

C11

CONTROL Y ESTUDIO DEL PROCESO DE EMULSIFICACIÓN EN EMULSIONES PROTEICAS DE ACEITE EN AGUA MEDIANTE UN REÓMETRO DE MEZCLADO

Romero, Alberto¹; Pérez-Puyana, Víctor²; Marchal, Paul³; Choplin, Lionel³; Guerrero, Antonio¹.

1. Tecnología y Diseño de Productos Multicomponentes (TEP-229). Departamento de Ingeniería Química. Escuela Politécnica Superior. Universidad de Sevilla.
2. Tecnología y Diseño de Productos Multicomponentes (TEP-229). Departamento de Ingeniería Química. Facultad de Química. Universidad de Sevilla.
3. GEMICO, ENSIC. Université de Lorraine.

RESUMEN

En el presente trabajo se evalúa la importancia de controlar el proceso de emulsificación ya que tendrá una marcada influencia en las propiedades que presenten las emulsiones finales. Dicho control se ha efectuado con un reómetro de mezclado utilizando una geometría helicoidal, demostrando la utilidad de dicha herramienta inusual para el control durante el proceso de formación de emulsiones. En el caso de estudio, se han seleccionados emulsiones alimentarias de aceite en agua utilizando proteínas como agentes emulsionantes. La caracterización de las diferentes emulsiones preparadas engloba tanto medidas de sus propiedades de flujo como la distribución de tamaño de gotas atendiendo tanto a la influencia de variables de procesado (velocidad de agitación, pH, etc.) como su composición (tipo y concentración de proteína, concentración de aceite, etc.). Los resultados obtenidos reflejan la influencia de dichos parámetros tanto sobre la viscosidad de la emulsión como sobre el perfil de la distribución de tamaño de gota.

Palabras clave: *Reómetro de mezclado, Emulsificación, Viscosidad, Distribución Tamaño Gota.*

ABSTRACT

In the present work the importance of controlling the emulsification process is evaluated, as it will strongly influence the properties of the final emulsions. The control has been carried out with a mixer-type rheometer using a helical geometry, showing the utility of that unusual tool for the control during the formation of emulsions. In the case of the study, oil-in-water food emulsions have been selected using proteins as emulsifying agents. Furthermore, the characterization of the different prepared emulsions includes both measurements of their flow properties and the distribution of particle size, taking into account the influence of processing variables (agitation speed, pH, etc.) and their composition (type and concentration of protein, oil concentration, etc.). The results obtained reflect the influence of the above mentioned parameters both on the viscosity of the emulsion and on the profile of the drop size distribution.

Keywords: *Mixer-type rheometer, Emulsification, Viscosity, Droplet Size Distribution.*

Abreviaturas: *DSD, distribución de tamaño de gotas; rpm, revoluciones por minuto; SDS, Sodium Docecyl, % o %(P/P), porcentaje en peso; %(V/V), porcentaje en volumen; η , viscosidad*

INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

Una emulsión es el resultado del mezclado de dos líquidos inmiscibles mediante la dispersión en forma de gotas de uno, denominado como fase dispersa, en otro (fase continua). Para conseguir la formación de una emulsión de manera estable es necesario que la tensión interfacial sea mínima, para lo que se requiere el uso de una sustancia denominada emulsionante. Las propiedades de una emulsión (estabilidad, propiedades reológicas, etc.) dependen no sólo de la presencia de un agente emulsionante sino también de la distribución del tamaño de gota (Galus and Kadzinska, 2015), por lo que el proceso de formación de la emulsión es esencial. Considerando este proceso de formación, el uso de reómetros de

tipo mezclador, presenta la ventaja de extraer información reológica durante el proceso de formación de la emulsión, así como del producto final (emulsiones ya estabilizadas).

Por otro lado, la estabilidad de una emulsión es un factor esencial a tener en cuenta para realizar una emulsión. Una emulsión es estable cuando el número, tamaño y distribución de gota no cambian con el tiempo. Por tanto, la desestabilización de las emulsiones depende principalmente del tamaño inicial de las gotas, la reología de la fase continua y las interacciones entre partículas. De ahí que la vida y la estabilidad de una emulsión final están fuertemente correlacionadas con la distribución del tamaño de gota y las interacciones entre estas partículas en la fase dispersa (Melik and Fogler, 1988), la reología de la fase continua y el pH final de la emulsión debido a que altera la superficie de la proteína y, por lo tanto, modifica las interfaces formadas previamente (Romero, Córdoba, Guerrero, 2009).

En definitiva, el objetivo principal es poner de manifiesto la utilidad de un reómetro de mezclado para controlar el proceso de emulsificación y, por ende, las propiedades de las emulsiones resultantes. Para ello, se ha procedido a caracterizar emulsiones, estudiando la influencia de diferentes variables como son la concentración y el tipo de agente emulsionante, así como la velocidad de agitación durante el proceso de emulsificación. Dichas variables repercutirán sobre las propiedades finales de las emulsiones obtenidas.

METODOLOGÍA

Proceso de emulsificación

El reómetro de mezclado consiste en un recipiente cilíndrico equipado con un sistema doble helicoidal instalado en un reómetro de esfuerzo controlado RF II (Rheometric Scientific, EEUU). Se preparan diferentes emulsiones aceite en agua en dicho reómetro (girando a 0,8 rpm) con un homogeneizador Ultra Turrax T-25 (IKA, Alemania). El proceso detallado de emulsificación consiste en 4 etapas principales: (1) agitación de una dispersión proteica durante 30s con Ultra Turrax (UT), (2) adición de aceite y agitación con Ultra Turrax durante 420s, seguido de (3) 60s con agitación Ultra Turrax sin adición de aceite y finalmente, (4) 290s finales sin agitación ni adición para estabilizar el valor de viscosidad.

Caracterización de emulsiones

Las emulsiones se caracterizaron en función de tres variables: el tipo de agente emulsionante utilizado (concentrado proteico de albúmina, patata, arroz y cangrejo), la concentración de emulsionante (0,75; 1,50; 3,00 y 5,00 % (P/P)) y la velocidad de agitación durante el proceso de emulsificación (5000, 10000, 15000 y 20000 rpm). La concentración de aceite y el pH utilizado se mantuvieron constantes para todos los estudios (65% (P/P) y 3, respectivamente). Las variables utilizadas para cada uno de los estudios aparecen resumidas en la siguiente tabla (Tabla 1):

Tabla 3: Parámetros establecidos para cada uno de los estudios llevados a cabo

Variables	Concentración Aceite (%)	pH	Tipo Agente Emulsionante (Concentrados proteicos)	Concentración Agente Emulsionante (% (P/P))	Velocidad Agitación (rpm)
Tipo Agente Emulsionante	65	3	Albúmina Arroz Cangrejo Patata	3,00	15000
Concentración Agente Emulsionante	65	3	Albúmina	0,75 1,50 3,00 5,00	15000
Velocidad Agitación	65	3	Albúmina	3,00	5000 10000 15000 20000

- Ensayos reológicos:

Se realizaron curvas de flujo en un reómetro RF II (Rheometric Scientific, EEUU). Las medidas se realizaron a 25°C desde 0,1 a 10 Hz, utilizando una geometría tipo placa-placa (diámetro: 25 mm) con superficie rugosa, evitando así el deslizamiento de la muestra (gap: 1 mm).

- Distribución de Tamaño de Gota:

Medidas de la distribución del tamaño de gota (DSD) se realizaron en un equipo de dispersión de luz láser (Malvern Mastersizer 2000, Reino Unido). Se utilizó SDS como material de desagregación para facilitar la alteración de los flóculos (aglomeración de gotas), a menudo lograda por interacciones gota-gota (Hebishy, Buffa, Guamis, Blasco-Moreno, Trujillo, 2015).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Calibración Reómetro de mezclado

En primer lugar se llevó a cabo la calibración del reómetro de mezclado. Para ello, se estudió un fluido Newtoniano de viscosidad conocida (glicerina) y una de las emulsiones estudiadas, utilizando tanto la geometría convencional (platos paralelos) como el sistema helicoidal acoplado al reómetro. Los resultados mostrados en la Figura 1 demuestran que existe una muy buena concordancia entre ambas geometrías. Estos resultados confirman la validez del método utilizado para controlar la viscosidad de las emulsiones.

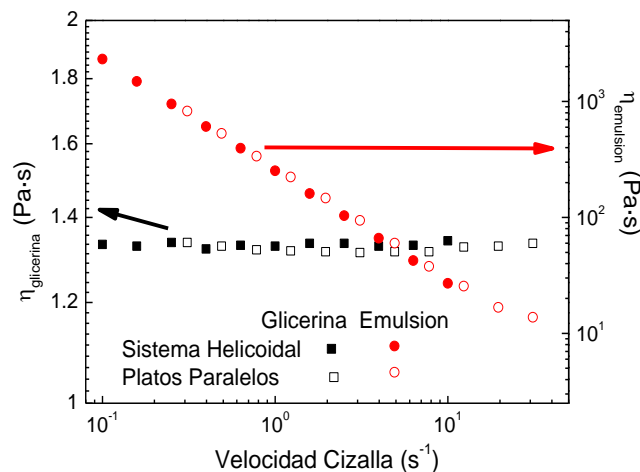


Figura 15: Valores de viscosidad (η) obtenidos en el reómetro de mezclado con el sistema helicoidal y la geometría convencional (platos paralelos) para la glicerina ($\eta_{glicerina}$) (fluido Newtoniano) y la emulsión ($\eta_{emulsion}$) de referencia (fluido no Newtoniano).

Evaluación del tipo de agente emulsionante

La Figura 2 muestra los resultados de la viscosidad obtenida del reómetro de tipo mezclador sobre el proceso de emulsificación para todos los sistemas de concentrados proteicos estudiados (arroz, cangrejo, patata y albúmina) a una concentración de aceite del 65% y a pH 3.

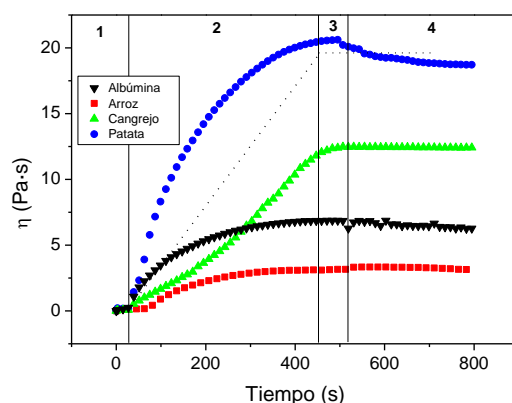


Figura 2: Evolución de la viscosidad a 0.8 rpm durante el proceso de emulsificación de emulsiones preparadas con diferentes agentes emulsionantes (concentrados proteicos de albúmina, arroz, cangrejo y patata). La línea de puntos corresponde con la evolución de fase oleosa durante el proceso.

Puede verse cómo la viscosidad de las emulsiones tiene una dependencia bastante marcada de la etapa de emulsificación. De ahí que, durante los primeros 30s (cuando el único componente es el concentrado proteico disperso en agua), la viscosidad no cambia durante el tiempo de mezclado. De hecho, no se encontraron diferencias significativas entre los distintos sistemas. Sin embargo, tras la adición de aceite (etapa 2), la viscosidad de los sistemas aumentó en cada caso hasta alcanzar un valor máximo. En esta etapa, se pueden encontrar dos comportamientos diferentes. Por un lado, las emulsiones basadas en arroz y albúmina alcanzaron un valor constante antes de terminar la adición de aceite. Por otro lado, las emulsiones de patata y cangrejo aumentan su viscosidad con la cantidad de aceite.

Por tanto, los perfiles de viscosidad revelan diferencias en función de la proteína utilizada. La viscosidad de la emulsión de patata es la más alta, mientras que la que se encuentra para las emulsiones usando arroz es la más baja. Las emulsiones basadas en cangrejo y albúmina mostraron un comportamiento intermedio.

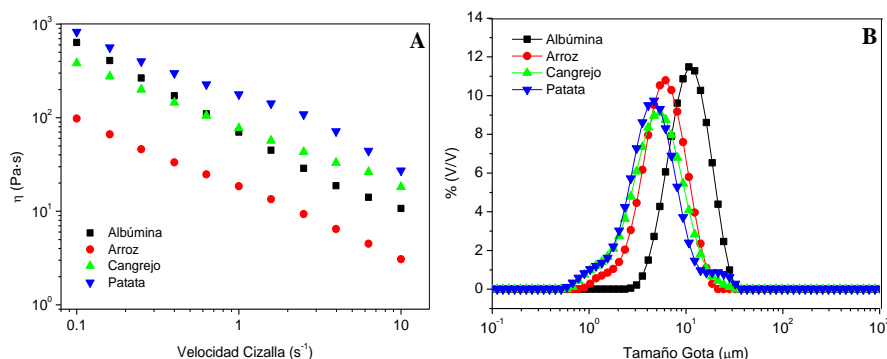


Figura 3: (A) Curvas de flujo y (B) Distribución de tamaño de gota de emulsiones preparadas con diferentes tipos de agente emulsionante (concentrados proteicos de albúmina, arroz, cangrejo y patata).

La Figura 3A muestra curvas de flujo para todas las emulsiones basadas en proteínas estudiadas (arroz, cangrejo, patata y albúmina). De forma general, cabe destacar el carácter viscoelástico de los sistemas estudiados, observándose en el descenso de la viscosidad con la velocidad de cizalla en el intervalo estudiado. En cuanto a la influencia de la naturaleza proteica, las emulsiones basadas en arroz son las menos viscosas. Por otra parte, la Figura 3B muestra la distribución de tamaño de gota para todas las emulsiones basadas en proteínas analizadas (albúmina, arroz, cangrejo y patata). Como norma general, las emulsiones a base de albúmina tienen los tamaños más altos y las emulsiones a base de patata los más bajos. Los resultados obtenidos de la viscosidad se pueden relacionar con el tamaño de gota ya que, en general, los valores de viscosidad más altos inducen tamaños de gota más pequeños.

Concentración de agente emulsionante

La Figura 4 muestra la evolución de la viscosidad de las emulsiones preparadas con diferente concentración de agente emulsionante (0,75; 1,50; 3,00 y 5,00 %).

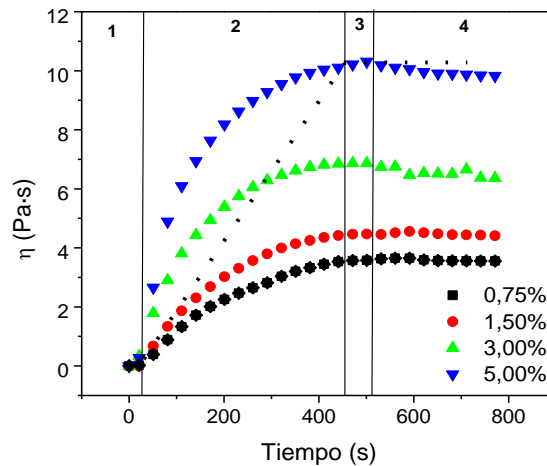


Figura 4: Evolución de la viscosidad a 0.8 rpm durante el proceso de emulsificación de emulsiones preparadas con diferentes concentraciones de agente emulsionante (0,75; 1,50; 3,00; 5,00 %). La línea de puntos corresponde con la evolución de fase oleosa durante el proceso.

El perfil es similar para todos los sistemas, mostrando una pendiente inicial alta (siendo más notable a mayor velocidad de agitación), relacionada con la adición de aceite y seguida por una disminución continua en la pendiente hacia un valor constante que corresponde al final de la adición de aceite. De acuerdo con los resultados mostrados en la Figura 4, la viscosidad de la emulsión depende de la concentración de proteína porque la emulsión obtenida con una concentración de proteína del 0,75% presenta una viscosidad final menor que la viscosidad obtenida con un 5,00% de proteína. Además, la viscosidad de la emulsión se estabiliza más claramente cuando el contenido de proteína es menor (0,75 y 1,50%).

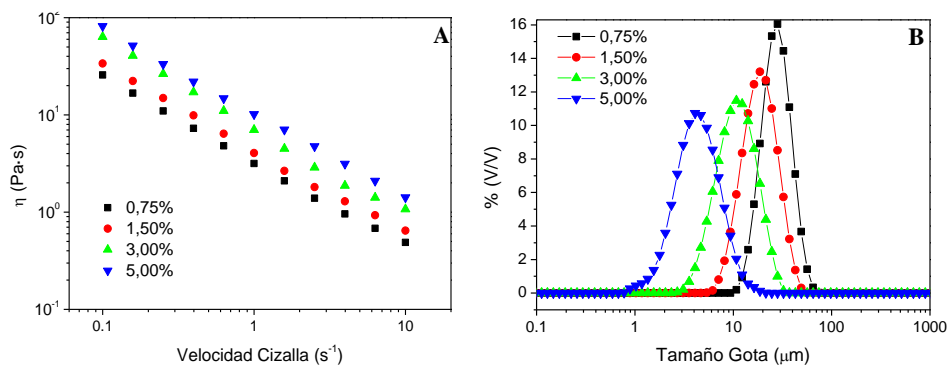


Figura 5: (A) Curvas de flujo y (B) Distribución de tamaño de gota de emulsiones preparadas variando la concentración de agente emulsionante (0,75; 1,50; 3,00 y 5,00 %).

Por otro lado, las propiedades de las emulsiones (viscosidad y distribución de tamaño de gota) se estudiaron y se muestran en las Figuras 5A y 5B. La viscosidad, que aparece en la Figura 5A, muestra una disminución a medida que aumenta la velocidad de cizalla. Comparando las diferentes emulsiones, la viscosidad fue más alta para las emulsiones con mayor concentración de proteínas (Nzihou, Bournonville, Marchal, Choplin, 2004). Por otro lado, la Figura 5B mostró las curvas de distribución de tamaño de gota con una forma unimodal, obtenidas para todas las emulsiones estudiadas, y mayores tamaños de gota cuando la concentración de proteína es menor.

Velocidad de agitación

La Figura 6 muestra la evolución de la viscosidad a 0.8 rpm durante el tiempo de emulsificación para emulsiones preparadas a diferente velocidad de agitación (5000, 10000, 15000 y 20000 rpm).

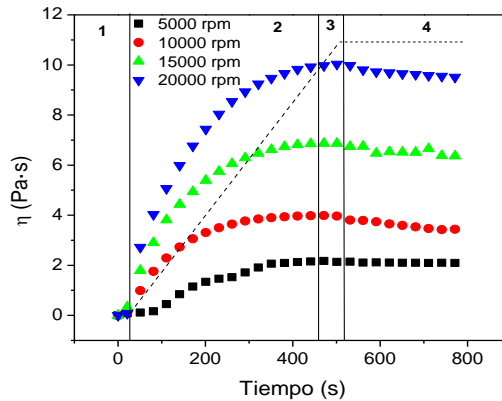


Figura 6: Evolución de la viscosidad (η) a 0.8 rpm durante el proceso de emulsificación de emulsiones preparadas a diferentes velocidades de agitación (5000, 10000, 15000 y 20000 rpm). La línea de puntos corresponde con la evolución de fase oleosa durante el proceso.

El perfil observado por todas las emulsiones es similar y consistente con el proceso de emulsificación explicado anteriormente. Además, la estabilización de la viscosidad de la emulsión se observa más claramente a velocidades bajas (5000 y 10000 rpm). La viscosidad final de las emulsiones estabilizadas aumenta conforme aumenta la velocidad, proporcionando mayor energía y aumentando considerablemente la viscosidad de la emulsión durante el proceso.

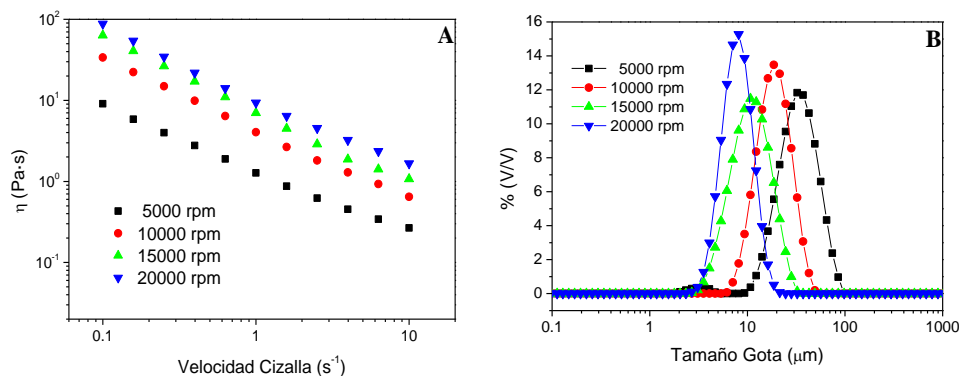


Figura 7: (A) Curvas de flujo y (B) Distribución de tamaño de gota de emulsiones preparadas a diferentes velocidades de agitación (5000, 10000, 15000 y 20000 rpm).

En la Figura 7A aparecen las propiedades de flujo de las emulsiones estabilizadas procesadas a diferentes velocidades de agitación. Todos los sistemas muestran una disminución continua de la viscosidad con la velocidad de cizalla aplicada (Cullen, 2009). Cuanto mayor sea la velocidad de agitación, mayor será la viscosidad, teniendo la misma secuencia en viscosidad que la que se muestra en la Figura 6.

Además, como se muestra en la Figura 7B, se observa una distribución unimodal en los perfiles de tamaño de gota para todas las emulsiones. En cualquier caso, se obtuvieron tamaños mucho más altos cuando las emulsiones se elaboraron a una velocidad de agitación menor, lo que se explica por un mecanismo de coalescencia que se produce cuando la velocidad de agitación es menor. En otras palabras, el proceso de formación de nuevas gotas se encuentra limitado frente a la coalescencia en los sistemas a menor velocidad de agitación.

CONCLUSIONES

Se ha validado un nuevo reómetro de mezclado para evaluar la viscosidad de las emulsiones durante el proceso de emulsificación. De hecho, se ha alcanzado una buena concordancia entre los datos obtenidos mediante el reómetro de mezclado y un reómetro convencional. Los resultados reflejan la importancia de controlar el proceso de emulsificación pues permite controlar las propiedades reológicas y microestructurales de la emulsión durante y al final del proceso.

Comparando las diferentes variables, se concluye que un aumento en la concentración de proteína y en la velocidad de agitación da lugar a sistemas con una mayor viscosidad y menores tamaños de partícula obteniéndose, por consiguiente, sistemas con una mayor estabilidad. Además, parece que las emulsiones estabilizadas con concentrado proteico de patata conduce a sistemas con mayor viscosidad y consecuentemente más estables.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen la financiación proporcionada por el Ministerio de Educación, Cultura y Deporte del Gobierno de España (JC2010-0117). Los autores también agradecen a la Universidad de Sevilla por la beca del V Plan Propio de Investigación.

BIBLIOGRAFÍA

- Cullen, P.J. (2009). *Food Mixing: Principles and applications*. Dublin, Ireland: Wiley-Blackwell.
- Galus, S.; Kadzinska, J. (2015). Food applications of emulsion-based edible films and coatings. *Trends in Food Science & Technology*, 45, 273-283.
- Hebisy, E.; Buffa, M.; Guamis, B.; Blasco-Moreno, A.; Trujillo, A.J. (2015). Physical and oxidative stability of whey protein oil-in-water emulsions produced by conventional and ultra high-pressure homogenization: Effects of pressure and protein concentration on emulsion characteristics. *Innovative Food Science and Emerging Technologies*, 32, 79-90.
- Melik, D.H.; Fogler, H.S. (1988). *Encyclopedia of emulsion technology, III*. Becher, P. (editor). New York, USA: Marcel Dekker.
- Nzihou, A.; Bournonville, B.; Marchal, P.; Choplin, L. (2004). Rheology and heat transfer during fly ash phosphatation in a rheo-reactor. *Chemical Engineering Research and Design*, 82, 637-641.
- Romero, A.; Cordobés, F.; Guerrero, A. (2009). Influence of pH on linear viscoelasticity and droplet size distribution of highly concentrated O/W crayfish flour-based emulsions. *Food Hydrocolloids*, 23, 244-252.