



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**



FACULTAD DE QUÍMICA

TRABAJO MONOGRÁFICO DE ACTUALIZACIÓN

**PREPARACIÓN Y PROPIEDADES DE ESPUMAS SÓLIDAS A
BASE DE PROTEÍNAS ALIMENTARIAS**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
QUÍMICA DE ALIMENTOS**

PRESENTA

Claudia González Negrete

CIUDAD UNIVERSITARIA, CD. MX., 2021



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

JURADO ASIGNADO

PRESIDENTE: TECANTE CORONEL ALBERTO

VOCAL: RAMÍREZ GILLY MARIANA

SECRETARIO: GARCIA ARRAZOLA ROEB

1er SUPLENTE: BAEZ FERNANDEZ MARCOS FRANCISCO

2°. SUPLENTE: DE ANDA AGUILAR LORENA

ASESOR DEL TEMA:

Dr. ALBERTO TECANTE CORONEL

SUSTENTANTE:

CLAUDIA GONZÁLEZ NEGRETE

ÍNDICE DE CONTENIDO

RESUMEN	1
ABSTRACT	2
INTRODUCCIÓN	3
ANTECEDENTES	4
METODOLOGÍA	7
CAPÍTULO 1	8
CONSIDERACIONES GENERALES	8
1.1 Rendimiento de formación de espuma (overrun)	8
1.2 Estabilidad de la espuma	8
1.3 Proteínas alimentarias	9
1.4 Ley de Laplace	11
1.5 Estructura de las espumas	11
1.6 Métodos de formación y estabilización de espumas	12
1.7 Liofilización	14
1.8 Procesamiento por extrusión	15
1.9 Estabilización de espumas	16
1.10 Segregación de las burbujas y drenaje del líquido por efecto de la gravedad	16
1.11 Succión capilar	17
1.12 Difusión gaseosa-maduración de Ostwald	18
1.13 Colapso	18
CAPÍTULO 2	20
FACTORES QUE INFLUYEN EN EL RENDIMIENTO Y LA ESTABILIDAD DE LAS ESPUMAS SÓLIDAS	20
2.1 Rendimiento	20
2.2 Estabilidad de las espumas	20
2.3 Estabilización de Pickering	20
2.4 Efecto de los biopolímeros sobre la estabilidad de la espuma	21
2.5 Plastificantes	22
2.6 Estabilidad de las espumas dependiente de la proteína	22
2.7 Métodos para el estudio de la formación y la estabilidad de las espumas	23
2.8 Interacciones físicas y químicas en la estructura de las espumas sólidas. Adsorción de proteínas	26
CAPÍTULO 3	27
PROPIEDADES DE LAS ESPUMAS SOLIDAS	27
3.1 Propiedades mecánicas	27
3.2 Densidad	29

3.3 Propiedades térmicas.....	29
3.4 Técnicas de análisis térmico.....	31
3.5 Propiedades de textura	33
3.6 Porosidad	33
3.7 Morfología microscópica.....	34
CAPÍTULO 4.....	35
CARACTERÍSTICAS GENERALES DE LAS PROTEÍNAS DE LA CLARA DE HUEVO, EL LACTOSUERO, LA SOYA Y LA GELATINA	35
4.1 Proteínas de la clara de huevo	35
4.2 Proteínas del lactosuero.....	37
4.3 Proteínas de soya	38
4.4 Gelatina	39
CAPÍTULO 5.....	41
CARACTERÍSTICAS DE LAS ESPUMAS SÓLIDAS FORMADAS CON DIFERENTES PROTEÍNAS ALIMENTARIAS.....	41
5.1 Espumas sólidas formadas con proteínas de lactosuero	41
5.2 Espumas sólidas formadas con proteínas de soya	45
5.3 Espumas sólidas con proteínas de clara de huevo	49
5.4 Espumas sólidas con gelatina	54
5.5 Comparación entre espumas sólidas reportadas en la literatura	58
CAPITULO 6.....	62
APLICACIONES ACTUALES Y POTENCIALES EN LA INDUSTRIA ALIMENTARIA .	62
6.1 Materiales alternativos a los derivados del plástico	62
6.2 Tecnología de secado “tapete de espuma” (foam-mat drying).....	63
6.3 Preparación de bloques de células a partir de fluidos sometidos a citología	65
6.4 Separación aceite/agua.....	65
CONCLUSIONES	67
REFERENCIAS	68

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Metodología de búsqueda de información. (Moncada, 2014).....	7
Figura 2. Estructura de las espumas. (Tadros, 2005).....	11
Figura 3. Espumas de celda abierta (izquierda) y de celda cerrada (derecha). https://www.jm.com/en/blog/2020/october/open-cell-vs--closed-cell-spray-foam/	12
Figura 4. Segregación de las burbujas y drenaje del líquido en la espuma húmeda. (Salager et al., 1999)	17
Figura 5. Succión capilar del líquido del centro de la película hasta los bordes de Plateau. (Salager et. al., 1999).....	18
Figura 6. Maduración de Ostwald debida a la diferencia de presión entre las burbujas de menor tamaño y las burbujas de mayor tamaño. (Salager et. al., 1999).....	18
Figura 7. Representación esquemática de los dos mecanismos de estabilización de la espuma disponibles por medio de polímeros de origen natural (Ellis y Lazidis, 2018).	21
Figura 8. Métodos para evaluar estabilidad y capacidad espumante en las espumas (Belandria, 2001).	25
Figura 9. Representación esquemática de un ensayo esfuerzo-deformación. (Ariagno y Moreno, 2014).....	29
Figura 10. Espumas sólidas hechas a base de proteínas del lactosuero (López-Santiago, 2017).	42
Figura 11. Espuma sólida hecha a base de SPI y celulosa bacteriana (Zhang et al., 2020).....	47
Figura 12. Curva de tensión deformación para espuma sólida de albúmina de huevo (A1) y espuma sólida de albúmina de huevo con glicerol (A2).....	51
Figura 13. Aspecto físico macroscópico de las espumas de albúmina-formaldehído-alcanfor preparadas, húmedas y después de secarlas con aire (Li et al., 2012b).	52
Figura 14. Curvas de tensión-deformación para la compresión de la muestra F (Espuma sólida) y la muestra D (Bioplástico), (Basso et al., 2015).	52
Figura 15. Espuma sólida hecha a base de albúmina de huevo (F), bioplástico preparado con la misma formulación (E) (Basso et al., 2015).	53
Figura 16. Presentación de Gelfoam™ de Pfizer.....	58

ÍNDICE DE CUADROS

Cuadro 1. Factores que afectan a la formación y la estabilidad de las espumas proteínicas (Dina, 2001).....	23
Cuadro 2. Métodos para evaluar la estabilidad y la capacidad espumante.	24
Cuadro 3. Volumen y humedad de espumas sólidas (López-Santiago, 2017).....	41
Cuadro 4. Comparación entre estudios de espumas sólidas presentes en este trabajo.	59

RESUMEN

Se realizó una investigación exhaustiva sobre el tema de espumas sólidas preparadas con proteínas alimentarias de la clara de huevo, el lactosuero, la soya y la gelatina, con el propósito de conocer el estado de avance actual en este tema, con especial énfasis en la formación, el rendimiento, la estabilidad, las propiedades mecánicas, térmicas, así como las potenciales aplicaciones en la industria.

En este documento se presentan los conceptos generales de los principales métodos de formación, el estudio de la estabilidad y el rendimiento de las espumas sólidas. Asimismo, se discuten algunas particularidades relacionadas con la formación de espumas líquidas, debido a que estas son las antecesoras de las espumas sólidas. Vale la pena mencionar que el estudio de las espumas líquidas es mucho más amplio que el de las espumas sólidas, por lo que es necesario continuar ampliando la investigación de estas.

Las principales tendencias en el estudio de las espumas sólidas están dirigidas hacia el mejoramiento de sus propiedades mecánicas y de su estructura con la finalidad de desarrollar aplicaciones, por ejemplo, como biomateriales capaces de sustituir a los polímeros derivados del petróleo. Además, en menor medida, se busca aplicar las espumas sólidas en el desarrollo de alimentos bajos en calorías. En el caso de las aplicaciones que ya se usan destaca principalmente el secado “tapete de espuma” (foam-mat drying), en el cual la albúmina de huevo es la proteína alimentaria más utilizada para formar espumas sólidas. Por otro lado, las espumas sólidas hechas con gelatina se usan principalmente para desarrollar materiales biomédicos, con preparaciones que son comercializadas actualmente como el Gelfoam™ de Pfizer.

Por último, la comparación entre las distintas espumas sólidas reportadas en la literatura muestra que una posible área de oportunidad es el estudio de las características finales de las espumas sólidas mediante distintos métodos de formación con la finalidad de conocer las diferencias entre los materiales resultantes.

ABSTRACT

An in-depth investigation was carried out on the topic of solid foams prepared from food proteins like egg white, whey, soy, and gelatin, to know the state of progress on this subject, with particular emphasis on foaming, overrun, stability, mechanical, and thermal properties as well as possible industrial applications.

This document covers the general concepts regarding the main foaming methods and the study of stability and performance of solid foams. Likewise, some particularities related to liquid foam formation are addressed since they are the precursors of solid foams. Finally, it is worth mentioning that the study of liquid foams is more abundant than that of solid foams, so it is necessary to continue expanding the research on that topic.

The main trends in the study of solid foams are directed towards improving their mechanical properties and structure to develop applications, for example, biomaterials capable of replacing petroleum-derived polymers. In addition, although to a lesser extent, the application of solid foams for developing low-calorie foods is also considered. Foam-mat drying is currently a widespread application, in which egg albumen is the most used food protein for producing solid foams. Gelatin solid foams are used primarily to develop biomedical materials and find applications currently commercialized, such as Gelfoam™ from Pfizer.

Finally, the comparison between different solid foams reported in the literature shows that a possible area of opportunity is studying the final characteristics of the solid foams through different foaming methods to know the differences between the resulting materials.

INTRODUCCIÓN

Las espumas en la industria alimentaria constituyen una forma de crear texturas y sensaciones particulares en los alimentos, además de generar productos de baja densidad que son muy ligeros. Las proteínas son los principales componentes aprovechados para formar este tipo de estructuras mediante diferentes métodos de preparación (Valdivia, 2014). Las espumas son sistemas termodinámicamente inestables, en los que una fase gaseosa está dispersa en una matriz líquida o semisólida continua que contiene un agente con actividad de superficie. En la dispersión, las burbujas de gas están separadas por la fase continua formando laminillas o lamelas cuyos espesores pueden ser del orden de nanómetros (Dina, 2001). Generalmente, las proteínas adsorbidas en la interfase aire-líquido estabilizan la estructura de las espumas alimentarias, les imparten atributos de textura deseables gracias a su capacidad de atrapar, encapsular y retener el gas que comúnmente es aire o dióxido de carbono (Dina, 2001). La literatura científica disponible sobre espumas sólidas es escasa en comparación con sus predecesoras, las espumas líquidas. Aunque las estructuras de las espumas sólidas se han estudiado ya desde hace algunos años es necesario aún profundizar en aquellos aspectos a los que no se les ha dado suficiente alcance y además ubicar las áreas de investigación que ofrecen oportunidades para mejorar sus propiedades y de ese modo encontrar aplicaciones para este tipo de material en la industria alimentaria y en otras.

El objetivo principal de este trabajo es revisar la literatura para conocer los avances y tendencias en la investigación sobre la formación y caracterización de espumas sólidas a base de proteínas alimentarias, particularmente aquellas de la clara de huevo, el lactosuero, la soya y la gelatina. Con ello se busca obtener información sobre los métodos de formación y estabilización, así como propiedades, principales causas de degradación y aplicaciones prácticas de estos sistemas. La hipótesis es que las tendencias actuales en investigación sobre espumas sólidas a base de proteínas alimentarias se orientan principalmente hacia el estudio de su estructura, con la finalidad de conocer la relación que esta tiene con las propiedades reológicas, mecánicas y de textura, buscando potenciar las aplicaciones que se tienen tanto en la industria alimentaria como fuera de ella.

ANTECEDENTES

Las espumas son dispersiones coloidales de un gas o mezcla de gases rodeados de una fase dispersante formada por un líquido o un sólido. En la mayoría de las espumas alimenticias el gas es aire. El líquido atrapa a las burbujas de aire y las separa unas de otras. Esta barrera o pared líquida recibe el nombre de lamela (Badui, 2013). En la mayoría de las espumas alimenticias las proteínas son los principales agentes con actividad de superficie que permiten la formación de la espuma y su estabilización. Estas espumas suelen formarse por burbujeo, batido o agitación de una disolución proteínica. La funcionalidad de las proteínas para producir espumas surge de su capacidad para formar una película delgada y firme en la interfase gas-líquido, lo que permite la incorporación y estabilidad de múltiples burbujas de gas (Fennema, Damodaran y Kirk, 2008). Las espumas sólidas son estructuras formadas por un sólido y un líquido o gas. Generalmente, las paredes de la espuma son poliedros que se empaquetan en tres dimensiones para llenar el espacio que ocupan. La microestructura de una espuma sólida se forma en el estado líquido en el cual las burbujas de gas crecen formando células poliédricas que se deforman bajo la influencia del flujo impuesto por el proceso de fabricación (Kraynik y Neilsen, 2001).

Actualmente los avances logrados en espumas formadas a base de proteína se han enfocado en las espumas líquidas; estos sistemas han sido arduamente estudiados, pero, la producción de espumas sólidas a base de proteínas alimenticias no es un tema sobre el cual se encuentren estudios en abundancia. Por este motivo surge la necesidad de conocer el tipo de información y las tendencias encontradas en la actualidad para este tema a través de un estudio bibliográfico con el cual sea posible proponer nuevos estudios que contribuyan al desarrollo de esta área.

Los métodos utilizados para la formación de espumas se pueden dividir en condensación y dispersión. Los métodos de condensación consisten en formar las burbujas de gas en la disolución por disminución de la presión externa debido al aumento de la temperatura o como resultado de una reacción química o biológica. Los métodos de dispersión pueden ser divididos en cuatro categorías: burbujeo, batido, agitación y vertido (Hernández, 2012). Una vez formada la espuma, esta puede secarse de manera tradicional en un horno de convección controlando la temperatura y el tiempo de la operación. Además, las espumas sólidas a base de proteína de origen alimentario pueden formarse por liofilización y en menor medida por tecnologías de procesamiento de plástico como la extrusión a base de vapor.

La relevancia del desarrollo y el estudio de espumas sólidas a base de proteínas comienza desde la mejora de sus propiedades intrínsecas hasta su aplicación en distintas áreas de la ciencia y la

industria. Un aspecto fundamental es su morfología debido a que su estructura y sus propiedades están determinadas principalmente por el tamaño de los poros, de sus aberturas, si las hay, el espesor de las paredes, la estructura fina de las paredes y la densidad relativa (Andrieux et al., 2017). Las características de la estructura, como el tamaño de poro, han sido relacionadas con el volumen, la compactación de la estructura, la resistencia a la ruptura y el módulo de Young en espumas sólidas a base de proteínas de lactosuero (López-Santiago, 2017). La disminución del tamaño de poro de espumas sólidas a base de gelatina y sepiolita resulta benéfica para sus propiedades mecánicas (Frydrych et al., 2011). La estructura del poro de espumas sólidas a base de aislado de proteína de soya (SPI) y celulosa bacteriana está directamente relacionada con sus propiedades mecánicas, en específico con el límite elástico, debido a que una estructura de poros más densa y el adelgazamiento de la pared de los poros, produce espumas sólidas más blandas. De igual manera, el aumento de la porosidad y la disminución del tamaño de los poros hizo aumentar la deformación por tensión (Zhang et al., 2020).

Las propiedades de las espumas sólidas también se ven afectadas por la interacción de otros componentes; por ejemplo, los plastificantes. En espumas sólidas a base de albúmina de huevo se estudió la resistencia a la compresión, las espumas fueron sometidas a 3 ciclos en una máquina de ensayo universal cíclica a temperatura ambiente. Se observó que las formulaciones a las cuales no se les añadió glicerol como plastificante presentaron un porcentaje de deformación de 33.0 % en el segundo ciclo, mientras que un 34.7 % en el 3er ciclo, indicando que existió una recuperación con respecto al primer ciclo de 67.0 y 65.3 %, respectivamente. En el caso de la espuma a la cual se le añadió glicerol presentó un porcentaje de deformación de 9.2 % y 15.5 % en el segundo y tercer ciclo, por lo cual, presentó una recuperación del 90.8 % y 84.5%, respectivamente, indicando una mayor flexibilidad.

El desarrollo de materiales plásticos guarda estrecha relación con las aplicaciones prácticas de las espumas sólidas a base de proteína. En los últimos veinte años, los polímeros naturales como el almidón, la celulosa y las proteínas han recuperado atención para la preparación de materiales plásticos debido a las preocupaciones económicas y medioambientales que rodean a los plásticos sintéticos (Verbeek y Berg, 2010). El gran y creciente volumen de materiales espumados que se utilizan actualmente para aplicaciones como aislamiento y amortiguación acústicos, aislamiento térmico y resistencia al impacto, han estimulado el interés en el desarrollo de innovaciones relacionadas con procesos y materiales respetuosos del medio ambiente que se pueden utilizar en estas aplicaciones de gran volumen (Marrazzo et al., 2006). Sin embargo, como se mencionó anteriormente, para desarrollar estos materiales es necesario

estudiar sus propiedades y mejorarlas. Por ejemplo, se han preparado espumas sólidas a base de gelatina con propiedades térmicas y mecánicas que permitan usarlas como polímeros biodegradables. Por ejemplo, aquellas adicionadas con ácido láctico como plastificante que resultaron ser más resistentes a la ruptura, con módulos de Young y tensiones de ruptura menores y mayores deformaciones de Cauchy con el aumento de la concentración de plastificante (Salerno et al., 2007). Además, con una temperatura de transición vítrea (T_g) de 50 °C y una densidad de 0.1 g/cm³ y un diámetro celular medio de 10 μm (Salerno et al., 2007). En las aplicaciones en la industria alimentaria, se encuentra la operación llamada “secado tapete de espuma” (foam-mat drying), un secado simple de alimentos líquidos y sólidos al mezclarlos con un agente espumante para producir una espuma estable que se seca con aire entre 50 y 80 °C. La espuma sólida se muele para obtener un polvo. Durante el secado con aire caliente, las espumas deben permanecer estables y retener su estructura abierta típica para simplificar el secado (Hardy y Jideani, 2017). Las proteínas del lactosuero al igual que las de la albúmina de huevo han sido utilizadas para formar espumas sólidas mediante este tipo de secado. Por ejemplo, para estudiar la estabilidad intrínseca y las propiedades reológicas de esterillas espuma, también llamadas espumas colchón o tapete, de jugo de manzana preparadas con albúmina de huevo y metilcelulosa (Raharitsifa et al., 2006). En el caso de las proteínas del lactosuero, se ha estudiado el efecto del secado de espuma tapete en jugo de arándano formando dicha espuma con proteínas de lactosuero (WPI) y maltodextrina (MD) (Darniadi et al., 2017). Vale la pena señalar que numerosos artículos consideran a la miga de pan resultante del horneado de masas fermentadas de harina de trigo como una espuma sólida alimentaria. Aunque técnicamente sistemas como este son espumas sólidas, no se incluyen en este documento debido a que no se forman a partir de espumas líquidas y además hay un tratamiento de cocción involucrado.

METODOLOGÍA

La búsqueda de información incluyó seis fases (Moncada, 2014) que se muestran en la Figura 1.

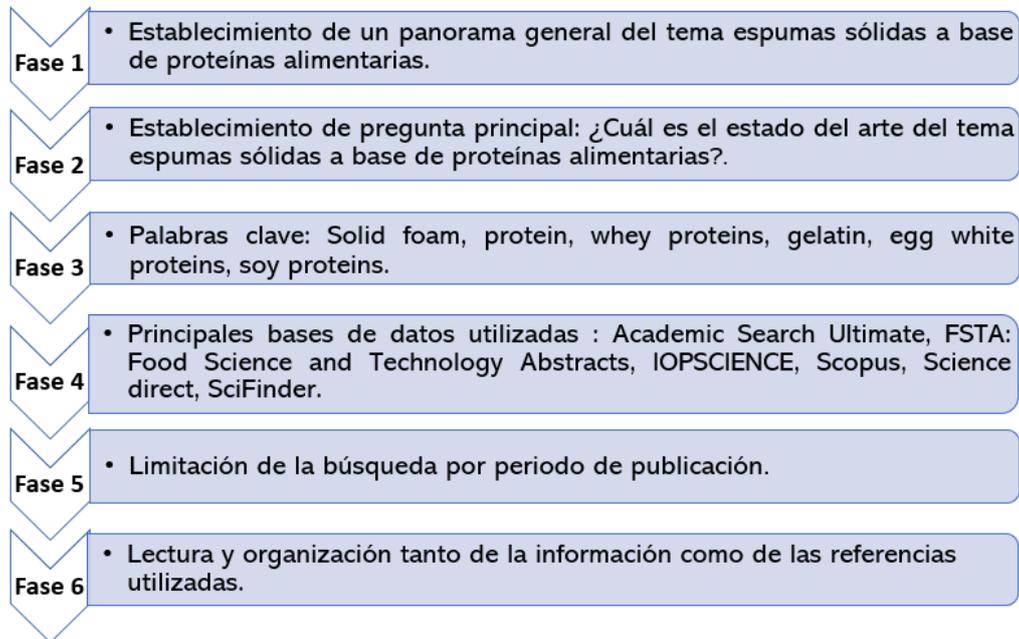


Figura 1. Metodología de búsqueda de información. (Moncada, 2014).

Fase I: Acercamiento al tema con el propósito de establecer un panorama general sobre la cuestión por investigar con el fin de acotarla.

Fase II: Planteamiento de la pregunta. En esta etapa se formula la pregunta general sobre la que se requiere la información.

Fase III: Construcción de la estrategia o enunciado de la búsqueda. El propósito es elaborar un mapa de búsqueda formado por los términos o conceptos, sus definiciones, sinónimos, términos relacionados y las combinaciones o relaciones lógicas entre ellos.

Fase IV: Elección de la fuente de información. Aquí hay que identificar las fuentes especializadas.

Fase V: Refinar la búsqueda. Si en los resultados de las búsquedas no se obtiene el nivel de precisión esperado es necesario mejorar la estrategia de búsqueda ya sea limitándola o ampliándola.

Fase VI: Organización, administración y uso de la información. Finalmente, con los resultados obtenidos se organizan y documentan las citas obtenidas.

CAPÍTULO 1

CONSIDERACIONES GENERALES

1.1 Rendimiento de formación de espuma (overrun)

El rendimiento se calcula midiendo el incremento o esponjamiento inmediatamente después del batido, registrando la masa de la espuma mediante la ecuación (1)

$$\text{Rendimiento (overrun) (\%)} = \left(\frac{m_{100\text{ mL disolución}} - m_{100\text{ mL de espuma}}}{m_{100\text{ mL de espuma}}} \right) 100 \quad (1)$$

En esta ecuación $m_{100\text{ mL disolución}}$ es la masa de 100 mL de disolución a partir de la cual se forma la espuma y $m_{100\text{ mL de espuma}}$ es la masa de 100 mL de espuma (Mohanani, Nickerson y Ghosh, 2020). El rendimiento depende de la capacidad de la proteína para adsorberse y desplegarse rápidamente en la interfase.

1.2 Estabilidad de la espuma

La estabilidad de la espuma (FS), expresada en porcentaje, se calcula a partir del porcentaje volumen de espuma restante después de seis horas (V_f) referido al volumen inicial de espuma mediante la ecuación (2) (Mohanani et al., 2020).

$$\text{FS (\%)} = \left(\frac{V_f}{V_i} \right) 100 \quad (2)$$

La estabilidad de la espuma depende de la capacidad de la proteína para formar una fibra cohesiva, flexible y fuerte, capaz de reducir la permeabilidad a los gases y de inhibir la coalescencia de las burbujas. Para determinarla se registra el cambio en el volumen de la espuma provocado por el drenaje de líquido en función del tiempo.

1.3 Proteínas alimentarias

Las proteínas alimentarias son aquellas fácilmente digeribles, no tóxicas, nutricionalmente adecuadas, funcionalmente útiles en los alimentos y disponibles en abundancia (Badui, 2013). En las espumas las proteínas juegan un papel importante porque se adsorben en la interfase ya sea gas líquido (G/L), o, como en el caso de las espumas sólidas, gas en materiales sólidos (G/S). Gracias a la presencia de residuos de aminoácidos que poseen regiones hidrófobas. En general, estas regiones tienden a estar relativamente protegidas de la fase acuosa por las regiones más hidrófilas (Murray, 2007). Las propiedades fisicoquímicas, naturaleza anfipática e interacción con otras moléculas hacen a las proteínas unas de las macromoléculas más importantes en los sistemas alimentarios. Entre las funcionalidades de las proteínas se encuentran: absorción de agua/aceite, gelificación, emulsificación, formación de espumas (Hui et al., 2021). Estas propiedades van ampliamente ligadas a la estructura y dinámica de estas macromoléculas.

Las proteínas son polímeros complejos que están constituidos por hasta veinte aminoácidos, unidos por enlaces peptídicos o amida. Esta característica les permite formar una serie de estructuras tridimensionales (Fennema et al., 2008). Los aminoácidos constan de un átomo de carbono α covalente unido a un átomo de hidrógeno, un grupo amina, un grupo carboxílico y una cadena lateral, está última es la que diferencia a los aminoácidos entre sí. De acuerdo con la naturaleza de la cadena lateral los aminoácidos pueden clasificarse de la siguiente manera: aminoácidos no polares sin carga, aminoácidos polares sin carga, aminoácidos con cadenas laterales cargadas. Además, con respecto a sus funciones nutricionales y fisiológicas se pueden clasificar como: esenciales y no esenciales.

La estructura primaria de las proteínas es definida por la secuencia lineal de aminoácidos que la forman, unidos de forma covalente, a través de un enlace peptídico (Fennema et al., 2008). Los enlaces covalentes entre aminoácidos hacen más estable esta estructura que las estructuras superiores (Bernstein, 2001). La secuencia de aminoácidos determina los siguientes niveles de estructuración en una proteína, es decir, estructura secundaria y terciaria. Algunas proteínas presentan agregados moleculares, que les permiten organizarse de forma geométrica dando lugar a la estructura cuaternaria (Belitz et al., 2009).

La estructura secundaria es la disposición espacial de los restos de aminoácidos, en las proteínas se pueden encontrar dos tipos de estructuras secundarias, las estructuras helicoidales y las estructuras laminares (Belitz et al., 2009). Esta estructura es mantenida por los enlaces de hidrógeno que se forman entre los grupos amino y carboxilo en diferentes partes de la estructura

primaria (Bernstein, 2001). Se entiende como estructura terciaria a la disposición espacial lineal, la cual tiene segmentos con distintas estructuras secundarias, se pliega sobre sí misma, adquiriendo una forma tridimensional compacta (Fennema et al., 2008). La estructura terciaria es estabilizada por enlaces entre los grupos R de aminoácidos en diferentes partes de la estructura primaria, por lo general, estos enlaces son iónicos o de hidrógeno: Sin embargo, existen algunas estructuras terciarias que son estabilizadas por enlaces covalentes entre átomos de azufre que forman parte del grupo R en la cisteína (Bernstein, 2001).

La estructura cuaternaria se refiere principalmente a la disposición espacial de una proteína con más de una cadena polipeptídica (Fennema et al., 2008). Se forma a través de enlaces entre los grupos R de los aminoácidos de las estructuras primarias de diferentes proteínas. Sólo algunas proteínas tienen este tipo de estructura (Bernstein, 2001).

La comprensión de la funcionalidad de las proteínas empieza desde su estructura. Sin embargo, en las aplicaciones alimentarias, como es el caso de la formación de espumas, la funcionalidad se asocia con cambios estructurales que ocurren en las estructuras secundarias y terciarias durante el procesamiento (Foegeding y Davis, 2011). Las estructuras secundaria, terciaria y cuaternaria de las proteínas son frágiles y las condiciones no ideales pueden llegar a perderse. A esta transformación se le conoce como desnaturalización y ocurre por la ruptura de enlaces iónicos o los enlaces de hidrógeno. Las condiciones con altas concentraciones de sales, como exceso de iones Na^+ y Cl^- , condiciones extremadamente ácidas o alcalinas rompen los enlaces iónicos al interferir con sus cargas eléctricas, de igual manera el calor puede llevar a la desnaturalización al ocasionar movimientos intermoleculares, los cuales desorganizan estos enlaces relativamente débiles (Bernstein, 2001).

La desnaturalización puede definirse como un cambio en la estructura secundaria, terciaria y/o cuaternaria, sin involucrar la ruptura de los enlaces peptídicos que conforman la estructura primaria (Dina, 2001). Se puede entender la desnaturalización con un modelo simple:



La estructura nativa (N) pasa a un estado intermedio (I). Esta transición puede ser reversible y en este estado la estructura terciaria sufre modificaciones, pero gran parte de la estructura secundaria permanece, de tal forma que un mayor despliegue de la proteína llevará a un estado de desnaturalización (D) completamente irreversible. Durante este proceso, la estructura primaria no cambia, por lo cual la masa molar es constante. El punto isoeléctrico puede variar debido a estructuras intermediarias desnaturalizadas, que exponen aminoácidos cargados. Sin embargo, los principales cambios están en la estructura secundaria y terciaria que pueden alterar

la exposición superficial de los aminoácidos, derivándose en un aumento potencial de interacción, favoreciéndose las funcionalidades de las proteínas (Foegeding y Davis, 2011).

1.4 Ley de Laplace

Algunos mecanismos de desestabilización de las espumas se explican por la ley de Laplace (3)

$$\Delta P = \frac{2\gamma}{R} \quad (3)$$

Donde ΔP es la diferencia de presión entre el interior y el exterior de la burbuja de gas, γ es la tensión interfacial y R es el radio de la burbuja de gas. La ecuación de Laplace indica que en las burbujas de menor tamaño la diferencia de presión es mayor que en las burbujas más grandes (Hernández, 2012). Por lo tanto, la presión interna en las burbujas de menor tamaño es mayor.

1.5 Estructura de las espumas

Se pueden distinguir dos tipos principales de espumas.

1. Espumas esféricas formadas por burbujas de gas separadas por películas gruesas de líquido viscoso producidas en sistemas recién preparados. Este tipo puede considerarse como una dispersión temporal diluida de burbujas en el líquido.
2. Células de gas poliédricas producidas al envejecer que producen "paredes" delgadas y planas con puntos de unión de los canales de interconexión. Debido a la curvatura interfacial, la presión es menor y la película es más gruesa en el borde de la meseta. Se produce un efecto de succión capilar del líquido desde el centro de la película hasta su periferia.

En términos cinéticos, las espumas pueden clasificarse en:

1. Inestables o espumas transitorias con un tiempo de vida media de segundos
2. Metaestables o espumas permanentes con tiempos de vida media de horas o días.

En la Figura 2 se observa la estructura y los componentes de una espuma.

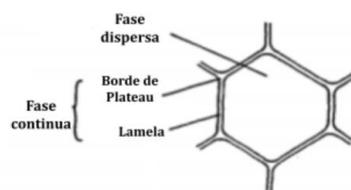


Figura 2. Estructura de las espumas. (Tadros, 2005).

La microestructura de una espuma sólida se forma en el estado líquido en el cual las burbujas de gas crecen para formar células poliédricas que se deforman bajo la influencia del flujo impuesto por el procedimiento de preparación. En general, las celdas hacen contacto entre sí en las caras que a su vez hacen contacto en los bordes y estos a su vez en los vértices. En las espumas no hay conexión entre las celdas y se dice que el material es de celdas cerradas. Si el sólido está contenido solo en los bordes de la celda y la fase fluida está interconectada, se dice que el material es de celda abierta (Figura 3).

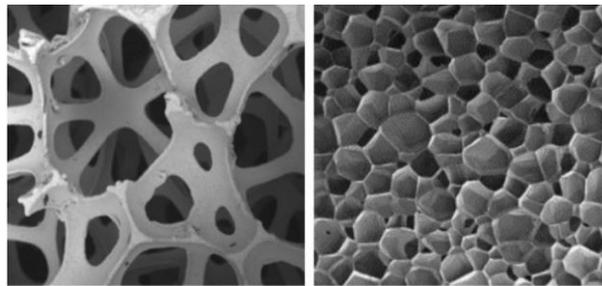


Figura 3. Espumas de celda abierta (izquierda) y de celda cerrada (derecha).
<https://www.jm.com/en/blog/2020/october/open-cell-vs--closed-cell-spray-foam/>

La mayoría de las espumas no son empaques regulares de celdas idénticas, sino que contienen celdas con diferentes tamaños y formas. Las dimensiones de la celda pueden variar desde 51 μm en materiales micro celulares hasta cientos de micrómetros o más en muchos materiales comunes hechos por el ser humano. El espesor de las paredes y de los bordes de las celdas varía de 1 a 10 μm . En ambos casos las celdas contienen gas y la fracción volumen de la fase líquida o sólida es pequeña. La característica principal de las espumas de celda abierta es una red de puntales delgados con una conectividad habitual de cuatro. Los puntales son las contrapartes sólidas de los bordes de Plateau que se forman a lo largo de los bordes de las células poliédricas en las espumas líquidas (Kraynik y Neilsen, 2001; Kranyik, 2003; Emilia, 2008).

1.6 Métodos de formación y estabilización de espumas

La formación de una espuma depende de muchos factores. Algunos de ellos incluyen a las propiedades del líquido precursor, el método de formación y las condiciones de formación de la espuma. En el proceso de formación de espumas a partir de una dispersión acuosa proteínica, la proteína tiene que ser rápidamente adsorbida, difundir, penetrar y reordenarse en la interfase para ejercer su acción tensioactiva. Por ello es indispensable que sea soluble, flexible, de

relativamente baja masa molar, disociable y con un adecuado balance lipofílico-hidrofílico dado por la relación hidrofobicidad superficial/carga superficial. La formación de espumas puede llevarse a cabo por métodos de dispersión y condensación. Los métodos de condensación implican la formación de burbujas de gas en la disolución con la disminución de la presión externa, debido al aumento de la temperatura o como resultado de una reacción química o biológica. Aunque la agitación mecánica no permite controlar la cantidad de aire incorporado ofrece más oportunidades de controlar el proceso. Los principales métodos mecánicos para la formación de espuma se pueden dividir en cuatro categorías: burbujeo, batido, agitación y vertido (Hernández, 2012; Hardy y Jideani, 2017; López-Santiago, 2017).

Burbujeo

Introducción de un gas a través de un líquido por medio de una abertura.

Batido

Es el movimiento a alta velocidad de batidores o aspas en un líquido, introduciendo así aire que permite formar la espuma. Generalmente el batido es el método que produce las espumas más estables debido a que disminuye progresivamente el tamaño de la burbuja y aumenta la fracción líquida de la espuma con el aumento de tiempo produciendo una espuma más estable y rígida.

Agitación

Consiste en la agitación mecánica o manual en un recipiente sellado o en un cilindro graduado. La tasa de producción de espuma es inferior que en el batido o burbujeo porque es poco efectivo en la producción de burbujas de gas.

Vertido

Este método de generación de espuma no se controla como el burbujeo o el batido por lo que los mecanismos específicos no siempre son investigados. Sin embargo, es un método utilizado incluso por la población de consumidores.

Los métodos de condensación implican la formación de burbujas dentro del volumen del líquido debido a una reacción, ya sea química o biológica, o debido a una transición de fase. Se puede disolver un gas en un líquido a presión elevada. Al liberar esta presión el gas se sobresatura y se forman burbujas. Los gases utilizados para este tipo de formación de espuma deben ser fácilmente solubles en agua como el CO₂ y el N₂O. En la industria alimentaria un ejemplo

común de formación de burbujas mediante una reacción química es la producción de CO₂ dentro de la matriz de la masa para panificación en la cual el bicarbonato de sodio reacciona con el crémor tártaro, bitartrato de potasio, cuando entra en contacto con el agua produciendo pequeñas burbujas. Un ejemplo de espuma biológica es la miga de pan. Esta espuma se produce por medio de fermentación, la levadura usada en la formulación produce CO₂ a partir de la metabolización de los azúcares presentes. El CO₂ es retenido en la estructura del almidón y las proteínas del trigo durante el horneado. En el caso de la cerveza, ocurre la formación de una espuma poco estable, derivada de la fermentación por levaduras, en este caso, el CO₂ se encuentra disuelto en la bebida y este es atrapado por la estructura proteínica del mosto al momento de abrir la botella o servir la cerveza (Valdivia, 2014).

Una espuma recién formada se considera húmeda debido al gran contenido de agua presente alrededor de las burbujas. Mientras la espuma madura y el líquido drena la película entre las burbujas se adelgaza considerablemente y se seca dejando burbujas poliédricas. La transición de una espuma húmeda con burbujas esféricas a una seca con burbujas poliédricas depende de la relación de líquido a gas, también conocida como fracción volumen de gas (ϕ_g). Aunque no existe un valor de corte claro que distinga que la espuma está seca o húmeda, generalmente se acepta que una espuma con una fracción de gas de alrededor de 0.63 es una espuma muy húmeda, mientras que cuando la fracción de gas excede 0.8 la espuma está seca (Ellis y Lazidis, 2018).

La formación de espumas sólidas ocurre por la rápida solidificación de las espumas húmedas o líquidas. En general, una espuma sólida se forma al adicionar un agente de expansión que puede solidificarse por congelación o por una reacción química. La estructura puede retener la arquitectura celular de la espuma húmeda precursora dando como resultado una espuma de celda cerrada, o la eliminación de estas celdas dejando solo los bordes de Plateau obteniendo así una espuma de celda abierta (López-Santiago, 2017).

1.7 Liofilización

En la liofilización el agua forma cristales de hielo al congelar y se sublima posteriormente para dejar poros en el material durante el secado al vacío. La nucleación de los cristales de hielo ocurre cuando se acumula una cantidad suficiente de moléculas de agua para crear un núcleo de tamaño crítico. En general, el tamaño y la estructura celular están controlados por el tamaño de los cristales de hielo formados durante la liofilización que se ve afectado por la concentración

y el soluto de la disolución, las condiciones de congelación y secado; por ejemplo, temperaturas y velocidades, el material y el diseño de la cámara de liofilización (Frydrych et al., 2011).

1.8 Procesamiento por extrusión

La formación de espumas sólidas a base de proteínas se ha estudiado principalmente en el contexto de la ingeniería de alimentos en la cual las tecnologías utilizadas son diferentes de la tecnología de formación de espumas utilizada en la industria de polímeros termoplásticos. Sin embargo, recientemente se han utilizado tecnologías de procesamiento de plásticos, como la extrusión a base de vapor, para producir espumas con diferentes formulaciones, incluidas las proteínas, para diferentes aplicaciones como envasado y aislamiento Salerno et al., (2007). De acuerdo con lo encontrado en la literatura el procesamiento por extrusión es una de las técnicas utilizadas para la formación de espumas sólidas a base de proteína. Un extrusor consiste en un barril cilíndrico de metal fijo calentado en cuyo interior hay uno o dos tornillos que transportan la materia prima desde el extremo de alimentación del barril hasta la salida. Los tornillos giran y transportan el material a través del cilindro calentado induciendo fuerzas de corte y aumentando la presión a lo largo del cilindro.

La desnaturalización, la disociación, el despliegue y la alineación de las cadenas poliméricas de proteína durante la extrusión resultan en una proteína fundida homogénea. Durante la extrusión se transfiere una cantidad considerable de energía mecánica al material lo que puede afectar sus propiedades finales. Las proteínas tienen una gran cantidad de grupos funcionales diferentes y en consecuencia ocurre una serie de posibles interacciones de cadena que deben superarse para tener un material procesable. Esta situación aunada al hecho de que las proteínas son sensibles al calor deja una ventana muy pequeña de condiciones de procesamiento factibles. Las proteínas pueden mostrar una amplia gama de interacciones intermoleculares que reducen su movilidad molecular y aumentan su viscosidad en disolución. Para que la extrusión termoplástica sea exitosa es necesario usar aditivos que puedan alterar las propiedades de las proteínas, por ejemplo, los plastificantes logran la movilidad requerida en la cadena polimérica. Al comprender la naturaleza fisicoquímica de una proteína se pueden seleccionar aditivos que conduzcan a un bioplástico con buena procesabilidad. Las propiedades estructurales y funcionales finales dependen en gran medida de la proteína y de las condiciones de procesamiento (Verbeek y Berg, 2010).

1.9 Estabilización de espumas

Para referirse a la estabilidad de una espuma es necesario diferenciar dos tipos de conceptos. El primero corresponde a la facilidad de formar la espuma o capacidad espumante; es decir, la cantidad de espuma que se forma bajo condiciones dadas. En la etapa de formación las burbujas se acumulan y se desplazan unas con respecto a las otras y por ello ocurre la formación de la espuma. El segundo concepto es el de estabilidad, el cual se refiere a la persistencia de la espuma y su envejecimiento durante el cual ocurren una serie de mecanismos de decaimiento de la espuma ya formada. Estos mecanismos incluyen la segregación de las burbujas y el drenaje por gravedad del líquido en los bordes de Plateau, la succión capilar de las películas hacia dichos bordes, la difusión de gas desde las burbujas pequeñas, de alta presión, hacia las burbujas grandes, de baja presión, que produce la llamada maduración de Ostwald, ambos como consecuencias de la ley de Laplace, y finalmente el colapso (Belandria, 2001).

Durante el drenaje el líquido deja la espuma fundamentalmente por efecto de la gravedad; las lamelas se adelgazan y las burbujas se hacen más inestables. En la maduración de Ostwald el gas de las burbujas difunde entre burbujas cercanas desde aquella de radio más pequeño hacia la de radio más grande debido a la diferencia de presiones existente entre el interior y el exterior de las burbujas. Esta difusión provoca que la distribución de tamaños de la espuma cambie con el tiempo. En consecuencia, aumenta el número de burbujas de radios mayores a costa de la disminución del número de burbujas de radios menores. El resultado del drenaje y la maduración de Ostwald es la producción de burbujas más grandes con una lamela más fina. El efecto final es la formación de burbujas mucho más inestables y fáciles de romper lo que provoca finalmente el colapso que es el último proceso asociado con la inestabilidad de la espuma (Ferrari et al., 2011).

1.10 Segregación de las burbujas y drenaje del líquido por efecto de la gravedad

Durante los primeros instantes del envejecimiento de una espuma se produce una segregación por acción de la gravedad sobre las burbujas (Figura 4). Este fenómeno se explica como la tendencia de los fluidos a estratificarse en capas diferentes debido al peso de la fase líquida. En la segregación por gravedad el fluido más pesado se asienta cerca del fondo y el fluido más liviano asciende hacia la superficie. La reorganización de las burbujas se produce solamente en los primeros momentos. El drenaje del líquido por gravedad se produce durante toda la vida de la espuma húmeda. Sin embargo, cuando las espumas se vuelven rígidas mediante la

solidificación de la fase continua no gaseosa, la estructura de la espuma se bloquea esencialmente en su lugar de modo que la estabilidad de las burbujas ya no es un problema (Salager et al., 1999; Murray, 2007).

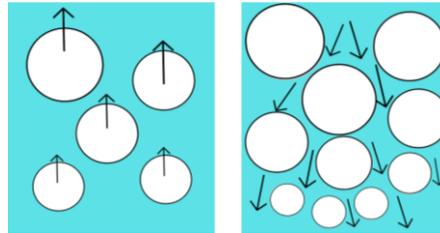


Figura 4. Segregación de las burbujas y drenaje del líquido en la espuma húmeda. (Salager et al., 1999)

El drenaje se puede reducir agregando partículas o aumentando la viscosidad del líquido para estabilizar la espuma. La influencia de las partículas sólidas sobre la formación y la estabilidad de la espuma dependen del tipo de tensioactivo, el tamaño de las partículas y su concentración. Las partículas hidrófilas presentes en una fase acuosa de las películas de la espuma pueden mejorar su estabilidad al ralentizar el drenaje de la película, mientras que las partículas hidrófobas que penetran en la superficie aire-agua de la espuma pueden causar su desestabilización (Hardy y Jideani, 2017).

1.11 Succión capilar

La proporción de líquido presente en la espuma disminuye rápidamente debido su drenaje por acción de la gravedad. En ese momento el contenido de líquido no excede 10% y continúa disminuyendo ya que la diferencia de curvatura entre los bordes de Plateau y la parte plana de las películas según la ley de Laplace produce un gradiente de presión. Esta es la fuerza motriz que desplaza el líquido del centro de las películas hacia los bordes de Plateau y la parte plana de la película, gracias a un mecanismo llamado succión capilar. Con ello la espuma puede llegar a degradarse por ruptura de las películas relativamente delgadas como se muestra en la Figura 5 (Salager et al., 1999).

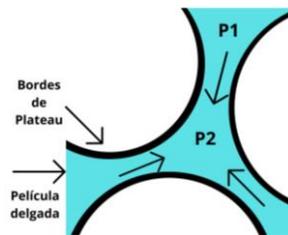


Figura 5. Succión capilar del líquido del centro de la película hasta los bordes de Plateau. (Salager et. al., 1999)

1.12 Difusión gaseosa-maduración de Ostwald

Cuando las burbujas son poliédricas, las películas intra-burbujas se comportan como superficies planas de poco espesor, pero debido a la ley de Laplace la presión es mayor en las burbujas con menor tamaño que en las de mayor tamaño. En consecuencia, existe un gradiente de presión que induce una difusión gaseosa a través de esta película. Este fenómeno, llamado maduración de Ostwald, hace que las pequeñas burbujas desaparezcan. Este proceso depende de la solubilidad, de la difusión del gas en el líquido, de la permeabilidad y de la tensión superficial de la película (Salager et al., 1999; Dina, 2001).

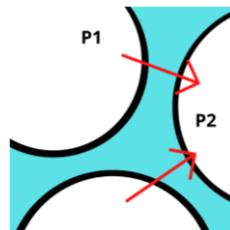


Figura 6. Maduración de Ostwald debida a la diferencia de presión entre las burbujas de menor tamaño y las burbujas de mayor tamaño. (Salager et. al., 1999)

1.13 Colapso

Este fenómeno consiste en la ruptura de la película entre dos burbujas en la interfase espuma-aire produciendo la disminución del volumen de la espuma. El drenaje y la ruptura de la espuma son interdependientes, en cuanto que la ruptura aumenta el drenaje y el drenaje reduce el espesor y la resistencia de las lamelas o laminillas. Se han propuesto varios mecanismos para explicar el colapso de la espuma.

1. Presencia de partículas hidrófobas rígidas mayores que el espesor de la película y que contactan a dos burbujas o de partículas que generan un movimiento de estrechamiento de la película dando lugar a su ruptura.
2. En películas muy delgadas, del orden de 10 nm, ocurre una ruptura espontánea por formación de un orificio para lo cual primero debe aumentar el área superficial y depende de la tensión superficial y de las propiedades viscoelásticas de la película.
3. Los cambios de tamaño de burbuja resultantes de la maduración de Ostwald provocan un estrés considerable en las espumas poliédricas, lo cual puede iniciar la ruptura de las lamelas.
4. El efecto de la evaporación puede ser importante cuando la presión de vapor de agua en la atmósfera externa es muy baja reduciéndose el espesor de la película hasta un valor menor que el crítico para que colapse. Una baja presión de vapor es una condición básica para retener la fase gaseosa en el líquido entre burbujas y minimizar la tendencia a la ruptura de la película.

CAPÍTULO 2

FACTORES QUE INFLUYEN EN EL RENDIMIENTO Y LA ESTABILIDAD DE LAS ESPUMAS SÓLIDAS

2.1 Rendimiento

Las propiedades espumantes se cuantifican con diversos métodos. La capacidad espumante de una proteína es el área interfacial que puede ser creada en ella. Es posible expresarla como volumen de gas incorporado en términos de porcentaje relativo al volumen inicial (overrun) o como poder espumante, es decir, expansión de la espuma.

2.2 Estabilidad de las espumas

El término estabilidad de la espuma hace referencia a la capacidad de resistir o ser estable ante esfuerzos mecánicos y la gravedad. Suele ser expresada como el tiempo necesario para que el volumen de la espuma se reduzca 50%. Sin embargo, la medida más directa es la reducción de su área interfacial con el tiempo (Fennema et al., 2008).

2.3 Estabilización de Pickering

Las partículas rígidas que tienen actividad superficial, humectabilidad, así como la forma y el tamaño requeridos pueden ser usadas para estabilizar espumas. La estabilización de interfases con partículas rígidas también se conoce como estabilización de Pickering y recientemente ha atraído mucho interés científico e industrial. Gran parte de la investigación sobre dispersiones bifásicas estabilizadas por partículas se ha centrado en el uso de partículas inorgánicas que tienen una relevancia limitada para aplicaciones en alimentos. Sin embargo, en los últimos años ha habido un cambio hacia el estudio de materiales de origen biológico para estabilizar dispersiones bifásicas con el objetivo de utilizarlos en aplicaciones comestibles. En la estabilización de Pickering de espumas la mayoría de las partículas están hechas de materiales o procesos de calidad no alimentaria o sus superficies se han modificado utilizando materiales no comestibles o un procedimiento que implica una modificación química (Ashok, 2018).

2.4 Efecto de los biopolímeros sobre la estabilidad de la espuma

Las proteínas y los polisacáridos de diferentes estructuras son capaces de comportarse como agentes estabilizadores en sistemas alimentarios multifásicos. Comúnmente, la estructura de los polímeros de origen natural se modifica durante la extracción y la purificación mediante varias etapas de procesamiento mecánico, bioquímico y térmico. Sin embargo, los tipos específicos de agregación y autoensamblaje son favorecidos por su estructura parental inicial. Por lo tanto, las proteínas y los polisacáridos existen en una variedad de estados agregados lo que proporciona una amplia gama de estructuras disponibles para estabilizar las espumas. En su forma más simple los polímeros de origen natural aumentan la viscosidad del sistema aireado haciéndolo más estable durante la formación de la espuma.

De modo alternativo los polímeros de origen natural pueden estabilizar espumas en forma de entidades particuladas de dimensiones en escalas nano o micrométricas. Esta acción ocurre mediante dos mecanismos principales, mostrados en la Figura 7, que dependen de la actividad superficial del polímero de origen natural. En primer lugar, cuando están presentes en concentraciones suficientemente altas, las partículas pueden agregarse en canales de espuma llamados bordes de meseta (Plateau) lo que proporciona una barrera para el drenaje de líquidos. En segundo lugar, siempre que las partículas sean adecuadamente hidrófobas pueden adsorberse en la interfase aire-agua y formar ahí una capa protectora contra la fusión y el endurecimiento de las burbujas. En realidad, las espumas estabilizadas con proteínas a menudo experimentan una combinación de estos dos mecanismos. Por el contrario, los polisacáridos son intrínsecamente hidrófilos y, por lo tanto, deben modificarse para que actúen como estabilizadores de Pickering. En los sistemas alimentarios esto se puede manipular químicamente o mediante tratamiento térmico (Ellis y Lazidis, 2018).

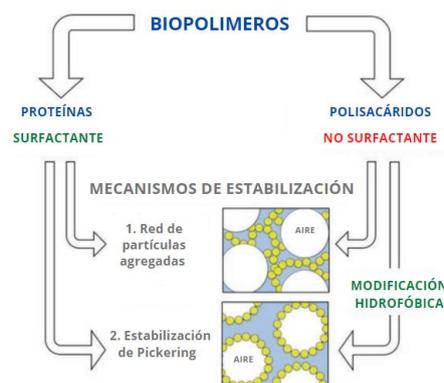


Figura 7. Representación esquemática de los dos mecanismos de estabilización de la espuma disponibles por medio de polímeros de origen natural (Ellis y Lazidis, 2018).

2.5 Plastificantes

La plastificación consiste en la desestructuración de las estructuras secundarias y terciarias de las macromoléculas naturales, como proteínas, que tienen una disposición jerárquica compleja (Marrazzo et al., 2006). El agua, el glicerol, los ácidos grasos y los aceites son plastificantes de uso común para las proteínas. Estos compuestos reducen las interacciones entre las estructuras de la proteína y mejoran la movilidad de la cadena polimérica y el espaciado intermolecular. Esto también resulta en una reducción de la temperatura de transición vítrea de las proteínas (Fazley et al., 2017). Los plásticos proteínicos producidos con plastificantes alternativos son típicamente más flexibles y soportan una mayor extensión antes de romperse. Aunque, los puentes de hidrógeno son una forma de interacción importante que estabiliza las proteínas, las interacciones hidrofóbicas también juegan un papel significativo por lo que los plastificantes anfipáticos que contienen regiones polares y apolares han demostrado ser más eficientes que las moléculas polares en comparación con una base de capacidad de unión molar o de puentes de hidrógeno (Bier et al., 2013). El glicerol es uno de los plastificantes más utilizados para la formación de espumas sólidas a base de proteína debido a su falta de toxicidad y altos puntos de ebullición y de evaporación que le permiten permanecer en las espumas confiriéndoles flexibilidad (Li et al, 2012a).

2.6 Estabilidad de las espumas dependiente de la proteína

Los factores necesarios para la formación de una espuma no son exactamente los mismos que determinan su estabilidad. Una proteína adecuada para la formación de espuma debe tener baja masa molar, una estructura tridimensional que facilite el despliegue y la incorporación en la interfase, ser soluble, tener una importante hidrofobicidad superficial y ser capaz de disminuir rápidamente la tensión superficial. La estabilidad de la espuma refleja las propiedades reológicas, eléctricas y de hidratación de la película proteínica. La formación de una película estable requiere de moléculas largas para permitir mayores interacciones en la interfase fortaleciendo las películas anfipáticas para proveer una distribución desbalanceada de residuos cargados, apolares, que mejoran las interacciones interfaciales capaces de retener parte de la estructura. Debe poseer regiones interactivas, de hecho, la disposición de diferentes segmentos funcionales facilita las interacciones secundarias en la fase acuosa, la fase gaseosa y la interfase; los grupos cargados afectan las interacciones proteína-proteína en la película y producen repulsiones electrostáticas entre burbujas adyacentes, y los residuos polares, residuos cargados

o hidratables que mantienen las burbujas apartadas, unen y retienen agua (Dina, 2001). En el Cuadro 1 se muestran los factores que afectan a la formación y la estabilidad de las espumas proteínicas.

Cuadro 1. Factores que afectan a la formación y la estabilidad de las espumas proteínicas (Dina, 2001).

Formación	Estabilidad
<ul style="list-style-type: none"> ● Solubilidad ● Velocidad de difusión y adsorción en la interfase, rápida reducción de la tensión superficial ● Velocidad de despliegue (hidrofobicidad) ● Disociación de proteínas oligoméricas ● Capacidad de adsorción a una película preexistente cuando se forman multicapas 	<ul style="list-style-type: none"> ● Formación de una película cohesiva, impermeable y viscoelástica ● Tendencia a la agregación sin excesiva coagulación (interacciones hidrofóbicas y -S-S-) ● Capacidad de absorción de agua ● Mínima carga superficial ● Retención parcial de la estructura secundaria y terciaria

De igual manera los factores como el pH, la temperatura, la concentración proteínica, la presencia de otros componentes como lípidos, tensioactivos, hidratos de carbono o sales y agentes desnaturizantes desempeñan un papel importante en la formación y la estabilidad de las espumas. En general, se reconoce que las propiedades de formación de espuma de las proteínas alimentarias globulares están influenciadas por la agregación inducida por el calor. Entre los diversos tipos de cambios estructurales de las proteínas causados por el tratamiento térmico la atención se ha dirigido cada vez más hacia la nano fibrilación inducida por un calentamiento prolongado en condiciones extremadamente ácidas debido a que existe una alta probabilidad de que las capas adsorbidas de fibrillas proteínicas tengan la capacidad de estabilizar las interfases aire-agua de manera más eficiente que las capas proteínicas normales (Dickinson, 2020).

2.7 Métodos para el estudio de la formación y la estabilidad de las espumas

La literatura sobre la estabilidad y el decaimiento de espumas no distingue entre los sistemas acuosos y no acuosos. Incluso, se ha señalado que los principios que rigen a las espumas

húmedas pueden ser aplicados en las espumas sólidas. Existen varios métodos para evaluar experimentalmente la estabilidad y la capacidad espumante. Por ejemplo, el método estático de Ross-Miller, el método dinámico de Bikerman y el método mixto (Belandria, 2001) como se muestra en el Cuadro 2 y en la Figura 8.

Cuadro 2. Métodos para evaluar la estabilidad y la capacidad espumante.

	Método estático de Ross Miller	Método dinámico de Bikerman	Método Mixto
Fundamento	Se deja caer una cierta cantidad de líquido espumante en un cilindro graduado conteniendo ya una cierta cantidad de este líquido. Se mide la altura de la espuma formada y se monitorea en función del tiempo hasta que desaparece por completo.	Se coloca una cantidad de líquido por espumar en una columna de burbujeo. Se inicia un flujo de gas para formar la columna de espuma. Cuando se inicia el colapso, la altura depende de la alimentación continua en la parte inferior y la velocidad de colapso en la parte superior, hasta que se llega al equilibrio dinámico de Bikerman en donde la altura es constante.	Utilizando el método dinámico de Bikerman, al cortar la alimentación de gas, solo ocurre el colapso permitiendo evaluar la estabilidad.
Información que proporciona	La altura de la espuma formada en el cilindro es una medida de la capacidad espumante, mientras que el tiempo requerido para el colapso total o parcial es una medida de la estabilidad.	La altura de la columna da información que combina la capacidad espumante y la estabilidad.	Medición directa de la estabilidad.

Ventajas y desventajas	Existencia de un tiempo muerto antes de empezar a apreciar un cambio de altura de la columna de la espuma	Los datos deben procesarse para obtener medidas de capacidad espumante y estabilidad.	Solo es posible evaluar la estabilidad de la espuma.
------------------------	---	---	--

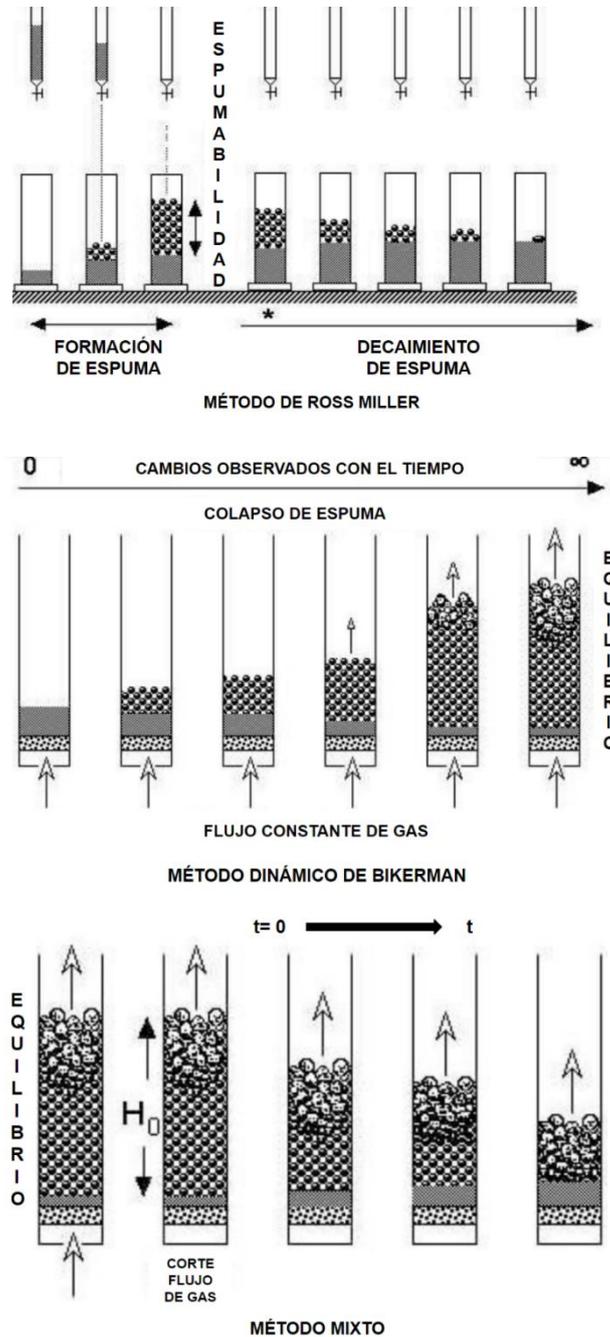


Figura 8. Métodos para evaluar estabilidad y capacidad espumante en las espumas (Belandria, 2001).

Además de la estabilidad, otro aspecto estudiado sobre las espumas es su morfología, algunas de las técnicas utilizadas son: microscopía óptica y macrofotografía, microscopía electrónica, crio-fijación y crio-microscopía, técnicas que permiten estudiar la estabilidad, el cambio de forma, esférica a poliédrica, los cambios configuracionales en la lamela y los bordes de Plateau, además de observar la desproporción, ruptura y floculación (Dina, 2021).

2.8 Interacciones físicas y químicas en la estructura de las espumas sólidas. Adsorción de proteínas

Las proteínas son buenos agentes espumantes porque:

1. Están fuertemente adsorbidas en la interfase gas-agua.
2. Tienden a proporcionar una buena estabilización estérica, así como cierta estabilización electrostática.
3. La película adsorbida tiende a tener cierta coherencia estructural, es decir, módulos reológicos superficiales razonablemente altos, debido a interacciones entre las moléculas adsorbidas.

Las proteínas se adsorben en la interfase porque los residuos de aminoácidos poseen regiones hidrófobas. Por lo general, estas regiones tienden a estar relativamente protegidas de la fase acuosa por las regiones más hidrófilas en los residuos de aminoácidos. Cualquier factor que aumente la exposición de las regiones hidrófobas al disolvente aumentará la actividad superficial de la proteína. Dichos factores incluyen el despliegue debido al calor, la adición de detergentes u otros agentes químicos, así como la propia adsorción, que promueve un mayor despliegue de las moléculas de proteína. Este último punto también destaca la razón por la cual las proteínas se adsorben tan fuertemente. Al desplegarse, la presencia de las regiones hidrófobas da como resultado múltiples sitios de adsorción por molécula lo que estadísticamente hace que la desorción espontánea de la molécula completa sea muy poco probable. Al mismo tiempo, el estado de despliegue de la molécula contribuye en gran medida a determinar la estabilización estérica y electrostática y la coherencia estructural a través de las interacciones entálpicas y entrópicas entre moléculas adsorbidas en diferentes burbujas y entre moléculas adyacentes adsorbidas en la misma burbuja (Murray, 2007).

CAPÍTULO 3

PROPIEDADES DE LAS ESPUMAS SOLIDAS

3.1 Propiedades mecánicas

Con base en sus propiedades mecánicas las espumas se pueden caracterizar en dos tipos.

1. Aquellas en las que la geometría de las estructuras, debido a la inclusión de la segunda fase, no influye sobre el mecanismo básico de deformación del material matriz. Normalmente se trata de estructuras de alta densidad, volumen de fase incluido bajo, o posiblemente estructuras de menor densidad construidas de material muy frágil, donde la deformación antes de la fractura es muy pequeña. Sin embargo, la mayoría de las espumas alimentarias son de mayor volumen de fase y, por lo tanto, entran en la segunda clase.
2. Aquellas en las que la geometría influye en el modo de deformación y, por lo tanto, en el módulo y la resistencia de la estructura, es decir, los modos de flexión y arqueado se vuelven significativos en las paredes de la celda (Dickinson, 1987).

3.1.1 Tracción

La tracción se refiere al esfuerzo normal interno de un material sometido a una deformación unidireccional que resulta de la aplicación de una fuerza de sentido externo en relación con el área sobre la cual actúa, es decir, una elongación, estiramiento o alargamiento contrario a la compresión. Generalmente, las propiedades mecánicas son medidas utilizando equipos que permiten evaluar el comportamiento esfuerzo-deformación de los materiales. Usualmente se usan máquinas de ensayo universal que permiten medir la fuerza y el desplazamiento, registrándolos para posteriormente evaluar el módulo de Young (Y), la tensión de ruptura (σ_R) y el alargamiento de ruptura (ϵ_R) (Salerno et al., 2007). El ensayo consiste en insertar el material en un soporte, aplicar la carga y registrar la extensión con respecto a la longitud inicial o la disminución del diámetro. El módulo de elasticidad es la propiedad del material que se puede obtener de una prueba de tracción/compresión y es la pendiente de la región lineal de la curva esfuerzo-deformación. La tensión de compresión, la tensión de ruptura o de fractura representa la ruptura completa. La muestra se arquea durante la compresión por lo que la tensión medida se corrige con respecto al área de la sección transversal inicial como en la ecuación (4)

$$\sigma_n = \frac{F}{A_0} \quad (4)$$

En la cual σ_n (N/m²) es el esfuerzo de ingeniería, F es la fuerza uniaxial (N) y A_0 (m²) es el área de la sección transversal inicial de la muestra perpendicular a la dirección de aplicación de la fuerza uniaxial. La deformación de Cauchy o deformación de ingeniería se define como el cambio de longitud por unidad de longitud original, como lo muestra la ecuación (5)

$$\varepsilon = \frac{L - L_0}{L_0} \quad (5)$$

En esta ecuación, ε (adimensional) es la deformación de ingeniería, L (m) es la deformación correspondiente a un esfuerzo de ingeniería particular y L_0 (m) es la longitud original de la muestra. La región lineal de la curva de tensión-deformación que se usa para calcular el módulo de compresión generalmente ocurre entre valores de deformación de 0.05 y 0.25% (Gueven y Hicsasmaz, 2013). Inicialmente la relación entre el esfuerzo y la deformación es esencialmente lineal. Solo en este intervalo es aplicable la ley de Hooke, debido a que son deformaciones unitarias pequeñas, hasta que se alcanza el límite de proporcionalidad (punto A en la Figura 9). Este intervalo está descrito por la ecuación (6)

$$\sigma_n = E\varepsilon \quad (6)$$

Donde E es el módulo de Young, la razón de proporcionalidad entre el esfuerzo, fuerza por unidad de área, y la deformación unitaria o deformación por unidad de longitud. Este módulo es característico de cada material.

En las curvas esfuerzo-deformación de un material (Figura 9) hay una sección de comportamiento completamente elástico en el que dicha relación es lineal (punto A). De ahí hasta el punto B, que designa el límite elástico, el material sigue un comportamiento elástico, aunque la relación entre el esfuerzo y la deformación no es lineal y si se retira el esfuerzo se recupera la longitud inicial. Si se sigue aumentando la carga el material se deforma rápidamente y si se retira el esfuerzo no se recupera la longitud inicial quedando una deformación permanente hasta llegar al punto C en el cual el material se rompe (López-Santiago, 2017).

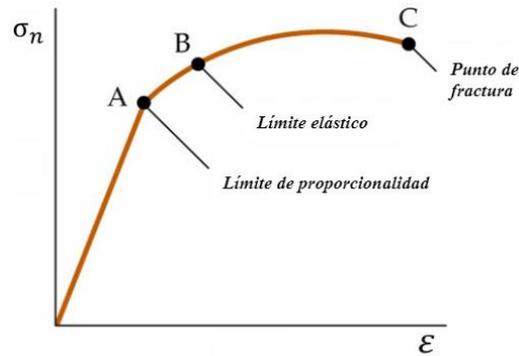


Figura 9. Representación esquemática de un ensayo esfuerzo-deformación. (Ariagno y Moreno, 2014).

Es posible definir a los materiales como:

1. Frágiles: Aquellos que se rompen al superar su límite elástico.
2. Dúctiles: Aquellos que se siguen deformando al superar su límite elástico, mostrando un comportamiento plástico.

3.2 Densidad

La densidad, ρ , de una espuma es su masa dividida entre su volumen, V . La masa total es la suma de las masas de gas y líquido, m_1 y m_2 , respectivamente, como se muestra en la ecuación (7)

$$\rho = \frac{m_1 + m_2}{V} \quad (7)$$

En las espumas se requiere una masa ligera para minimizar los costos de transporte. Por esto, esta propiedad es de gran interés en el desarrollo de espumas sólidas (Bikerman, 1973). En estudios como el de Park y Hettiarachchy, (1999) se han investigado los efectos de la proteína de soya sobre la formación de una espuma plástica y sus propiedades; entre las propiedades estudiadas se encuentra la densidad.

3.3 Propiedades térmicas

Las espumas tienen una conductividad térmica baja. Existen cuatro contribuciones a la conductividad térmica de las espumas.

1. La conducción a través del sólido.
2. La conducción a través del gas.

3. La convección dentro de las células.
4. La radiación a través de las paredes celulares y a través de los huecos celulares.

En materiales celulares comunes las contribuciones de convección y radiación no son importantes y la conducción es el único mecanismo que contribuye a la conductividad térmica. La contribución de la conducción a través del sólido se obtiene del producto de la conductividad térmica del material de la pared celular y su fracción volumétrica multiplicada por un factor de eficiencia que toma en cuenta la forma tortuosa de las paredes celulares (Emilia, 2008).

3.3.1 Temperatura de transición vítrea (T_g)

Las transiciones de fase son cambios en el estado físico de la materia debido a cambios de temperatura o presión. Existen transiciones de primer orden las cuales muestran un cambio escalonado de la entalpía, la entropía y el volumen a la temperatura de la transición. En los alimentos la fusión, la cristalización, la evaporación, la condensación, la sublimación, las transiciones entre estados polimórficos en grasas, la gelatinización del almidón y la desnaturalización de proteínas son transiciones de primer orden. Los materiales con estructuras amorfas o parcialmente amorfas experimentan una transición de un estado sólido vítreo frágil a un estado elástico o muy viscoso a una temperatura específica del material llamada temperatura de transición vítrea (T_g). La transición vítrea en alimentos amorfos es una transición de fase de segundo orden y generalmente ocurre en un intervalo de temperatura en lugar de una sola temperatura. La T_g es un parámetro importante en el estudio de polímeros biodegradables sintéticos y comestibles porque influye en el uso de estos materiales. Por ejemplo, se espera que la permeación de gas y vapor a través de una película sea mayor por encima de T_g dado que las cadenas de polímero tienen más movilidad. Por arriba de T_g los materiales poliméricos existen en un estado flexible y elástico que afecta las propiedades de barrera, mientras que por debajo de T_g los polímeros se encuentran en un estado vítreo y de baja permeabilidad. Los valores de T_g también son importantes para determinar las temperaturas de moldeo por compresión y extrusión. Generalmente, T_g aumenta con el aumento de la cantidad de cadenas y enlaces rígidos, los grupos laterales voluminosos, la reticulación entre cadenas y el grado de cristalinidad, mientras que disminuye cuando aumenta la cantidad de plastificantes de baja masa molar (Ghanbarzadeh y Oromiehi, 2008).

Se ha investigado la función del agua, el trietilenglicol y la urea, utilizados comúnmente como plastificantes, en la espuma producida con Novatein™, un biopolímero termoplástico patentado, producido a partir de hemoglobina desnaturalizada y proteínas de albúmina sérica

en harina de sangre (Gavin et al., 2018). La urea actúa como un agente de expansión y es eficaz para reducir la viscosidad extensional de Novatein™. El agua adicional reduce la viscosidad de la mezcla, pero reduce T_g , el trietilenglicol reduce T_g pero no la viscosidad.

En películas comestibles a base de zeína, proteínas de lactosuero y glicerol como plastificante la película de zeína sola tiene una T_g mayor que la proteína de lactosuero sola y las películas laminadas del lactosuero-zeína (Ghanbarzade y Oromiehi, 2008). En las películas formadas únicamente con proteínas de lactosuero $T_g = 31.28$ °C, 88.58 °C para la película de zeína y 82.88 °C para las películas laminadas de proteínas de lactosuero-zeína. La variación de temperaturas puede implicar la interacción entre los dos polímeros. Por otra parte, al variar las formulaciones de las películas de zeína y zeína-lactosuero añadiendo aceite de oliva en lugar de glicerol T_g aumentó hasta 113.8 y 92.48 °C, respectivamente.

También se han investigado distintas formulaciones en espumas a base de albúmina de huevo (Li et al., 2012b). Una formulación incluyó glicerol y otra no. La T_g se determinó en un intervalo de temperatura de 0 a 100 °C. La formulación sin glicerol no mostró una T_g en este intervalo, mientras que en la formulación con glicerol T_g fue 66 °C. Estos resultados indican un nivel bajo de reticulación del polímero y una mayor proporción de entrelazamiento físico en las espumas. La depresión de T_g , debido a la plastificación de componentes amorfos por el agua u otros plastificantes, puede tener un efecto significativo sobre la vida útil y la estabilidad de los alimentos. El agua también puede ejercer un efecto anti plastificante particularmente en la región de baja humedad al causar un aumento en la resistencia a la punción o a la tracción. Además, la adición de diluyentes de baja masa molar distintos del agua, p.ej. polioles, a los polímeros vítreos reduce, por un lado, la T_g pero al mismo tiempo ejerce un efecto anti plastificante sobre las propiedades mecánicas del polímero.

La calorimetría diferencial de barrido (DSC por sus siglas en inglés) es probablemente la técnica más utilizada para determinar T_g . Además de la DSC, la utilidad y las ventajas de otras técnicas como el análisis mecánico dinámico térmico, DMA o DMTA, la resonancia magnética nuclear, RMN, y la espectroscopia de resonancia de espín electrónico, ESR, se han investigado cada vez más (Ghanbarzadeh y Oromiehi, 2008).

3.4 Técnicas de análisis térmico

La determinación de las propiedades térmicas de las espumas sólidas tiene gran importancia en aplicaciones como, por ejemplo, el desarrollo de materiales que puedan ser empleados para

sustituir materiales plásticos producidos con petróleo. Esta determinación permite comparar los materiales elaborados a base de proteínas con materiales que se usan convencionalmente. Algunas de las técnicas más comunes para llevar a cabo estas determinaciones son la calorimetría diferencial de barrido, análisis termogravimétrico y análisis termo mecánico.

3.4.1 Calorimetría diferencial de barrido

Al someter a un material al calentamiento o enfriamiento el calor se transfiere hacia dentro o hacia afuera del sistema. Además, cada material tiene una capacidad calorífica diferente. El funcionamiento de la calorimetría diferencial de barrido (DSC) consiste en medir la tasa de flujo de calor en la muestra con referencia a una muestra de capacidad calorífica conocida. Según la necesidad de cada material es posible encontrar diferentes tipos de DSC por lo que existen distintos métodos estandarizados que se adoptan para medir las propiedades térmicas de materiales de empaque y que podrían ser utilizados para realizar un estudio más profundo sobre las propiedades de las espumas sólidas, como por ejemplo, la metodología reportada en la norma ASTM E1356-08(2014)-Método de prueba estándar para la asignación de las temperaturas de transición vítrea por calorimetría diferencial de barrido (Jayan et al., 2018).

3.4.2 Análisis termogravimétrico

El análisis termogravimétrico, TGA, sirve para estudiar la estabilidad térmica de un material y proporciona la curva termogravimétrica que es una herramienta eficaz para monitorear la degradación térmica de polímeros en un ambiente inerte y oxidativo. El método implica medir la pérdida de masa de las muestras mientras se calientan progresivamente. La temperatura se aumenta a una tasa constante o mediante una serie de pasos y se obtienen las curvas de pérdida de masa frente a la temperatura. Un cambio insignificante en la pérdida de masa y la pendiente en las curvas indican la estabilidad térmica del material en el intervalo de temperatura deseado (Jayan et al., 2018).

3.4.3 Análisis termo mecánico

El análisis termo mecánico, TMA, mide el cambio de dimensión del material bajo tensión cuando la temperatura de la muestra se mantiene en un valor deseado. En este método se puede estudiar el comportamiento de la muestra con cambios de tensión, temperatura o ambos. La

fuerza ejercida puede ser de compresión, tensión o torsión y la temperatura se mantiene con la ayuda de un horno. La muestra se deforma debido a la expansión térmica y la reorientación de la tensión. El equipo consta de 1) horno para mantener la temperatura requerida 2) generador de fuerza para aplicar la cantidad de fuerza requerida al material, 3) sonda para transferir la fuerza del generador a la muestra, 4) detector de longitud para medir la deformación de la muestra y 5) termopar para medir la temperatura de la muestra (Jayan et al., 2018).

3.5 Propiedades de textura

El número, el tamaño, la distribución de las burbujas y la porosidad son factores que determinan la textura de una espuma (Hardy y Jideani, 2017). Existen numerosos datos sobre esta propiedad, pero su discusión general está fuera del objetivo de este documento.

3.6 Porosidad

La porosidad es la relación entre el volumen de poros y el volumen aparente del medio poroso. Es el parámetro macroscópico de la estructura de los poros que se desarrolla junto con el parámetro microscópico. Los parámetros microscópicos de la estructura de los poros se pueden resumir como el área de superficie específica, el tamaño de poro promedio y las distribuciones de tamaño de poro basadas en el volumen, el área de superficie y el número de poros, el espesor de la pared celular, las distribuciones de la forma de los poros, los índices de polidispersidad para los tamaños y formas de los poros y la interconectividad de los poros. Estos parámetros microscópicos de la estructura de los poros también afectan las propiedades de transporte, como la difusividad térmica y la difusividad de la humedad, así como la textura (Guaven y Hicsasmaz, 2013). La porosidad se calcula con la ecuación 8

$$\text{Porosidad (\%)} = \left[\frac{V_e - \left(\frac{m_e}{\rho_e} \right)}{V_e} \right] 100 \quad (8)$$

donde V_e es el volumen total de la espuma (cm^3), m_e es la masa de la espuma (g) y ρ_e es la densidad de la espuma (Fazley, 2017).

3.7 Morfología microscópica

Las propiedades de la estructura y las propiedades mecánicas de las espumas sólidas son dictadas principalmente por su morfología, es decir, el tamaño de los poros, el tamaño de las aberturas entre los poros, si las hay, el espesor de las paredes, la estructura fina de las paredes y la densidad relativa (Andrieux et al., 2017). Para las estructuras de las espumas sólidas, se han logrado avances al relacionar la microestructura observada con las propiedades mecánicas. Sin embargo, todavía no se comprende bien el mecanismo que relaciona la estructura celular con el comportamiento mecánico de las espumas. La microscopía electrónica de barrido (SEM por sus siglas en inglés) se utiliza para observar la morfología de la superficie de los materiales. El conocimiento de la morfología es importante para determinar los cambios de estructura en las espumas y predecir su porosidad, su permeabilidad, su flexibilidad y su resistencia. Sin embargo, esta técnica presenta limitaciones debido a que es bidimensional, de naturaleza destructiva y además de proporcionar un contraste deficiente, dificulta la caracterización precisa de la estructura celular (Nur, 2018).

La microtomografía de rayos X, XMT, es un desarrollo importante en la tecnología de imágenes que ha eliminado algunos de los inconvenientes de las imágenes tradicionales y ha permitido la caracterización no invasiva de la microestructura de la espuma en tres dimensiones. Las imágenes generadas por XMT son más propicias para el procesamiento de imágenes digitales que las imágenes de microscopio óptico o SEM debido a la profundidad de enfoque "fina como una navaja" y al contraste nítido entre las áreas sólidas y vacías. La XMT se ha aplicado en las espumas alimentarias y ha dado lugar a algunos avances importantes en la comprensión de su estructura celular (Roderick et al., 2007).

Otra técnica que puede ser utilizada para analizar la microestructura de las espumas sólidas es la espectroscopia de fotoelectrones de rayos X, XPS. Se emplea para obtener una visión cuantitativa de la composición elemental de la superficie del polímero, debido a que con ella es posible obtener información como, por ejemplo, la identificación de todos los elementos presentes, con excepción del hidrógeno y el helio, en concentraciones mayores de 0.1%. En este análisis, los rayos X se irradian sobre la superficie de los polímeros en un entorno de vacío. Se mide la energía de los fotoelectrones irradiados desde la superficie. La XPS se puede aplicar para varios tipos de materiales, muestras conductoras y no conductoras, proporcionando información sobre la capa o las estructuras superficiales (Nur, 2018).

CAPÍTULO 4

CARACTERÍSTICAS GENERALES DE LAS PROTEÍNAS DE LA CLARA DE HUEVO, EL LACTOSUERO, LA SOYA Y LA GELATINA

4.1 Proteínas de la clara de huevo

Un huevo está formado por la clara y la yema. La clara, también conocida como albúmina, consta de aproximadamente 87.8% de agua que representa la mayor parte de líquido en un huevo con alrededor de 66% en el huevo completo, 9.7 a 10.6% de proteína y 0.5 a 0.6% de carbohidratos. Además, contiene más de la mitad de la proteína total del huevo, la mayoría de la niacina, riboflavina, magnesio, potasio, sodio y prácticamente nada de grasa (American Egg Board, 2012). La clara tiene una estructura bien organizada, gelatinosa y espesa compuesta por al menos trece proteínas glicosiladas: ovoalbúmina, ovotransferrina o conalbúmina, ovomucoide, ovomucina, lisozima o globulina G1, globulina G₂, globulina G₃, ovoinhibidor, ovoglucoproteína, ovoflavoproteína, ovomacroglobulina y avidina.

4.1.1 Características de las proteínas de la clara de huevo

Ovoalbúmina

La ovalbúmina es la principal proteína de la clara de huevo. Consta de una cadena peptídica con 385 residuos de aminoácidos. Tiene una masa molar de 44.5 kDa (Badui, 2013) y contiene cuatro grupos tiol y un grupo disulfuro. Se desnaturaliza con facilidad agitándola o batiéndola en su estado acuoso. La desnaturalización ocurre en la interfase y se produce mediante el despliegue y la agregación de las moléculas de la proteína (Belitz, Grosh y chieberle, 2009).

Conoalbúmina u ovotransferrina

La conalbúmina tiene una masa molar de 76 kDa (Badui, 2013). Consta de una cadena peptídica y contiene una unidad de oligosacárido compuesta por cuatro residuos de manosa y ocho residuos de N-acetilglucosamina. La unión con iones metálicos, 2 mol de Mn³⁺, Fe³⁺, Cu²⁺ o Zn²⁺ por mol de proteína a pH 6 o superior es una propiedad característica de la conalbúmina. Además, tiene la capacidad de retardar el crecimiento de microorganismos (Belitz et al., 2009).

Ovomucoide

Esta proteína tiene una masa molar de 28.0 kDa y un elevado porcentaje de carbohidratos que llega a representar hasta 25% de la composición de la proteína y que contribuye a su estabilización térmica (Badui, 2013). Tiene además nueve enlaces disulfuro que le proporcionan estabilidad frente a la coagulación térmica. Por lo tanto, puede aislarse de los sobrenadantes de disoluciones de albúmina termocoaguladas y luego precipitarse con etanol o acetona. Además, inhibe la actividad de la tripsina bovina pero no de la humana (Belitz et al., 2009).

Lisozima o globulina G1

Esta proteína es una enzima *N*-acetilmuramidasa. La lisozima consta de una cadena peptídica con 129 residuos de aminoácidos y cuatro enlaces disulfuro (Belitz et al., 2009). Tiene una masa molar de 14300 Da 14.3 kDa y es además una molécula muy estable que actúa como agente antimicrobiano porque causa la lisis de las células de bacterias Gram positivas y de algunas Gram negativas al hidrolizar el enlace β -(1-4) entre el ácido *N*-acetilmurámico y la 2-acetamido-2 desoxi D-glucosa de los mucopolisacáridos de la pared celular (Badui, 2013).

Ovomucina

Esta proteína representa 3.5% del albumen en base seca. Tiene un punto isoeléctrico de 4.7 y una masa molar de 110.0 kDa. Es termoestable, forma un complejo insoluble en agua con la lisozima. La disociación del complejo depende del pH y puede ser relacionado con el adelgazamiento de la clara al ser almacenada (Belitz et al., 2009). Es responsable en gran medida de la capacidad espumante de la clara y tiene además una actividad biológica contra varios virus (Badui, 2013).

Globulinas G2 y G3

A estas fracciones se les reconoce como buenas formadoras de espuma. Representan 8% del albumen en base seca y tienen un punto isoeléctrico de 4.8 y 5.1, respectivamente (Badui, 2013).

4.2 Proteínas del lactosuero

Las proteínas lácteas se dividen en dos conjuntos. Las caseínas que representan 80% del total y las proteínas del lactosuero que representan el 20% restante. Las proteínas del lactosuero son un subproducto de la elaboración de queso. Hay dos tipos de suero que se diferencian por el método de elaboración utilizado para producir el queso; suero dulce y suero ácido. El primero involucra la acción proteolítica de enzimas coagulantes, quimosina o renina, sobre las micelas de caseína de la leche. El segundo es un subproducto de la coagulación ácida de las micelas de caseína en su punto isoeléctrico (pI) que corresponde a pH 4.6 (Pérez, 2011). Estas proteínas son compactas, globulares y tienen una masa molar entre 14.0 y 1000 kDa. Son solubles en un intervalo amplio de pH, constan de ocho fracciones diferentes, en las cuales se encuentran la β -lactoglobulina, la α -lactoalbúmina, las inmunoglobulinas, la albúmina bovina y las proteasas peptonas. Son muy sensibles a las altas temperaturas y en menor grado al pH (Badui, 2013).

4.2.1 Características de las fracciones proteínicas del lactosuero

β -lactoglobulina

Esta fracción representa aproximadamente 45% del total de las proteínas del lactosuero. Se presentan siete variantes genéticas (A, B, C, D, E, F y G), de las cuales la variante B es la más común (Pérez, 2011). Es insoluble en agua destilada, soluble en disoluciones diluidas de sales y se desnaturaliza y precipita a menos de 73 °C por la acción de disoluciones al 50% de sulfatos de magnesio o de amonio. Tiene una masa molar de 18.26 kDa y se encuentra en forma de dímero unido de forma no covalente. Al variar el pH se disocia en dos monómeros (Badui, 2013).

α -lactoalbúmina

Esta proteína representa aproximadamente 20% del total de las proteínas del lactosuero, en porcentaje, es la segunda proteína con mayor presencia en el suero lácteo. Tiene actividad biológica siendo la parte constitutiva del sistema enzimático para la síntesis de lactosa. Tiene una masa molar de 14.17 kDa (Badui, 2013). Está constituida por 123 aminoácidos y 4 enlaces disulfuro localizados entre los residuos Cys₆-Cys₁₂₀, Cys₂₈- Cys₁₁₁, Cys₁-Cys₇₇ y Cys₇₃-Cys₉₁. Presenta 3 variantes genéticas (A, B y C), de las cuales la variante B, es la más común en leche

bovina (Pérez, 2011). Se desnaturaliza a partir de los 63.0 °C, sin embargo, presenta un alto grado de renaturalización, lo cual permite que tenga una elevada resistencia al calor (Pérez, 2011; Badui, 2013).

Proteasa peptonas

Esta fracción representa aproximadamente 20% del total. Su masa molar es alrededor de 4.0 a 200 kDa y está compuesta por un grupo heterogéneo de fosfo-glucoproteínas provenientes de la hidrólisis de la caseína β por la acción de la plasmina.

Inmunoglobulinas

Esta fracción representa aproximadamente 10% del total de las proteínas del lactosuero. Proviene de la sangre del animal, constan de moléculas de glucoproteína con un alto contenido de grupos azufrados, su actividad biológica es de anticuerpos.

Albúmina bovina

Esta fracción constituye aproximadamente 5% del total de las proteínas del lactosuero. Tiene una masa molar de 69000 Da. Es la misma que se encuentra presente en el suero sanguíneo, funciona como transporte de ácidos grasos y contiene un alto número de cistinas, un grupo sulfhidrilo libre, y además es fácilmente desnaturalizada a bajas temperaturas (Badui, 2013).

4.3 Proteínas de soya

El contenido de proteína en la soya es una mezcla heterogénea de globulinas, 60 a 75% del total, y albúminas con masas molares variadas, solubles en disoluciones salinas y en agua, que precipitan en su punto isoeléctrico en el intervalo de 4.2 a 4.8. Son ricas en aminoácidos esenciales como lisina, treonina, isoleucina, leucina, fenilalanina y valina. Sin embargo, son deficientes en metionina y cisteína (Badui, 2013). Se caracterizan por tener una estructura cuaternaria muy compleja que se disocia en subunidades cuando se tratan con ácidos, bases y otros agentes químicos. La clasificación de estos polímeros se hace de acuerdo con el coeficiente de sedimentación en la ultracentrífuga, medido por unidades Svedberg, teniendo así

las subunidades 2S, 7S, 11S y 15S. A su vez estas pueden estar constituidas por un grupo de polipéptidos con masa molar y punto isoeléctrico determinados.

4.3.1 Características de las fracciones proteínicas de la soya

Esta fracción está compuesta por polímeros de baja masa molar. Representa aproximadamente 22% de las fracciones y está formada por inhibidores de tripsina, citocromo c, globulina 2.3S, globulina 2.8S y alantoinasa.

Fracción 7S

Esta fracción representa 37% del total de las fracciones y está integrada básicamente por cuatro proteínas: hemaglutinina, lipoxigenasa, β -amilasa y globulina 7S.

Fracción 11S

Esta fracción representa aproximadamente 30% de las fracciones y en ella solo se ha encontrado la globulina 11S o glicinina de alta masa molar.

Fracción 15S

No existen muchos estudios sobre esta fracción, sin embargo, representa 11% del total y se ha supuesto la posibilidad de que sea un polímero de la fracción 11S. Es la fracción con mayor masa molar de 600000 Da.

Estas fracciones son muy sensibles a los agentes desnaturalizantes, los pH extremos, las altas temperaturas, las elevadas concentraciones de disolventes y de sales, principalmente. El efecto de las altas temperaturas es el más común e importante porque provoca la reducción de la solubilidad de las proteínas e induce la gelificación.

4.4 Gelatina

La gelatina es un hidrolizado parcial del colágeno, un polipéptido de alta masa molar. Es una proteína soluble en agua y fácilmente digerible compuesta por 18 aminoácidos esenciales

excepto el triptófano. La gelatina es una materia prima común en la industria alimentaria debido a sus propiedades funcionales como formación de gel, espesante, clarificante y estabilizante. Está formada por la desnaturalización del colágeno a temperaturas superiores de 60 °C, lo que provoca cambios de estructura, rupturas de enlaces intramoleculares y los consiguientes cambios fisicoquímicos. Las materias primas tradicionales en la producción de gelatina son las pieles de cerdo y de bovino ya que están disponibles en grandes cantidades. Sin embargo, la gelatina también se puede preparar a partir de fuentes alternas, como aves de corral, pescado, carne de cabra e incluso insectos (Gálet al. 2020). Existen dos procesos de producción: el ácido y el básico. En el primero se tratan los huesos y la piel en una disolución ácida diluida por un periodo determinado. Se lavan con agua fría y se genera un producto con punto isoeléctrico entre 6-9. En el proceso alcalino los huesos desmineralizados se suspenden en una disolución de sosa por un periodo de 60 días. Al final se lavan por completo para eliminar la sosa residual. El punto isoeléctrico de este producto se encuentra entre 4.8 y 5.2. Después de cualquiera de estos procedimientos se extrae la proteína con agua a temperatura controlada menor de 80 °C. Tras estos procesos se obtiene una disolución proteínica diluida (4.7%), que se filtra, se desmineraliza y se concentra en evaporadores al vacío hasta alcanzar niveles de 25-30%. Se esteriliza con un procedimiento UHT, se enfría, se extruye y se seca (Badui, 2013).

CAPÍTULO 5

CARACTERÍSTICAS DE LAS ESPUMAS SÓLIDAS FORMADAS CON DIFERENTES PROTEÍNAS ALIMENTARIAS

5.1 Espumas sólidas formadas con proteínas de lactosuero

Las propiedades de estructura y mecánicas de las espumas sólidas son dictadas principalmente por su morfología, es decir, el tamaño de los poros, el tamaño de las aberturas entre los poros, si las hay, el espesor de las paredes, la estructura fina de las paredes y la densidad relativa (Andrieux et al., 2017). Se ha estudiado el rendimiento, la hidratación, el tamaño de poro y las propiedades mecánicas de espumas sólidas preparadas con aislado de proteínas de lactosuero (WPI) y sus mezclas con polisacáridos y plastificantes (López-Santiago, 2017). El volumen, V, y la humedad, h, de las espumas sólidas correspondientes a ocho formulaciones se muestran en el Cuadro 3. En todos los casos la concentración de WPI fue 10 g/100 g.

Cuadro 3. Volumen y humedad de espumas sólidas (López-Santiago, 2017).

Formulaciones	V (cm ³)	h (g/100 g)
WG (WPI + 7% glicerol)	19.91	6.03
WGG (WPI + 7% glicerol + 0.15% guar)	28.68	7.05
WGLC (WPI + 7% glicerol + 0.20% λ carragenina)	29.90	9.12
WXG (WPI + 0.7% glicerol + 0.15% xantana)	34.13	11.01
WS (WPI + 12% sorbitol)	26.55	5.31
WSG (WPI + 12% sorbitol + 0.15% guar)	28.43	4.25
WSLC (WPI + 12% sorbitol + 0.20 % λ carragenina)	47.32	5.09
WSX (WPI + 12% sorbitol + 0.15% xantana)	39.07	4.08

Los resultados mostrados en el Cuadro 3 pueden ser relacionados con otras propiedades como el rendimiento (overrun) de las espumas líquidas precursoras. Los resultados obtenidos por López-Santiago (2017) permiten concluir que el rendimiento es mayor conforme el volumen de la espuma es mayor. De igual manera se relaciona un menor tamaño de poro con un mayor volumen final. Las mezclas de WGLC, WXG, WSLC y WSX mostraron un menor tamaño, mientras que la mezcla WG mostró un mayor tamaño. El tamaño del poro también puede ser

relacionado con la compactación de la estructura. En el caso de las espumas con sorbitol el menor tamaño de poro promueve mayor resistencia a la ruptura, es decir, esfuerzos máximos mayores. Las espumas con sorbitol tienen esfuerzos máximos y módulos de Young mayores que aquellas con glicerol. La adición de sorbitol promueve la suavidad de las espumas sólidas en comparación con las que contienen glicerol. Las formulaciones WG y WS mostraron esfuerzos máximos y módulos de Young bajos y por ello son más susceptibles a la deformación. Estos resultados también pueden relacionarse con el tamaño de poro de las espumas debido a que estas dos formulaciones son las que tuvieron un mayor tamaño de poro.

La humedad de la formulación puede relacionarse con la suavidad de la espuma, y esta, a su vez, relacionarse con la adición de un polisacárido porque este promueve una disminución de la deformación en la zona de elasticidad lineal (López-Santiago, 2017). Las espumas con glicerol son más suaves que aquellas con sorbitol y esta suavidad está de acuerdo con las altas humedades de las espumas que contienen glicerol.

En cuanto a las propiedades de hidratación, las mezclas WS y WSLC tienen una menor capacidad de hinchamiento porque se disuelven en agua y pierden gradualmente su integridad y capacidad para retener agua. Sin embargo, las espumas con glicerol son más estables ante la hidratación. Estos resultados indican la importancia del plastificante en la formación de la espuma sólida. La Figura 10 muestra las espumas sólidas formadas por López-Santiago, (2017).



Figura 10. Espumas sólidas hechas a base de proteínas del lactosuero (López-Santiago, 2017).

En la literatura se encuentran otro tipo de materiales preparados con proteínas del lactosuero. Hong, Yu y Schiraldi (2013), desarrollaron materiales de baja densidad a partir de proteínas de lactosuero mediante liofilización simple y de bajo impacto sobre el medio ambiente. Sin embargo, el WPI sin plastificar es un material quebradizo por lo que la modificación de la estructura de la proteína de lactosuero y la mezcla con otros materiales, incluidos los plastificantes, los reticulantes y otros polímeros, es un procedimiento posible para mejorar sus propiedades finales. Por ello Hong et al. (2013). examinaron formulaciones en las que únicamente se incluía WPI en diferentes concentraciones, mezclas con alginato y formulaciones en las que se llevó a cabo una reticulación inducida por calentamiento; esta última para buscar mejorar las propiedades mecánicas de estos materiales.

En este estudio se observó que los materiales preparados únicamente con WPI son muy frágiles y muestran pobres propiedades mecánicas incluso con un contenido creciente de aislado proteínico. En el caso de las mezclas reticuladas, los módulos de compresión aumentan aproximadamente diez veces en comparación con los materiales que contienen solamente WPI. De igual manera se observó que esta propiedad no está relacionada con la densidad del material. En las formulaciones con alginato, aquellas más concentradas mostraron propiedades mecánicas superiores. Sin embargo, se observó un colapso frágil bajo alta tensión. En el caso de la estabilidad térmica los materiales en mezcla con alginato fueron menos estables debido a la baja estabilidad térmica del alginato o la posible reacción química entre el WPI y el alginato. La reticulación térmica aumentó ligeramente la estabilidad posiblemente por la reducción de los movimientos moleculares en el polímero. En las formulaciones con WPI se observó que la primera pérdida de masa se dio a los 70 °C y fue atribuida a la eliminación de agua absorbida o unida. La segunda pérdida de masa ocurrió a 200 °C.

La morfología de los compuestos se examinó por microscopía electrónica de barrido (SEM). La reticulación de la espuma sólo la altera a escala molecular pero no cambia su morfología general. Además, los espesores de capa de los aerogeles de alginato/WPI fueron significativamente más pequeños con módulos de compresión más bajos. La conclusión es que los aerogeles formados únicamente con proteínas de lactosuero tienen propiedades mecánicas deficientes. La reticulación mejoró significativamente los módulos de compresión de estos materiales lamelares, sus estabilidades térmicas aumentaron ligeramente y aumentaron aún más con el aumento de las densidades del aerogel. La combinación de proteínas de lactosuero con alginato permitió producir aerogeles de base biológica con mejores propiedades mecánicas que los producidos con lactosuero solo, aunque las propiedades térmicas disminuyeron ligeramente con la mezcla. Hong et al. (2013) estudiaron la formación de aerogeles, sin embargo, podría

considerarse la posibilidad de preparar espumas sólidas a base de mezclas de WPI con alginato o utilizando la reticulación térmica, con la expectativa de mejorar sus propiedades mecánicas. Además de la producción de los materiales mencionados anteriormente, en la literatura se encuentran numerosos artículos en los cuales se estudia la formación de espumas sólidas con proteínas del lactosuero con aplicación en pastelería y confitería. Por ejemplo, Berry, Yang, y Foegeding, (2009), estudiaron espumas preparadas a base de proteínas de lactosuero (WPI) y proteína de clara de huevo con aplicación en la preparación de un producto tipo pastel ángel (angel cake), con el fin de identificar el efecto de la sacarosa sobre las propiedades espumantes e interfaciales de las espumas húmedas producidas por ambas proteínas y sus mezclas, así como el efecto del secado en horno sobre la microestructura de las espumas. Las espumas y masas elaboradas con albúmina de huevo formaron estructuras estables inducidas por el calor a bajas temperaturas. Sin embargo, la formación de redes estables no fue evidente en las espumas con WPI. Además, la adición de azúcar y harina de trigo durante la preparación de la masa provocó una desestabilización directa de todas las espumas con WPI.

Otro ejemplo de estas aplicaciones ha sido reportado por Nastaj et al. (2020) quienes estudiaron espumas a base de WPI en mezcla con eritritol, un poliol 0.6 veces más dulce que la sacarosa, usadas para producir un merengue sin azúcar, i.e., sacarosa. El eritritol puede reemplazar completamente a la sacarosa en la formación de espumas sólidas (merengue) y además con una fuente de proteína diferente a la tradicional como la albúmina de huevo. Los autores observaron que la dureza y la tendencia a la fractura están relacionadas proporcionalmente con las concentraciones de proteína y eritritol, y que la relación proteína-eritritol 1:1 fue la más eficaz para mantener una estructura aireada uniforme y burbujas de gas, pero, la proporción 1:2 resultó en un mayor aumento del volumen final del merengue. El enfoque de los autores va dirigido hacia la formación de productos que permitan a los consumidores una mayor ingesta de proteína con un bajo contenido calórico.

Con la literatura disponible es posible observar que existe una gran área de oportunidad en el desarrollo de espumas sólidas a base de proteína de lactosuero para buscar materiales con aplicaciones diferentes a las ya reportadas. A diferencia de las otras proteínas incluidas en este documento, no se encontraron estudios en los cuales la formación de espumas sólidas a base de proteína de lactosuero tuviese como principal finalidad formar un material bioplástico que pueda sustituir a los convencionales fabricados a base de petróleo, por lo cual resultaría necesario profundizar en esta aplicación. Es posible que la falta de este tipo de artículos se deba a que las propiedades mecánicas de las espumas preparadas con WPI no son las adecuadas para este tipo de materiales y que, además, el uso de proteína de lactosuero ha sido enfocado

principalmente en la producción en la industria alimentaria. Sin embargo, la mejora de estas propiedades puede ocurrir, por ejemplo, por la combinación con plastificantes y polisacáridos, lo que representa una alternativa al uso de esta proteína.

Es importante mencionar que el estudio de espumas líquidas a base de proteína de lactosuero es muy abundante. En ellos se abordan su estabilidad y sus propiedades al igual que las interacciones y cambios que se dan al mezclarlas con polisacáridos. Por citar un ejemplo, Zhengshan (2013) investigó los efectos de diferentes concentraciones de λ -carragenina (λ C) y pH sobre las propiedades de formación de espuma del complejo soluble WPI y λ C en espumas líquidas. Incluso en el trabajo realizado por López-Santiago (2017), se estudió el efecto funcional y combinado del WPI, polisacáridos y tensioactivos sobre la formación, estabilidad y propiedades viscoelásticas y de flujo de las espumas líquidas. La abundancia de esta información es esperada, debido a que, las espumas líquidas son las predecesoras de las espumas sólidas. Sin embargo, es necesario ampliar el contenido encontrado en la literatura de estas últimas.

5.2 Espumas sólidas formadas con proteínas de soya

Se considera que las proteínas de soya son agentes espumantes pobres debido a su estructura compacta que resiste la adsorción y el despliegue en la interfase impidiendo una adecuada formación de la película proteínica (Dina, 2001). Sin embargo, los usos de las proteínas de soya en productos no alimenticios se han incrementado como resultado de la creciente preocupación por la seguridad ambiental de los productos sintéticos no biodegradables que se utilizan en aplicaciones de relleno y embalaje de seguridad. Las proteínas de soya son un recurso renovable viable para producir productos industriales seguros para el medio ambiente. Debido a sus características de estructura, las proteínas de soya tienen un inmenso potencial como adhesivos, películas, empaques y materiales compuestos reforzados. Sin embargo, la utilización ampliada de las proteínas de soya en aplicaciones industriales es limitada debido a la falta de propiedades deseables en las proteínas nativas y la fuerte competencia de los productos sintéticos a base de petróleo. El uso de fuentes renovables en la industria del poliuretano ha atraído la atención de muchos investigadores. Muchos estudios se han centrado en la incorporación de carbohidratos en la matriz plástica (Park y Hettiarachchy, 1999).

La espuma plástica a base de proteínas de soya es liviana, tiene una excelente relación fuerza/masa, capacidades superiores de aislamiento y capacidad de absorción de energía, incluidos golpes, vibraciones y sonido. Se pueden utilizar como reemplazo parcial del material

de embalaje de seguridad y material de cojín para muebles. El aumento de la fuerza, la resistencia mejorada a las llamas y la biodegradabilidad mejorada de las proteínas han atraído la atención de la industria del plástico.

Zhang et al. (2020) prepararon espumas sólidas comestibles a base de un aislado de proteínas de soya (SPI) con celulosa bacteriana obtenidas a partir de emulsiones de Pickering O/W con diferentes fracciones de aceite por liofilización para eliminar los disolventes. La observación en SEM mostró que todas las espumas tienen una estructura porosa de celda abierta con un tamaño de poro menor de 50 μm . El tamaño de poro fue relacionado con las fracciones de aceite utilizadas; cuando esta fracción fue mayor, los poros de las espumas sólidas fueron más uniformes y con un tamaño reducido, mientras que la pared de los poros se adelgazó. Igualmente, en las curvas de esfuerzo vs deformación se observan tres etapas; la deformación elástica, el límite elástico y el punto de fractura. Este comportamiento fue relacionado a su vez con la estructura del poro, la cual, resultó ser más densa y presentó adelgazamiento en la pared, lo que resultó en espumas sólidas más suaves. Cabe señalar que la deformación por tensión aumentó con el aumento en el volumen de aceite debido al aumento de la porosidad y la disminución del tamaño de los poros para dotar a las espumas de más espacio deformado para absorber energía.

El enfoque de Zhang et al. (2020) para preparar las espumas sólidas tomó en cuenta el desarrollo de productos alimenticios bajos en calorías con nuevas propiedades y texturas. Para ello verificaron la citotoxicidad y la biocompatibilidad de las espumas sólidas en células COS-7; células de fibroblastos de riñón de mono verde africano (*Chlorocebus sabaeus*) transformadas. Se observó que la viabilidad celular podría alcanzar más de 100% con un porcentaje en volumen de aceite entre 20 a 40% lo que indica que la presencia de las espumas sólidas no trajo ninguna citotoxicidad a las células COS-7 y por ende una biocompatibilidad favorable. La prolongación del periodo de cultivo *in vitro* de las células COS-7 mostró que todas las muestras presentaron una buena tendencia de crecimiento con esencialmente la misma viabilidad celular después de cuatro días de incubación que el grupo de control cultivado en condiciones normales. Además, se demostró que las condiciones de cultivo dentro de las espumas sólidas no influyeron en la morfología y la viabilidad de las células y que serían inofensivas como productos alimenticios funcionales. En la Figura 11 se puede observar una de las espumas sólidas obtenidas por Zhang et al., (2020).



Figura 11. Espuma sólida hecha a base de SPI y celulosa bacteriana (Zhang et al., 2020).

Otro tipo de espumas sólidas formadas con proteínas de soya con un enfoque totalmente diferente lo forman las preparadas por Park y Hettiarachchy (1999), quienes investigaron los efectos de los productos de proteínas de soya, como harina de soya desgrasada (DFS), concentrado de proteínas de soya (SPC) y aislado de proteínas de soya (SPI), sobre espumas plásticas en las cuales se utiliza el dióxido de carbono, producido por la reacción que ocurre entre el agua y el isocianato, como agente de expansión. Debido a la naturaleza de los componentes de este tipo de materiales las espumas no son comestibles como en el caso de las preparadas por Zhang et al., (2020). Sin embargo, una gran parte de los estudios acerca de espumas sólidas a base de proteínas de soya que se encuentra en la literatura han sido desarrollados con este tipo de formulaciones y por ello se incluye en esta revisión. Park y Hettiarachchy, (1999) variaron en cada formulación la cantidad de poliétertriol de glicerol-óxido de propileno, un polioliol, y proteínas de soya, DFS, SPC o SPI, manteniendo constantes las cantidades de amina terciaria, tensioactivo (L-560), trietanolamina, agua y diisocianato de difenilmetano (MDI) polimérico.

La densidad aumentó al aumentar el porcentaje masa de las proteínas de soya. El análisis de las micrografías electrónicas de barrido reveló que la microestructura de la espuma con DFS tuvo una gran expansión con grandes espacios de aire y con densidades superiores a las de las espumas con SPC y SPI (Park y Hettiarachchy, 1999). La explicación dada por los autores para este fenómeno es que los átomos de hidrógeno menos activos reaccionaron con el isocianato en el caso de la DFS en comparación con SPI y SPC, dado que las formulaciones con estas dos últimas se expandieron con un tamaño de celda pequeño y uniforme aumentando la densidad de las espumas.

Las pruebas de compresión con 10% de deformación para comparar la resistencia de la espuma plástica con los productos de proteínas de soya mostraron que un aumento en la cantidad de SPI, SPC y DFS aumentó la tensión de compresión (Park y Hettiarachchy, 1999). En particular, un aumento de hasta 20% en la cantidad de SPI provocó un aumento en la tensión de

compresión, después de lo cual el aumento comenzó a estabilizarse. Este comportamiento fue explicado por los autores por la reacción entre el SPI y el isocianato y otros componentes de la formulación que contribuye a la resistencia de la estructura de la espuma. Sin embargo, al adicionar más SPI se agotó la disponibilidad de isocianato y por ello las proteínas de soya adicionales pudieron haber interferido con la reacción entre el isocianato y el agua debilitando así la estructura.

Los resultados obtenidos por Park y Hettiarachchy (1999) mostraron que las espumas que contienen SPI, SPC y DFS tienen una resiliencia más alta en comparación con la de una espuma control de poliuretano. En el caso del SPI, la resiliencia aumentó con la adición de hasta 30% más de SPI. Para el SPC y el DFS, la resistencia máxima se produjo con una adición de SPI de 20%. La espuma con 30% de SPI tuvo un mejor efecto (34%) sobre la resiliencia de la espuma que aquellas con 20% de SPC y 20% de DFS, cuyo efecto fue 27 y 23%, respectivamente. Estos mismos autores observaron que la pérdida de masa de todas las espumas nunca superó 3%. Todas las espumas a base de proteínas de soya tuvieron mayores pérdidas de masa que las espumas control durante el envejecimiento térmico. La espuma con SPI mostró la mayor pérdida de masa con adiciones crecientes de SPI. La pérdida de masa aumentó con el tiempo de envejecimiento y con concentraciones crecientes. Durante el envejecimiento térmico, los cambios de volumen aumentaron a medida que aumentó el tiempo de envejecimiento. La espuma con SPI mostró menos cambios de volumen que la espuma control y las espumas con SPC y DFS.

Las propiedades de carga-deformación de la espuma plástica se encuentran entre los factores más importantes para los materiales de amortiguación. Como ya se mencionó, las curvas carga-deformación de las espumas se pueden dividir en tres regiones. Park y Hettiarachchy (1999) observaron que para tensiones más bajas (0-15%), la espuma se deforma de manera lineal-elástica y la deformación es reversible. Esta región de elasticidad lineal inicial se debió a la flexión elástica de las paredes de la celda y los puntales que componen la matriz de la espuma. La espuma control y la espuma con 20% de DFS tuvieron relaciones carga-deformación similares, mientras que la espuma con 20% de SPI exhibió una forma similar, pero con una mayor tensión de compresión. En la segunda región, 15-55%, las espumas con proteína de soya tuvieron un esfuerzo de compresión ligeramente mayor. La curva tensión-deformación de una espuma con una considerable región de tensión de meseta indica un bajo valor de flexibilidad en un material como este. Por lo tanto, la adición de 20% de SPI, SPC y DFS en el sistema de espuma flexible aumentó la comodidad de la espuma. La tensión de compresión de todas las

espumas aumentó abruptamente después de una deformación de 55% porque las espumas colapsaron completamente tras la compresión, lo cual corresponde al punto de fractura.

Este estudio permite observar que las espumas sólidas a base de proteínas de soya poseen una resistencia mecánica considerable. Además, tienen potencial como reemplazos parciales de materiales de embalaje y material tipo cojín lo que representa un área de oportunidad más allá de la industria alimentaria para las proteínas de soya.

En los últimos 15 años, los estudios encontrados sobre espumas sólidas a base de proteínas de soya son escasos. Esta situación puede deberse a la dificultad que implica trabajar con ellas dado que a pesar de que las proteínas de soya tienen una alta funcionalidad en su estado nativo, después de su desnaturalización durante el tratamiento térmico, como parte de los procesos de pasteurización o secado, pierden esta funcionalidad en la estabilización de emulsiones y espumas (Ellis y Lazidis, 2018). Con la información encontrada se puede observar que la tendencia en la investigación acerca de estas espumas va orientada hacia la formación de materiales que puedan sustituir a aquellos de uso común y a la formación de alimentos funcionales. Sin embargo, es necesario ampliar el estudio de estas proteínas para la formación de espumas, al igual que el uso del método mecánico para su formación.

5.3 Espumas sólidas con proteínas de clara de huevo

En productos alimenticios en los que la calidad final depende en gran medida de la espuma original se requiere que esta resista tensiones considerables durante el procesamiento y el secado, además de permanecer aireada. Por ello las proteínas de la clara de huevo son las más utilizadas ya que tienen una alta capacidad para formar espumas y, además, estas son altamente estables. La diversidad y las diferentes funciones de las proteínas de la clara de huevo les permiten atrapar grandes volúmenes de aire con un *overrun* o rendimiento de aproximadamente 550%. La calidad de la espuma depende principalmente de la conformación entre la proteína y el emulsionante en la interfase, por ello el despliegue parcial de las macromoléculas flexibles de las proteínas de la clara de huevo es muy eficaz mejorando así sus propiedades anfifílicas. Esta es la propiedad que facilita la formación de la espuma y, además, la propiedad que hace que estas proteínas sean buenos agentes espumantes (Asghari et al., 2016). Sin embargo, el uso de albúmina de huevo disponible comercialmente para formar espuma presenta algunas desventajas, como, por ejemplo, un pH limitado y una variedad de fuerza iónica para un rendimiento adecuado. Es importante mencionar que las propiedades espumantes de las

proteínas aisladas de la clara de huevo son inferiores a las de la clara de huevo en su conjunto, lo que confirma la existencia de interacciones entre proteínas.

La estabilidad de la espuma disminuye cuando la clara de huevo se somete a un proceso de licuefacción durante el almacenamiento, lo que tiene como consecuencia la pérdida de la estructura interna y de la organización espacial de las capas de albúmina. Además, las propiedades de formación de espuma de la clara de huevo aumentan con la adición de sacarosa y cloruro de sodio. Una combinación de mediciones físicas y visión artificial ha hecho posible una evaluación aparente y aplicable de las propiedades de formación de espuma de las espumas a base de proteínas ilustrando sus modificaciones debido a cambios en la conformación de estas. El tratamiento térmico controlado de las disoluciones aumenta drásticamente la calidad de formación de espuma de la lisozima y mejora aquella de la ovoalbúmina, las cuales producen espumas muy estables después de calentarse a 90 °C. La estabilidad y la capacidad de formación de la espuma de albúmina de huevo pueden mejorarse mediante las condiciones entre el régimen de despliegue y repliegue, seleccionando niveles de pH adecuados. Inicialmente, el desdoblamiento de la albúmina de huevo ocurre para valores extremos de pH, como 1.5, 2.5, 3.5, 10.5, 11.5 o 12.5, a continuación, las proteínas se repliegan parcialmente ajustando el pH al intervalo de 4.5-8.5, en el cual se encuentra la mayoría de los alimentos. Este tratamiento aumenta el contenido superficial de grupos sulfhidrilo y de hidrofobicidad. Ambos aspectos se correlacionan bien permitiendo mejorar las propiedades de formación de espuma (Hardy y Jideani, 2017).

Li et al. (2012b) prepararon espumas flexibles de albúmina de huevo usando glicerol en una de sus formulaciones. Estas espumas fueron preparadas a temperatura ambiente por medios puramente mecánicos y, una vez formadas, fueron secadas en un horno a temperatura elevada. Las espumas resultantes tuvieron una densidad aparente de 0.29 g/cm³, una densidad real de aproximadamente 1.25 g/cm³ y porosidades cercanas a 77%. Estas espumas se sometieron a dos tipos de pruebas de ciclos mecánicos para determinar su flexibilidad después de aplicar y liberar una fuerza de compresión varias veces. Estas pruebas se realizaron con una máquina de ensayo universal Instron 4206, en la cual se midió la resistencia mecánica a la compresión de las espumas a temperatura ambiente. Se realizaron tres ensayos cíclicos para cada muestra. El análisis termo mecánico de compresión mostró que para la espuma de albúmina fue posible observar una diferencia considerable en la flexibilidad de la formulación antes y después de agregarle glicerol. Esta diferencia entre ambas espumas es proporcional al aumento de la temperatura. De igual manera se observó que a mayor temperatura las espumas de albúmina son más flexibles.

En las curvas de tensión-deformación obtenidas a partir de las pruebas cíclicas de ensayo universal se observó de modo más marcado el efecto del plastificante (Fig. 12). El inicio de las curvas repetidas de esfuerzo deformación 2a y 3a (2do y 3er ensayos) proporciona información sobre la flexibilidad de la espuma. Un mayor porcentaje de deformación indica una menor recuperación con respecto al primer ensayo. Por lo tanto, una deformación irreversible en la espuma, es decir, cuanto mayor sea el porcentaje de deformación en el que comienzan las curvas 2a y 3a, mayor será la deformación irreversible y menor la flexibilidad de la espuma. Como se observa en la Fig. 12, la espuma sin glicerol mostró un porcentaje de deformación de 33.0 % en el segundo ciclo, y 34.7 % en el 3er ciclo, lo que indica una recuperación de 67.0 y 65.3 %, respectivamente. La espuma con glicerol presentó un porcentaje de deformación de 9.2 % y 15.5 % en el segundo y tercer ciclos, por lo cual, la recuperación fue de 90.8 % y 84.5%, respectivamente, indicando una mayor flexibilidad en el material debido al uso de glicerol como plastificante. Las curvas de tensión-deformación de las espumas de albúmina (Fig. 12) muestran tres regiones distintas; elástica, lineal, colapso y densificación. La región de colapso-densificación se caracteriza por una meseta de tensión. Sin embargo, cuando se agrega glicerol, las espumas no muestran la meseta de tensión característica de la región de colapso, pero sí presentan un aumento de tensión gradual y continuo.

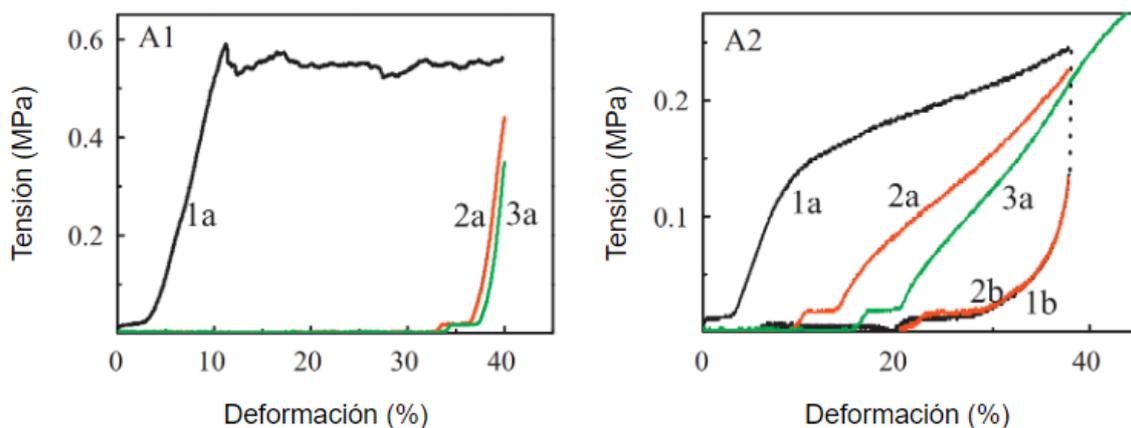


Figura 12. Curva de tensión deformación para espuma sólida de albúmina de huevo (A1) y espuma sólida de albúmina de huevo con glicerol (A2), (Li et al., 2012a).

Vale la pena mencionar que las espumas con glicerol no muestran ningún cambio en la flexibilidad después de dos meses de envejecimiento, sin embargo, los autores reconocen que es necesario realizar más pruebas para períodos de envejecimiento más prolongados.

Li et. al, (2012a), midieron la conductividad térmica de espumas de albúmina de huevo, glicerol y alcanfor utilizando el método de fuente de plano transitorio (Hot Disk TPS 2500) a temperatura ambiente. Las formulaciones estudiadas mostraron una conductividad térmica de 0.06–0.065 W/m·K. Los autores concluyeron que las espumas con una conductividad térmica aceptablemente baja pueden funcionar como material aislante además de ser de color muy claro (Figura 13).

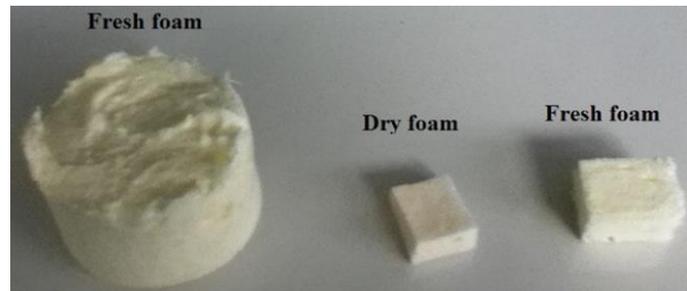


Figura 13. Aspecto físico macroscópico de las espumas de albúmina-formaldehído-alcanfor preparadas, húmedas y después de secarlas con aire (Li et al., 2012b).

Además, Li et al. (2012b) reportaron que el contenido de agua, el contenido de endurecedor de formaldehído, el contenido de alcanfor, el tiempo de secado en horno y la proporción de glicerol influyen en las características físicas de la espuma y su respectiva rigidez o comportamiento elástico.

La albumina de huevo ha sido utilizada para formar materiales enfocados en la sustitución de plásticos de origen petroquímico. El estudio de Basso, Pizzi y Delmotte, (2015) se describe un método para obtener bioplásticos y bioespuma a partir de albúmina de huevo, dimetil carbonato (DMC), un reactivo carboxilante y metilante no tóxico, y pentano como agente de expansión para formar la espuma. Los autores lograron obtener una espuma rígida con densidades de 0.1 a 1.0 g/cm³, con una estructura de porosidad abierta e insoluble en agua a temperatura de ebullición. Además, la curva esfuerzo-deformación (Fig. 13) obtenida de los ensayos de compresión de este material indica que la estructura formada es fundamentalmente rígida con tres fases típicas: elástica lineal, colapso y densificación.

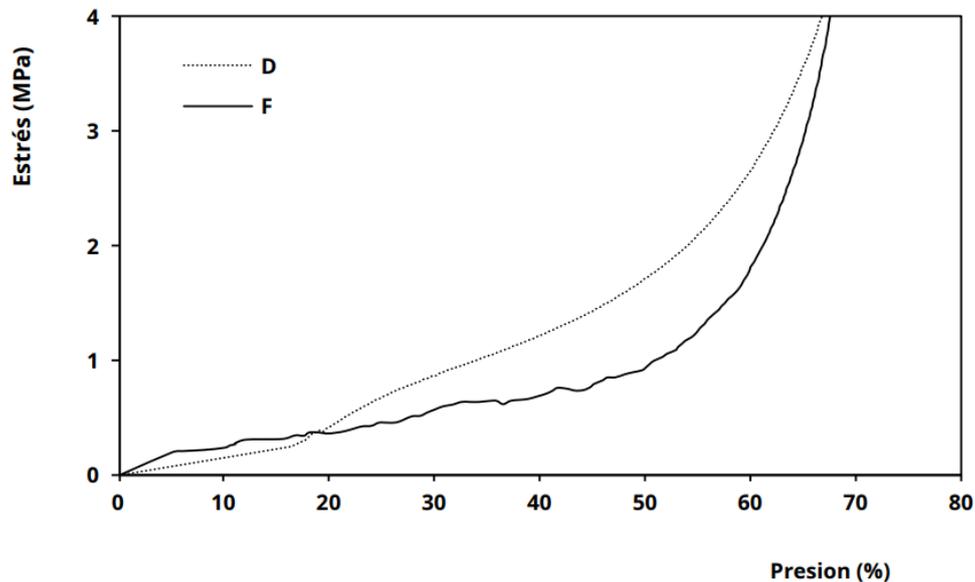


Figura 14. Curvas de tensión-deformación para la compresión de la muestra F (Espuma sólida) y la muestra D (Bioplástico), (Basso et al., 2015).

En la Figura 14 se puede observar la espuma sólida (F) formada por Basso et al. (2015) junto a un bioplástico (E) preparado con la misma formulación. Basso et al. (2015) relacionaron las propiedades encontradas en esta espuma con aplicaciones como el aislamiento acústico o espumas florales e hidropónicas.

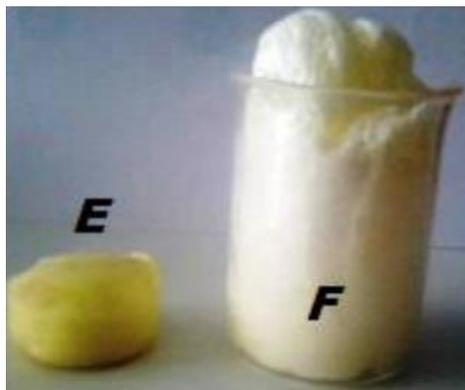


Figura 15. Espuma sólida hecha a base de albúmina de huevo (F), bioplástico preparado con la misma formulación (E) (Basso et al., 2015).

Es posible encontrar en la literatura espumas sólidas hechas a base de albúmina de huevo con mezcla de taninos, un grupo de compuestos polifenólicos naturales que son metabolitos secundarios de ciertas plantas, solubles en disolventes polares como el agua, especialmente en agua caliente, metanol, etanol y acetona (Anova et al., 2021). Por ejemplo, Lacoste et al. (2015) prepararon espumas a base de albúmina/tanino en condiciones alcalinas o ácidas, batiendo una

disolución acuosa de albúmina de huevo, mezclada con una segunda disolución acuosa de taninos flavonoides condensados, para obtener entre sus formulaciones espumas flexibles con un comportamiento similar al de una esponja. De igual manera, Anova et al. (2021) formaron una espuma fenólica con albúmina de huevo y taninos extraídos a partir de las hojas del arbusto gambier (*Uncaria gambir*). Estudiaron su morfología, su porosidad, su hinchamiento y su dureza. Sin embargo, en estos estudios la albúmina de huevo fue usada para mejorar las propiedades de las espumas sólidas hechas a base de taninos, por lo cual no se discuten aquí con mayor detalle. Cabe mencionar que en estos estudios se encontró que la porosidad, el hinchamiento y el grado de dureza de las espumas fueron influenciados por el uso de albúmina seca, y que la albúmina se puede utilizar como co-reactivo y tensioactivo para formar espumas sólidas en mezcla con taninos.

El estudio de espumas sólidas hechas a base de albúmina de huevo va dirigido a la formación de materiales que puedan sustituir a los plásticos fabricados con materia no renovable y no biodegradable. Para ello, es importante estudiar las propiedades mecánicas de estas espumas y con ello su morfología y su microestructura. Los métodos de formación más utilizados son los de condensación y liofilización, por lo que hace falta realizar estudios y mejorar las propiedades de las espumas sólidas hechas con albúmina de huevo utilizando el método mecánico. Esto representaría un ahorro en los costos de producción de este tipo de espumas. Además, es necesario encontrar otro tipo de aplicaciones para la industria alimentaria diferentes de aquellas de la albúmina de huevo que ha sido utilizada desde siempre.

5.4 Espumas sólidas con gelatina

En la literatura científica actual sobre las espumas sólidas se encuentran estudios como los realizados por Frydrych et al. (2011) en los cuales se buscan aplicaciones para estas. Los autores prepararon espumas de gelatina con diversos contenidos de sepiolita por liofilización. La sepiolita es un silicato de magnesio hidratado natural que tiene una estructura nanofibrosa y que fue añadida con la idea de mejorar las propiedades mecánicas de la espuma. Para el estudio de estos materiales Frydrych et al., (2011), prepararon por liofilización espumas de gelatina con 0.5 a 9.1% masa de sepiolita. La morfología y las propiedades mecánicas de las espumas fueron caracterizadas con microscopía electrónica de barrido (SEM) y pruebas de compresión, respectivamente. Ellos prepararon películas de gelatina/sepiolita con el mismo contenido de arcilla mediante moldeo en disolución y se probaron para obtener conocimientos fundamentales acerca de sus correspondientes espumas. Las interacciones entre la gelatina y la sepiolita se

investigaron mediante espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR) y calorimetría diferencial de barrido (DSC).

La morfología de las espumas sólidas revela que el tamaño de celda varía con la adición de sepiolita. La formulación con 9.1% masa de sepiolita en la gelatina disminuyó el tamaño de las células de 159 μm . El tamaño de celda de las espumas donde solo fue añadida gelatina fue de 102 μm , lo que representa una disminución de 36%. Esta reducción puede deberse a que las partículas de sepiolita pueden reducir la barrera de energía de nucleación, facilitando así la nucleación de cristales más pequeños y con ello un tamaño menor de células. Esta reducción de tamaño es benéfica para las propiedades mecánicas. En general, se observaron superficies lisas de las células y sin partículas de sepiolita visibles. Sin embargo, con cantidades mayores de este mineral las células fueron no homogéneas y distorsionadas, indicando que una mayor cantidad de sepiolita afecta la morfología celular de la espuma (Fydrych et al., (2011)). Los resultados de FT-IR indican que la gelatina y la sepiolita tienen interacciones fuertes presumiblemente debido a la formación de puentes de hidrógeno entre el C–H y el Si–O. Con el aumento del contenido de arcilla se obtuvieron cambios ligeramente mayores en los números de onda máximos característicos, lo que sugiere interacciones más fuertes en los nanocompuestos con mayor contenido de mineral. La T_g de la gelatina aumenta con el aumento del contenido de sepiolita, hasta en 11 °C para el nanocompuesto con 9.1% masa de arcilla. El aumento de la T_g puede atribuirse al enlace de hidrógeno intermolecular entre la gelatina y la nanoarcilla de sepiolita que dificulta la flexibilidad y movilidad de las cadenas de polímero.

La densidad la espuma de gelatina aumentó ligeramente al aumentar el contenido de sepiolita con una pequeña desviación. Además, se encontró que la porosidad de la espuma de gelatina disminuye ligeramente con adiciones de arcilla desde aproximadamente 98 a 96%. Para el módulo y la tensión de colapso, Fydrych et al. (2011) encontraron que con la adición de 9.1% de sepiolita, el módulo y la tensión aumentan 288 y 308%, respectivamente. Tales mejoras pueden explicarse por la reducción del tamaño y la porosidad de las células y las fuertes interacciones entre la gelatina y la arcilla. Los resultados mostraron que la adición de nanoarcilla de sepiolita en la matriz de gelatina mejoró el módulo de Young específico y la tensión específica hasta 144 y 156%, respectivamente, lo que confirma los efectos nucleantes o de refuerzo de la arcilla. En este estudio fue posible observar que las propiedades mecánicas de las espumas de nanocompuestos mostraron una alta tendencia de mejora con el aumento del contenido de sepiolita para las muestras investigadas.

El enfoque dado por los autores en este tipo de material va dirigido especialmente a desarrollar biomateriales de uso médico. La conclusión es que la combinación de gelatina y sepiolita puede

proporcionar un enfoque prometedor para desarrollar nuevos biomateriales de usos potenciales en varios sectores biomédicos. Estas espumas pueden desarrollarse potencialmente en, por ejemplo, sistemas de administración de fármacos, materiales para apósitos para heridas y portadores de dispositivos biomédicos.

Otro tipo de materiales que se pueden encontrar en la literatura sobre espumas sólidas son los preparados por Salerno et al., (2007) quienes utilizaron la tecnología de espumado por lotes con nitrógeno y dióxido de carbono como agentes de expansión físicos para obtener espumas sólidas de gelatina, utilizando glicerol y ácido láctico como plastificantes. Se considera que un buen plastificante debe tener un alto contenido de átomos de oxígeno disponibles. Los resultados obtenidos por Salerno et al. (2007) muestran que el ácido láctico es más eficaz que el glicerol. Para estudiar las propiedades térmicas de sus espumas Salerno et al. (2007) hicieron análisis termogravimétricos (TGA) y colorimétricos de barrido diferencial (DSC) para evaluar el efecto de la plastificación sobre las propiedades térmicas de la gelatina y además seleccionar una temperatura adecuada para formar las espumas sólidas. En estos resultados se encontró una pérdida de agua en el intervalo de temperatura de 30 a 140 °C, sin embargo, la degradación de las proteínas y la evaporación del glicerol provocaron que a 221 °C existiera una pérdida abrupta de masa. Además, se encontró una temperatura de transición vítrea, T_g , de 50 °C. Los autores reportan que el TGA proporcionó información útil para poder seleccionar las temperaturas de procesamiento en la formación de la espuma. A temperaturas inferiores a T_g la formación de la espuma se dificulta debido a la alta rigidez de la disolución, y a altas temperaturas la proteína es propensa a la desnaturalización y además es posible que exista pérdida de plastificante, por lo que los autores seleccionaron una temperatura mínima cercana a T_g y una temperatura máxima inferior a 221 °C.

En el caso de las propiedades mecánicas, se realizaron ensayos de tracción y los resultados muestran que para los plastificantes estudiados, las espumas con ácido láctico mostraron mayores tensiones de fractura, σ_R . Los autores explican este comportamiento por el menor tamaño de la molécula de ácido láctico, lo cual permite una mayor interacción con las proteínas y facilita a su vez su movimiento en respuesta al esfuerzo aplicado. Sin embargo, ellos ponen en evidencia que el ácido láctico tiende a migrar a la superficie de las películas de gelatina, lo que resulta en una pérdida de flexibilidad. El aumento del contenido de plastificante resulta en espumas con un menor módulo de Young (E) y tensión de fractura, σ_R , pero con una mayor deformación de Cauchy, ϵ .

Salerno et al. (2007) también estudiaron el efecto de los parámetros de proceso sobre la formación de espumas sólidas y su morfología. Evaluaron la composición del agente de

expansión, la temperatura de formación, TF, y la tasa de caída de presión sobre el diámetro de celda y la densidad final de la espuma. Al aumentar TF se obtuvieron espumas con densidades más bajas y con una reducción en la rigidez de la espuma. El enfoque de estos autores para sus espumas sólidas está dirigido hacia el desarrollo de materiales termoplásticos de base biológica, por lo cual, el proceso para la formación de las espumas sólidas es diferente de aquel que se le daría a una espuma dirigida en la industria alimentaria. Sin embargo, la tendencia actual de investigación sobre las espumas sólidas a base de gelatina está enfocada en la producción de materiales que puedan ser utilizados en otras áreas como la médica, como es el caso de Fydrych et al. (2011).

Otro enfoque en la formación de espumas sólidas a base de gelatina es el estudiado por Peng et al. (2020). Ellos prepararon una espuma sólida con una mezcla de gelatina y quitosano. Este último es un polisacárido catiónico obtenido de la quitina desacetilada extraída del caparazón córneo de un crustáceo. Las espumas se obtuvieron mediante liofilización con la finalidad de formar un polímero superabsorbente, SAP). Por ello, a diferencia de los demás estudios encontrados en la literatura, los autores no se enfocaron en las propiedades mecánicas de las espumas, sino que dieron mayor importancia a la capacidad de absorción de agua, WAC. En este estudio se utilizó gelatina para formar un enlace covalente entre el grupo carboxilo de esta y el grupo amino del quitosano, creando así una cadena polimérica estable y flexible, además de aumentar la capacidad absorbente de la espuma. Los autores lograron obtener espumas superabsorbentes con una capacidad de absorción de agua de 651 g/g, poros interconectados en un intervalo de a 20-50 μm y un espesor de pared inferior a 5 μm . Las aplicaciones prácticas que ellos encuentran para este tipo de material caen en el campo de la higiene y la biomedicina, tomando en cuenta que el quitosano y la gelatina se emplearon debido a su biodegradabilidad, biocompatibilidad y no toxicidad.

Como se puede observar, a diferencia de las otras proteínas discutidas aquí las espumas sólidas hechas a base de gelatina mezclada o no con otros componentes tienen mayor tendencia a ser utilizadas en el área médica. Incluso existe una espuma comercial desarrollada por la compañía Pfizer con el nombre de Gelfoam™ (Figura 14).



Figura 16. Presentación de Gelfoam™ de Pfizer.

Esta espuma es un dispositivo médico diseñado para aplicarlo como hemostático en superficies sangrantes, es decir, para detener hemorragias. Las características de esta espuma son principalmente que es insoluble en agua, blanquecina, no elástica, porosa y flexible. Como ya se mencionó se produce a partir de gránulos de gelatina de piel de cerdo purificada y agua para inyección. Puede cortarse sin deshilacharse y es capaz de absorber y retener dentro de sus poros, muchas veces su masa de sangre y otros fluidos (Pfizer, 2021).

En la actualidad se puede observar una tendencia hacia la formación y uso de espumas sólidas a base de gelatina en el área médica debido a la biocompatibilidad y no toxicidad de este material. Es necesario ampliar las aplicaciones de las espumas sólidas hechas a base de gelatina, así como diversificar su área de aplicación ya que la gelatina además de ser gelificante genera espumas muy estables y produce una gran variedad de texturas (Hernández, 2012). Por ello podrían ser utilizadas para desarrollar nuevos productos alimenticios. Cabe destacar que el método de liofilización es en mayor medida utilizado para formar espumas sólidas a base de gelatina.

5.5 Comparación entre espumas sólidas reportadas en la literatura

Con la finalidad de encontrar las tendencias actuales en la investigación y la formación de espumas sólidas se construyó el Cuadro 4. En este se resumen los componentes básicos de las espumas sólidas, sus métodos de formación, los análisis realizados y las aplicaciones encontradas para cada uno de los principales artículos abordados en este trabajo.

Cuadro 4. Comparación entre estudios de espumas sólidas presentes en este trabajo.

Proteína	Referencia	Componentes de la espuma sólida	Método de formación y análisis realizados	Aplicaciones encontradas por el autor
Lactosuero	López-Santiago (2017)	WPI, glicerol, sorbitol, gomas guar, xantana y λ carragenina	Método mecánico secado en microondas y horno convectivo -Humedad -Tamaño de poro -Propiedades mecánicas -Hidratación	No reportadas
	Hong et al. (2013)	WPI y alginato	Liofilización -Propiedades mecánicas -Morfología (SEM)	No reportadas
Soya	Zhang et al. (2020)	SPI y celulosa bacteriana	Liofilización -Propiedades mecánicas -Morfología (SEM) -Citotoxicidad y biocompatibilidad	Alimentos bajos en calorías y altos en proteína
	Park y Hettiarachchy (1999)	DFS, SPC y SPI, polioliol, amina terciaria, L-560, trietanolamina, agua y MDI polimérico	Procesamiento típico de plásticos: extrusión -Densidad -Morfología (SEM) -Propiedades mecánicas	Reemplazos parciales de materiales de embalaje y material tipo cojín.
	Li et al. (2012 b)	Albúmina de huevo, glicerol alcanfor y formaldehído	Método mecánico, secado en horno -Densidad -Análisis termo mecánico (TMA) -Conductividad térmica	Material aislante

Albúmina de huevo	Basso et al. (2015)	Albúmina de huevo DMC y pentano como agente de expansión	Mecánico (Burbujeo), con secado en horno -Densidad -Propiedades mecánicas	Aislamiento acústico o espumas florales e hidropónicas
Gelatina	Fydrych et al. (2011)	Gelatina y sepiolita	Liofilización -Morfología (SEM) -Propiedades mecánicas -Interacciones entre componentes (FT-IR y DSC)	Biomateriales para el uso médico
	Salerno et al. (2007)	Gelatina, glicerol y ácido láctico	Mecánico (agentes de expansión) -Propiedades térmicas (TGA y DSC) -Propiedades mecánicas	Materiales termoplásticos de base biológica
	Peng et al. (2020)	Gelatina y quitosano	Liofilización -Capacidad de absorción de agua (WAC) -Morfología (SEM) -Interacciones entre componentes (FT-IR y XRD)	Polímero superabsorbente aplicado en el campo de higiene y biomedicina.

Como se puede observar en la mayoría de las formulaciones para espumas sólidas se utilizan polisacáridos y plastificantes, lo cual denota la importancia de estos componentes en el sistema. En el caso de los métodos de formación se puede observar una tendencia al uso de la liofilización para la formación de estos materiales. Además, se utilizan agentes de expansión y secados convencionales y en menor medida se utiliza el procesamiento típico de plásticos. Estas observaciones podrían derivar hacia un estudio en el cual se comparen los distintos métodos de formación de espumas sólidas en una misma formulación, con la finalidad de conocer las diferencias entre los materiales resultantes. En el caso de los análisis realizados, se puede observar que las propiedades mecánicas son las más estudiadas, lo que tiene que ver con las aplicaciones que se plantean para las espumas sólidas, debido a que, dependiendo de estas propiedades se define si es viable o no su uso en ciertas aplicaciones, como, por ejemplo, en la

formación de materiales que sustituyan a los derivados del petróleo. En seguida de las propiedades mecánicas se encuentra el estudio de las propiedades morfológicas. Esto es de esperarse debido a la relación que tienen con las propiedades mecánicas. Los análisis adicionales que se le realizan a una espuma sólida dependen de la aplicación considerada. Por ejemplo, la capacidad de absorción de agua, la cual solo se realizó en las espumas sólidas con una aplicación en higiene y biomedicina. En las posibles aplicaciones que los autores les otorgaron a sus materiales, se puede observar la tendencia hacia biomateriales que permitan sustituir los polímeros utilizados actualmente. Además, las espumas sólidas de gelatina tienen la particularidad de ser en mayor medida contempladas para uso médico.

CAPITULO 6

APLICACIONES ACTUALES Y POTENCIALES EN LA INDUSTRIA ALIMENTARIA

6.1 Materiales alternativos a los derivados del plástico

Actualmente la formación de materiales alternativos es de especial interés para reemplazar a los tensioactivos sintéticos o polímeros a base de petróleo, con partículas a base de biopolímeros de recursos naturales, verdes y sostenibles, incluidas partículas a base de proteínas y partículas a base de polisacáridos. Sin embargo, muchas espumas estabilizadas con proteínas son frágiles e inestables, lo que dificulta mantener sus morfologías porosas para aplicaciones multifuncionales. Por ello, el estudio y la mejora de las propiedades de las espumas sólidas a base de proteínas alimentarias es un área en la cual existen muchas oportunidades para sustituir materiales que actualmente son fabricados con derivados del petróleo (Zhang et al., 2020). Por ejemplo, las mezclas de zeína-plastificante y gelatina-plastificante son adecuadas para ser procesadas mediante espumado con gas, como los polímeros sintéticos comunes, para producir espumas sólidas con morfologías finas y bajas densidades (Salerno et al., 2007).

La biodegradabilidad de los materiales es un aspecto importante para considerar en este tipo de aplicaciones. Un material biodegradable es aquel que puede descomponerse en sustancias más simples mediante la actividad enzimática de microorganismos. Existen normas internacionales que se ocupan de la biodegradación de los materiales de envasado a través del compostaje, p.ej., la norma europea EN13432 que estipula los requisitos para envases recuperables mediante compostaje y biodegradación. La norma requiere pruebas de acuerdo con la conversión de carbono en CO₂. De igual manera, la norma estadounidense ASTM D5338-15 cubre la biodegradación aeróbica de materiales plásticos en condiciones controladas de compostaje a temperaturas termofílicas y se basa en la conversión de carbono en CO₂ (Zhang et al., 2018). Se ha investigado la biodegradabilidad de aerogeles preparados con caseína y la arcilla montmorillonita de sodio (Na⁺-MMT) en términos de la evolución de dióxido de carbono, CO₂ (Pojanavaraphan et al., 2010). Las muestras se trituraron, se mezclaron con 20 g de tierra de composta y se mantuvieron en una cámara de 250 mL a temperatura ambiente. El grado de biodegradación (%) se calculó con la ecuación (9)

$$D (\%) = \left(\frac{V(\text{CO}_2)_t - V(\text{CO}_2)_b}{V(\text{CO}_2)_{th}} \right) 100 \quad (9)$$

Donde $V(\text{CO}_2)_t$ y $V(\text{CO}_2)_b$ son los volúmenes (μL) de CO_2 liberados en el reactor por la muestra y el blanco, respectivamente. $V(\text{CO}_2)_{th}$ es el volumen teórico de CO_2 disponible de las muestras iniciales.

6.2 Tecnología de secado “tapete de espuma” (foam-mat drying)

Una de las aplicaciones que se pueden encontrar para las espumas sólidas es el secado “tapete de espuma” (foam-mat drying) el cual es un proceso simple de secado de alimentos líquido-sólido al mezclarlos con un agente estabilizador o un agente espumante para producir una espuma estable que se seca con aire a temperaturas entre 50 y 80 °C. Al obtener la espuma sólida, se muele para obtener un polvo. Durante el secado con aire caliente se requiere que las espumas permanezcan estables y retengan la estructura abierta típica para simplificar el secado. La estabilidad de la espuma durante el secado es crítica, si la espuma se colapsa se producirá la ruptura de las células y se pueden causar graves daños al proceso de secado. El colapso de las espumas durante el secado aumenta la velocidad de secado, pero no es deseable porque reduce la calidad del producto (Hardy y Jideani, 2017).

Para reducir la tensión superficial entre la interfase líquido-líquido o líquido-sólido y aumentar la estabilidad de las espumas, generalmente se usan diversos agentes espumantes, como proteínas, y estabilizadores como polisacáridos. Por ejemplo, la clara de huevo en polvo se ha usado como agente espumante y estabilizador de la espuma en varios estudios, como en el secado por “tapete de espuma” de jugo de melón y de jugo de manzana (Çalışkan y Çabuk, 2020).

El grado de secado en el proceso es muy alto debido al aumento masivo de la interfase líquido-gas, aunque la transferencia de calor se ve obstaculizada por un gran volumen de gas presente en la masa espumada (Hardy y Jideani, 2017). Existen diversos estudios enfocados en la producción de productos en polvo a partir de esta tecnología como, por ejemplo, Falade, Adeyanju y Uzo-Peter (2003) reportan el secado por “tapete de espuma” de caupí, frijol chino, usando monoestearato de glicerilo, GMS, y albúmina de huevo, EG, como agentes espumantes. La densidad de la espuma disminuye con el aumento de las concentraciones de GMS y EG al igual que con la disminución de los sólidos totales de la pasta de frijol chino. Además, las espumas estabilizadas únicamente con EG son inestables para el secado.

Raharitsifa, Genovese y Ratti (2006), estudiaron la estabilidad intrínseca y las propiedades reológicas de las espumas de jugo de manzana para el secado de tapete de espuma. Las espumas se prepararon con albúmina de huevo, EW, y metilcelulosa, MC. Las espumas con el mayor grado de solidez fueron aquellas con 0.2% MC y 2 a 3% EW, respectivamente, lo que permite realizar el secado por “tapete de espuma”. Darniadi, Ho y Murray (2017), estudiaron el efecto del secado por “tapete de espuma” en jugo de arándano, formando la respectiva espuma con proteínas de lactosuero, WPI, y maltodextrina MD. Las relaciones MD/WPI con un valor de 0.4, 1.0 y 1.6 produjeron espumas altamente estables adecuadas para el proceso de secado por tapete de espuma, el cual produjo altos rendimientos y polvos de baja densidad aparente con partículas en forma de escamas de gran tamaño y de color púrpura oscuro.

6.2.1 Ventajas del secado “tapete de espuma” (foam-mat drying)

El secado por tapete de espuma tiene la capacidad de procesar materiales difíciles de secar lo que resulta en productos con las propiedades deseadas y requeridas que retienen los compuestos volátiles que, de otro modo, se perderían durante el secado de materiales no espumados. Los materiales secos por tapete de espuma tienen propiedades deseables como una rehidratación favorable y la retención de volátiles. El secado rápido se debe al movimiento de la humedad por capilaridad en las películas líquidas que separan las burbujas de espuma. La espuma hace que la masa que se está secando se vuelva extremadamente porosa y fácil de secar en sus capas internas. El proceso de secado por tapete de espuma produce un producto final con rehidratación favorable, densidades controladas y volátiles retenidos que se perderían al usar otras formas de secado. Además, el proceso de secado por tapete de espuma proporciona la ventaja de una temperatura más baja y tiempos de secado más cortos comparado con el material sin espuma en el mismo tipo de secador y condiciones (Hardy y Jideani, 2017).

El secado por tapete de espuma es adecuado para productos alimenticios sensibles al calor, viscosos, pegajosos y con alto contenido de azúcar, que no se pueden secar con otras formas de secado, como la aspersión, debido al estado del producto. Los productos secados por tapete de espuma tienen características de reconstitución mejoradas debido a su estructura abierta (Hardy y Jideani, 2017).

Se ha desarrollado más interés en este método debido a su simplicidad, rentabilidad, secado a alta velocidad y calidad mejorada del producto. Además, el secado por tapete de espuma no implica un gran desembolso de capital, el producto se reduce a una forma ligera y porosa que cuando se empaqueta permite una gran estabilidad ofreciendo la ventaja del secado con aire, la

asequibilidad y la accesibilidad. La formación de espuma ayuda a resolver la dificultad de controlar el espesor de un producto utilizando temperaturas más bajas y acelerando la evaporación de agua, es de bajo costo y fácil de hacer. El secado por tapete de espuma es la forma más simple de secado comparada con otros métodos como el secado por congelación, y por aspersión, ya que es menos costosa, menos complicada y requiere menos tiempo. Con esta técnica se puede obtener un polvo alimenticio de alta calidad mediante la adecuada selección del método de formación de espuma, el agente, los estabilizadores y el tiempo, y también el método de secado y la temperatura seleccionado. Sin embargo, aunque esta técnica representa ventajas en calidad y costos de producción de productos en polvo, los métodos de secado convencionales siguen siendo ampliamente preferidos industrialmente en comparación con las tecnologías novedosas debido a la simplicidad de la construcción del secador, la facilidad de operación y la familiaridad en su operación (Hardy y Jideani, 2017; Çalışkan y Çabuk, 2020).

6.3 Preparación de bloques de células a partir de fluidos sometidos a citología

Como ya se mencionó en el apartado dedicado a espumas sólidas a base de gelatina, su aplicación más común es en el área médica y se describió la espuma comercial Gelfoam™. Cabe mencionar que además de las aplicaciones del producto, Mayall & Wood (2011) describieron otra aplicación del Gelfoam™ que consiste en un método simple para preparar bloques de células a partir de fluidos sometidos a citología utilizando dicha espuma. Los autores describen que esta espuma es altamente absorbente y, al ser orgánica, es compatible con el procesamiento de tejidos de histología convencional. Debido a las características de la gelatina, biocompatibilidad, esta aplicación solo ha sido reportada en espumas sólidas a base de gelatina, en este caso Gelfoam™.

6.4 Separación aceite/agua

Una posible aplicación de las espumas sólidas hechas a base de proteína sería la separación de aceite y agua. Un problema actual es la presencia de aceites y disolventes derramados en las aguas residuales, el cual se intensifica con la acumulación con el tiempo y la toxicidad para el medio ambiente. Por ello es necesario utilizar materiales viables con propiedades específicas que puedan absorber y eliminar eficientemente los aceites de las aguas residuales industriales (Vellopollath, 2021). Para que una espuma sólida sirva en esta aplicación necesita que su

superficie sea muy hidrófoba y muy oleófila, de tal manera, que pueda expulsar el agua, pero absorber el aceite (Zhang, 2019).

Actualmente las espumas utilizadas en este tipo aplicaciones son las de poliuretano, PU, carbono a base de lignina-formaldehído (LPF), polietileno expandido (EPEF), grafeno, polidimetilsiloxano (PDMS) y fluoruro de polivinilideno (PVDF), por nombrar algunos ejemplos. Sin embargo, como en la mayoría de los materiales, existe el interés en la formación de espumas sólidas más amigables con el ambiente que puedan ser utilizadas en esta aplicación. Un ejemplo de ello son las espumas preparadas por Shi et al. (2021) quienes usaron café molido residual (SCG) compuesto por 70% de celulosa y hemicelulosa. Esta materia prima se deslignificó para obtener una suspensión de nanofibras de holocelulosa con la cual se fabricaron espumas superhidrófobas mediante liofilización y modificación hidrófoba, que consiste en una reacción con tricloro (octadecia) silano (OTS) en n-heptano. Esta espuma modificada mostró una alta capacidad de absorción de aceite (16 g/g).

En la literatura no se encuentran reportadas espumas sólidas hechas a base de proteínas de origen alimenticio que hayan sido formadas con esta finalidad. Sin embargo, esta podría ser una posible aplicación potencial. Para ello tendrían que mejorarse y estudiarse las propiedades de absorción en la espuma sólida, al igual que controlar su rigidez y porosidad debido a que si la espuma es muy rígida se dificulta la extracción del aceite, y en el caso de una baja porosidad, es difícil que la modificación de la superficie penetre en la parte interior de las espumas provocando que las propiedades superhidrofóbicas y superoleofílicas solo se limiten a la superficie (Zhang, 2019).

CONCLUSIONES

Fue posible conocer el estado actual de la investigación en la formación de espumas sólidas a base de las proteínas de lactosuero, soya, albúmina de huevo y gelatina, identificando los métodos de formación utilizados, las propiedades analizadas y las aplicaciones prácticas encontradas para este tipo de materiales.

La tendencia actual en investigación va orientada hacia el estudio de las propiedades principales de las espumas sólidas, como son, las propiedades mecánicas y de estructura, con la finalidad de mejorar estos materiales para poder así ser utilizadas en las aplicaciones prácticas.

Se observó una tendencia para las aplicaciones en espumas sólidas en el desarrollo de biomateriales capaces de sustituir a los polímeros derivados del petróleo. Además, se identificó la tendencia hacia el uso de la liofilización como método de formación para las espumas sólidas.

Es necesario ampliar el estudio de estos sistemas y sus propiedades, además de encontrar un mayor campo de aplicación en la industria alimentaria más allá del que se encuentra convencionalmente.

REFERENCIAS

- American Egg Board (2012). *EGGCYCLOPEDIA*. (5^a ed.). Illinois: AEB.
- Andrieux, S., Drenckhan, W. y Stubenrauch, C. (2017). Highly ordered biobased scaffolds: From liquid to solid foams. *Polymer* 126, 425-431.
- Anova, I., Kasim, A., y Anggraini, T. (2021). SEM morphology, porosity, swelling and hardness test of foam from dried albumin-gambier tannins. *Journal of Physics: Conference Series*. 012084
- Asghari, A., Norton, I., Mills, T., Sadd, P., y Spyropoulos, F. (2016). Interfacial and foaming characterisation of mixed protein-starch particle systems for food-foam applications. *Food Hydrocolloids* 53, 311-319.
- Ashok, R. (2018). Edible foams stabilized by food-grade polymers. In: T. Gutiérrez. Ed. *Polymers for Food Applications*. Buenos Aires: Springer, 251-267.
- Badui, D. (2013). *Química de los Alimentos*. (5^a ed.). México: Pearson education.
- Basso, M., Pizzi, A., y Delmotte, L. (2015). A new approach to environmentally friendly protein plastics and foams. *Bioresources* 10(4), 8014-8024.
- Bernstein, R y Bernstein, S. (2001). *Biología*. Santafé: Mc Graw Hill, 50-53.
- Berry, K., Yang, X., y Foegeding, A. (2009). Foams prepared from whey protein isolate and egg white protein: 2. Changes associated with angel food cake functionality. *Journal of Food Science* 74 (5), 269-277.
- Belitz, D. Grosch, D., y Schieberle, P. (2009). *Food Chemistry*. (4^a ed.). Munich: Springer.
- Belandria, G. (2001). Estabilización de espumas no acuosas en presencia de sólidos finos. Tesis de grado, Venezuela: Mérida, Universidad de los Andes.
- Bier, J., Verbeek, C., y Lay, M. (2013). Thermal and mechanical properties of bloodmeal-based thermoplastics plasticized with tri (ethylene glycol). *Macromolecular Materials and Engineering* 299, 85-95.
- Bikerman, J. (1973). Mechanical properties of foams. In: J. Bikerman. Ed. *Foams*. New York: Springer-Verlag, 184-213.
- Çalışkan Koç, G., y Çabuk, B. (2020). Characterization of the foam-mat dried egg white powder. *GIDA the Journal of Food* 45 (1), 150-160.
- Darniadi, S., Ho, P., y Murray, B. (2017). Comparison of blueberry powder produced via foam-mat freeze-drying versus spray-drying: evaluation of foam and powder properties. *Journal of the Science of Food and Agriculture* 98, 2002-2010.

- Dickinson, E. (1987). *Food Emulsions and Foams*. Cambridge: Lightning Source.
- Dickinson, E. (2020). Advances in food emulsions and foams: reflections on research in the neo-Pickering era. *Current Opinion in Food Science* 33, 52–60.
- Dina, J. (2001). Formación y estabilidad de espumas de proteínas de soja: efecto de la desnaturalización térmica y de la interacción con polisacáridos. *Tesis Ciencias Biológicas*. Buenos Aires: Universidad de Buenos Aires.
- Ellis, A.L., y Lazidis, A. (2018). Foams for Food Applications **En**: T. Gutiérrez. Ed. *Polymers for Food Applications*. Buenos Aires: Springer, 271-327.
- Emilia, M.R. (2008). An introduction to solid foam. *Philosophical Magazine Letters* 88, 637–645.
- Falade, K., Adeyanju, K., y Uzo-Peters, P. (2003). Foam-mat drying of cowpea (*Vigna unguiculata*) using glyceryl monostearate and egg albumin as foaming agents. *European Food Research and Technology* 217, 486-491.
- Fazley, M., Guan, G., y Wang, L. (2017). Biobased Composites for Medical and Industrial Applications **En**: Y. Yang et al. (eds.). *Porous Lightweight Composites Reinforced with Fibrous Structures*. Shanghai: Springer-Verlag GmbH, 12.
- Fennema, O. Damodara, S. y Kirk, L. (2008). *Química de los Alimentos*. (3ª ed.). Zaragoza: ACRIBIA.
- Ferrari, H., Sceni, P., Wagner, J., y Ortega, G. (2011). Estudio de la estabilidad de espumas por medio del procesamiento semiautomático de imanes. *Anales AFA*, 22, 72-76.
- Foegeding, A y Davis, P. (2011). Food protein functionality: A comprehensive approach. *Food Hydrocolloids* 25, 1853-1864.
- Frydrych, M., Wan, C., Stengler, R., Kelly, K., y Chen, B. (2011). Structure and mechanical properties of gelatin/sepiolite nanocomposite foams. *Journal of Materials Chemistry* 21, 9103-9111.
- Gál, R., Mokrejs, P., Mrázek, P., Pavlačlová, J., Janáčova, D., y Orsavová, J. (2020). Chicken heads as a promising by-product for preparation of food gelatins. *Molecules* 25, 494.
- Gavin, C., Verbeek, C., y Lay, M. (2018). The role of plasticizers during protein thermoplastic foaming, *Journal of Applied Polymer Science* 136, 47781.
- Gueven, A., y Hicsasmaz, Z. (2013). *Pore Structure in Food Simulation, Measurement and Application*. Madison: Springer.
- Ghanbarzadeh, B., y Oromiehi, A. (2008). Studies on glass transition temperature of mono and bilayer protein films plasticized by glycerol and olive oil. *Journal of Applied Polymer Science* 109, 2848-2854.

- Hardy, Z., y Jideani, V. A. (2017). Foam-mat drying technology: A review. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* 57(12), 2560-2572.
- Hernández, T. (2012). Efecto de las interacciones proteína-proteína (Clara de huevo-soya, suero de leche y grenetina) en una espuma sólida. *Tesis Ingeniería en Alimentos*. Universidad Nacional Autónoma de México, México.
- Hong, C., Yu, Z., y Schiraldi, D (2013). Foam-like materials based on whey protein isolate. *European Polymer Journal* 49, 3387-3391.
- Hui, L., Pan, Y., Yang, Z., Rao, J. y Chen, B. (2021). Emerging applications of site-directed spin labeling electron paramagnetic resonance (SDSL-EPR) to study food protein structure, dynamics, and interaction. *Trends in Food Science & Technology* 109, 37-50.
- Jayan, H., Moses, J., y Anandharamakrishnan, C. (2018). Testing Methods for Packaging Materials **En:** S. Ahmed. ed. *Bio-based Materials for Food Packaging*. Mendhar: Springer, 57-79.
- Kraynik A. M., y Neilsen, M. K. (2001). *Elastic behavior of cellular solids*. Encyclopedia of Materials: Science and Technology. UK: Pergamon, 2387–2389
- Kranyik, A. (2003). Foam Structure: From Soap Froth to Solid Foams. *MRS Bulletin*, 275-278.
- Lacoste, C., Basso, M., Pizzi, A., Celzard, A., y Laborie, M. 2015. Natural albumin/tannin cellular foams. *Industrial Crops and Products* 73, 41-48.
- Li, X., Pizzi, A., Cangemi, M., Fierro, V., y Celzard, A. (2012a). Flexible natural tannin-based and protein-based biosourced foams. *Industrial Crops and Products* 37, 389-393.
- Li, X., Pizzi, A., Cangemi, M., Navarrete, P., Segovia, C., Fierro, V., y Celzard, A. (2012b). Insulation rigid and elastic foams based on albumin. *Industrial Crops and Products* 37, 149-154.
- López-Santiago, R.F. (2017). Preparación y comportamiento reológico de espumas obtenidas a partir de proteína de lactosuero, polisacáridos, surfactantes y sus mezclas. *Tesis Química de Alimentos*. Ciudad de México: Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química.
- Marrazzo, C., Maio, E., y Iannace, S. (2006). Foaming of synthetic and natural biodegradable polymers. *Journal of Cellular Plastics* 43, 123-133.
- Mayall, F., y Wood, I. (2011). Gelatin foam cell blocks made from cytology fluid specimens. *Journal of Clinical Pathology* 64, 818-819.
- Moncada, G. (2014). Cómo realizar una búsqueda de información eficiente. *Investigación en Educación Médica* 3(10), 106-115.

- Mohanan, A., Nickerson, M. T., y Ghosh, S. (2020). Utilization of pulse protein-xanthan gum complexes for foam stabilization: The effect of protein concentrates and isolate at various pH. *Food Chemistry* 316 (1), 129282.
- Murray, B. (2007). Stabilization of bubbles and foams. *Current Opinion in Colloid y Interface Science* 12, 232–241.
- Nastaj, M., Solowiej, B., Terpilowski, K., y Mleko, S. (2020). Effect of erythritol on physicochemical properties of reformulated high protein meringues obtained from whey protein isolate. *International Dairy Journal* 105, 104672.
- Nur, Z. (2018). Surface Properties of Biodegradable Polymers for Food Packaging. In: T. Gutiérrez (Ed.) *Polymers for Food Applications*. Buenos Aires: Springer, 131-147.
- Park, S.K., y Hettiarachchy, N.S. (1999). Physical and mechanical properties of soy protein-based plastic foams. *Journal of the American Oil Chemists' Society* 76(10), 1201-1205.
- Peng, J., Wang, X., y Lou, T. (2020). Preparation of chitosan/gelatin composite foam with ternary solvents of dioxane/acetic acid/water and its water absorption capacity. *Polymer Bulletin* 77, 5227-5244.
- Perez, A. (2011). Espumado de proteínas de suero lácteo en presencia de polisacáridos. *Tesis Química*. Santa Fe: Universidad Nacional del Litoral, Facultad de Ingeniería Química.
- Pojanavaraphan, T., Magaraphan, R., Chiou, B., y Schiraldi, D. (2010). Development of Biodegradable Foamlike Materials Based on Casein and Sodium Montmorillonite Clay. *Biomacromolecules* 11, 2640-2646.
- Pfizer, (2021). Gelfoam™ and gel-flow not absorbable gelatin. Actualizado en mayo 2021. Disponible en: https://www.pfizer.com/products/product-detail/gelfoam_and_gel_flow_nt#content-bottom [Ultimo acceso 6 de julio 2021].
- Raharitsifa, N., Genovese, D., y Ratti, C. (2006). Characterization of apple juice foams for foam-mat drying prepared with egg white protein and methylcellulose. *Journal of Food Science* 71(3), 142-151.
- Roderick, A., Sajid, A., Enzhi, C., Thomas, H. y Allen, T. (2007). Relationships between microstructure and mechanical properties of cellular cornstarch extrudates. *Journal of Texture Studies* 38, 199–219.
- Salager, J.L., Andérez, J.M. y Forgiarini, A. (1999). Borrador del cuaderno FIRP # 263 Influencia de la formulación sobre las espumas. [PDF] (Actualizado al 25 de junio de 2019). Disponible en: <https://es.firp-ula.org/influencia-de-la-formulacion-sobre-las-propiedades-de-las-espumas/> [Ultimo acceso 16 de marzo 2021].

- Salerno, A., Oliviero, M., Maio, D., y Iannace, S. (2007). Thermoplastic foams from zein and gelatin. *Polymer Processing* 21, 480-488.
- Shi, C., Chen, Y., Yu, Z., Li, S., Chan, H., Sun, S., Chen, G., He, M., y Tian, J. (2021). Sustainable and superhydrophobic spent coffee ground-derived holocellulose nanofibers foam for continuous oil/water separation. *Sustainable Materials and Technologies* 28, e00277.
- Tadros, T. F. (2005). *Applied Surfactants, Principles and Applications*. Weinheim: Wiley-VCH Verlag GmbH y Co. KGaA
- Valdivia, M.A. (2014). Espumas en alimentos. *Revista Digital Universitaria* [en línea]. 1 de mayo de 2014, Vol. 15, No.5.
Disponibile en <http://www.revista.unam.mx/vol.15/num5/art34/index.html>> [6 de marzo, 2021]
- Vellopollath, K., Gore, P., y Kandasubramanian, B. (2021). Foamed materials for oil-water separation. *Chemical Engineering Journal Advances* 5, 100076.
- Verbeek, C., y Berg, L. (2010). Extrusion processing and properties of protein-based thermoplastics. *Macromolecular Materials and Engineering* 295, 10-21.
- Zhang, W., Heaven, S., y Banks, C.J. (2018). Degradation of some EN13432 compliant plastics in simulated mesophilic anaerobic digestion of food waste. *Polymer Degradation and Stability* 147, 76-88.
- Zhang, X., Zhou, J., Chen, J., Li, B., Li, Y., y Liu, S. (2020). Edible foam based on Pickering effect of bacterial cellulose nanofibrils and soy protein isolates featuring interfacial network stabilization. *Food Hydrocolloids* 100, 105440.
- Zhang, Z. (2019). Structure, formation, properties and relationships in physically crosslinked gels. Thesis Doctor of Philosophy. North Carolina: North Carolina State University.
- Zhengshan, Q. (2013). Foaming properties of whey protein isolate and λ -carrageenan mixed systems. Thesis Master of Science. Columbia: University of Missouri.