

SISTEMAS DISPERSOS



**PROPIEDADES
FUNCIONALES
DE PROTEINAS**

Sistema disperso

Partículas discretas (fase dispersa o discontinua) distribuidas en el seno de un fluido (fase dispersante o continua)

Fase

- Dominio confinado por una superficie cerrada
- Propiedades intensivas constantes en cada punto (y distintas a las del medio exterior)
- Superficie posee energía libre y ofrece resistencia a aumentar su tamaño
- Concepto válido cuando sus dimensiones sean \gg a las moleculares

Ejs. No constituyen fases:

Agregados de moléculas proteicas en suspensión en un medio acuoso (por tamaño y encerrar disolvente).

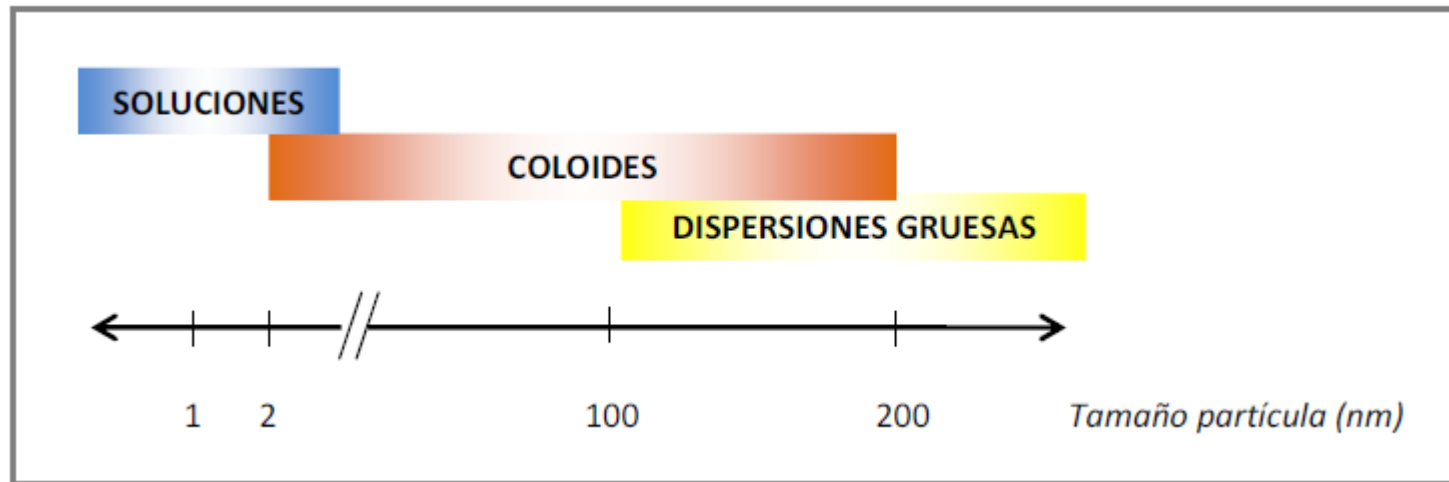
Gravedad o centrifugación produce separación de componentes (tampoco son fases por no existir superficie límite)

Agua y polisacárido en un gel (moléculas lineales de 1 nm de diámetro)

Coloides

Dispersión con partículas mucho mayores que moléculas pequeñas, no visibles en microscopio óptico (2 - 200 nm)

Tamaño de partículas mayor forma suspensión gruesa (separables por sedimentación o filtración convencional)



No separan por gravedad, filtración o centrifugación

No generan presiones osmóticas

Clasificación de los sistemas dispersos

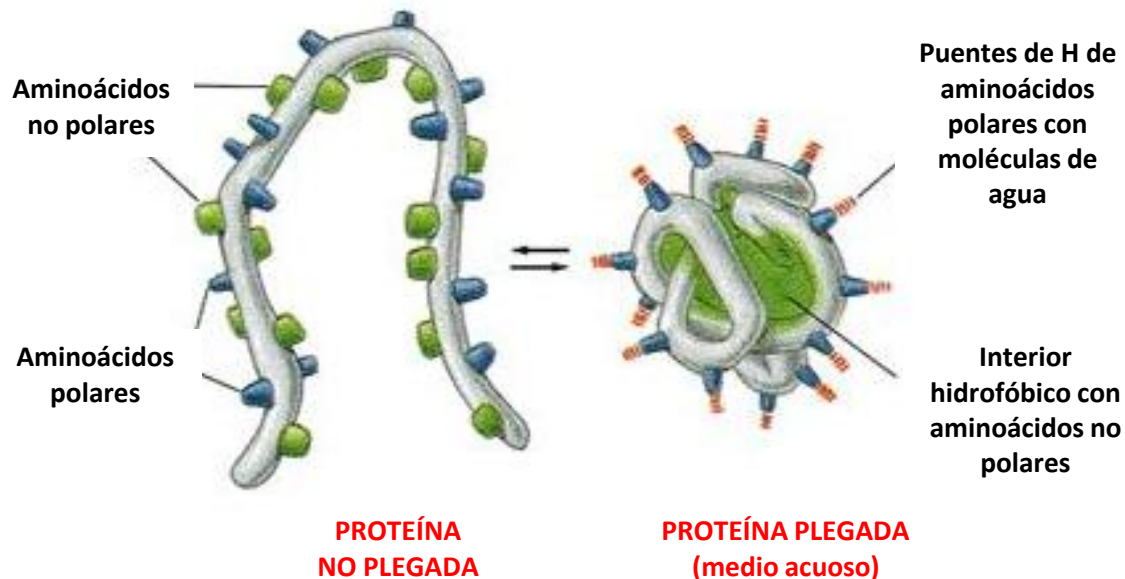
I. De acuerdo a la afinidad fase dispersa-dispersante (tendencia de una superficie, partícula o grupo funcional a solvatare)

LIÓFILOS (Hidrófilos cuando fase continua es acuosa) o **REVERSIBLES**

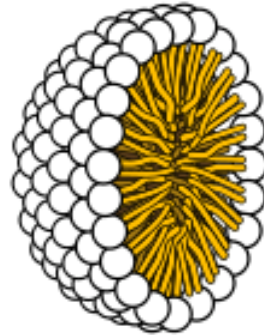
Existe afinidad entre partículas dispersadas y dispersantes

Ejs.

- Macromoléculas (polisacáridos, proteínas) en medio acuoso



- Coloides de asociación (moléculas anfifílicas en entorno acuoso forman micelas (cristales líquidos))



LIÓFOBOS (hidrófobos cuando la fase continua es acuosa) o **IRREVERSIBLES**

Partículas dispersadas repelen a las del medio dispersante

Emulsión de aceite en agua

Irreversible (no se forma espontáneamente)

Reversible en presencia de un film proteico

En ambos tipos de coloides: partículas discontinuas se mantienen en suspensión por interacciones electrostáticas con la fase dispersante

Coloides liófilos

Solvatación de partículas dispersas impide agregación y precipitación

Coloides liófilos

Teoría de Helmholtz Gouy de la doble capa eléctrica

Partícula dispersa presenta capa interna de iones fuertemente adsorbidos alineada con otra capa que posee carga opuesta a la primera

Carga neta de cada partícula es nula

Cargas del mismo signo que rodean a las partículas impiden agregación

II. De acuerdo al estado de agregación de ambas fases

| FASE CONTINUA | FASE DISCONTINUA | TIPO | EJEMPLOS |
|---------------|------------------|-----------------|---|
| Sólido | Sólido | Sol sólido | Chocolate, caramelos duros |
| | Líquido | Emulsión sólida | Manteca, margarina |
| | Gas | Espuma sólida | Algodón de azúcar, miga de pan, helados |
| Líquido | Sólido | Sol | Suero lácteo, "soluciones" proteicas |
| | Líquido | Emulsión | Mayonesa, crema, aderezos |
| | Gas | Espuma | Crema batida, espuma de cerveza |
| Gas | Líquido | Aerosol líquido | Niebla |
| | Sólido | Aerosol sólido | Humo |

ESTABILIDAD DE LOS COLOIDES

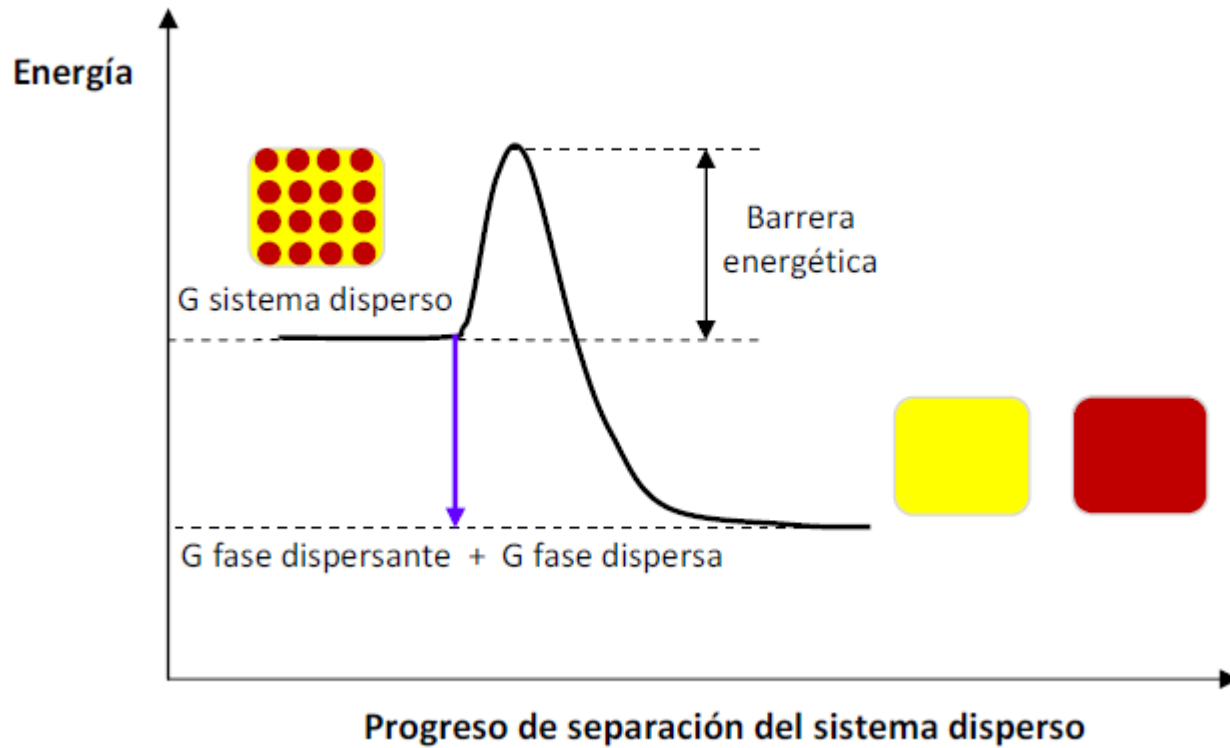
Termodinámicamente, a T cte. un sistema cambia espontáneamente hacia un estado de mínima energía

$$\Delta G = G_{\text{sma final}} - G_{\text{sma inicial}} < 0$$

Dispersiones coloidales presentan un estado de mayor energía libre que sus fases integrantes por separado

Tendencia a separarse por agregación de fase dispersa

Estabilidad depende de barreras energéticas que permiten mantener un sistema coloidal sin modificaciones aparentes (sistema metaestable)



Tecnológicamente es importante conocer los factores que influyen en el valor de barreras energéticas y cómo controlarlos

Dos tipos de barreras

- Eléctricas
- Mecánicas

Coloides liófilos

Repulsión eléctrica entre partículas dispersas con cargas idénticas (barrera eléctrica)

Energía de repulsión depende de:

Magnitud de la carga

Distribución de la carga

Atmósfera iónica que rodea a las partículas

Coloides liófilos

Barrera eléctrica + Barrera mecánica debido a la solvatación

A mayor solvatación de las partículas dispersas, mayor estabilidad del coloide

Son más estables que los liófilos

Pueden agregarse como coloide protector a uno liófilo

FENÓMENOS DE SUPERFICIE

- Se presentan en la frontera fases dispersa/dispersante
- Claves para establecer la estabilidad de un coloide

Superficie: borde entre una fase líquida y una gaseosa

Interfase: otros casos

Coloide tiende a disminuir área de contacto

Área superficial o interfásica tiende a ser la mínima posible

Tensión superficial o interfásica

Representa la fuerza que provoca reducción en el área de contacto entre dos fases

Fuerzas que afectan a cada molécula son diferentes en el interior del líquido y en la superficie

Molécula en el interior

Fuerzas compensadas
Menor energía

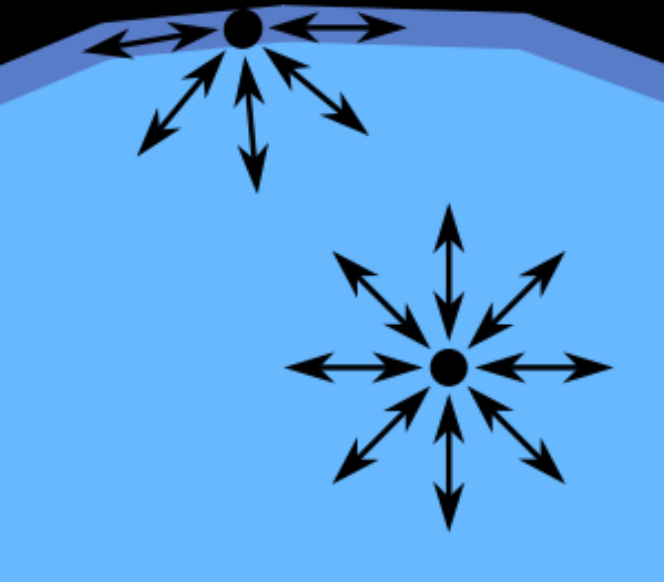
Molécula superficial

Fuerza neta hacia el interior del líquido
Mayor energía

Gas ejerce fuerza despreciable por \ll densidad que líquido

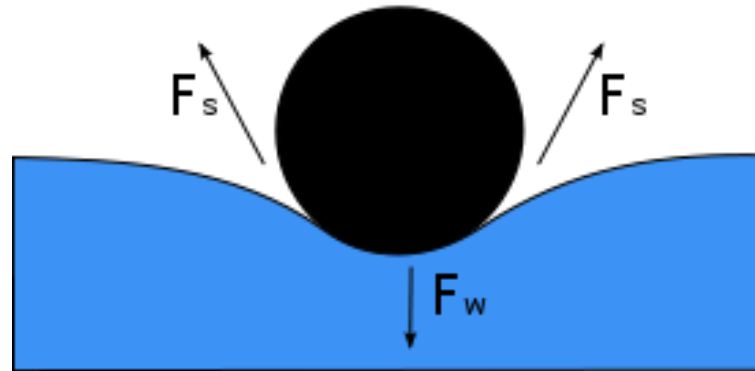
Para disminuir estado energético del líquido
se minimiza número de partículas en su superficie

Idem para interfases entre dos líquidos inmiscibles
(desequilibrio de fuerzas intermoleculares de diferente magnitud, de acuerdo a naturaleza de ambos líquidos)



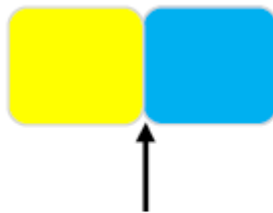
γ : tensión superficial

Fuerza en dinas que actúa perpendicular a cualquier línea de 1 cm de longitud en la superficie del líquido

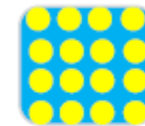


En coloides: enlaces de H y fuerzas atractivas de van der Waals responsables de tensiones superficiales e interfaciales

Dos líquidos inmiscibles formarán coloide si γ alcanza valor mínimo . Ej. aceite-agua



$\gamma = 17,6 \text{ dyn/cm}$
Menor área de contacto
interfasial



$\gamma < 10 \text{ dyn/cm}$
Gran área de contacto
interfasial



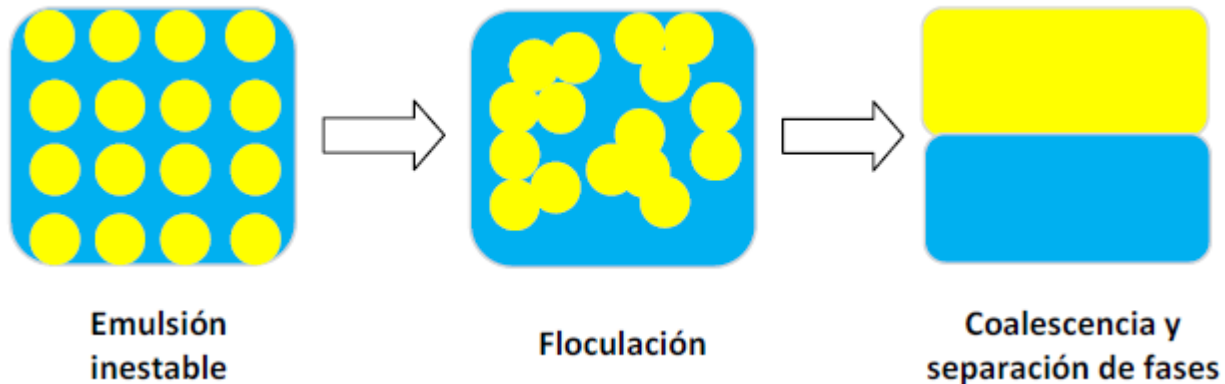
EMULSIONES

EMULSIONES

Coloides de dos líquidos inmiscibles entre sí

- Fase dispersa forma gotículas de 0,1 a 10 μm de diámetro suspendidas en medio dispersante
- Formación requiere energía
- Sistema inestable termodinámicamente
- Tiende a sufrir agregación de partículas dispersas

Floculación
Coalescencia / separación de fases



De acuerdo naturaleza de ambas fases:

Emulsiones aceite en agua (o/w)

Mayonesa, aderezos, etc.

Emulsiones agua en aceite (w/o)

Margarina, manteca, etc.

Efecto del tamaño de las partículas dispersas sobre aspecto de una emulsión o/w

< 0,03 μm : casi transparente

\cong 0,03 μm : blanco azulado

\cong 3 μm : blanco

\cong 30 μm : se percibe el color del aceite (amarillo, por ejemplo)

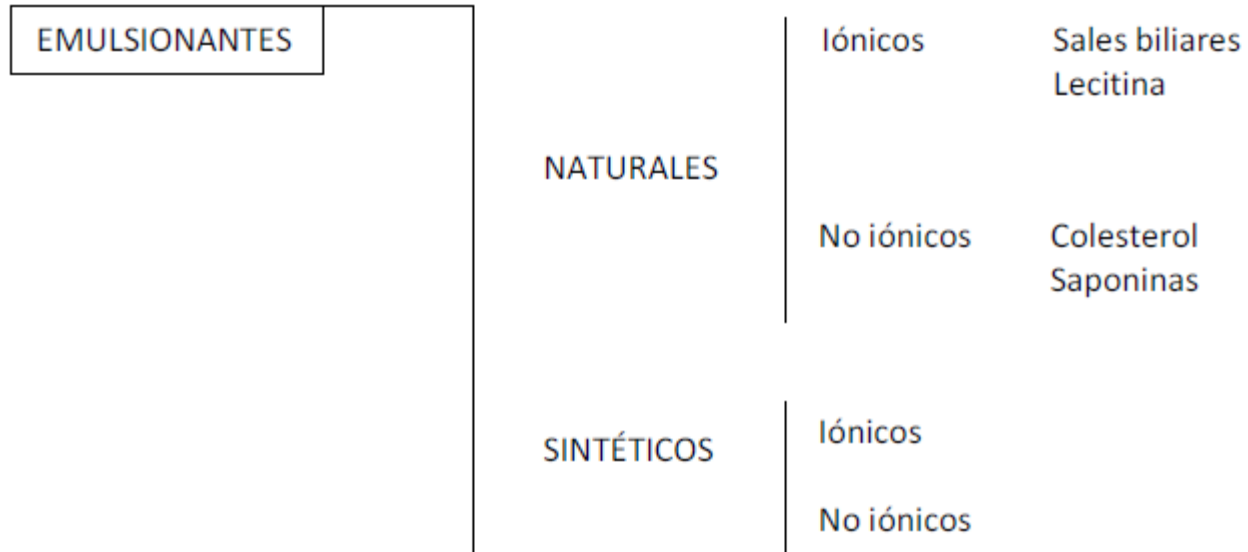
Emulsionantes

Estabilizan emulsiones (representan una barrera energética)

Agentes tensoactivos o surfactantes

Reducen tensión interfasial

Aumentan área de contacto entre fases



Emulsionantes tensoactivos

- Moléculas anfifílicas
- Su aptitud depende de su solubilidad en cada fase
- Mejor efecto cuando emulsionante es más soluble en fase continua

Emulsión *o/w*: requiere un emulsionante hidrosoluble

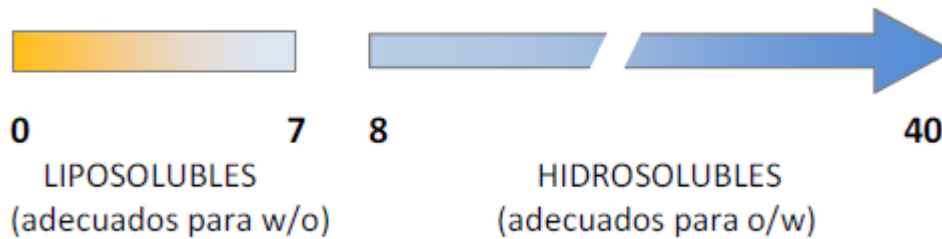
- Temperatura modifica regla

Si un emulsionante es soluble en agua fría, podrá ser soluble en lípidos a $> T$

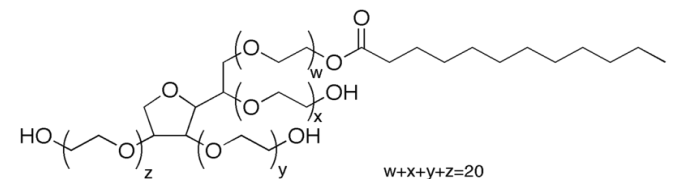
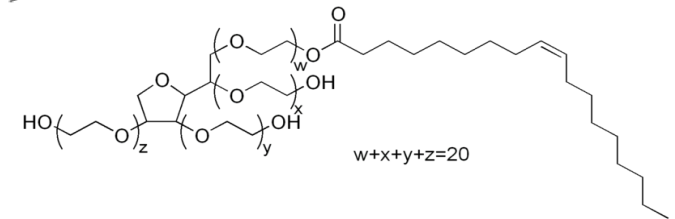
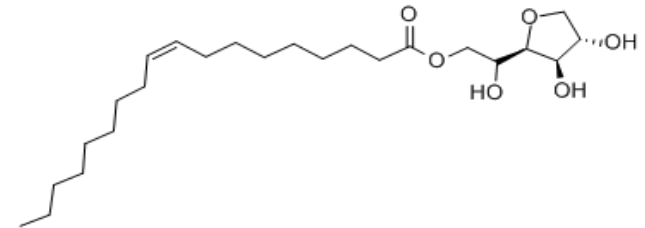
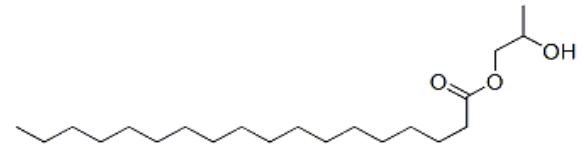
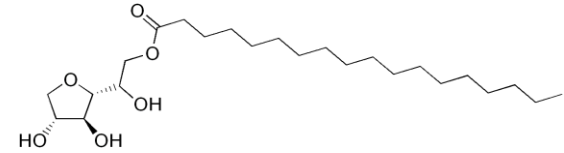
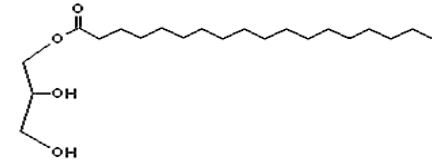
- Surfactantes iónicos: alta reactividad (neutralización de su carga y pérdida de sus propiedades emulgentes)

Valor BHL (balance hidrófilo-lipófilo)

- Índice empírico
- Selección de emulgente de acuerdo a solubilidad
- Escala de 0 a 40



| EMULSIONANTE | BHL |
|---|------|
| Monoestearato de glicerilo (GMS) | 3,8 |
| Monoestearato de sorbitol (Span 60) | 4,6 |
| Monoestearato de propilenglicol | 2,4 |
| Monooleato de sorbitol (Span 80) | 7 |
| Monooleato de polioxietilén-sorbitol o Polisorbato 80 (Tween 80) | 16 |
| Monolaurato de polioxietilén-sorbitol o polisorbato 20 (Tween 20) | 14,9 |
| Oleato de sodio | 18,2 |
| Estearil-2-lactilato de sodio | 21,5 |



Sorbitol: poliol obtenido por hidrogenación de la glucosa

Su esterificación con distintos ácidos grasos genera monooleato, monoestearato, monolaurato, monopalmitato, etc., (SPANS)

Reacción de Spans con óxido de etileno, genera derivados polioxietilénicos conocidos como polisorbatos (TWEENS)

Ej. Monoestearato de polioxietilensorbitol o Tween 60.

Otros estabilizantes de emulsiones

Emulgentes pueden complementarse con hidrocoloides (gomas, pectinas, celulosas modificadas, etc.), proteínas, y otras sustancias

- Aumentan viscosidad de fase continua (impiden movimiento de partículas dispersas)
- Forman películas alrededor de partículas
- Proteínas no son aptas para emulsiones w/o

Métodos para establecer el tipo de emulsión

Por conductividad

o/w: conducen fácilmente la corriente eléctrica

w/o: presentan baja conductividad eléctrica

Método del colorante

Por capacidad de un colorante en disolverse en fase dispersante

Método de la dilución

Agua se incorpora fácilmente a emulsión o/w

Aceite se incorpora fácilmente a emulsión w/o

Método por fluorescencia

Emulsiones w/o: fluorescen bajo luz UV

Método sensorial

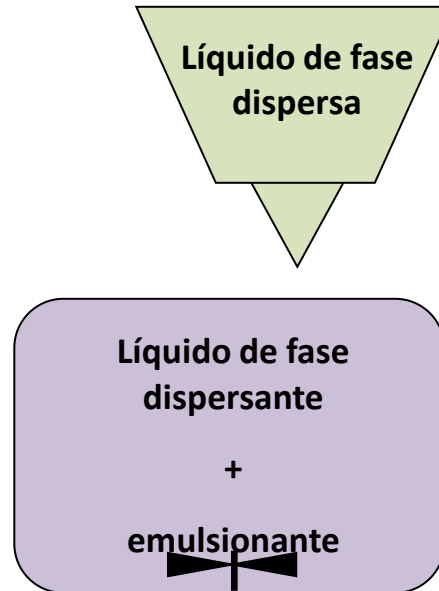
Emulsiones o/w: textura cremosa

Emulsiones w/o: untuosas y grasosas al tacto

Método de preparación de una emulsión

Fase dispersante + emulsionante se someten a agitación mecánica
Se agrega lentamente líquido de fase dispersa

(a menor velocidad de agregado menor tiempo para formación de emulsión)



Agitación por distintos medios

Batidoras, mezcladoras, homogeneizadores a presión o ultrasonido, etc.

Batidoras

- Baja eficiencia
- Glóbulos de fase dispersa de aproximadamente $10\ \mu\text{m}$

Ultrabatidoras

- Mayor velocidad de corte
- Diámetro promedio de las partículas dispersas: $5\ \mu\text{m}$

Molinos coloidales

- Superficie estacionaria estriada y rotor que gira a alta velocidad separado una pequeña distancia
- Grandes fuerzas de corte y turbulencia
- Partículas dispersas de unos $2\ \mu\text{m}$
- Efectivos para emulsiones de alta viscosidad ($> 1000\ \text{cP}$)
- Desarrollan calor
- Se logra espumado por introducción de aire

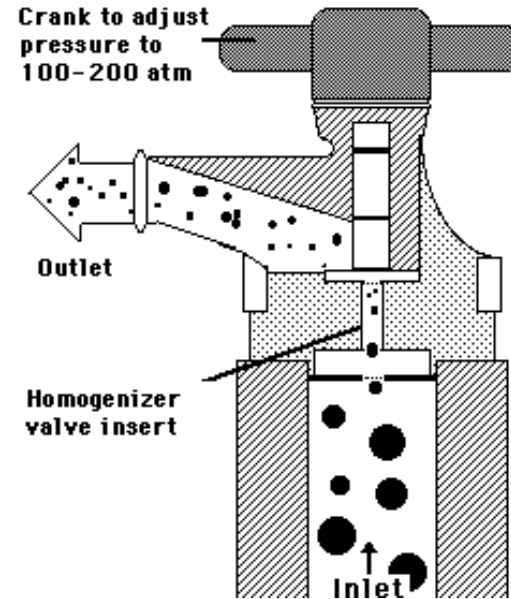


Homogeneizadores a presión

- Generan presiones del orden de 700 kg/cm²
- Aplicados en homogeneización de la leche
- Partículas dispersas de alrededor de 1 μm
- Distribución uniforme de tamaños

Sonicadores

- Ondas sonoras de alta frecuencia
- Producen cavitación
- No se logran glóbulos de tamaño uniforme
- Alto consumo de energía
- Uso limitado.



The background features a central bright white point from which numerous grey rays radiate outwards. Overlaid on these rays are many overlapping circles of varying sizes, some with dark grey outlines and others with lighter, semi-transparent fills, creating a bubbly, dynamic effect.

ESPUMAS

ESPUMAS

- Similares a emulsiones o/w (dispersiones de fluido hidrófobo en líquido hidrófilo)
- Diferencias considerables en propiedades

| Propiedad | ESPUMA | EMULSIÓN o/w | EMULSIÓN w/o |
|---|-----------|-----------------|-----------------|
| Diámetro de la partícula dispersa (m) | 10^{-3} | 10^{-6} | 10^{-6} |
| Fracción volumétrica | 0,9 | 0,1 | 0,1 |
| Número de partículas dispersas (m^{-3}) | 10^9 | 10^{17} | 10^{17} |
| Tensión interfasial (N/m) | 0,04 | 0,006 | 0,006 |
| Solubilidad fase dispersa en continua (v%) | 2,2 | 0 | 0,15 |
| Diferencia de densidades, D-C (kg/m^3) | -10^3 | -10^2 | 10^2 |
| Cociente de viscosidad D/C | 10^{-4} | 10^2 | 10^{-2} |
| Tiempos medios de formación (s) | 10^{-3} | 10^{-6} | 10^{-5} |

ESPUMAS

Diámetro de burbujas impide que se consideren c

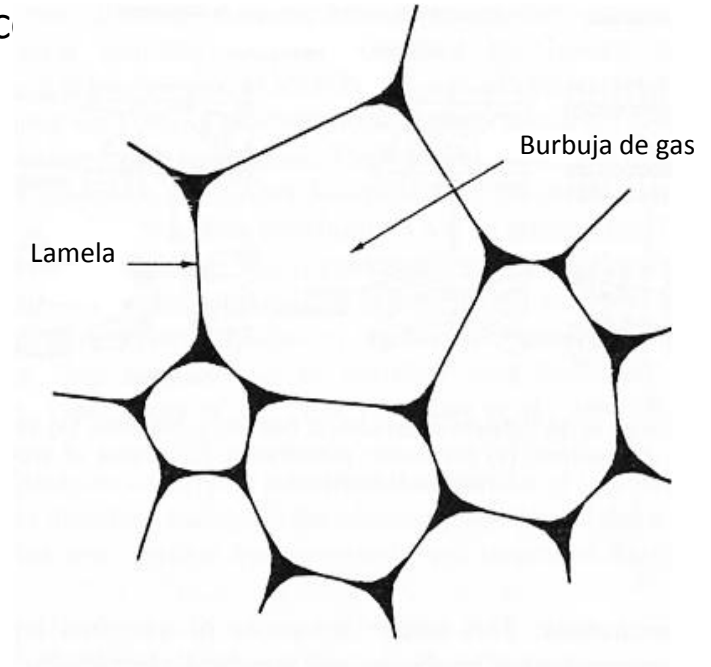
Constituyen sistemas dispersos

Fase dispersada

- Gas o mezcla de gases

Fase dispersante

- Líquido viscoso o semisólido
- Rodea a las burbujas de gas
- Separa unas de otras mediante superficie o pared líquida (lamela)
- Mayoría de espumas alimenticias el gas es aire (también CO_2 o N_2O)



- Área superficial de burbujas varía ampliamente
- Diámetro: de 1 μm hasta varios cm
- Forma: esférica o poliédrica
- A menor área superficial, mayor G (menor estabilidad)

Condiciones para obtener una espuma estable

- Valor mínimo de tensión superficial entre lamela y aire contenido en burbuja (tamaño)
- Grosor de lamela entre 0,2 a 1 μm ($< 0,05 \mu\text{m}$, gas difunde)
- Lamela con viscoelasticidad adecuada

De acuerdo a tamaño de burbujas y espesor de lamela:

Espuma puede presentar casi la misma consistencia que la fase dispersante o ser tan liviana como la fase gaseosa dispersa

Ejemplos: crema batida, merengues, miga de pan, malvaviscos, espuma de cerveza y helados.

AGENTES ESPUMANTES Y ESTABILIZANTES DE ESPUMAS

- Agentes tensoactivos que además otorgan viscoelasticidad a la lamela
- Proteínas: buenos estabilizantes de espumas (se concentran en la interfase)

Molécula proteica se desdobra parcialmente

Aminoácidos hidrófobos hacia interior de la burbuja

Aminoácidos hidrófilos hacia el exterior en contacto con fase acuosa (ej. gelatina)

Proteínas deben cumplir dos condiciones:

1) Reducción de tensión interfasial

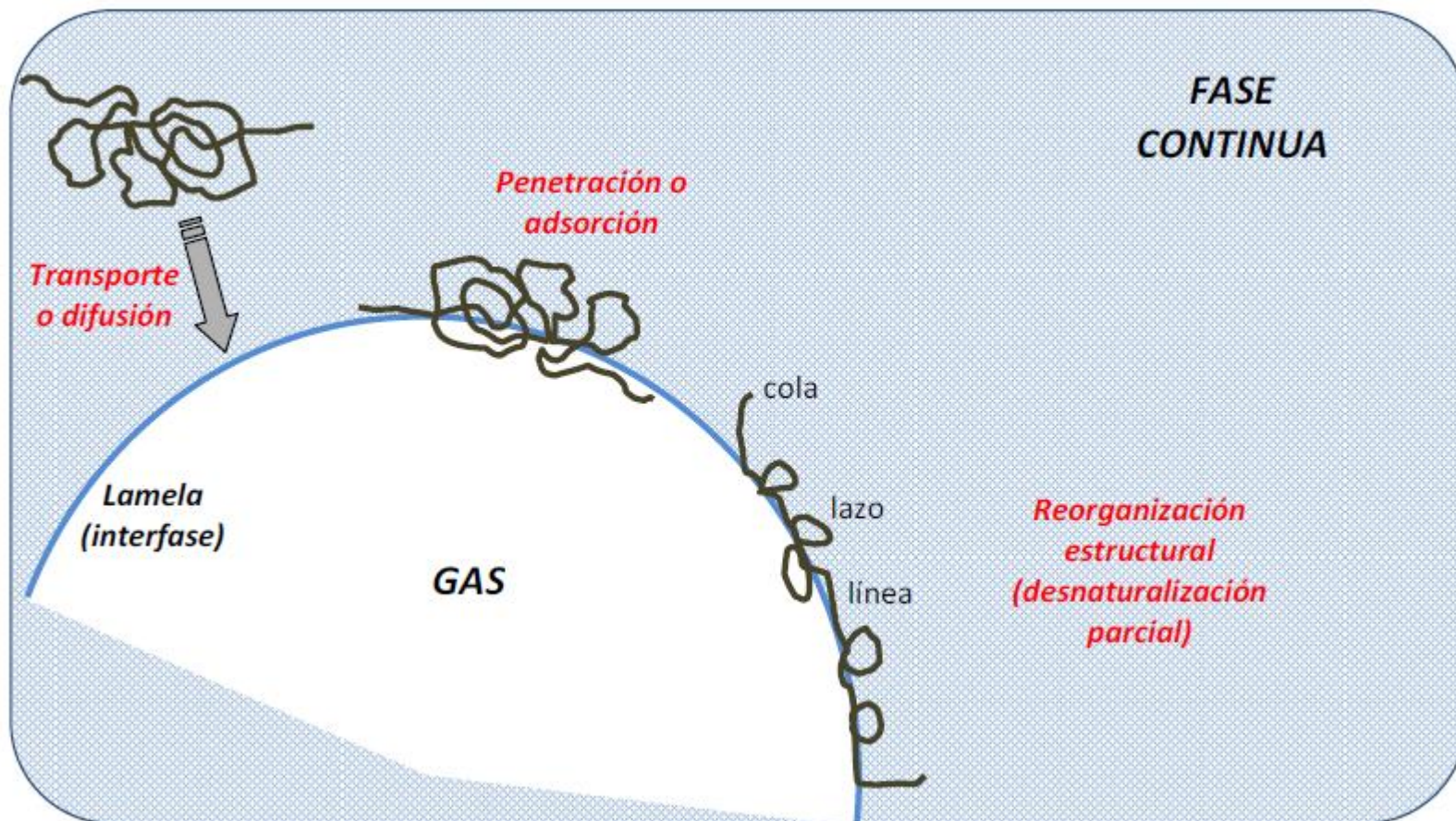
Proteínas deben poder difundir, adsorberse y reordenarse

Aptas proteínas de bajo peso molecular, anfifílicas, solubles y flexibles

2) Formación de un film con determinadas características reológicas

Proteínas deben establecer interacciones intermoleculares (interacciones hidrofóbicas o intercambio SH-SS)

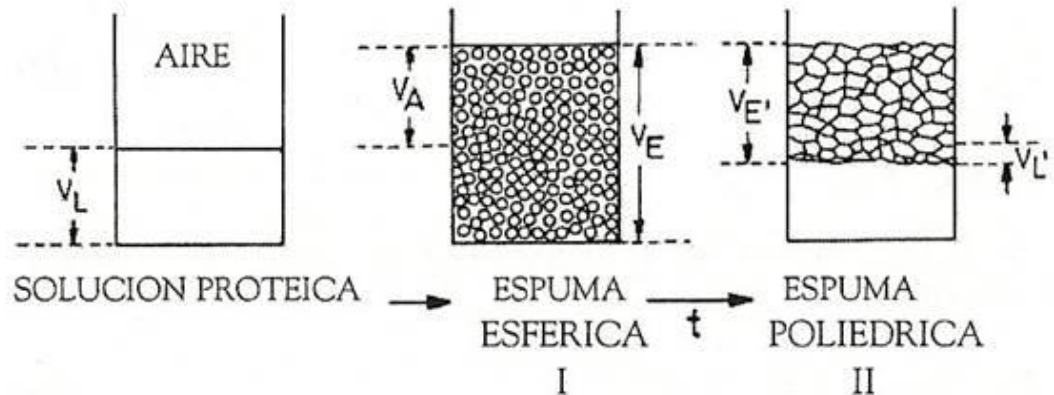
Aptas proteínas estructuradas de alto peso molecular, con mínima carga superficial y capacidad de absorción de agua



Evaluación de propiedades espumantes de una proteína

- Distintos parámetros empíricos
- Capacidad espumante está en relación directa con área interfasial que puede generar

Overrun, Sobrerrendimiento o Poder Espumante



V_L = volumen total de líquido

V_E = volumen de espuma inicial (I)

V_A = volumen de aire incorporado en la espuma I

$V_{L'}$ = volumen de líquido en la espuma drenada (II)

$V_{E'}$ = volumen de espuma II

Expansión = $100 V_E / V_L$

Overrun = $100 (V_E - V_L) / V_L = 100 V_A / V_L$

Densidad de espuma, $D_E = V_L \cdot D_L / V_E = P_E / V_E$ (para I)

$D_E = V_{L'} \cdot D_L / V_{E'} = P_{E'} / V_{E'}$ (para II)

donde D_L es la densidad del líquido; P_E y $P_{E'}$ son los pesos de las espumas

I y II respectivamente.

- **Poder espumante** depende del tipo de proteína
- Aumenta con la concentración de la proteína hasta un valor máximo
- Influye el método que se emplee para obtener la espuma

| TIPO DE PROTEÍNA | Poder espumante % (conc. 0,5 % p/v) |
|--|--|
| Albúmina sérica bovina | 280 |
| Aislado proteínico de suero | 600 |
| Proteínas de clara de huevo | 240 |
| Ovoalbúmina | 40 |
| β -lactoglobulina | 480 |
| Fibrinógeno | 360 |
| Proteína de soja hidrolizada enzimáticamente | 500 |
| Gelatina (proceso ácido de piel de cerdo) | 760 |

Estabilidad de la espuma: capacidad de la proteína para estabilizar la espuma contra la separación de las fases

Puede expresarse como el tiempo necesario para drenaje del 50% del líquido o para reducción del 50 % del volumen de la espuma

FACTORES QUE INFLUYEN EN LA CAPACIDAD DE ESPUMADO Y ESTABILIDAD DE UNA ESPUMA

pH

- En general, mejores propiedades espumantes a $\text{pH} = \text{pI}$ (cuando no se insolubiliza)
- Sólo la fracción soluble de la proteína estará involucrada en la formación de la espuma, y Ej. clara de huevo, presenta buena capacidad formadora de espuma a $\text{pH} 8-9$ ($\text{pI} = 4-5$)

Sales

- Depende de la sal y de características de solubilidad de la proteína en la solución salina
- En general, proteínas globulares aumentan capacidad espumante con concentración de NaCl

Neutralización de las cargas en las cadenas proteicas facilitarían interacción entre moléculas de proteína (afecta a la viscoelasticidad de la lamela)

- En otras proteínas se presenta el efecto contrario (β -lactoglobulina)
- Cationes divalentes aumentan capacidad de espumado y estabilidad de la espuma (entrecruzamiento)

Azúcares

- Sacarosa, lactosa y otros azúcares pueden ser perjudiciales a la capacidad espumante de las proteínas
- A su vez, mejoran estabilidad de la espuma (aumentan viscosidad de fase continua)

Lípidos

- Especialmente fosfolípidos (< 0.5 %) afectan desfavorablemente las propiedades espumantes de proteínas

Moléculas con mayor actividad en la interfase (lamela no cohesiva ni viscoelástica)

Concentración de la proteína

- A mayor concentración, mayor firmeza de la espuma (menor tamaño de burbuja y mayor viscosidad por formación de multicapas cohesivas de la película de proteína en la interfase)

La BSA forma espumas fácilmente a concentraciones tan bajas como 1 %. La mayoría de las proteínas presentan capacidad de espumado en el rango de 2-8 %.

Temperatura

- Agente desnaturizante
- Pueden en cierto grado afectar favorablemente las propiedades espumantes

Si grado de desnaturización es alto las interacciones proteína-proteína impide adsorción de proteína en interfase (menor capacidad espumante)

Alimentos tipo espumas sólidas que se calientan durante la formación de la espuma

Calor provoca la expansión del aire y disminución de la viscosidad (colapso de la espuma)
Gelación simultánea de la proteína en la interfase genera resistencia mecánica para estabilizar la espuma

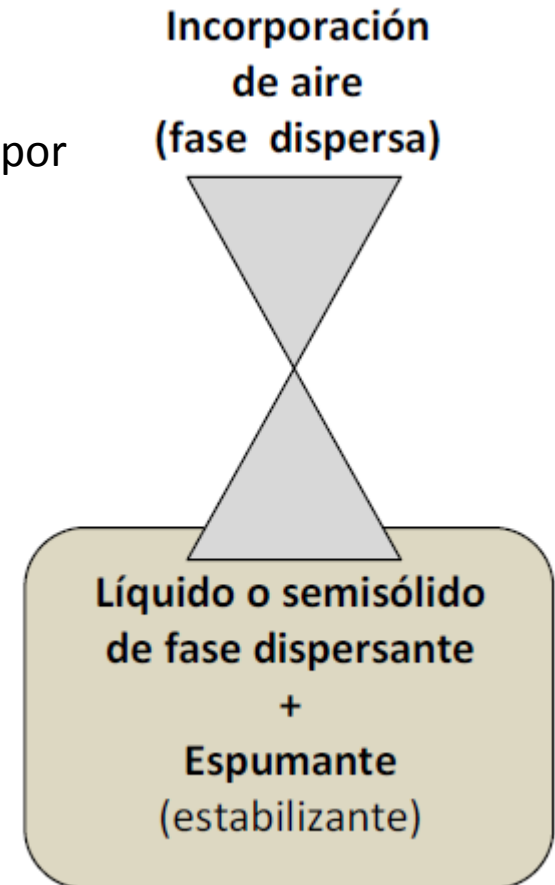
Ej. gelatina, gluten y clara de huevo tienen tanto capacidad de espumado como gelificante y son ingredientes adecuados para este tipo de alimentos.

Métodos de preparación de una espuma

El gas se incorpora por diversos métodos:

Medios mecánicos

- Inyección directa del gas sobre la fase dispersante por burbujeo (boquilla) o batido vigoroso (aspas)
- Expansión bajo vacío (barras de chocolate)
- Sobresaturación de gas bajo presión (cerveza, gaseosas).



Por Condensación

- Inyección de aire presurizado que se disuelve en el líquido a espumar dentro de un recipiente hermético (aerosoles, espumeras)

Ej. crema en aerosol

Por formación de gases in situ

En una preparación que va ser sometida a un procesamiento térmico:

- Presión de vapor del agua aumenta en la medida que aumenta T en el interior de la misma
- También contribuye aire que puede ser incorporado durante el amasado o mezclado de la preparación cruda y que se expande con la temperatura

Ejs. *popcorn*, productos fritos

- Uso de agentes leudantes que generan gas para expandir una preparación (biológicos o químicos)

Ejs. panificados, repostería, galletitas

Algunas propiedades de alimentos aireados

| ALIMENTO | Densidad (g/cm³) | Densidad libre de gas (g/cm³) | Volumen específico (cm³/g) | Gas incorporado (%) |
|----------------------|--|---|--|------------------------------------|
| Palomitas de maíz | <0.07 | 1.40 | >14 | >95 |
| Arroz inflado | 0.13-0.17 | 1.35-1.40 | 6-8 | 88-90 |
| Productos extrusados | 0.10-0.33 | 1.25-1.40 | 3-10 | 75-90 |
| Merengue | 0.17-0.18 | 1.55 | 5.5-6.0 | 88-90 |
| Pan | 0.20-0.35 | ~1.25 | 3.0-5.0 | 72-85 |
| Bizcochuelo | 0.25-0.35 | ~1.25 | 3.0-4.0 | 70-80 |
| Crema batida | 0.40-0.60 | 1.01 | 1.7-2.5 | 40-60 |
| Helado | 0.54-0.55 | ~1.15 | 1.25-1.8 | 30-50 |
| Chocolate aereado | 0.70-0.80 | 1.30-1.35 | 1.25-1.45 | 40-50 |
| Licudo | 0.90-0.95 | 1.025-1.035 | 1.05-1.10 | 9-13 |