figura 2.9: (a) Orientación de las moléculas de tensioactivo en el estado cristalino. (b) Formación de una fase laminar por encima de T_c (punto de Krafft) en presencia de agua. (c) Formación de una fase de gel por debajo de T_c . Mediante difracción de rayos X se determina el espesor de la capa de agua (d_w), espesor de la capa de lípido (d_a) y el área por molécula en contacto con la capa de agua (s).

Cuando una fase líquido cristalina de un emulsionante en agua se enfría por debajo de la temperatura de cristalización de las cadenas grasas hidrocarbonadas

(punto de Krafft), se forma un gel (15). En el estado de gel (Figura 2.9), las dobles capas de lípidos están separadas por capas de agua como en la fase laminar, pero las cadenas hidrocarbonadas están ahora solidificadas como formas cristalinas alfa, formando un empaquetamiento hexagonal y están además inclinadas en relación con la capa de agua.

2.2.6.2. Monocapas de lípidos y emulsificación.

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

Una isoterma característica de la monomiristina es la mostrada en la Figura 2.10. A una presión de aproximadamente 27 mN/m, se registra una meseta donde una monocapa con cadenas hidrocarbonadas líquidas, referida como forma I, puede coexistir con una monocapa con cadenas cristalinas, indicada como forma II. El área por molécula de la sección transversal, a esta presión, de la forma I está de acuerdo con las características estructurales de la fase líquido-cristalina laminar. El área de la superficie molecular correspondiente a la transición hacia la forma II es idéntica a la de la forma α -cristalina de la estructura de la cadena hidrocarbonada en la fase gel (2). La presión de la meseta de transición se incrementa con la temperatura, y sobre una temperatura de 42°C no se forma la monocapa sólido-condensada (forma II) (2). 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 (87).

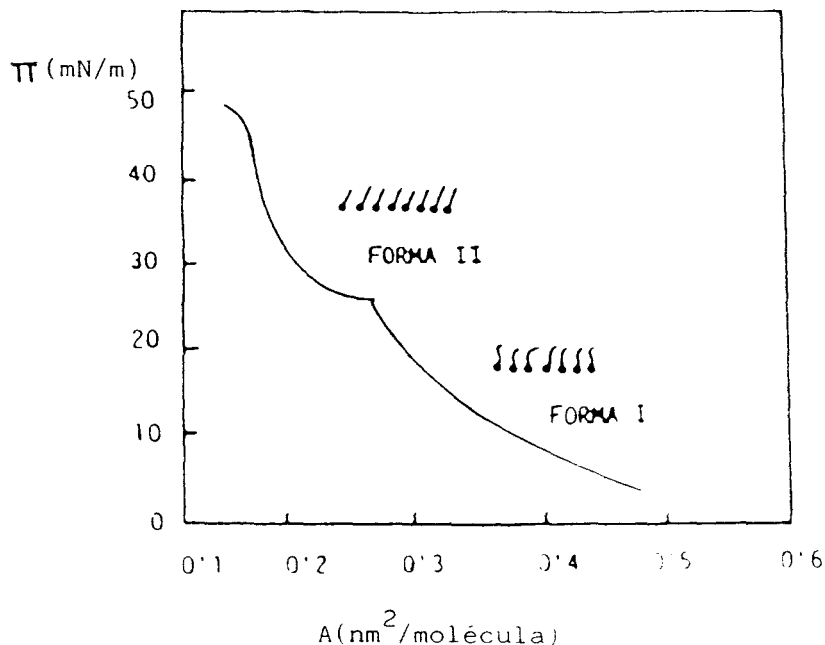


Figura 2.10: Isoterma presión superficial (π)-área por molécula (A) de 1-monomiristina a 25°C. Las formas I y II corresponden a las estructuras líquido-condensada y sólido-condensada, separadas por una meseta correspondiente a una transición de primer orden.

La monoelaidina, con un doble enlace trans, no presenta una monocapa con cadenas cristalinas (forma II) por encima de los 30°C (2), mientras que la monooleína muestra únicamente monocapas con cadenas líquidas (forma I) a todas las temperaturas entre 0 y 100°C, lo cual está de acuerdo con los diagramas de fase monoelaidina/agua y monooleína/agua respectivamente (88,89). Las correspondencias entre las áreas moleculares y las temperaturas de transición indican que la estructura de

las cadenas hidrocarbonadas de la forma I de las monocapas es idéntica a la fase líquido-cristalina, mientras que la estructura de la forma II se corresponde con la fase α -cristalina gel.

Todas las consideraciones anteriores se han hecho asumiendo que las condiciones en la interfase aire/agua son también válidas en la interfase aceite/agua y que las monocapas son insolubles.

El empaquetamiento molecular y las propiedades físicas de las monocapas de lípidos polares de estas interfases podrían esperarse que fuesen las mismas, suponiendo que no estén otras moléculas solubilizadas en la monocapa. Es conocido a partir de estudios de monocapas de sistemas binarios de triglicéridos/ lípidos polares que las moléculas de triglicéridos están solubilizadas en una cantidad apreciable solamente a bajas presiones de la película. Cuando la presión de la monocapa líquida (forma I) se incrementa sobre un valor de aproximadamente 40 mN/m, que es característica para las monocapas de los lípidos polares sobre las temperaturas a las que existen las monocapas con cadenas cristalinas (forma II), las moléculas de triglicérido son empujadas hacia afuera de la monocapa (2). El hecho de que la emulsificación no puede realizarse bajo las temperaturas críticas de las monocapas con cadenas cristalinas (monomiristina y monoelaidina) puede ser considerado también como una justificación del uso de películas monomoleculares en la interfase aire/agua como modelos con el fin de conocer la función de lípidos polares en emulsiones. Similares analogías pueden establecerse entre la estructura sobre la interfase aire-agua y la estructura tridimensional de

una mezcla de monoglicéridos obtenidos de la manteca de cerdo completamente hidrogenada (90).

Existen sistemas en los cuales el establecimiento de analogías entre las estructuras de fases bidimensional y tridimensional se encuentra obstaculizado. Un ejemplo es el de la monolinoleína sola o mezclada con hexadecano. Este monoglicérido forma una fase líquido-cristalina cúbica en exceso de agua (91), estructura que no se corresponde con la que adoptan las moléculas en la monocapa (90). Otra diferencia puede observarse cuando una cadena hidrocarbonada es tan pequeña que no forma monocapa condensada. Es el caso de la monolaurina que forma en el seno del agua un cristal líquido laminar a 43°C.

3. OBJETIVOS

3. OBJETIVOS.

Existen muchos alimentos comercializados en cuyas etapas de preparación, en cuya estructura final, o en ambas, intervienen muy acusadamente procesos que tienen lugar en las interfases que separan una fase gaseosa y un medio acuoso de composición compleja. En los procesos de formulación de dichos alimentos es necesaria la incorporación de agentes de superficie entre los que destacan ciertos ésteres de ácidos grasos (esteárico, palmítico y oleico principalmente) con polioles, es decir, con moléculas orgánicas que contienen dos o más grupos alcohólicos (glicerina, propilenglicol).

El empleo óptimo de estos tensioactivos, en cada tipo concreto de aplicación, sólo se podrá lograr cuando se conozcan los mecanismos físico-químicos que definen su actividad en la interfase. El estudio de las características físico-químicas de sistemas modelos, especialmente en relación a las interacciones del surfactante con otros componentes, puede ser muy útil no sólo para la formulación de emulsiones y espumas sino para justificar las propiedades físico-químicas de todo el sistema: efecto de la composición en la estabilidad, reología, color, etc. Además, el conocimiento acerca de las propiedades físicas y químicas de los sistemas alimentarios estabilizados por emulsionantes, es necesario para seleccionar el tensioactivo apropiado y disminuir el número de pruebas requeridas.

Existe poca información acerca de las características estructurales de las monocapas de emulsionantes de bajo peso molecular de interés industrial, mono- y diglicéridos. Algunos autores han publicado datos con

monoglicéridos en un cierto rango de temperaturas. Se han estudiado también las modificaciones que la presencia de solutos produce sobre las monocapas de ácidos grasos y sobre las películas de proteínas. Sin embargo, se desconoce la influencia que la composición de la subfase pueda ejercer sobre las características estructurales y sobre la estabilidad de las monocapas de monoglicéridos.

El objetivo del presente trabajo es determinar las características estructurales de las películas de monoestearina, aceptada como emulsionante alimentario, en función de diversas variables: temperatura, composición de la subfase y concentración de soluto en la subfase.

Estas características podrán deducirse a partir de la forma de las gráficas que relacionan la presión de esparcimiento de la monocapa con el valor del área de la interfase ocupada por la misma, obtenidas usando una "balanza de superficie" de tipo Langmuir. Las variaciones estructurales provocadas por la existencia de soluto en la subfase se muestran con mayor claridad en los diagramas de fase deducidos directamente a partir de las isotermas para cada sistema.

Los solutos escogidos han sido compuestos orgánicos con grupos alcohólicos capaces de modificar, mediante la formación y destrucción de enlaces de hidrógeno, la estructura de las agrupaciones de las moléculas de agua que afectan las propiedades superficiales de los medios acuosos y, como consecuencia, las estructuras que adoptan las monocapas esparcidas sobre ellos. Se han escogido como subfases disoluciones acuosas de interés en la tecnología alimentaria: etanol y azúcares.

El sistema agua-etanol es una mezcla termodinámicamente no ideal, lo que resulta interesante desde un punto de vista físicoquímico. Además, este sistema tiene interés práctico como modelo de estudio de las cremas de licores.

Por otra parte, la reciente controversia acerca de la seguridad de los edulcorantes artificiales - ciclamatos y sacarina - ha estimulado el interés de la industria alimentaria por los edulcorantes tradicionales como sacarosa o glucosa. La fructosa tiene un poder edulcorante incluso mayor lo que reduce el contenido calórico del alimento.

4. PARTE EXPERIMENTAL

4. PARTE EXPERIMENTAL.

4.1. DETERMINACION DE LA RELACION PRESION SUPERFICIAL-AREA.

La determinación de las isothermas π -A de monocapas se realizan utilizando la técnica de Langmuir, que mide la diferencia entre la tensión superficial de la superficie del agua pura y la de la superficie cubierta por la monocapa. Para una superficie rectangular cubierta por una monocapa, cuando la barrera móvil de longitud L se desplace paralela a sí misma, isotérmica y reversiblemente, una distancia infinitésima, dx, el trabajo del desplazamiento es F.dx. Durante este período, el área se incrementa en una cantidad $dA=L.dx$. La condición de equilibrio mecánico para la barrera móvil conduce a la siguiente ecuación:

$$\Delta\sigma = \sigma_0 - \sigma = F/L$$

donde σ_0 y σ son las tensiones superficiales de la subfase sin y con monocapa respectivamente. Si las sustancias son inmiscibles, $\Delta\sigma$ se denomina presión superficial de la monocapa:

$$\Delta\sigma = \sigma_0 - \sigma = \pi$$

Es decir, π es la fuerza por unidad de longitud necesaria para mantener el flotador adherido a la balanza en su posición fija, cuando la monocapa se comprime mediante la barrera.

La técnica de Langmuir es recomendable para el estudio de monocapas insolubles esparcidas sobre la interfase. No obstante, la balanza de superficie se

utiliza extensamente para el estudio de monocapas adsorbidas y esparcidas, indistintamente (43,67,92,93). Hay autores que consideran que no se pueden correlacionar monocapas adsorbidas y esparcidas (15,43).

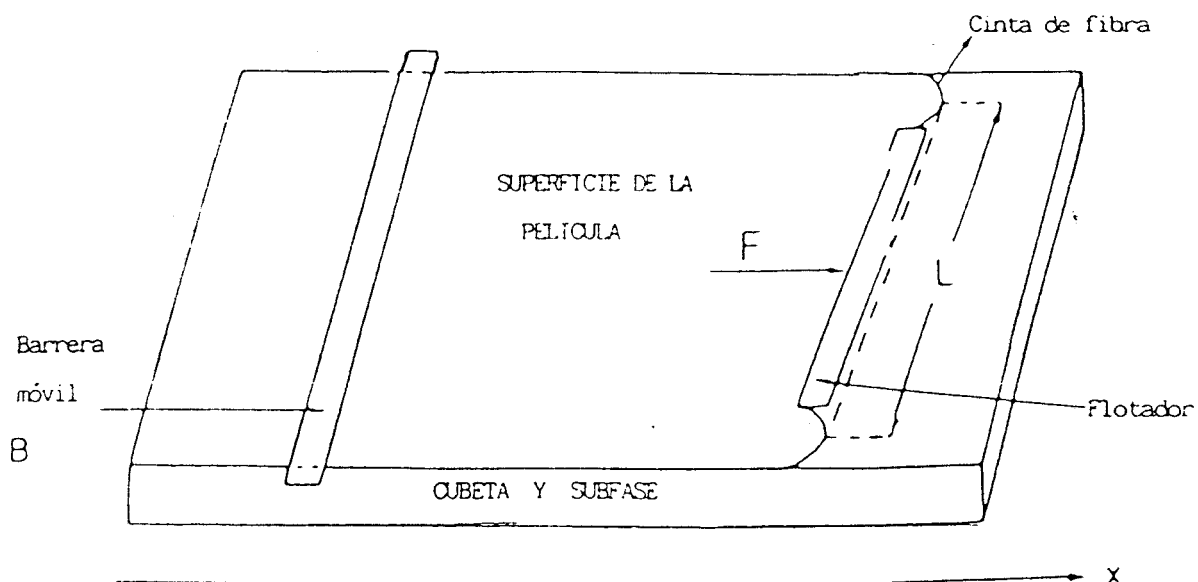


Figura 4.1: Diagrama esquemático de una balanza de superficie.

4.2. CARACTERISTICAS DE LOS PRODUCTOS.

Para la formación de monocapas se ha empleado monoestearina (1-monooctadecanol-rac-glicerina), procedente de Sigma, con una pureza mayor del 99%.

Como subfase se emplea agua desionizada, sometida a un sistema de purificación por filtración y cambio iónico del tipo Millipore, modalidad Mille Q™.

Los solutos añadidos a la subfase (etanol, glucosa, sacarosa y fructosa) así como el hexano y el etanol empleados como portadores de la monocapa, son de grado analítico. Han sido adquiridos en Merck y utilizados sin posterior purificación.

Para cada una de las medidas realizadas es necesario utilizar dos disoluciones, la de la sustancia formadora de monocapa disuelta en el líquido portador y la disolución de la subfase con la concentración apropiada. La primera disolución es la misma para todas las medidas realizadas, mientras que hay que preparar una disolución de subfase para cada prueba experimental.

A) Disolución de sustancia formadora de monocapa.

Se ha empleado como disolvente una mezcla de hexano:etanol, en proporción 9:1 en volumen (v/v). La concentración de monoestearina es de $46,43 \cdot 10^{16}$ moléculas/gramo de disolución.

B) Disolución de subfase.

Para cada serie de medidas se preparan 750 cc de disolución de subfase. El soluto se pesa en una balanza analítica y se le añade agua desionizada procedente de la unidad de filtración-cambio iónico (Millipore).

Una compresión de la subfase sin tensioactivo se realiza antes de esparcir la monocapa para comprobar la ausencia de impurezas.

4.3. DISPOSITIVO EXPERIMENTAL.

4.3.1. DESCRIPCION DE LA BALANZA.

Las isothermas π -A se han obtenido empleando una balanza de superficie LAUDA. Este dispositivo mide de forma continua la diferencia entre las tensiones superficiales de una superficie limpia y otra que contiene moléculas dispersas de emulsionante - o sea, la presión de la monocapa, π , en función de la superficie por molécula, A. La sensibilidad en la presión superficial es de $\pm 0,1$ mN/m y en la medida del área es de $\pm 0,005$ nm²/molécula.

La balanza consta de una unidad de medida y una unidad de control. El equipo se completa con un registrador X/Y para el registro de las isothermas y un termostato de circulación para mantener la temperatura del sistema constante. El equipo se ha instalado en una habitación aislada, térmica y acústicamente, para crear

un ambiente de aire limpio, exento de impurezas y libre de cambios climáticos o de sacudidas mecánicas.

La unidad de medida se compone de tres elementos principales (Figura 4.2):

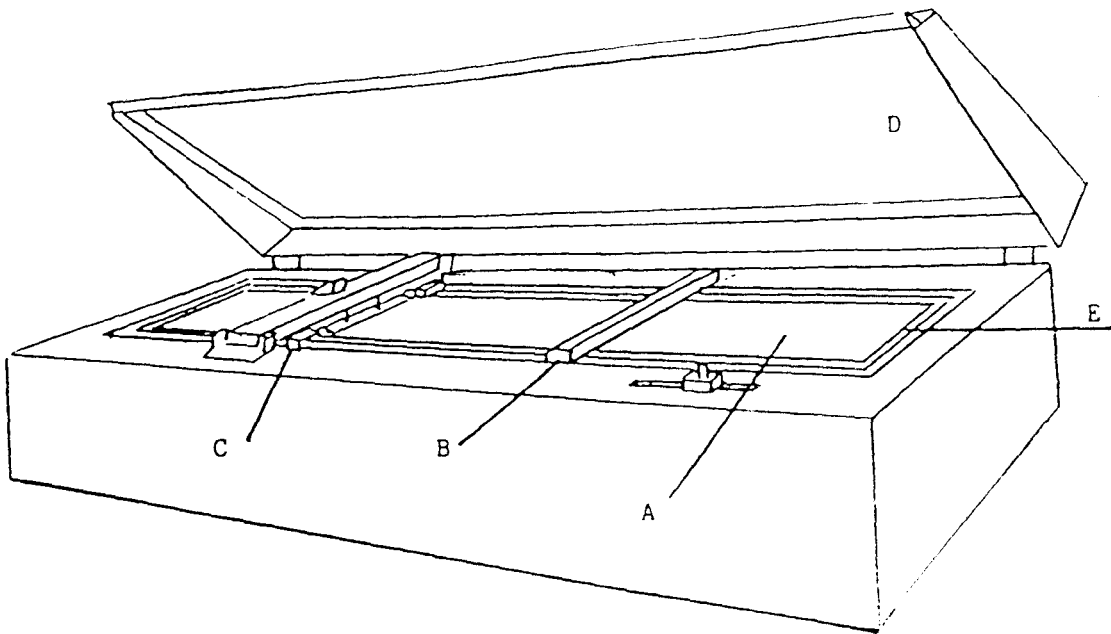
- Batea.
- Barrera de impulsión (móvil).
- Barrera de medición (estática).

La batea posee forma rectangular, con unas dimensiones de 750x150x6 mm. Está construída en latón y recubierta de teflón, lo que permite llenar el recipiente por encima de sus límites geométricos y además permite una fácil limpieza y eliminación de la subfase debido al carácter hidrófobo del material de construcción. Sobre la batea se coloca una cantidad de subfase de 720 ml aproximadamente. La base de la batea que contiene a la monocapa se mantiene a temperatura constante mediante la circulación de agua desde el termostato.

Sobre la subfase se esparce la monocapa, la cual ocupa el área comprendida entre las barreras de medición y de impulsión. Mediante el movimiento horizontal de la barrera impulsora se modifica de forma uniforme la superficie que se encuentra a disposición de la monocapa. Este movimiento es posible gracias a un motor impulsor y su velocidad de avance o retroceso se ajusta desde la unidad de control entre 0.9 y 65 cm/min.

El avance de la barrera está limitado por dos interruptores impuestos por construcción de la balanza. Los valores de las áreas correspondientes a estos límites

Figura 4.2: Balanza de superficie.



- A: Sistema de batea
- B: Barrera de impulsión
- C: Barrera de medición
- D: Cubierta de plexiglass
- E: Canal de recogida de reboso

son: A_0 área máxima disponible para la monocapa y A_R o área residual que es el área disponible cuando la barrera de impulsión está en la posición más cercana a la de medición. Cuando la barrera de impulsión está en la posición correspondiente a A_0 , existe una distancia entre ésta y la barrera de medición de 37,3 cm. En la posición correspondiente a A_R , la distancia entre ambas barreras es de 1,2 mm y al llegar a este punto, el movimiento se invierte automáticamente.

Un potenciómetro medidor de superficie, que se mueve simultáneamente con la barrera impulsora, transforma la superficie comprendida entre las dos barreras en una corriente eléctrica continua proporcional, que es representada en el canal X del registrador X/Y. La medida de la tensión de la monocapa se realiza por medio de la barrera de medición que va fijada a un soporte por dos hojas de ajuste. La fuerza aplicada sobre la barrera se traduce en una deformación que es medida y amplificada por el puente de medida y a continuación transformada en corriente eléctrica que es representada en el canal Y del registrador.

Toda la unidad de medida está protegida del exterior por una cubierta elevable de plexiglas que permite que el interior esté termostatzado y lo protege de la contaminación.

La unidad de control permite regular, desde el exterior, los siguientes aspectos de la unidad de medida (Figura 4.3):

- Movimiento y velocidad de la barrera de impulsión.

- Ajustar el área al número de moléculas esparcidas sobre la superficie. Se realiza en función de un parámetro R que se acompaña tabulado junto a las demás instrucciones del equipo.

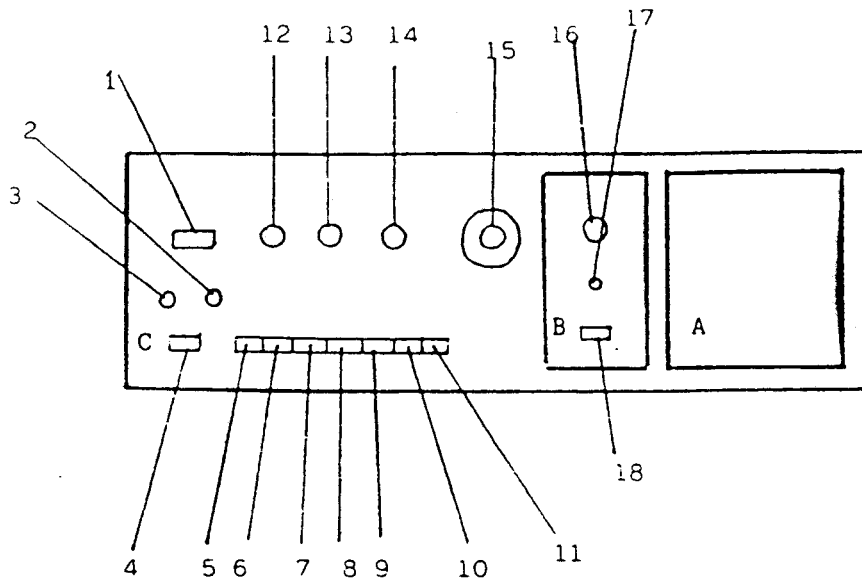
- Calibrar y fijar el cero de las medidas de presión y de área.

El panel de control va provisto además de una unidad que permite trabajar a presión constante, ajustando previamente un valor de presión.

El termostato es de la marca LAUDA, modelo K2R Electronic. Posee un rango de temperaturas de trabajo comprendido entre -15°C y $+100^{\circ}\text{C}$. La temperatura en el seno del líquido que forma la subfase se mide mediante una sonda de platino, marca Crison, modelo Thermometer, con sensibilidad de $0,1^{\circ}\text{C}$.

El registrador es de la marca BBC GOERZ, modelo Servogor 733. Va provisto de un selector para el registro YT o XY. Las experiencias realizadas se han efectuado haciendo uso de la función XY.

Figura 4.3: Unidad de Control.



A: Sistema de control de la temperatura
 B: Sistema de medición a presión constante
 C: Sistema de control a velocidad de la barrera constante

- 1: Indicador de excitación
- 2: Ajuste del punto cero de presión
- 3: Ajustador de fase
- 4: Interruptor de encendido
- 5: Inicio movimiento barrera
- 6: Detención de la barrera
- 7: Movimiento dirigido a expansión
- 8: Movimiento dirigido a compresión
- 9: Tara de presión
- 10: Medidor de área
- 11: Velocidad máxima de la barrera
- 12: Ajuste de presión
- 13: Ajuste de la velocidad de la barrera
- 14: Corrector de área
- 15: Potenciómetro R
- 16: Potenciómetro de presión prefijada
- 17: Amplificador de la medida de presión prefijada
- 18: Interruptor de encendido del sistema de medición a presión constante

4.3.2. AJUSTE DEL PUNTO CERO Y CALIBRADO DE LA BALANZA.

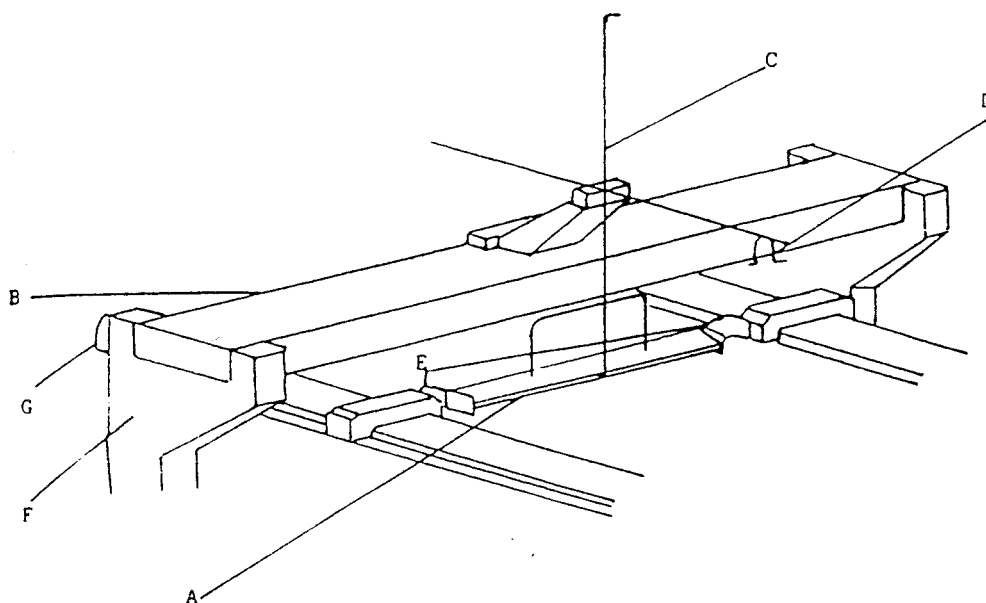
Previo a la realización de las operaciones, en ausencia de monocapa y con la barrera de impulsión situada en el límite derecho de la bandeja (A_0), no debe existir señal alguna sobre los ejes X e Y del registrador. En caso contrario, se ajusta el punto cero en el eje de medición de áreas y en el eje de medida de presiones, mediante el potenciómetro correspondiente situado en la unidad de control. Una vez obtenido el punto cero, se pulsa el potenciómetro 9 de la figura 4.3 (tara) y la plumilla no debe moverse.

A continuación se procede al calibrado del aparato. Para el calibrado de la medición de tensiones se emplea una pesa que simula una tensión de una monocapa semejante a 40,8 mN/m. La pesa se soporta sobre una cruz que, en uno de sus extremos, hace palanca sobre la barrera de medición (figura 4.4). Cuando la pesa y la cruz se sitúan sobre la barrera de medición la plumilla se desplaza sobre el eje Y hasta una posición que debe ser la correspondiente a una presión de 40,8 en la escala escogida. Si no fuera así, se modifica su posición mediante el potenciómetro 12 de la figura 4.3. Al retirar la pesa y la cruz, la plumilla debe recuperar el punto cero. En caso contrario, hay que tarar nuevamente. El proceso de tarado y ajuste de presiones se repite hasta conseguir el calibrado.

Para el calibrado del sistema de medición de superficies debe tenerse en cuenta las áreas dependen del número de moléculas esparcidas. Para relativizar el valor de área ocupada por las moléculas se utiliza el potenciómetro R que modifica, desde la unidad de control, el área ocupada en función del número de moléculas. En

general, cuando se realiza el calibrado de la balanza, se asigna al parámetro R el valor de 750, en cuyo caso el área máxima disponible para la monocapa es de $A_0 = 0,65 \text{ nm}^2/\text{molécula}$. Dicho valor puede ajustarse mediante el potenciómetro 14 de la figura 4.3 y tendrá que ser modificado al realizar las experiencias en función del número de moléculas esparcidas.

Figura 4.4: Sistema de medición de superficie-presión y calibrado de la balanza Lauda.



- A: Barrera de medición
- B: Soporte de la barrera y puente de medida
- C: Cruz de calibrado
- D: Pesa de contraste
- E: Semicírculos de teflón
- F: Soportes deslizables
- G: Tornillo para deslizamiento vertical del puente de medida

4.4. PROCEDIMIENTO.

El proceso comienza con la introducción de la disolución de subfase en la bandeja, controlando su temperatura a 20°C. Antes de cada medida se calibra la balanza a esta temperatura y se procede al registro de la línea base (compresión de la subfase).

La elección de la velocidad de compresión es un factor importante cuando la monocapa es parcialmente soluble (55,56), ya que sólo puede esperarse reproducibilidad en los resultados cuando la monocapa es estable. En este trabajo, la velocidad de compresión se mantiene constante a un valor de 3,3 cm/min. que corresponde a $6,2 \cdot 10^{-2}$ nm²/molécula/min. Este valor ha sido elegido basándonos en experiencias previas con monocapas de ácidos grasos (15), y representa la mayor velocidad posible que asegura la reproducibilidad de las isotermas en todo el intervalo de temperatura.

La solución de monoglicérido se esparce a la menor temperatura (5°C) con ayuda de una pipeta micrométrica. Alícuotas de 250 microlitros, que equivalen a $7,8 \cdot 10^{16}$ moléculas de monoestearina se esparcen en cada experiencia. En la unidad de control, se fija el valor del parámetro R correspondiente a dicha cantidad de tensioactivo. En este estudio, al permanecer constante el número de moléculas esparcidas sobre la subfase, el valor de R es constante e igual a 667,5.

Antes de registrar la primera isoterma se deja en reposo 15 minutos con la cubierta de la balanza abierta para permitir la evaporación del líquido portador. A

continuación se efectúan las distintas compresiones para cada una de las temperaturas.

Las experiencias se realizan isotérmicamente en un intervalo de temperatura comprendido entre los 5 y los 40°C. Como norma general, se ha adoptado un orden creciente en el valor de la temperatura:

5°C - 10°C - 15°C - 20°C - 25°C - 30°C - 35°C - 40°C

Las concentraciones de soluto empleadas son:

- 0,1, 0,2, 0,5, 1 y 5 mol/litro para etanol,
- 0,1 y 0,5 mol/litro con azúcares.

Ninguna de las soluciones de subfase se emplearon con más de un día de antigüedad. Una vez realizadas las distintas compresiones, se retiran la monocapa y la subfase con ayuda de una trompa de agua y se procede a la limpieza del sistema de medida con tetracloruro de carbono.

5. RESULTADOS

5. RESULTADOS.

Las características estructurales y la estabilidad de las monocapas de monoestearina esparcidas sobre las distintas disoluciones acuosas estudiadas en esta memoria pueden deducirse de las isothermas π -A, como se analiza a continuación.

5.1. AGUA DESIONIZADA COMO SUBFASE.

Las experiencias con monoestearina comienzan esparciendo el producto sobre agua desionizada. Los resultados obtenidos se emplean como referencia para otros sistemas acuosos conteniendo algún soluto en la subfase: etanol, azúcares o glicerina.

En la Figura 5.1 se muestran las isothermas obtenidas al esparcir monocapas de monoestearina sobre agua desionizada. Por simplificación, sólo cuatro temperaturas se han representado. Los datos obtenidos son concordantes con los existentes en la bibliografía para este tipo de películas (94,95).

Una ilustración esquemática del diagrama de fases presión-temperatura, obtenido directamente de las isothermas π -A, puede ser útil para el estudio de la influencia que la temperatura y la composición de la subfase ejercen sobre las características estructurales de las películas de monoestearina.

Los valores de los parámetros característicos para cada transición así como de la presión de colapso (π_c) y del área límite (A_{lim}) se han deducido tal y como se muestran en la Figura 5.2. En este trabajo, la presión de

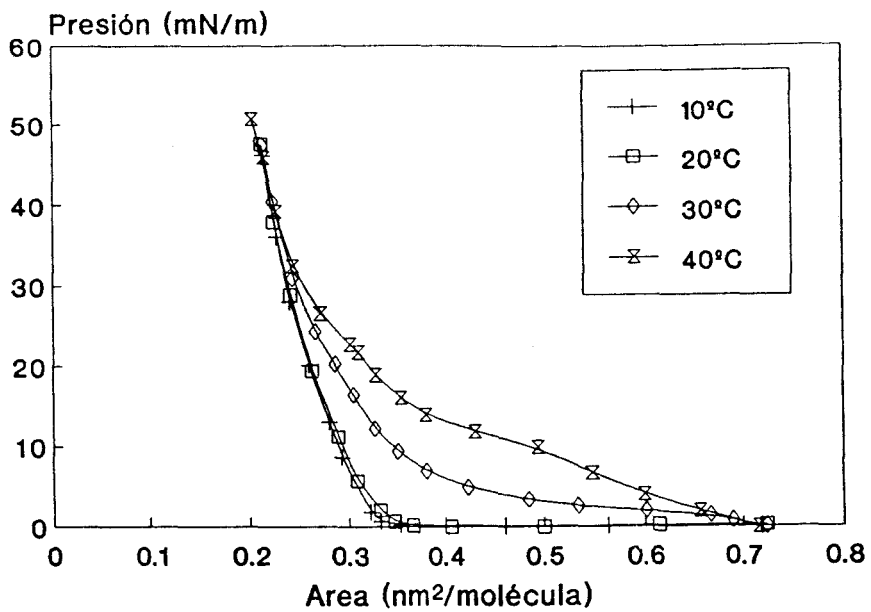


Figura 5.1: Isotermas π -A de monoestearina sobre agua desionizada.

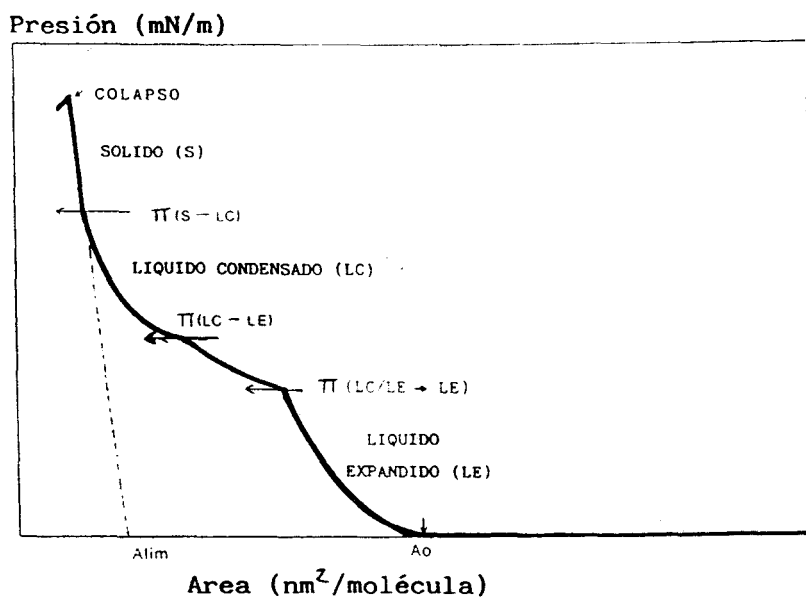


Figura 5.2: Estados de fase característicos de la monoestearina.

colapso se ha tomado como la mayor presión que corresponde a un cambio en la pendiente de la isoterma al menor valor del área por molécula (32). El área límite se obtiene por extrapolación a $\pi=0$ de la zona lineal de la curva π -A, la cual corresponde a una estructura sólida.

En el diagrama de fases, las líneas corresponden a los valores de presión y temperatura a los cuales tiene lugar la transición desde una estructura más expandida hacia una más condensada, o hacia el colapso. Las áreas comprendidas entre las líneas representan la zona de existencia de cada estructura, sólida, líquido condensada o líquido expandida.

La Figura 5.3 muestra el diagrama de fases para monocapas de monoestearina esparcidas sobre agua desionizada. Se incluyen los resultados obtenidos por Cadenhead y Balthasar para el mismo sistema (95). Se observa que los valores de π correspondientes a cada transición obtenidos por estos autores son menores. Las diferencias pueden deberse al hecho de que las experiencias se han realizado en condiciones dinámicas mientras que los resultados de Cadenhead corresponden a condiciones próximas al equilibrio. A bajas presiones, el equilibrio se alcanza rápidamente, pero a mayores presiones se requiere más tiempo. Por consiguiente, es necesario tener presente que el registro automático de isotermas π -A a velocidades constantes de compresión puede no representar necesariamente parámetros fundamentales. Esto es lo que se deduce de las experiencias de MacRitchie con monocapas de proteínas (96) y las de Gulik y col. sobre lípidos (97).

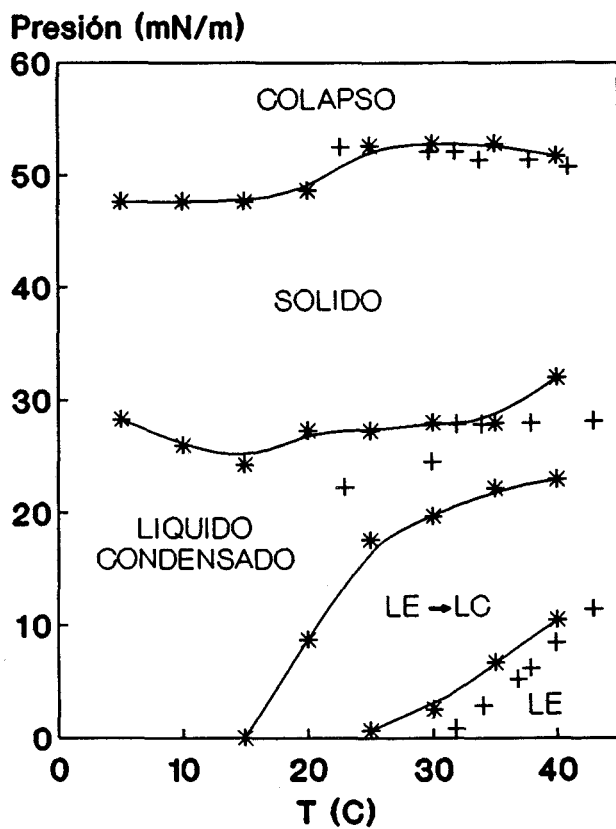


Figura 5.3: Diagrama de fases de la monoestearina sobre agua desionizada. Las líneas representan las transiciones entre estados. (*) Resultados experimentales. (+) Resultados de Cadenhead (95).

De las figuras 5.1 y 5.3 se deduce que:

* La monoestearina presenta un polimorfismo estructural, en función de la temperatura, con aparición de todos los estados de fase característicos de las monocapas (35) excepto el estado gaseoso.

* A los menores valores de temperatura, la monocapa adopta una estructura líquido condensada (LC) que se transforma en sólida (S) al disminuir el área disponible por molécula. Cuando la temperatura aumenta ($T > 20^{\circ}\text{C}$), puede apreciarse la aparición de una estructura líquido-expandida (LE) para pequeños intervalos de presión superficial y los mayores requerimientos de área.

* Las presiones a las que tiene lugar el colapso son dependientes de la temperatura, pudiéndose observar un aumento de las mismas a medida que se incrementa la temperatura.

* Por el contrario, la influencia de la temperatura sobre la presión a la que tiene lugar la transición LC-S es poco significativa.

* La transición desde una estructura LE hacia LC es gradual. Hay una zona intermedia donde coexisten ambas fases, observándose la estructura LE sólo para las mayores temperaturas.

5.2. DISOLUCIONES ACUOSAS DE ETANOL COMO SUBFASE.

El estudio de la influencia que ejerce la presencia de etanol en la subfase sobre las características estructurales de las monocapas de monoestearina se ha llevado a cabo empleando disoluciones de etanol, a concentraciones 0,1, 0,2, 0,5 y 1M.

En las Figuras 5.4 a 5.7 se muestran las isotermas obtenidas. La Figura 5.8 muestra los diagramas de fases para las películas de monoestearina esparcidas sobre disoluciones acuosas de etanol a las distintas concentraciones. Se incluyen en trazo discontinuo los valores correspondientes al agua.

a) Disolución acuosa de etanol 0,1M (Figuras 5.4 y 5.8).

* Los resultados muestran la aparición de todos los estados de fase característicos de las monocapas, excepto el estado gaseoso.

* Un aumento de la temperatura produce una expansión de la monocapa, independientemente de cuál sea la estructura adoptada por la misma.

* Cuando está presente etanol en la subfase se produce una disminución en los valores de las presiones de colapso al aumentar la temperatura. Dichos valores de presión son mayores que en el caso de monocapas de monoestearina esparcidas sobre agua desionizada si la temperatura es menor o igual a 20°C.

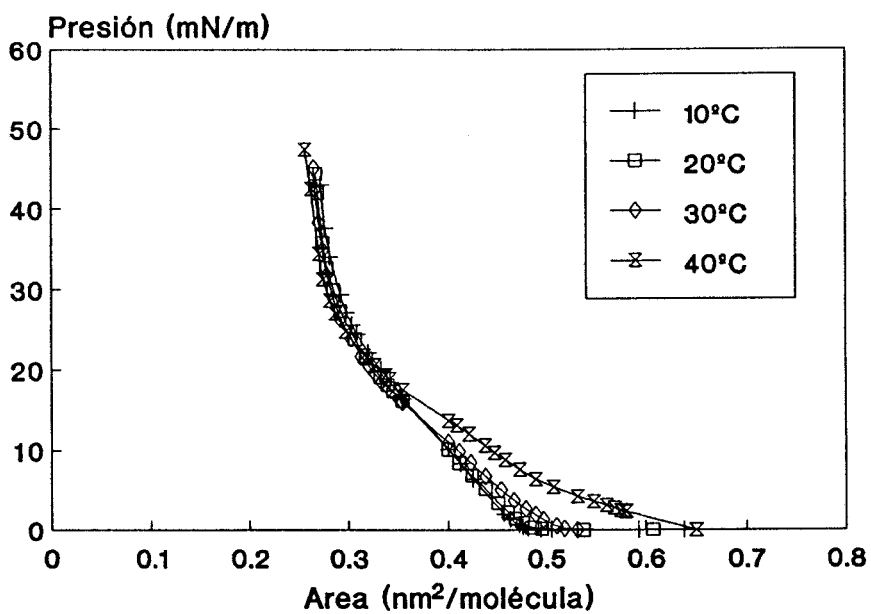


Figura 5.4: Isotermas π -A de monoestearina sobre una disolución acuosa de etanol 0,1M.

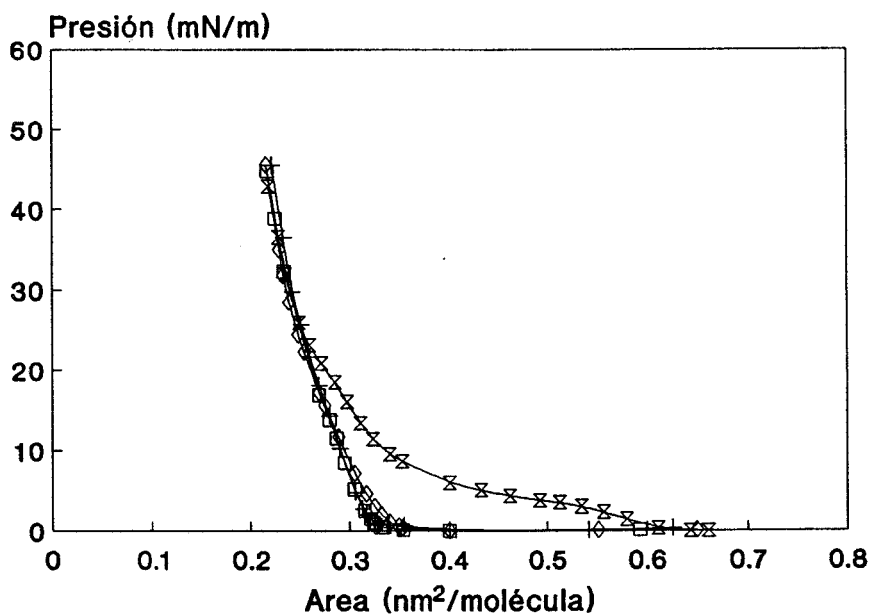


Figura 5.5: Isotermas π -A de monoestearina sobre una disolución acuosa de etanol 0,2M.

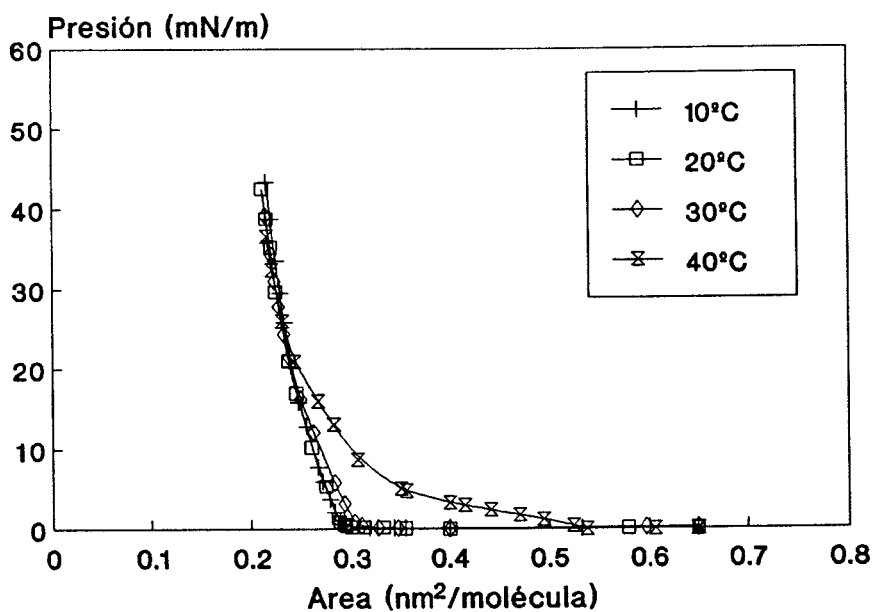


Figura 5.6: Isotermas π -A de monoestearina sobre una disolución acuosa de etanol 0,5M.

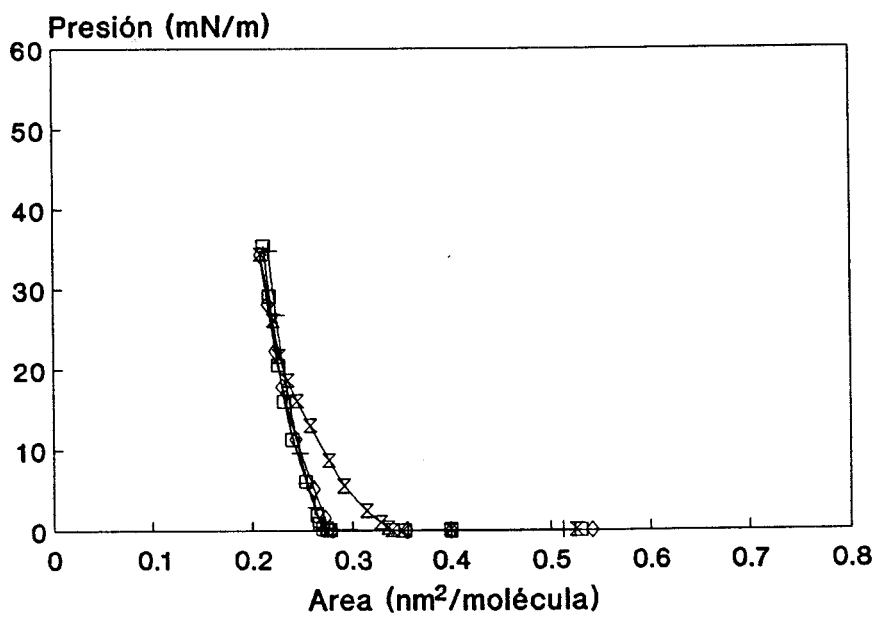


Figura 5.7: Isotermas π -A de monoestearina sobre una disolución acuosa de etanol 1M.

Presión (mN/m)

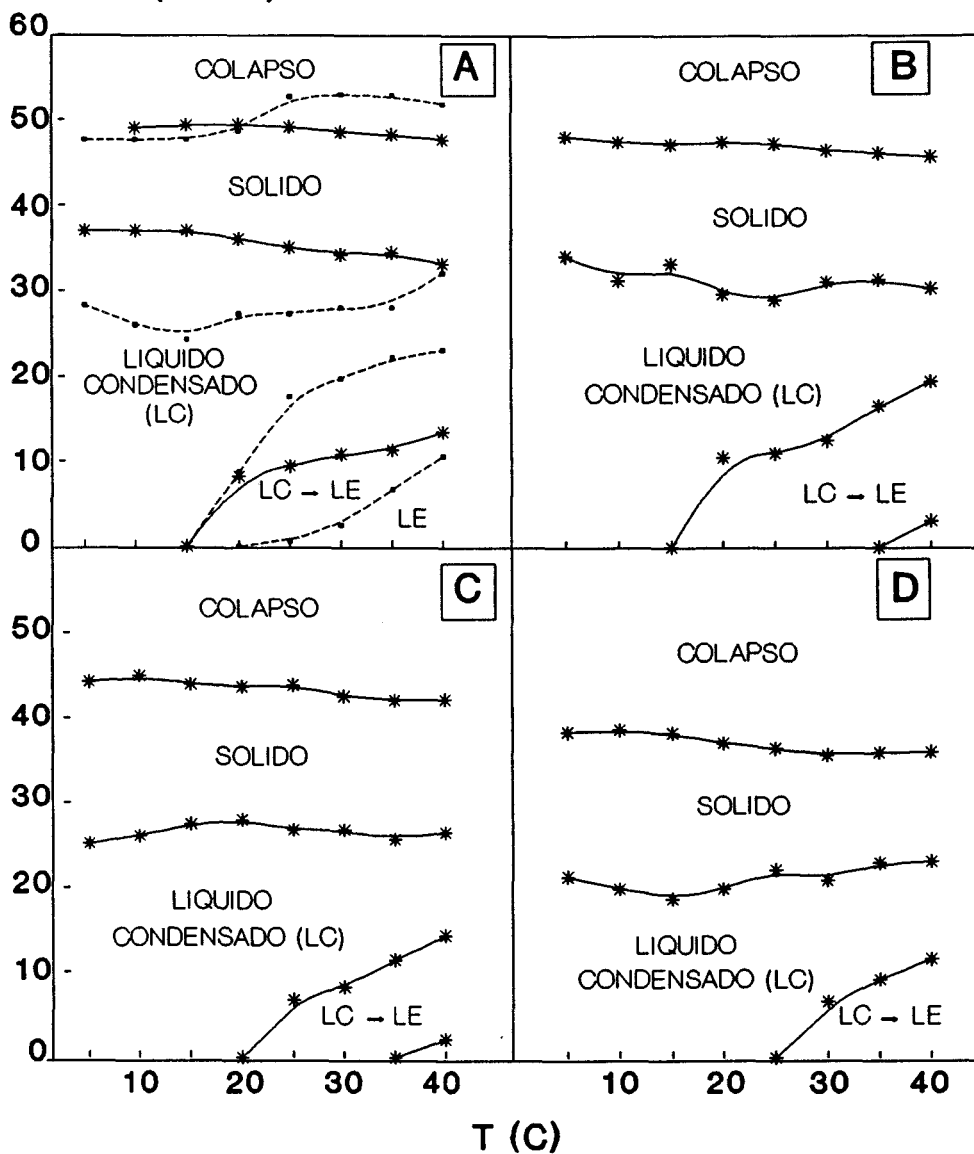


Figura 5.8: (*) Diagrama de fases para monoestearina esparcida sobre soluciones acuosas de etanol a las concentraciones de (A) 0,1M, (B) 0,2M, (C) 0,5M y (D) 1M. (•) Transiciones de monoestearina sobre agua desionizada.

* La presión a la que tiene lugar la transición LC-S depende de la existencia o no de soluto en la subfase y de la temperatura. La adición de etanol a la subfase hasta una concentración de 0,1 mol/litro o la disminución en la temperatura producen un aumento de dicha presión. La zona de existencia de la monocapa con una estructura sólida se reduce, por tanto, cuando hay etanol en la subfase.

* Para la zona líquido condensado el efecto es, sin embargo, contrario. La presencia de etanol en la subfase es favorable a la existencia de esta estructura, produciéndose un aumento del área correspondiente a la misma, como puede observarse en el diagrama de fases.

* Para temperaturas iguales o mayores a 20°C, existe una zona de coexistencia de ambas estructuras líquidas, LC y LE. Sin embargo, la presencia del soluto provoca una disminución en los valores de presión correspondientes a esta transición. La monocapa, por tanto, no adopta una estructura líquido expandida ni siquiera para los mayores valores de temperatura.

b) Disolución acuosa de etanol 0,2M (Figuras 5.5 y 5.8).

* Las monocapas de monoestearina esparcidas sobre estas disoluciones acuosas presentan unas presiones de colapso que disminuyen ligeramente al aumentar la temperatura.

* Las presiones para la transición LC-S descienden al aumentar la concentración de etanol. Sin embargo, la

temperatura no ejerce una influencia significativa. La adición de etanol a la subfase o el incremento de la temperatura son favorables, por tanto a la existencia de una estructura líquido condensado.

* La monocapa adopta una estructura líquido expandida para temperaturas superiores a los 35°C.

c) Disolución acuosa de etanol 0,5M (Figuras 5.6 y 5.8).

* Las monocapas de monoestearina esparcidas sobre soluciones acuosas de etanol 0,5M presentan el mismo polimorfismo estructural que cuando se esparcen sobre disoluciones acuosas de etanol a menores concentraciones o sobre agua desionizada.

* Los valores de la presión de colapso disminuyen cuando la temperatura aumenta o se aumenta la cantidad de soluto en la subfase.

* El intervalo de existencia de la estructura sólida es, en general, menor cuando hay etanol, sin embargo, concentraciones superiores de etanol producen una reducción menos significativa.

* Las presiones para la transición LC-S son poco dependientes de la temperatura y del mismo orden de magnitud que en ausencia de soluto en la subfase.

* La estructura LE aparece sólo a los mayores valores de temperatura y para pequeñas presiones superficiales.

d) Disolución acuosa de etanol 1M (Figuras 5.7 y 5.8).

* Altas concentraciones de etanol en la subfase acuosa no provocan cambios significativos en la forma adoptada por las isotermas, aunque se observa una estructura más condensada para cualquier valor de temperatura, cuando la cantidad de etanol es de 1 mol/litro.

* Los valores de la presión de colapso disminuyen al aumentar la temperatura y, especialmente, cuando se incrementa el contenido de etanol de la subfase.

* Las presiones para la transición S-LC también descienden al añadir etanol a la subfase pero de una manera menos significativa, reduciéndose por tanto la zona de existencia de la estructura sólida.

* No se observa estructura LE. Tan sólo, a altas temperaturas y bajas presiones superficiales se da una estructura intermedia entre líquido condensada y líquido expandida.

e) Influencia global del etanol en la subfase.

De las Figuras 5.4 a 5.8 se deduce que:

* Las monocapas de monoestearina esparcidas sobre soluciones acuosas conteniendo etanol a distintas concentraciones presentan el mismo polimorfismo estructural que cuando se esparcen sobre agua desionizada.

Las distintas estructuras son ahora función de la temperatura y de la concentración de soluto.

* La adición de etanol a la subfase acuosa, a las distintas concentraciones estudiadas, reduce el intervalo de existencia de la estructura sólida, siendo la extensión del área que corresponde a dicha estructura aproximadamente la misma para subfases con distinto contenido de soluto. Sin embargo, para la zona líquido condensada sucede el efecto contrario. La presencia de etanol en la subfase es favorable a la aparición de esta estructura, dependiendo además la extensión del área del contenido de etanol en la subfase. Para las mayores temperaturas y concentraciones de etanol se produce un descenso del área. La estructura líquido expandida se observa sólo a las temperaturas más elevadas y a algunas concentraciones de etanol. Las variaciones observadas en las zonas correspondientes a cada estructura se deben a las modificaciones de los valores de presión para cada transición como consecuencia de la adición de etanol a la subfase a distintas concentraciones.

* Las disoluciones acuosas de etanol producen una disminución en la presión de colapso cuando se incrementan la temperatura o la concentración de soluto. A bajas temperaturas, estas presiones son superiores a las obtenidas en ausencia de soluto mientras que mayores temperaturas producen un descenso en los valores de la presión, siendo menores que en el caso de monocapas de monoestearina esparcidas sobre agua desionizada. La presión a la que tiene lugar la transición S-LC también disminuye cuando la concentración de etanol aumenta. Dichos valores son, sin embargo, poco dependientes de la temperatura.

* Se observa que para una concentración de etanol en la subfase de 0,1 mol/litro, la monocapa se expande a medida que aumenta la temperatura, independientemente de cual sea la estructura de la monocapa. Sin embargo, a mayores concentraciones de alcohol en la subfase, al aumentar la temperatura se produce un desplazamiento de las isothermas hacia el eje de presiones, para los mayores valores de presión superficial. En la Figura 5.9 se representan los valores del área por molécula (A_0) al comienzo del registro de la isoterma ($\pi > 0$) para cada sistema y cada temperatura. Este desplazamiento puede deberse a una pérdida de moléculas de tensioactivo. Es conveniente recordar que el valor del parámetro R que relativiza la solicitud de área por molécula de forma automática desde la unidad de control, se mantiene constante para cada experiencia, independientemente de la temperatura.

Además, al aumentar la concentración de etanol se produce una reducción del área límite (Figura 5.10), lo que sería concordante con la existencia de una pérdida de moléculas. Los valores del área límite obtenidos para monocapas esparcidas sobre agua desionizada son similares a los publicados por Adam y col. (98) y aproximadamente $0,01 \text{ nm}^2$ mayores que los obtenidos por Merker y Daubert (94) para monoglicéridos en estado líquido condensado a 23°C .

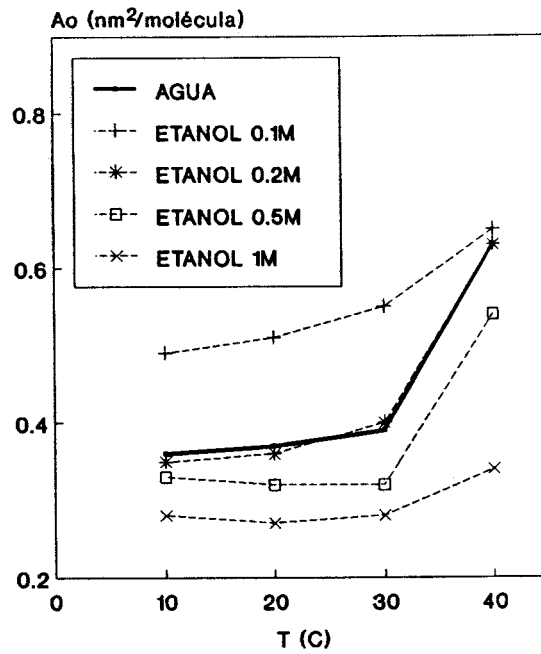


Figura 5.9: Variación de A_o con la temperatura a distintas concentraciones de etanol en la subfase.

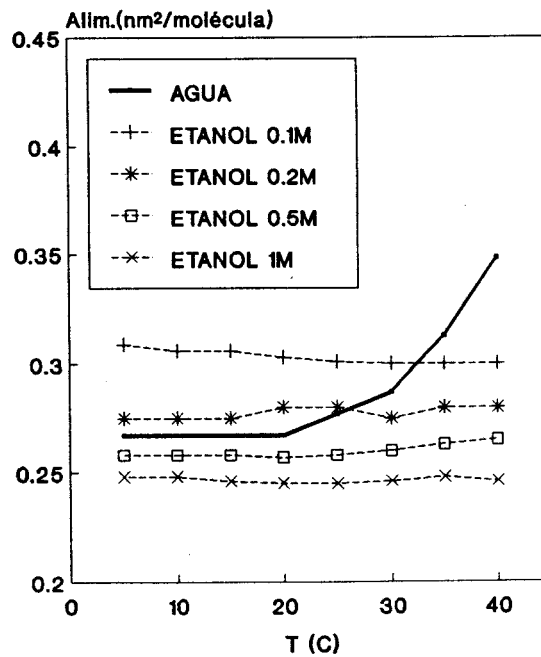
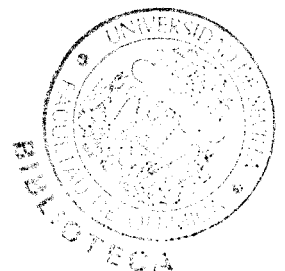


Figura 5.10: Variación del A_{lim} con la temperatura a distintas concentraciones de etanol en la subfase.



El desplazamiento de las isotermas puede observarse mejor cuando se emplean como subfases soluciones acuosas de etanol más concentradas, del orden de 5 mol/litro. Esta es la concentración aproximada que se emplea en la fabricación de las cremas de licores (4). En la Figura 5.11 se representan las isotermas obtenidas para este sistema a distintas temperaturas.

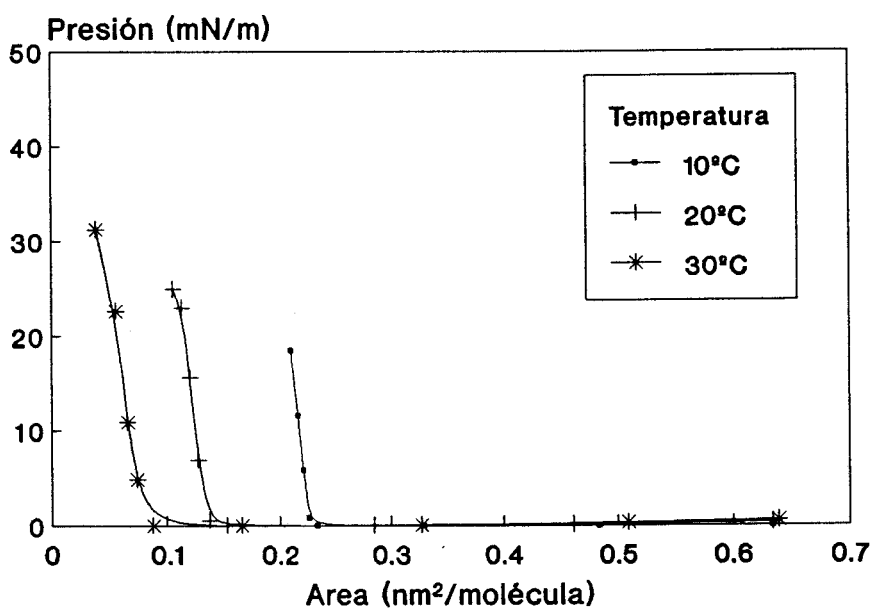


Figura 5.11: Isoterms π -A para la monoestearina sobre una disolución acuosa de etanol 5M.

5.3. DISOLUCIONES ACUOSAS DE GLUCOSA COMO SUBFASE.

Se han estudiado los efectos que ejercen sobre las características estructurales de las monocapas de monoestearina disoluciones acuosas de glucosa a concentraciones de 0,1 mol/litro y 0,5 mol/litro.

Las Figuras 5.12 y 5.13 muestran las isotermas registradas al esparcir monocapas de monoestearina sobre disoluciones acuosas de glucosa a distintas concentraciones. En la Figura 5.14 se recoge los diagramas de fases correspondientes a estos sistemas. Se ha añadido en trazo discontinuo los valores para el agua que van a ser utilizados como referencia para el estudio de la influencia del soluto sobre las características estructurales.

a) Disolución acuosa de glucosa 0,1M (Figuras 5.12 y 5.14).

* Para temperaturas inferiores a 25°C, la monocapa presenta una estructura LC que evoluciona hasta una estructura sólida para un intervalo de presiones superficiales comprendido entre 30 y 40 mN/m. Superiores temperaturas provocan la aparición de una estructura más expandida.

* A las menores temperaturas, las presiones de colapso son inferiores a las obtenidas en ausencia de soluto. Estos valores descienden ligeramente al aumentar la temperatura aunque no es especialmente significativo la influencia de este parámetro.

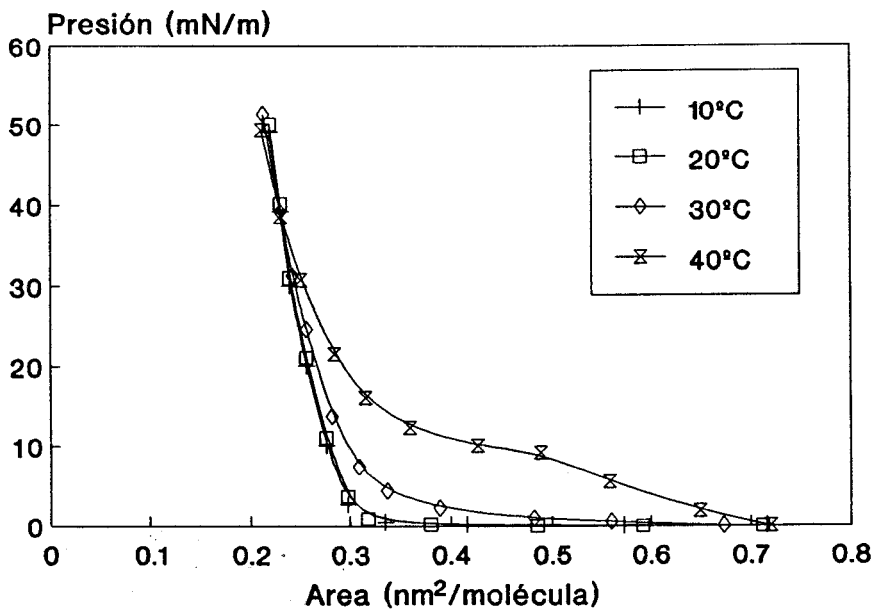


Figura 5.12: Isotermas π -A de monoestearina sobre una solución acuosa de glucosa 0,1M.

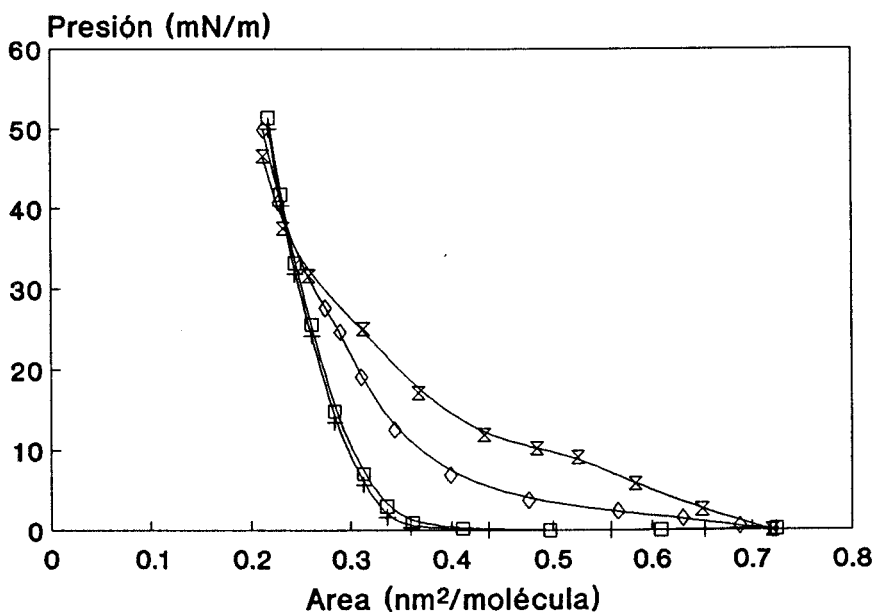


Figura 5.13: Isotermas π -A de monoestearina sobre una solución acuosa de glucosa 0,5M.

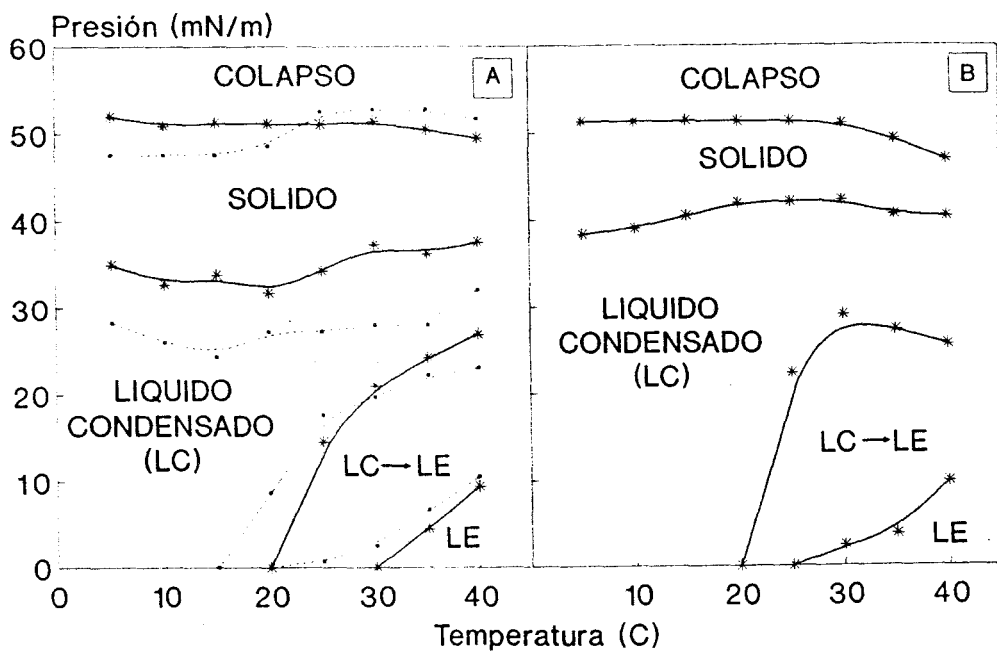


Figura 5.14: (*) Diagrama de fases para el sistema monoestearina/glucosa: (A) 0,1M; (B) 0,5M. (■) Transiciones correspondientes a la monoestearina sobre agua desionizada.

* Análoga variación tiene lugar en las presiones de la transición LC-S con la temperatura y la composición de la subfase. Estas presiones son prácticamente independientes de la temperatura y considerablemente mayor para soluciones acuosas de glucosa en la subfase.

* La glucosa, sin embargo, no produce una modificación significativa en las presiones a las cuales se da la transformación de una estructura líquido expandida hacia estructuras más condensadas.

* Debido al aumento en la presión de transición hacia una estructura sólida y a la no variación en las presiones de transición desde la estructura LE, el área de existencia de la estructura líquido condensada es significativamente mayor cuando está presente la glucosa en la subfase, mientras que la zona sólida se reduce especialmente al aumentar la temperatura.

b) Disolución acuosa de glucosa 0,5M (Figuras 5.13 y 5.14).

* Mayores concentraciones de glucosa en la subfase no producen cambios importantes en la forma de las estructuras adoptadas por las películas de monoestearina. Sin embargo sí se observa una mayor expansión de la monocapa.

* La presión de colapso es prácticamente independiente de la temperatura de la subfase y de la cantidad de glucosa contenida en la misma, observándose tan sólo un ligero descenso a partir de 30°C.

* Subfases de 0,5 mol/litro de glucosa producen considerables incrementos en las presiones de transición hacia la estructura sólida, con la consiguiente reducción de la zona correspondiente a dicha estructura.

* La presencia de altas concentraciones de glucosa, por tanto, favorece la existencia de una estructura LC, pudiéndose observar un incremento del área para esta estructura en el diagrama de fases como consecuencia del aumento de la línea que indica la transición hacia una estructura más empaquetada.

* Para los mayores valores de temperatura, aparece la zona correspondiente a la estructura LE, aumentando ésta a medida que se incrementa la temperatura.

c) Influencia global de la glucosa en la subfase.

* Las monocapas de monoestearina esparcidas sobre soluciones acuosas de glucosa a distintas concentraciones, presentan el polimorfismo estructural característico de estas películas. La adición de glucosa provoca una expansión de las monocapas, mayor a medida que aumenta su concentración en la subfase. Por tanto, tiene lugar una reducción significativa de la estructura sólida y un incremento de la zona de existencia de la estructura líquido expandida.

* Las presiones a las cuales se produce el colapso de las monocapas, así como las correspondientes a la transición desde una estructura LE, son prácticamente independientes de la composición y de la concentración de la subfase. Por el contrario, la adición de glucosa a la

subfase produce un incremento en las presiones para la transición líquido condensado-sólido, mayor a medida que aumenta la concentración de soluto.

* No se produce desplazamiento de las isoterms hacia menores requerimientos de área como sucedía cuando la subfase acuosa contenía etanol, lo que puede indicar que la glucosa produce una estabilización de las monocapas de monoestearina.

5.4. DISOLUCIONES ACUOSAS DE FRUCTOSA COMO SUBFASE.

El estudio de la influencia que la presencia de fructosa ejerce sobre las características estructurales de las monocapas de monoestearina comienza esparciendo el tensioactivo sobre una subfase conteniendo 0,1 mol/litro de fructosa. Las isothermas registradas se esquematizan en la Figura 5.15. La Figura 5.16 muestra los resultados para una concentración 0,5M de azúcar. Los diagramas de fase obtenidos para ambos sistemas acuosos pueden observarse en la Figura 5.17.

a) Disolución acuosa de fructosa 0,1M (Figuras 5.15 y 5.17).

* Las presiones de colapso son prácticamente independientes de la temperatura. Sin embargo, los valores son mayores para temperaturas por debajo de los 25°C que los que presentan estas mismas monocapas esparcidas sobre agua desionizada.

* La adición de fructosa a la subfase acuosa provoca un aumento en las presiones para la transición S-LC. La zona sólida queda, por tanto, reducida, mientras que la adopción de una estructura líquido condensada se ve favorecida por la presencia de fructosa en la subfase y bajas temperaturas.

* A los mayores valores de temperatura se observa una estructura líquido expandida. La zona de existencia de dicha estructura es prácticamente independientes de la composición de la subfase.

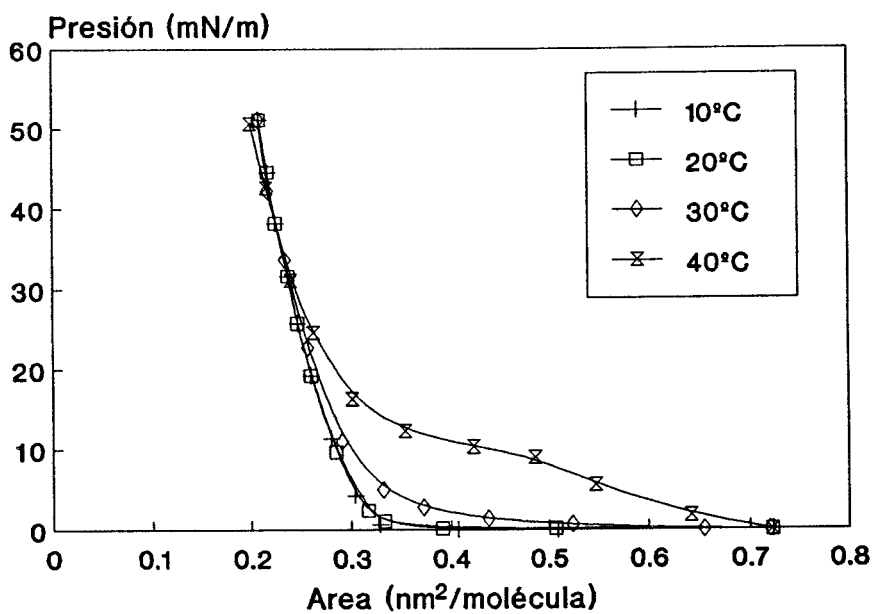


Figura 5.15: Isotermas π -A de monoestearina sobre una solución acuosa de fructosa 0,1M.

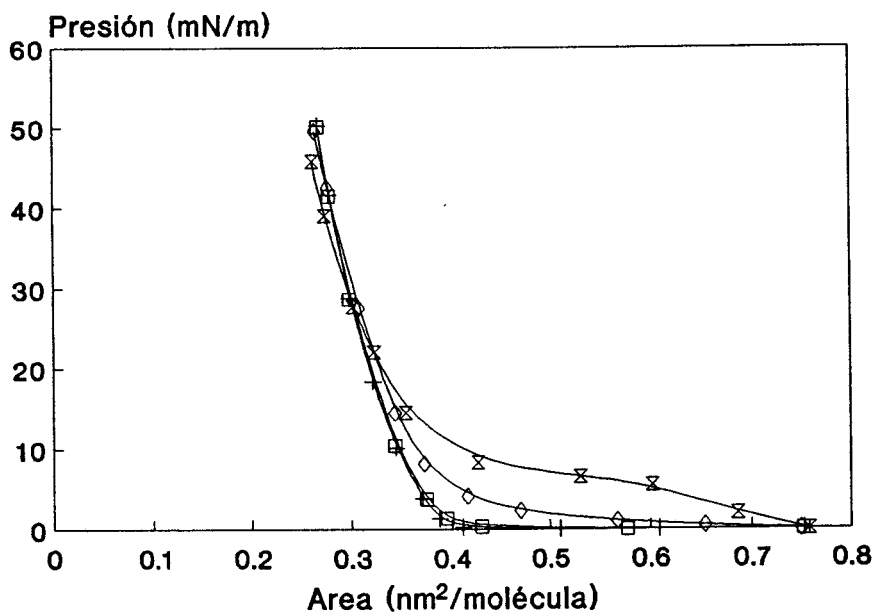


Figura 5.16: Isotermas π -A de monoestearina sobre una solución acuosa de fructosa 0,5M.

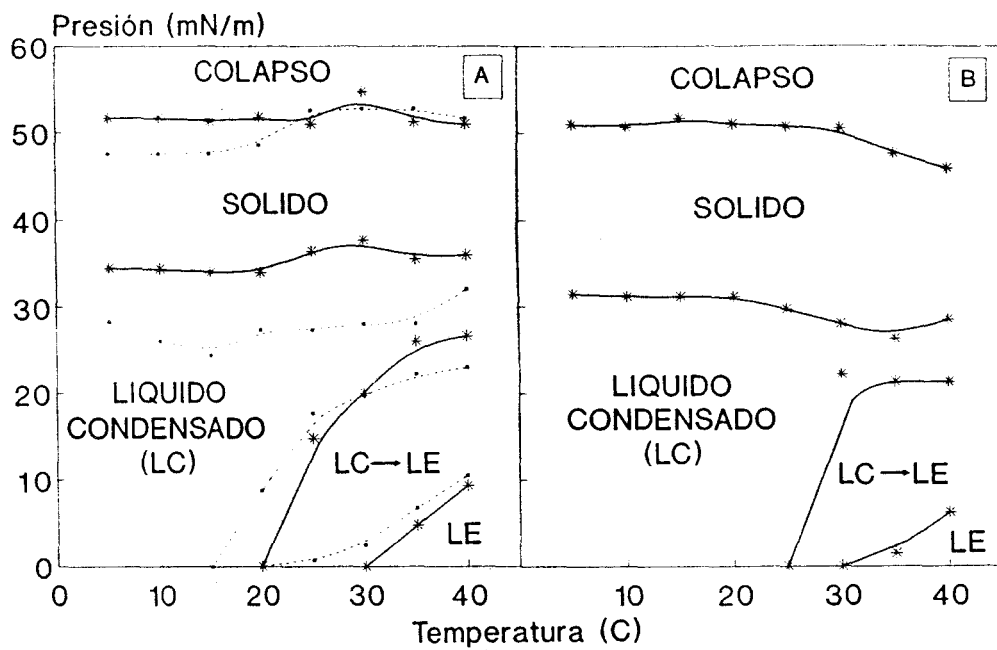


Figura 5.17: (*) Diagrama de fases para el sistema monoestearina/fructosa: (A) 0,1M; (B) 0,5M. (■) Transiciones correspondientes a la monoestearina sobre agua desionizada.

b) Disolución acuosa de fructosa 0,5M (Figuras 5.16 y 5.17).

* Un aumento en la temperatura provoca una disminución en la presión de colapso. Sin embargo, las presiones correspondientes a la transición S-LC son prácticamente independientes de la temperatura, y del mismo orden de magnitud que en ausencia de soluto en la subfase.

* No se aprecian cambios estructurales significativos en las monocapas de monoestearina esparcidas sobre agua desionizada o sobre soluciones acuosas de fructosa 0,5M. Sólo destacar una reducción de la zona sólida a las menores temperaturas y requerimientos de temperaturas más elevadas para la aparición de una estructura LE.

c) Influencia global de la fructosa en la subfase.

* La presencia de fructosa en la subfase produce incrementos en la presión de colapso para bajos valores de temperatura. A medida que la temperatura aumenta, la presión de colapso disminuye cuando la concentración de fructosa es de 0,5 mol/litro.

* La adición de fructosa produce una reducción de la zona sólida, favoreciendo la adopción de una estructura líquido-condensada, especialmente a menores concentraciones de soluto y menores temperaturas.

* La aparición de una estructura LE requiere temperaturas más elevadas al aumentar la concentración de fructosa en la subfase hasta 0,5M.

5.5. DISOLUCIONES ACUOSAS DE SACAROSA COMO SUBFASE.

Se han empleado concentraciones de sacarosa de 0,1 y 0,5 mol/litro. Las Figuras 5.18 y 5.19 muestran las isoterms a cuatro temperaturas representativas y la Figura 5.20 recoge el diagrama de fases para estos sistemas en comparación con el obtenido para monocapas esparcidas sobre agua desionizada.

a) Disolución acuosa de sacarosa 0,1M (Figuras 5.18 y 5.20).

* Concentraciones de sacarosa de 0,1 mol/litro producen un considerable aumento de la presión de colapso para las menores temperaturas. A medida que aumenta la temperatura, dicha presión se reduce.

* La sacarosa provoca también un aumento en los valores de presión para la transición líquido condensado-sólido aunque este aumento es menos significativo, especialmente a las temperaturas más bajas. Estas presiones son prácticamente independientes de la temperatura.

* La presencia de sacarosa en la subfase favorece, por tanto, la existencia de una estructura líquido condensada para los menores valores de presión superficial y temperaturas inferiores. Para presiones superiores a los 30 mN/m, la monocapa adopta una estructura sólida, a cualquier temperatura.

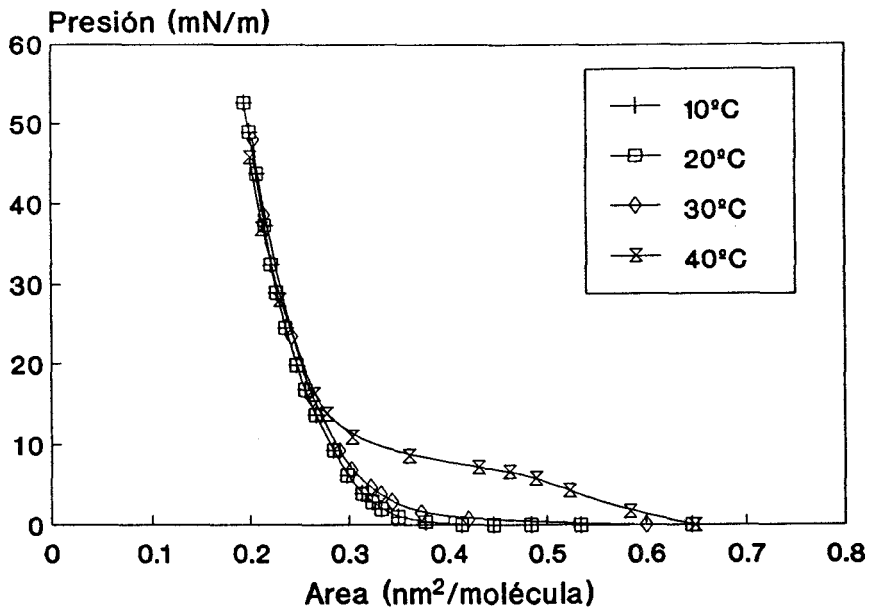


Figura 5.18: Isotermas π -A de monoestearina sobre una solución acuosa de sacarosa 0,1M.

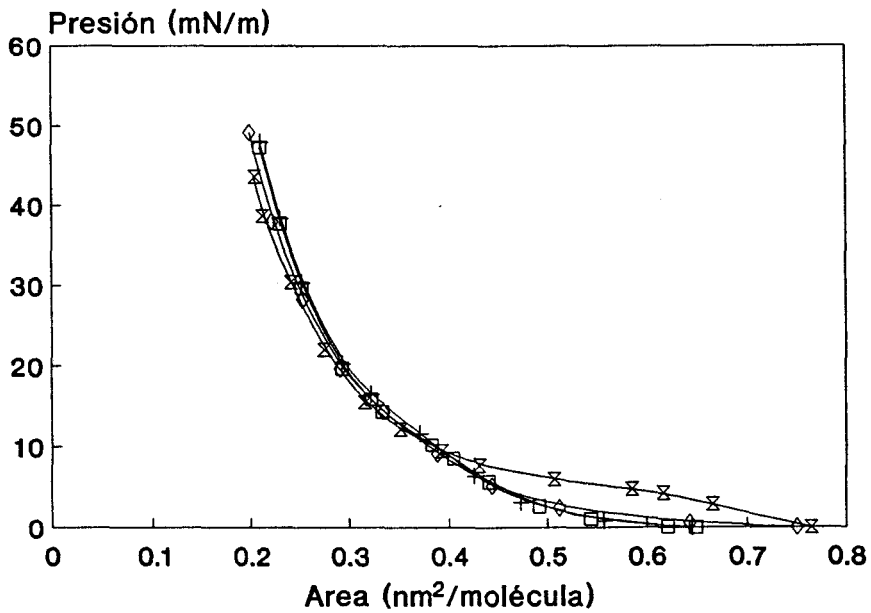


Figura 5.19: Isotermas π -A de monoestearina sobre una solución acuosa de sacarosa 0,5M.

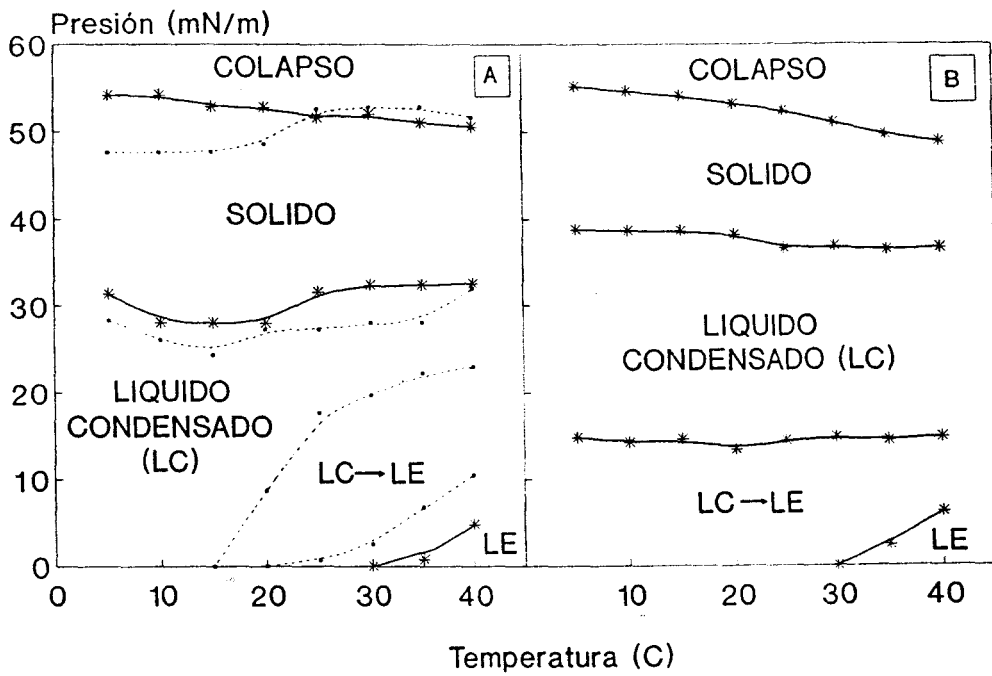


Figura 5.20: (*) Diagrama de fases para el sistema monoestearina/sacarosa: (A) 0,1M; (B) 0,5M. (■) Transiciones correspondientes a la monoestearina sobre agua desionizada.

* Las disoluciones acuosas de sacarosa no son favorables a la adopción de una estructura líquido expandida, la cual se observa sólo a elevadas temperaturas y bajas presiones superficiales ($\pi < 5 \text{mN/m}$).

b) Disolución acuosa de sacarosa 0,5M (Figuras 5.19 y 5.20).

* Las monocapas de monoestearina esparcidas sobre soluciones acuosas de sacarosa a mayores concentraciones adopta una estructura líquido condensada que evoluciona a sólida a medida que aumenta la presión superficial.

* Se observa un aumento considerable de la presión a la que tiene lugar el colapso. Esta presión es dependiente de la temperatura, disminuyendo al aumentar ésta.

* No existe una influencia significativa de la temperatura sobre la presión a la cual se produce la transición líquido condensado-sólido. Sin embargo, sí que depende dicha presión de la composición de la subfase. Como consecuencia de la presencia de este soluto en la subfase, se produce esta transición a mayores valores de presión.

c) Discusión global de la sacarosa en la subfase.

* Estructuras sólidas, líquido condensadas o líquido expandidas se observan cuando está presente sacarosa en la subfase a las distintas concentraciones estudiadas. En general, para cualquier valor de temperatura, se observa

que las isoterms obtenidas son más extendidas que en el caso de otros azúcares, es decir, este soluto produce una mayor expansión en las monocapas de monoestearina.

* La adición de sacarosa al medio acuoso provoca un marcado aumento en la presión de colapso, para cualquier valor de concentración de soluto. Estos valores, sin embargo, disminuyen significativamente al aumentar la temperatura.

* Los valores de presión para la transición S-LC, por el contrario, tienen una influencia mayor del contenido de soluto de la subfase que de la presencia o no del mismo. Así, para bajas concentraciones de sacarosa (0,1M), la transición desde una estructura líquido-condensada a sólida se produce aproximadamente para valores de presión del mismo orden de magnitud que en ausencia de soluto, mientras que un aumento en dichas presiones tiene lugar cuando se incrementa el contenido de azúcar. Independientemente de la composición de la subfase, no existe una influencia significativa de la temperatura sobre la transición S-LC.

* Se puede establecer que, en general, la sacarosa favorece la existencia de una estructura líquido-condensada y reduce el área para una estructura sólida, especialmente al aumentar la temperatura o la concentración del azúcar.

* Las disoluciones acuosas de sacarosa exhiben un comportamiento anómalo para la transición desde una estructura líquido-expandida hacia una estructura más condensada. A diferencia de otras subfase acuosas conteniendo azúcares, no se aprecia una zona de

coexistencia entre ambas estructuras líquidas para bajos contenidos de sacarosa. A mayores concentraciones, sin embargo, esta zona intermedia se puede observar para cualquier valor de temperatura siendo las presiones necesarias para que las monocapas adopten una estructura líquido-condensada independientes de la temperatura.

* La presencia de una estructura LE es independiente del contenido de sacarosa en la subfase, siendo necesarias temperaturas superiores para la aparición de esta estructura que en el caso de monocapas de monoestearina esparcidas sobre agua desionizada.

5.6. COMPARACION ENTRE LOS DISTINTOS AZUCARES ESTUDIADOS.

* Las isotemas π -A para monocapas de monoestearina esparcidas sobre soluciones acuosas de glucosa, fructosa y sacarosa muestran que este monoglicérido adopta cualquiera de los estados de fase característicos de las monocapas, excepto el estado gaseoso, cuando está presente un azúcar en la subfase. En este sentido, el comportamiento es similar al observado con el ácido esteárico esparcido sobre las mismas soluciones acuosas (95).

* La presión de colapso disminuye cuando se aumenta la temperatura del sistema y es función del tipo de azúcar contenido en la subfase. En general, se puede establecer que:

$$\pi_c(\text{sacarosa}) > \pi_c(\text{glucosa}) \approx \pi_c(\text{fructosa})$$

La presión de colapso para monocapas de monoestearina esparcidas sobre los distintos azúcares es mayor que cuando el lípido está esparcido sobre agua si la temperatura es inferior a los 25°C. Para $T > 25^\circ\text{C}$, se observa el fenómeno inverso. La mayor presión de colapso se puede observar con sacarosa, especialmente a las menores temperaturas. La influencia que ejerce la concentración del azúcar en la presión de colapso es significativamente menor que el efecto de la composición de la subfase.

* La presión para la transición desde una estructura líquido-condensado a sólida y el intervalo en el cual la película adopta una estructura sólida depende del soluto añadido a la subfase, su concentración y de la

temperatura. Una reducción de la zona sólida tiene lugar al añadir un azúcar a la subfase acuosa o al aumentar la temperatura, especialmente con glucosa y sacarosa. Esta reducción se debe al incremento en los valores de presión para la transición S-LC. Un aumento en la concentración de soluto desde 0,1 mol/litro a 0,5 mol/litro produce una reducción del área correspondiente a la estructura sólida, si se emplean soluciones acuosas de glucosa o sacarosa como subfase, mientras que lo contrario tiene lugar en el caso de la fructosa.

* La existencia de azúcares en la subfase es favorable a la estructura líquido-condensada. Sin embargo, la influencia de la temperatura o la concentración de soluto es función del tipo de azúcar empleado. Con glucosa y sacarosa, altas concentraciones de soluto y bajas temperaturas son necesarias mientras que la fructosa requiere bajas concentraciones de soluto.

* Una estructura líquido-expandida se observa sólo a las mayores temperaturas de trabajo. El área de existencia de esta fase generalmente disminuye cuando hay algún soluto en la subfase. Con sacarosa se observa sólo para elevadas temperaturas y a las más altas concentraciones.

* A diferencia de las disoluciones acuosas de etanol, no se observa histéresis al realizar ciclos de compresión-expansión en monocapas de monoestearina esparcidas sobre las soluciones acuosas conteniendo azúcares, lo que indica que estos solutos estabilizan las monocapas.

6. DISCUSION DE RESULTADOS

6. DISCUSION DE LOS RESULTADOS OBTENIDOS.

Los resultados obtenidos con la monoestearina son similares a los observados con el ácido esteárico esparcido sobre las mismas subfases (99,100), lo cual sugiere que la contribución de las cadenas hidrocarbonadas sobre las características estructurales de las moléculas de tensioactivo son similares en ambos tipos de lípidos.

Estructuras sólidas, líquido condensadas o líquido expandidas son posibles para monocapas de monoestearina esparcidas sobre agua desionizada o sobre soluciones acuosas conteniendo solutos polares a distintas concentraciones. La existencia de una estructura u otra depende de la temperatura y de la composición de la subfase, siendo más significativo el efecto ejercido por el tipo de soluto contenido en el sustrato que la concentración de éste. Se puede establecer que, en general, un aumento en el número de grupos hidroxilos en la formulación de la molécula de soluto que constituye la disolución de la subfase produce una expansión de la configuración de las moléculas de la monocapa. Un incremento en la temperatura del sistema favorece también una transición hacia una estructura más expandida. Estos efectos son cualitativamente aditivos.

Las diferentes estructuras que adoptan las monocapas de monoestearina en las subfases estudiadas se deben a la variación que tiene lugar en las propiedades físicas de la subfase y en el balance de fuerzas lípido-lípido y lípido-subfase, al añadir un soluto polar. Cuando se emplea etanol como soluto en la subfase acuosa, el comportamiento de las monocapas de monoestearina es prácticamente distinto al que presenta en el resto de las

subfases. La adición de etanol produce cambios significativos en los valores de las propiedades físicas de la subfase acuosa que pueden ser los responsables de las diferencias estructurales observadas. Por el contrario, las diferencias entre las propiedades físicas del agua y las de las disoluciones acuosas de azúcares, a las concentraciones estudiadas en este trabajo, son muy pequeñas para justificar una modificación en las características estructurales de las monocapas. Estos cambios deben ser explicados, por tanto, en base a una modificación de las interacciones lípido-lípido y lípido-subfase.

La presencia o no de soluto en la subfase acuosa así como el tipo de soluto añadido ejercen también una influencia significativa sobre la estabilidad de las monocapas. La existencia de monocapas inestables ha sido asociado con una contracción de las isothermas al aumentar la temperatura. Este hecho puede ser atribuido a diferentes causas. A presiones superficiales superiores a la presión de esparcimiento de equilibrio (π_e), la formación de estructuras tridimensionales por colapso de la monocapa puede ser el mecanismo controlante de esta pérdida de área (101). Sin embargo, a $\pi < \pi_e$, otros mecanismos son posibles (101) tales como el arrastre de moléculas por evaporación de la subfase al aumentar la temperatura, la disolución de las moléculas del tensioactivo en el seno de la fase, o las características reológicas de la película. Gabrielli y col. (102) atribuyen este comportamiento a diferencias en el grado de hidratación de los grupos polares. La aparición en los sistemas monoestearina-etanol de una reducción en el área por molécula incluso a bajas temperaturas podría indicar que la contracción de las isothermas se debe a un proceso

de solubilización y no a una evaporación de la subfase (100). Al aumentar la temperatura, para concentraciones elevadas de etanol en la subfase, se incrementa la solubilidad de la monocapa manteniéndose su estructura. Por tanto, la esperable expansión de la monocapa con la temperatura, se compensa con la disolución de las moléculas.

La posibilidad de que exista disolución de la monocapa en el seno de la subfase, justificaría la disminución observada en los valores de la presión de colapso y del área límite, cuando aumenta la concentración de etanol de la subfase. Una elevada presión de colapso se ha asociado con un incremento en las fuerzas de cohesión de van der Waals entre las moléculas que forman la monocapa (49,50), lo que determina cuándo las moléculas pueden formar una monocapa insoluble (32,103). Por tanto, un cambio en la presión de colapso puede ser indicativo de la importancia de las interacciones entre las moléculas formadoras de la monocapa o entre éstas y los componentes de la subfase. Además, una reducción en los valores del área límite puede significar una estructura más rígida, o deberse también a una disolución de moléculas de la monocapa.

La estabilidad de las monocapas de monoestearina, está muy relacionada con su estructura. En general, las estructuras expandidas tienden a estabilizar la monocapa, cualquiera que sea el tipo de soluto que forma la disolución utilizada como subfase. La influencia de la concentración de soluto en la subfase sobre la solubilidad es desigual y función del tipo de soluto. Sin embargo, la temperatura incide siempre de la misma forma sobre la estabilidad, un aumento de temperatura produce un

incremento de la solubilidad de las moléculas formadoras de la monocapa, que sobre un determinado soluto presenta previamente inestabilidad.

6.1. INFLUENCIA DE LAS PROPIEDADES FÍSICAS DE LA SUBFASE.

Como ha sido discutido previamente, las propiedades físicas de la subfase que pueden incidir directamente sobre la estructura o la estabilidad de las monocapas son la densidad, la viscosidad y la tensión superficial.

A) Influencia de la densidad y de la viscosidad.

Un aumento en la densidad y la viscosidad de la subfase produce películas más expandidas, hasta que el esfuerzo debido a la tracción viscosa se compense con la presión de esparcimiento de la monocapa (32,56,60).

El efecto global depende del sistema monocapa-soluto (99). Para las disoluciones de etanol empleadas en este estudio, la máxima diferencia en la densidad se observa entre el agua a 5°C ($\rho=0,99997$ Kg/litro) y solución acuosa de etanol con una concentración de 5 mol/litro a 40°C ($\rho=0,9553$ Kg/litro). Las diferencias en los valores de viscosidad son superiores: agua a 40°C, $\mu=6,568 \times 10^{-3}$ P, y disolución acuosa de etanol 5M, $\mu=3,8732 \times 10^{-2}$ P.

Lim y Berg (57) han publicado datos para monocapas de ácidos oleico y mirístico esparcidas sobre soluciones acuosa de glicerina. Los resultados indican que para concentraciones que exceden del 25% molar de soluto (aumento de la viscosidad de la fase del orden de 13×10^{-2}

P) tiene lugar una condensación de las monocapas. Los resultados obtenidos por MacArthur y Berg (56) con ácido mirístico empleando subfases cuyas viscosidades superan los $5,25 \times 10^{-2} \text{P}$ (15% molar en glicerina) y los $3 \times 10^{-2} \text{P}$ (4% molar en d-glucosa), muestran que una expansión de la monocapa tiene lugar en el rango más diluido. Los valores de viscosidades de las subfases empleadas en este estudio son del mismo orden de magnitud. De acuerdo con la idea de MacArthur y Berg (56), la aparente condensación observada puede ser debida a una compresión continua de la monocapa demasiado rápida. Cadenhead y col. (58,59) observaron que en monocapas de diferentes lípidos se producía una expansión al aumentar la viscosidad de la subfase. Recientemente se ha informado que, para monocapas de fosfolípidos, la composición de la subfase puede conducir a una expansión o una contracción de las mismas (104).

La presencia de azúcares en la subfase conduce a una expansión de las monocapas de monoestearina, que podría deberse a un aumento en la viscosidad y la densidad de la subfase. Sin embargo, a la mayor velocidad de compresión estudiada en este trabajo ($12 \times 10^{-2} \text{ nm}^2 \cdot \text{molécula}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$) y para la subfase con máxima densidad y viscosidad, no tiene lugar una compensación entre el esfuerzo debido a la tracción viscosa y la presión de esparcimiento de la monocapa. Estos resultados son concordantes con los obtenidos con ácidos grasos por MacArthur y Berg (56).

B) Influencia de la tensión superficial de la subfase.

La existencia de convección en el seno de la fase líquida, motivada por la existencia de un gradiente de tensión superficial (efecto Marangoni), explicaría las modificaciones en las estructuras de las monocapas debidas a la presencia de etanol en la subfase. Este gradiente de tensión superficial puede producirse por una diferencia local de temperatura o de concentración. Además, una agitación de la subfase puede contribuir a las interacciones lípido-subfase lo que puede ocasionar una pérdida de moléculas en la película por difusión hacia el seno de la fase. Un incremento en la temperatura ayuda a esta difusión. Este hecho es concordante con los valores estimados para el coeficiente de difusión de monoestearina en soluciones acuosas de etanol (105). El efecto Marangoni ha sido observado en compresiones rápidas de monocapas (106) y puede ser importante en situaciones ingenieriles de transferencia de materia (107,108). Hay referencias en la bibliografía de la existencia de una relación entre el efecto Marangoni y la estabilización de emulsiones y espumas (70).

6.2. INTERACCIONES EN LA INTERFASE.

El otro factor que incide sobre la disposición de las moléculas en la monocapa al variar la composición de la subfase es el tipo de interacción existente entre las moléculas de lípidos y entre éstas y las de la subfase.

Las fuerzas intermoleculares que actúan en una monocapa pueden ser interacciones entre los grupos polares y atracciones o interacciones de van der Waals entre las cadenas hidrocarbonadas. La mayor o menor contribución de ambas puede conducir a transiciones de fase en la monocapa. Además, un balance de todas las fuerzas existentes entre moléculas de monocapas frente a las que se establecen entre éstas y las de la subfase puede servir para explicar la estabilización de una monocapa o la disolución de la misma en el seno de la fase.

En el caso del etanol, no existe un gran impedimento estérico para que los grupos -OH se orienten verticalmente en la interfase. Las interacciones entre las moléculas de la monocapa y las de la subfase puede incrementar la atracción de las moléculas formadoras de la monocapa por la subfase acuosa, ayudado por la presencia de determinados solutos en la subfase. Cuando el grupo polar de la monoestearina se sumerge, las cadenas hidrocarbonadas se sumergen parcialmente también, reduciendo el área ocupada por cada molécula. Esto se confirma por los resultados obtenidos empleando soluciones acuosas de etanol a concentraciones de 5 mol/litro. Las interacciones lípido-subfase pueden ser de tal orden de magnitud que una fracción de la monocapa se solubilice. La existencia de esta pérdida de moléculas en la película puede comprobarse por el desplazamiento de las isotermas

hacia menores requerimientos de área a medida que se incrementa la temperatura (ver Figura 5.11). Una contracción de las isothermas puede explicarse si existe disolución de la película ya que el área por molécula (A) se calcula asumiendo que todas las moléculas de tensioactivo permanecen en la superficie.

En la Figura 6.1 se muestran los resultados correspondientes a la realización de ciclos continuos de compresión-expansión en monocapas de monoestearina esparcidas sobre soluciones acuosas de etanol 5M. Se indican los tiempos transcurridos desde el esparcimiento de la monocapa hasta el comienzo de cada registro. Se observa que la pérdida de moléculas de monoestearina que tiene lugar en estos sistemas es irreversible. Las isothermas no retornan a su estado original cuando se realiza una recompresión después de un período de espera de 24 horas estando la barrera de compresión en la posición correspondiente al área máxima ($\pi=0$).

La reversibilidad de esta pérdida de moléculas depende de la monocapa y de las características de la subfase (presión superficial, velocidad de compresión, temperatura, composición y concentración). Si se establece un equilibrio entre las moléculas de la película y las de la zona subsuperficial, una difusión de moléculas de lípidos desde la película hacia esta zona puede producir una posterior difusión de las mismas hacia el seno de la fase. En este caso, se produce por disolución una pérdida irreversible de moléculas de la película. Pero si no existe tal equilibrio, la difusión molecular hacia la subsubfase producida durante la compresión de la película se compensa con la expansión. La disolución sería, por

tanto, reversible y las isothermas registradas coincidentes.

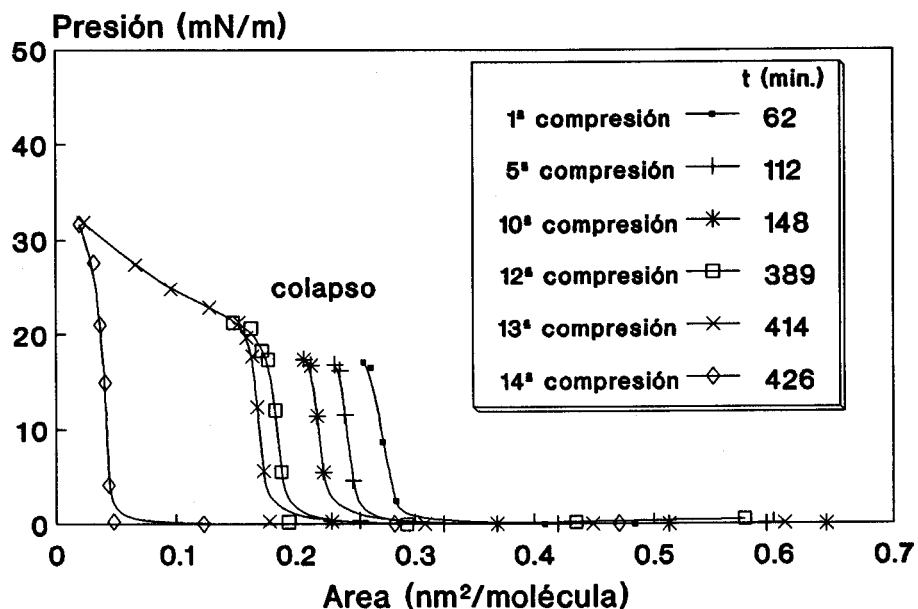


Figura 6.1: Isothermas π -A de monoestearina sobre soluciones acuosas de etanol 5M obtenidas mediante ciclos continuos de compresión-expansión a 25°C. Se incluye el tiempo desde que la película ha sido esparcida hasta el comienzo de cada compresión (t, minutos).

La estabilidad de la película puede ser cuestionada incluso aunque se produzca expansión de la estructura. En el caso de monocapas de monoestearina esparcidas sobre agua, las presiones de esparcimiento de equilibrio (π_e) han sido determinadas por Cadenhead y Balthasar (95). El máximo valor es 30 mN/m, determinada entre 20 y 40°C. Las películas sólidas o líquido-condensadas obtenidas a presiones superficiales superiores a la presión de esparcimiento de equilibrio, por lo tanto, son termodinámicamente inestables. Sin embargo, las películas

pueden permanecer en un estado metaestable durante horas, como ha sido descrito por Pezron y col. con películas de monopalmitina (109).

En presencia de los diversos azúcares, cabe destacar las altas presiones a las que tiene lugar el colapso de la monocapa. Un aumento en la presión de colapso puede deberse a un incremento en las interacciones entre las cadenas hidrocarbonadas de las moléculas de monoestearina (32, 49, 50).

Para estos sistemas, los valores del área límite descienden cuando la presión de colapso aumenta, lo cual es contrario a lo que sucede empleando soluciones acuosas de etanol como subfase. A las menores áreas por molécula, el aumento en las interacciones entre las cadenas hidrocarbonadas de moléculas de monoestearina esparcidas sobre soluciones acuosas conteniendo azúcares, puede producir una estabilización de la monocapa que evita su disolución en el seno de la subfase. Si se acepta como criterio cualitativo para el establecimiento de una disolución de la monocapa el desplazamiento de las isotermas hacia el eje de presiones a medida que se incrementa la temperatura, los resultados obtenidos con glucosa, fructosa o sacarosa muestran que la presencia de un azúcar en la subfase actúa como una barrera que impide la difusión molecular de la monocapa.

Las diferencias entre los efectos producidos por el etanol y los azúcares sobre las características estructurales de las monocapas estudiadas, pueden deberse, por tanto, a diferencias en las características superficiales en ambos tipos de sustancias. En el caso del etanol, los grupos hidrófilos terminan en una cadena

corta. Las pequeñas moléculas que lo constituyen están realmente adsorbidas en la interfase y pueden interaccionar con las moléculas de la monoestearina produciendo una expansión de las monocapas a bajas concentraciones y una solubilización de la película a mayores concentraciones. Los azúcares, en cambio, presentan moléculas sin una especial afinidad por la interfase aire/agua (la tensión superficial de las soluciones acuosas de azúcares es mayor que la tensión superficial del agua). Sus grupos hidrófilos, que le confieren solubilidad en la fase acuosa, emergen a través de su estructura. Las interacciones lípido-subfase son del tipo puentes de hidrógeno entre los grupos hidroxilos de las moléculas de azúcar y de las moléculas de monoestearina con las moléculas de agua próximas a la interfase. Como consecuencia, la estructura es más expandida y la monocapa más estable.

7. CONCLUSIONES

7. CONCLUSIONES.

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

* Las monocapas de monoestearina esparcidas sobre disoluciones acuosas de etanol o azúcar (glucosa, fructosa o sacarosa) exhiben un variado polimorfismo estructural. Las monocapas adoptan estructuras sólida, líquido condensada o líquido expandida, en función de la temperatura y de la composición de la subfase.

** Un aumento de temperatura favorece la existencia de una estructura expandida en la monocapa.

** El efecto que ejerce el tipo de soluto en la interfase sobre la estructura de la monocapa, es más importante que el ejercido por la concentración del mismo.

* La temperatura y la composición de la subfase pueden modificar también la estabilidad de las monocapas.

** Cuando está presente el etanol en la subfase, se observa un desplazamiento de las isotermas hacia menores requerimientos de área, lo que se ha asociado a una pérdida de moléculas por disolución en la subfase.

** Un incremento de temperatura aumenta la solubilidad de las moléculas que forman las monocapa que, sobre un determinado soluto, presentan inestabilidad.

* La estructura y la estabilidad de las monocapas de monoestearina pueden ser una consecuencia del efecto de la presencia de soluto en la subfase sobre las propiedades físicas de ésta, y/o sobre las interacciones lípido-lípido y lípido-subfase.

** Los efectos de las interacciones que se producen entre las moléculas de soluto en la subfase y la monoestearina dependen del tipo de soluto. Con etanol en la subfase se produce un doble efecto: una expansión y/o una solubilización parcial de la monocapa. La pérdida de moléculas desde la monocapa es cuantitativamente mayor al aumentar la concentración de etanol en la subfase. Con azúcares en la subfase, las interacciones lípido-lípido se deben únicamente a puentes de hidrógeno que se establecen entre las moléculas de azúcar y las de monoestearina. Como consecuencia, la monocapa es más expandida.

** Las diferencias entre los efectos producidos por el etanol y los azúcares en la subfase sobre la estructura de las monocapas de monoestearina pueden deberse a diferencias en las características superficiales de ambos tipos de sustancias.

8. BIBLIOGRAFIA

8. BIBLIOGRAFIA.

- (1) ALLEN, J.St.ANGELO. "A brief introduction to food emulsions and emulsifiers" en "Food emulsifiers: Chemistry, Technology, Functional properties and Applications". Elsevier, Amsterdam, 1989.
- (2) RODRIGUEZ PATINO, J.M., de la FUENTE FERIA, J., GOMEZ HERRERA, C. Grasas y Aceites 41, 179 (1990).
- (3) KROG, N.J., RIISOM, T.H., LARSSON, K. "Applications in the food industry:I" en "Encyclopedia of Emulsion Technology". (P. Becher, Ed.), p.321. Dekker, New York, 1985.
- (4) DICKINSON, E., STAINSBY, G. Food Technol. 41, 74 (1987).
- (5) CHARAMBOLUS, G., DOXASTAKIS, G. (Eds.). "Food emulsifiers: Chemistry, Technology, Functional properties and Applications". Elsevier, Amsterdam, 1989.
- (6) DICKINSON, E., STAINSBY, G. (Eds.). "Advances in food emulsions and foams". Elsevier, London, 1988.
- (7) CAVALLO, J.L., CHANG, D.L., SALEEB, F.Z. en "Food emulsions and foams: Theory and Practice". (P.J. Wan, Ed.), AIChE Symposium Series, Vol.86, No.277, p.16, Am. Inst. of Chem. Engineers, New York, 1990.
- (8) ARTZ, W.E. "Emulsifiers" en "Food Additives" (A.L. Branen, P.M. Davidson y S. Salminen, Eds.), p.347. Dekker, New York, 1990.
- (9) DICKINSON, E., STAINSBY, G. "Colloids in foods". Applied Science Publishers, London, 1982.
- (10) DOUBLIER, J.L. "Agents émulsifiants: Structura chimique, Models d'action. Aplicacions". Actualités scientifiques et techniques en I.A.A., No.12, París, 1977.

- (11) WALSTRA, P. en "Encyclopedia of Emulsion Technology". (P.Becher, Ed.), p.57. Dekker, New York, 1983.
- (12) PARKER, N.S. CRC Crit. Rev. Food Sci. Nut. 25, 716 (1988).
- (13) KROG, N., LAURIDSEN, J.B. "Food emulsifiers and their association with water". (S. Friberg, Ed.), p.67. "Food Emulsions". Dekker, New York, 1976.
- (14) LAURIDSEN, J.B. J. Am. Oil Chem. Soc. 53, 400 (1976).
- (15) de la FUENTE FERIA, J. "Estudio de Monocapas de ácidos grasos sobre disoluciones que contienen grupos alcohólicos presentes en formulaciones alimentarias". Tesis de Licenciatura, 1989.
- (16) GRIFFIN, W.C., en "Encyclopedia of Chemical Technology", Vol.8. Interscience Pub., New York, 1965.
- (17) SHINODA, K., ARAI, H. J. Colloid Interface Sci. 25, 429 (1967).
- (18) TADROS, T.F., VINCENT, B. "Emulsion stability" en "Encyclopedia of Emulsion Technology" (P.Becher, Ed.), p.132, Vol.I. Dekker, New York, 1985.
- (19) ADAMSON, A.W. "Physical chemistry of surfaces" (John Wiley and Sons, Eds.), New York, 1976.
- (20) WELLMAN, V.E., TARTAR, H.V. J. Phys. Chem., 34, 379 (1930).
- (21) SALISBURY, R., LEUALLEN, E.E., CHAVKIN, L.T. J. Am. Pharm. Assoc. (Sci., Ed.) 43, 117 (1954).
- (22) ROBERTSON, T.B. Kolloid-A 7, 7 (1910).
- (23) PICKERING, S.U. J. Chem. Soc., 1907, 2002; ver también SMITH, E.L. J. Phys. Chem. 36, 1401 (1932).
- (24) CLOWES, G.H.A. J. Phys. Chem. 29, 407 (1916).
- (25) BOWCOTT, J.E., SCHULMAN, J.H. Z. Elektrochem. 59, 283 (1955).
- (26) PRINCE, L.M. J. Colloid Interface Sci. 52, 182 (1975).

- (27) FRIBERG, S.E. "Emulsion stability" en "Emulsions-A Fundamental and Practical Approach". (J. Sjöblom, Ed.), p.1, 1992.
- (28) LIN, T. J. J. Sco. Cosmet. Chem. 29, 117 (1978).
- (29) FRIBERG, S.E., MANTELL, L., LARSSON, M. J. Colloid Interface Sci. 29, 155 (1969).
- (30) FRIBERG, S.E., JANSSON, P.O., CEDERBERG, E. J. Colloid Interface Sci. 55, 614 (1976).
- (31) BARRY, B.W. Adv. Colloid Interface Sci. 5, 37 (1975).
- (32) GAINES, G.L. "Insoluble Monolayers at Liquid-Gas Interface", p.136. Interscience Pub., New York, 1966.
- (33) LARSSON, K., FRIBERG, S.E. "Food emulsions", 2nd Ed., Dekker, New York, 1990.
- (34) ALS, G., KROG, N. en "Proceedings of World Conference on Oleochemicals into the 21st Century". (T.H. Applewhite, Ed.) p.67, Am. Oil Chemists' Society, Champaign, IL, 1991.
- (35) DOXASTAKIS, G., ALEXANDER, A.E. J. Colloid Sci. 16, 57 (1961).
- (36) RUIZ CRUZ, J., JANER DEL VALLE, H.L. Grasas y Aceites 38, 45 (1987).
- (37) RIEGO MARTIN, M.B., GOMEZ HERRERA, C. Grasas y Aceites 39, 44 (1988).
- (38) LARSSON, K. Prog. Chem. Fats Other Lipids 16, 163 (1978).
- (39) KIM, S.H., KINSELLA, J.E. J. Food Sci. 50, 1526 (1985).
- (40) GRAHAM, D.E., PHILLIPS, M.C. J. Colloid Interface Sci. 76, 227 (1980).
- (41) GERMAN, J.B., O'NEILL, T.E., KINSELLA, J.E. J. Am. Oil Chem. Soc. 62, 1358 (1985).
- (42) DJABBARAH, N.F., WASAN, D.T., AIChE J. 31, 1041 (1985).

- (43) LANGE, H., JESCHKE, P. "Surface monolayers" en "Nonionic Surfactants. Physical Chemistry" (M.J. Schick, Ed.). Dekker, New York, 1987.
- (44) TER MINASSIAN-SARAGA, L. Pure Appl. Chem. 57, 621 (1985).
- (45) PRAUDIC, V., DRAGCEVIC, D. J. Etud. Pollut. Mar Mediterr. 5th, p. 73, 1980 (Publ. 1981).
- (46) LANGMUIR, I. J. Am. Chem. Soc. 39, 1848 (1917).
- (47) BRETON, M. J. Macromol. Sci. Rev. Macromol. Chem.C 21, 61 (1981).
- (48) IVANOV, I.B. (Ed.). "Thin Liquid Films". Dekker, New York, 1988.
- (49) RIES, H.E., KIMBALL, W.A. "Structure of fatty-acid monolayers and a mechanism for collapse"- 2nd Int. Congress Surf. Act., Vol.I, p. 75, London, 1956.
- (50) LLOPIS, J, ESPAÑA, F., SAINZ, J.L., ALBERT, A. An. Quim. 69, 1229 (1973).
- (51) BUHAENKO, M.R., GOODWIN, J.W., RICHARDSON, R.M. "Thin Solid Films" 159, 171 (1988).
- (52) KULKARNY, V., KATTI, S. J. Colloid Interface Sci. 89, 40 (1982).
- (53) BINKS, B.P. Adv. Colloid Interface Sci. 34, 343 (1991).
- (54) BETTS, J.J., PETHICA, B.A. Trans. Faraday Soc., 52, 1581 (1956).
- (55) TOMOAI-A-COTISEL, M., ZSAKO, J., MOCANU, A., LUPEA, M., CHIFU, E. J. Colloid Interface Sci. 117, 464 (1987).
- (56) McARTHUR, B.W., BERG, J.C. J. Colloid Interface Sci. 68, 201 (1979).
- (57) LIM, Y.C., BERG, J.C. J. Colloid Interface Sci. 51, 162 (1975).
- (58) CADENHEAD, D.A., CSONKA, J.E. J. Colloid Interface Sci. 33, 188 (1970).

- (59) CADENHEAD, D.A., BEAN, K.E. *Biochim. Biophys. Acta* 290, 43 (1972).
- (60) DAVIES, J.T., RIDEAL, E.K. "Interfacial Phenomena". Academic Press (2nd. Ed.), p.217, London, 1963.
- (61) BROOKS, J.H., ALEXANDER, A.E. *J. Phys. Chem.* 66, 1851 (1962).
- (62) GERSHFELD, N. *J. Colloid Interface Sci.* 85, 28 (1982).
- (63) GAINES, G.L. *J. Colloid Interface Sci.* 28, 334 (1962).
- (64) WIRZ, J., NEUMAN, R. *J. Colloid Interface Sci.* 63, 583 (1978).
- (65) GERSHFELD, N. *Ann. Rev. Phys. Chem.* 27, 349 (1976).
- (66) BIKALDI, Z., NEUMAN, R. *J. Colloid Interface Sci.* 82, 480 (1981).
- (67) TER MINASSIAN-SARAGA, L. *J. Chim. Phys.* 52, 80,99,181 (1955).
- (68) PATLAK, C.S., GERSHFELD, N.L. *J. Colloid Interface Sci.* 25, 503 (1967).
- (69) BARET, J.F., BOIS, A.G., CASALTA, L., DUPIN, J.J., FIRPO, J.L., GONELLA, J., MELINON, J.P., RODEAU, J.L. *J. Colloid Interface Sci.* 53, 50 (1975).
- (70) McRITCHIE, F. *J. Colloid Interface Sci.* 56, 53 (1976).
- (71) LUCASSEN-REYNDERS, E.H., *Colloids Surf.* 25, 231 (1987).
- (72) HARKINS, W.D. "The physical Chemistry of Surface Films". Reinhold, New York, 1952.
- (73) STAUFF, J. *Phys. Chem. (Frankfurt)* N.F.10:24, 1957.
- (74) CADENHEAD, D.A. KELLNER, B.M.J., PHILLIPS, M.C. *J. Colloid Interface Sci.* 57, 224 (1976).
- (75) QUERALTO, A., CASTRO, R., OTERO, E. *An. Quim.* 76, 58 (1980).
- (76) MATUURA, R. *Maku* 7, 165 (1982).

- (77) ARNETT, E.M., HARVEY, N., PHILLIPS, L.R. *Langmuir* **4**, 1049 (1988).
- (78) GARRET, P. *J. Colloid Interface Sci.* **62**, 272 (1977).
- (79) GAINES, G. *J. Colloid Interface Sci.* **85**, 16 (1982).
- (80) DERVICHIAN, D.G. *J. Chem. Phys.* **7**, 931 (1939).
- (81) LUNDQUIST, M. *Prog. Chem. Fats Other Lipids* **16**, 101 (1978).
- (82) LANDAU, L., LIFSHITZ, E. "Statistical Physics". Oxford University Press, 1938.
- (83) LIFSHITZ, E. *Acta Phys. Chim., URSS*, **19**, 248 (1944).
- (84) JOLY, M. *J. Colloid Sci.* **5**, 49 (1950).
- (85) ADAM, N.K. "The Physics and Chemistry of Surface". 3rd. ed. Oxford University Press. Oxford (England), 1941.
- (86) KROG, N., BORUP, A.P. *J. Sci. Food Agric.* **24**, 691 (1973).
- (87) LARSSON, K. *Z. Phys. Chem. Neue Folge* **56**, 173 (1967).
- (88) FLACK, E. *Prod. Utilization Ind. Alim. Agric.* **93**, 1163 (1976).
- (89) LUTTON, E.S. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **42**, 1068 (1965).
- (90) JONSSON, B., WENNERSTROM, H. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **79**, 19 (1973).
- (91) LARSSON, K. *Chem. Phys. Lipids* **9**, 181 (1972).
- (92) ADAM, N.K., JESSOP, G. *Proc. Roy. Soc., London* **A101**, 452 (1922).
- (93) TER MINASSIAN-SARAGA, L. *J. Colloid Sci.* **11**, 398 (1956).
- (94) MERKER, D.R., DAUBERT, B.F. *J. Am. Chem. Soc.* **80**, 516 (1958).
- (95) CADENHEAD, D.A., BALTHASAR, D.M. *J. Colloid Interface Sci.* **107**, 567 (1985).
- (96) McRITCHIE, F. *J. Colloid Interface Sci.* **79**, 461 (1981)

- (97) GULIK, A., TCHORELOFF, P., PROUST, J.E. *Chem. Phys. of Lipids* 53, 341 (1990).
- (98) ADAM, N.K., BERRY, W.A., TURNER, H.A. *Proc. Roy. Soc.* 117, 532 (1927). London.
- (99) RODRIGUEZ PATINO, J.M., de la FUENTE FERIA, J., GOMEZ HERRERA, C. *J. Colloid Interface Sci.* 148, 223 (1992).
- (100) CADENHEAD, D.A., DEMCHAK, R.J. *Biochim. Biophys. Acta* 176, 849 (1969).
- (101) SMITH, R.D., BERG, J.C. *J. Colloid Interface Sci.* 74, 273 (1980).
- (102) GABRIELLI, G., PUGGELLI, M., FERRONI, E., CARUBIA, G., PEDOCCHI, L. *Colloids Surfaces* 41, 1 (1989).
- (103) DICKINSON, E. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II* 74, 821 (1978).
- (104) GORWYD, D., BARNES, G.T. *Langmuir* 6, 222 (1990).
- (105) REID, R.C., PRAUSNITZ, J.M., POLING, B.E. "The properties of Gases and Liquids". (McGraw-Hill, 5th Ed.). New York, 1987.
- (106) BOIS, A.G., IVANOVA, M.G., PANAIOTOV, I.I. *Langmuir* 3, 215 (1987).
- (107) RODRIGUEZ PATINO, J.M., ROSELLO SEGADO, A. *Int. Chem. Eng.* 26, 271 (1986). *An. Quím.* 79, Serie B, 378 (1983).
- (108) HANSON, C. (Ed.). "Recent Advances in Liquid-Liquid Extraction". Pergamon, London, 1971.
- (109) PEZRON, I., PEZRON, E., CLAESON, P.M., BERGENSTAHL, B.A. *J. Colloid Interface Sci.* 144, 449 (1991).