



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO**

**FACULTAD DE QUÍMICA**

Preparación y comportamiento reológico de espumas obtenidas a partir de proteína  
de lactosuero, polisacáridos, surfactantes y sus mezclas

**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:**

**Químico de Alimentos**

**P R E S E N T A**

**Ricky Frank López Santiago**



**Ciudad Universitaria, CDMX**

**2017**



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**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: Profesor: Alberto Tecante Coronel

VOCAL: Profesor: Lorena De Anda Aguilar

SECRETARIO: Profesor: Hiram Fernando Ramírez Cachero

1er. SUPLENTE: Profesor: Roeb García Arrazola

2º SUPLENTE: Profesor: Mariana Ramírez Gilly

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

LABORATORIO 313, CONJUNTO E, FACULTAD DE QUÍMICA UNAM

ASESOR DEL TEMA:

---

Dr. Alberto Tecante Coronel

SUPERVISOR TÉCNICO:

---

I.A. Mariana Ramírez Gilly

SUSTENTANTE:

---

Ricky Frank López Santiago

## Nomenclatura

A	Área transversal del espécimen	$m^2$
$A_0$	Área inicial transversal del espécimen	$m^2$
$dy/dt$	Velocidad de deformación	$s^{-1}$
$G'$	Módulo de almacenamiento de energía	Pa
$G''$	Módulo de pérdida de energía	Pa
K	Coefficiente de consistencia	$Pa \cdot s^n$
k	Constante de la cinética de estabilidad	-
l	Longitud del espécimen	m
$l_0$	Longitud inicial del espécimen	m
$m_0$	Masa inicial de la muestra	g
$m(t)$	Masa de la muestra a un tiempo dado de hidratación	g
$m(t)_s$	Masa de la muestra seca después de la hidratación	g
n	Índice de comportamiento de flujo	-
P	Carga sobre el espécimen	N
t	Tiempo de drenado	min
$t_{1/2}$	Tiempo de vida media de la espuma	min
$t_{1/2exp}$	Tiempo de vida media experimental de la espuma	min
$V_0$	Volumen inicial de la muestra	$cm^3$
$V(t)$	Volumen de la muestra a un tiempo dado de hidratación	$cm^3$
$V_{liq}$	Volumen de líquido drenado	mL
$V_{final}$	Volumen final de líquido drenado	mL

Y	Módulo de Young	Pa
---	-----------------	----

**Letras griegas**

$\gamma$	Deformación bajo condiciones de cizalla	-
$\gamma_0$	Amplitud de la deformación de cizalla	-
$\delta$	Ángulo de desfase entre el esfuerzo y la deformación de cizalla	Grados
$\gamma_{\text{glicerol}}$	Deformación bajo condiciones de cizalla en formulaciones con glicerol	-
$\gamma_{\text{sorbitol}}$	Deformación bajo condiciones de cizalla en formulaciones con sorbitol	-
$\varepsilon$	Deformación convencional o de ingeniería	-
$\varepsilon_H$	Deformación verdadera o de Henky	-
$\eta$	Viscosidad	Pa·s
$\sigma$	Esfuerzo de cizalla	Pa
$\sigma_0$	Amplitud del esfuerzo de cizalla	Pa
$\sigma_n$	Esfuerzo nominal	Pa
$\sigma_v$	Esfuerzo verdadero	Pa
$\sigma_{\text{máx}}$	Esfuerzo máximo	Pa
$\omega$	Frecuencia de oscilación angular	rad/s

## Contenido

Nomenclatura .....	1
RESUMEN .....	6
INTRODUCCIÓN .....	8
OBJETIVOS .....	9
HIPÓTESIS.....	10
CAPÍTULO I .....	11
ANTECEDENTES .....	11
CAPÍTULO II.....	14
CONCEPTOS FUNDAMENTALES .....	14
2.1 Espumas .....	14
2.1.1 Formación .....	14
2.1.2 Estructura .....	14
2.1.3 Estabilidad de la espuma.....	15
2.1.4 Espumas sólidas .....	16
2.2 Proteínas.....	17
2.2.1 Proteínas del suero lácteo.....	17
2.3 Polisacáridos .....	19
2.3.1 Guar.....	19
2.3.2 Xantana .....	19
2.3.3 Lambda carragenina.....	20
2.4 Plastificantes .....	21
2.5 Surfactantes.....	21
2.5.1 Clasificación general de agentes con actividad superficial.....	22
2.6 Propiedades viscoelásticas y de flujo.....	22
2.6.1 Fluidos viscosos .....	22
2.6.2 Viscoelasticidad lineal .....	23
2.6.3 Cizalla oscilatoria de baja amplitud.....	24
2.7 Propiedades mecánicas .....	26
2.7.1 Tracción .....	26
2.7.2 Esfuerzo verdadero-deformación verdadera .....	27
CAPÍTULO III.....	29
METODOLOGÍA.....	29
3.1 Estrategia de trabajo.....	29

3.2 Materiales.....	30
3.3 Caracterización de las materias primas.....	31
3.4 Preparación de las disoluciones precursoras.....	31
3.5 Preparación de las espumas .....	31
3.6 Formación de películas plásticas .....	32
3.7 Preparación de las espumas sólidas .....	33
3.7.1 Humedad.....	33
3.7.2 Tamaño de poro .....	33
3.7.3 Propiedades mecánicas .....	34
3.7.4 Hidratación.....	34
3.7.5 Cinética de estabilidad .....	35
3.8 Análisis estadístico.....	35
CAPÍTULO IV.....	36
RESULTADOS.....	36
4.1 Caracterización de las materias primas.....	36
4.2 Comportamiento reológico de la $\lambda$ -carragenina.....	36
4.3 Sistema WPI/ $\lambda$ -carragenina .....	37
4.3.1 Rendimiento y estabilidad de las espumas líquidas.....	37
4.3.2. Comportamiento de flujo y viscoelástico de las disoluciones precursoras y sus espumas.....	39
4.3.3 Tamaño de burbuja .....	42
4.4 Sistemas ELS y ELS/Polisacárido .....	43
4.4.1 Rendimiento y estabilidad de las espumas líquidas.....	43
4.4.2 Propiedades de flujo y viscoelásticas de las disoluciones precursoras y sus espumas líquidas.....	45
4.5 Sistemas WPI/ELS y WPI/ELS/Polisacárido .....	48
4.5.1 Rendimiento y estabilidad de las espumas líquidas.....	48
4.5.2 Propiedades de flujo y viscoelásticas de las disoluciones precursoras y sus espumas	49
4.5.3 Tamaño de burbuja .....	54
4.6 Sistemas Span 20 y Span 20/Polisacárido .....	55
4.6.1 Rendimiento de las espumas líquidas .....	55
4.7 Sistema WPI/Span 20 y WPI/Span20/Polisacárido .....	56
4.7.1 Rendimiento y estabilidad de las espumas líquidas.....	56
4.7.2 Propiedades de flujo y viscoelásticas de las disoluciones precursoras y sus espumas	57
4.7.3 Tamaño de burbuja .....	62

4.8 Espumas líquidas WPI/Plastificante/Polisacáridos.....	62
4.8.1 Rendimiento y estabilidad de las espumas líquidas precursoras de las espumas sólidas .....	63
4.8.2 Propiedades de flujo y viscoelasticidad de las disoluciones precursoras y sus espumas .....	66
4.8.3 Tamaño de burbuja .....	71
4.8.4 Determinación de las concentraciones para las mezclas.....	72
4.8.5 Determinación de las condiciones de operación .....	73
4.9 Espumas sólidas de WPI/Plastificantes/Polisacárido.....	75
4.9.1 Volumen final y rendimiento .....	75
4.9.2 Tamaño de poro .....	77
4.9.3 Propiedades mecánicas .....	79
4.9.4 Propiedades de hidratación de las espumas sólidas .....	82
CONCLUSIONES .....	86
REFERENCIAS.....	88
Anexos .....	93
7.1 Tiempo de vida media en curvas de estabilidad del sistema WPI/ $\lambda$ -carragenina (10 % WPI+ $\lambda$ -c).....	93
7.2 Parámetro n de las curvas de flujo en las espumas del sistema WPI /Polisacárido .....	93
7.3 Tiempo de vida media en curvas de estabilidad del sistema WPI/ELS/Polisacáridos .....	94
7.4 Parámetro n de las curvas de flujo del sistema WPI/ELS/Polisacárido.....	94
7.5 Tiempo de vida media en curvas de estabilidad del sistema WPI/Span 20/Polisacáridos..	95
7.6 Parámetro n de las curvas de flujo del sistema WPI/Span 20/Polisacárido .....	96
7.7 Tiempo de vida media en curvas de estabilidad del sistema WPI/Plastificante/Polisacáridos .....	97
7.8 Parámetro n de las curvas de flujo del sistema WPI/Plastificante/Polisacárido .....	98
7.9 Esfuerzo máximo en pruebas mecánicas de espumas sólidas.....	99
7.10 Módulo de Young en pruebas mecánicas de espumas sólidas.....	99

## RESUMEN

Se prepararon espumas líquidas a partir de aislado de proteína de suero lácteo (WPI por sus siglas en inglés) en mezcla con un polisacárido y un surfactante, para varios polisacáridos y surfactantes, mediante agitación mecánica a pH neutro. Se determinó el rendimiento (Overrun), la estabilidad ante el drenado, y la distribución del tamaño de burbuja. Las propiedades viscoelásticas y de flujo se obtuvieron mediante pruebas oscilatorias de baja amplitud dentro de la zona de viscoelasticidad lineal y cizalla angular estacionaria, respectivamente. Las concentraciones fueron 10 % de WPI, 0.15 % de Xantana, 0.15 % de Guar, y una concentración de  $\lambda$ -carragenina que permitió un rendimiento de *ca.* 150 % con concentraciones de surfactante con las que se logró mayor rendimiento. Estas concentraciones fueron 0.20 % de  $\lambda$ -carragenina, 0.20 % de estearoil lactilato de sodio y una concentración de Span 20 veintiocho veces su concentración micelar crítica. La adición de polisacárido aumentó la estabilidad ante el drenado, disminuyó el rendimiento y aumentó la viscosidad de la disolución precursora la cual mostró un comportamiento reofluidizante y un carácter viscoelástico en el que el módulo de almacenamiento,  $G'$ , predominó sobre el módulo de pérdida,  $G''$ . La adición de surfactante disminuyó la estabilidad y el rendimiento de la espuma. Los módulos  $G'$  y  $G''$  disminuyeron debido a la adsorción competitiva entre el surfactante y la proteína en la interfaz gas-líquido.

Se prepararon espumas sólidas por deshidratación de las espumas líquidas. Las concentraciones fueron: 10 % de WPI, 0.15 % de Xantana, 0.15 % de Guar, 0.20 % de  $\lambda$ -carragenina con 12 y 7 % de sorbitol y glicerol, respectivamente. Se determinó la resistencia a la tracción, la distribución del tamaño de poro y la disminución de la masa ante la hidratación. La resistencia a la tracción fue de 45 a 141 kPa, y las espumas con 10 % de WPI, Guar y glicerol fueron las más resistentes. Las espumas con sorbitol mostraron módulos de Young cercanos a 2200 kPa. El glicerol modificó las propiedades mecánicas según el polisacárido añadido. Las espumas con sorbitol mostraron tamaños de poro menores, 200-360  $\mu\text{m}$ , con una distribución de tamaño de poro monomodal. Aquellas con glicerol tuvieron mayor tamaño de poro, 260-530  $\mu\text{m}$ , y una distribución de tamaño bimodal que sugiere una relación entre este parámetro y sus propiedades mecánicas. Las espumas con glicerol mostraron mayor capacidad de hinchamiento en agua y menor velocidad de desintegración de su estructura ante su hidratación.

## ABSTRACT

Liquid foams were prepared from whey protein isolate, WPI, in blends with several polysaccharides and surfactants by mechanical agitation at neutral pH. The Overrun, stability to drainage, and bubble size distribution were determined. The viscoelastic and flow properties were obtained from low amplitude oscillatory shear within the zone of linear viscoelasticity, and steady shear tests, respectively. The concentrations used were 10 % WPI, 0.15 % Xanthan, 0.15 % Guar, and a concentration of  $\lambda$ -carrageenan enabling an Overrun of *ca.* 150 % with surfactant concentrations that allowed the higher Overrun. These concentrations were 0.20 %  $\lambda$ -carrageenan, 0.20 % sodium stearoyl lactylate and a concentration of Span 20 twenty eight times its critical micelle concentration. The addition of a polysaccharide increased stability to drainage, decreased the Overrun, and increased the viscosity of the precursor solutions which exhibited shear-thinning behavior and viscoelasticity with the storage modulus,  $G'$ , greater than the loss modulus,  $G''$ . The addition of a surfactant decreased the stability and Overrun of the liquid foams. The moduli  $G'$  and  $G''$  decreased due to the competitive adsorption between the surfactant and proteins at the gas-liquid interface.

Solid foams were obtained by dehydration of liquid foams. Concentrations were: 10 % WPI, 0.15 % Xanthan, 0.15 % Guar, 0.20 %  $\lambda$ -carrageenan with 12 and 7 % sorbitol and glycerol as plasticizers, respectively. The tensile strength, pore size distribution and mass loss upon hydration, were determined. The tensile strength of the solid foams was within the range of 45-141 kPa, with foams with 10 % WPI, Guar and glycerol having the greater resistance. All foams containing sorbitol had similar Young modules close to 2200 kPa. Glycerol altered the mechanical properties of the solid foams depending on the polysaccharide added. All solid foams containing sorbitol had smaller pore sizes, 200-360  $\mu\text{m}$ , with a mono modal size distribution. In contrast, those containing glycerol had the larger pore sizes, 260-530  $\mu\text{m}$ , and a bimodal distribution suggesting a relationship between this parameter and the mechanical properties. Foams with glycerol had the highest water swelling capacity and a slower rate of disintegration upon hydration. It is possible to produce solid foams from whey proteins combining different concentrations and types of polysaccharides and surfactants. The properties of the resulting foams can be tailored on the basis of a given combination.

## INTRODUCCIÓN

El objetivo de la preparación de espumas en la industria alimentaria es reducir la densidad del producto, modificar su textura y propiedades reológicas, aumentar su digestibilidad y mejorar sus características sensoriales, ya que el uso de espumas en alimentos determina el área de exploración de nuevos agentes espumantes (Campbell, & Mougeot, 1999). Los productos horneados, los cereales extruidos y expandidos, el merengue, la crema batida, y los helados, son algunos ejemplos de alimentos aireados (Balerin, Aymard, Ducept, Vaslin & Cuvelier, 2007; Campbell & Mougeot, 1999).

El proceso de formación de espumas consiste en la dispersión y estabilización de una fase gaseosa en forma de pequeñas burbujas en una matriz continua sólida o semi-sólida con el fin de conseguir una estructura aireada (Narchi, Vial & Djelveh, 2009). En la mayor parte de los productos, las proteínas son los principales agentes con actividad de superficie que permiten la formación de la espuma y la estabilización (Damodaran, 2008).

Generalmente, las proteínas por sí solas no pueden dar lugar a espumas estables sin la adición de otros agentes estabilizantes; los más comunes son los polisacáridos (Hemar, Tanehana, Munro & Singh, 2001). El uso de proteínas y polisacáridos para la producción de espumas se determina por la interacción entre ellos, que a menudo, depende ampliamente de las propiedades intrínsecas de los polisacáridos (Narchi *et al.*, 2009), ya que éstos influyen en el comportamiento reológico de la espuma (Rodríguez & Pilosof, 2011).

Los surfactantes pueden ser utilizados para formar espumas en matrices alimentarias. Una ventaja de los surfactantes de bajo peso molecular en comparación con las proteínas es que son moléculas muy hidrófobas y por ende de muy fácil dispersión en aceite, en el cual pueden actuar como estabilizantes de aceite en agua. (Binks & Lumsdon, 2000), Se sabe relativamente poco acerca de lo que sucede cuando están presentes junto con polímeros que poseen actividad superficial con surfactantes de bajo peso molecular (Murray, Durga, Yusoff & Stoyanov, 2011).

Las espumas sólidas de polímeros son materiales caracterizados por su baja densidad de masa, reducida transferencia de calor, buena resistencia al impacto y absorción de energía, en comparación con la estructura compacta del polímero (Gibson & Ashby, 1997), con un amplio campo de aplicaciones dadas sus características, en particular en la industria de alimentos.

## **OBJETIVOS**

### **GENERAL**

Obtener espumas con el mayor rendimiento posible, y estudiar el efecto funcional combinado que proteínas, polisacáridos y surfactantes tienen sobre la formación, estabilidad y las propiedades viscoelásticas y de flujo de las espumas para comprender el papel de cada uno de los componentes.

### **PARTICULARES**

- Determinar la concentración de  $\lambda$ -carragenina que permite obtener un rendimiento (Overrun) de aproximadamente 150 % y estudiar la estabilidad ante el drenado, el tamaño de burbuja y sus propiedades viscoelásticas y de flujo en espumas húmedas de mezclas de WPI/ $\lambda$ -carragenina para comprender la funcionalidad de cada componente.
- Comparar el efecto de la adición de diferentes surfactantes de bajo peso molecular en diferentes concentraciones sobre el rendimiento, la estabilidad ante el drenado, el tamaño de burbuja y las propiedades viscoelásticas y de flujo de espumas líquidas de mezclas de WPI/Surfactantes para saber si el efecto combinado de estos componentes conduce a espumas más estables.
- Comparar el rendimiento, la estabilidad ante el drenado, el tamaño de poro y las propiedades viscoelásticas y de flujo de espumas húmedas de mezclas de WPI/Surfactantes/Polisacáridos para caracterizar estas combinaciones.
- Formar espumas sólidas a partir de mezclas de WPI/Polisacáridos/Plastificantes y estudiar el rendimiento, la hidratación, el tamaño de poro y las propiedades mecánicas para obtener posibles aplicaciones.

## HIPÓTESIS

- La adición de  $\lambda$ -carragenina en disoluciones de WPI aumentará la estabilidad y disminuirá el rendimiento en las espumas líquidas al aumentar su concentración, a causa de un incremento en la viscosidad de la disolución precursora.
- La adición de surfactantes aumentará el rendimiento de las espumas líquidas y de las mezclas de WPI/Surfactante/Polisacárido, y modificará el rendimiento, la estabilidad ante el drenado, el tamaño de burbuja y sus propiedades viscoelásticas y de flujo. Lo anterior debido a la actividad superficial de los surfactantes añadidos.
- Mediante un adecuado proceso de deshidratación de la espuma líquida y con la adición de un plastificante será posible obtener una espuma sólida. La deshidratación eliminará el exceso de humedad y el plastificante, y al entrecruzarse con la proteína se logrará obtener un material sólido. Las características de las espumas sólidas dependerán de la mezcla precursora.

# CAPÍTULO I

## ANTECEDENTES

A partir de 1900, se han buscado ingredientes que puedan desempeñar el papel de agentes espumantes en alimentos, como es el caso de las proteínas. Entre las proteínas de uso alimentario, el suero lácteo es un ingrediente de alto contenido nutrimental, además de exhibir propiedades funcionales de interés, e.g, alta capacidad de formación de espuma y como agente estabilizante. Sin embargo, la capacidad de la proteína para formar y estabilizar las espumas ha presentado dificultades en relación con determinación de sus propiedades de superficie (Narchi *et al.*, 2009). Generalmente, las proteínas, por sí solas, forman espumas estables sin la adición de agentes estabilizantes (Narchi *et al.*, 2009) y, tal como concluye en esta tesis, utilizando aislado de suero lácteo como agente espumante, las espumas muestran alto rendimiento. No obstante, su estabilidad es limitada, lo cual no sucede en mezclas con un polisacárido.

Los polisacáridos son usados típicamente en la industria alimentaria por sus propiedades espesantes y gelificantes (Dickinson & McClements, 1995), y el uso de proteínas y polisacáridos para la producción de espumas se determina por la interacción entre ellos, ya que a menudo exhiben propiedades sinérgicas. Las interacciones entre polisacáridos y proteínas están descritas por 1) su miscibilidad y su compatibilidad, 2) su incompatibilidad termodinámica y la repulsión entre las proteínas y polisacáridos, dando como resultado la agregación de los biopolímeros formando dos fases inmiscibles, y 3) la coacervación compleja que ocurre cuando un biopolímero atrae a otro, ocurriendo la separación de fases (Syrbe, Bauer & Klostermeyer, 1998).

Se sabe que la tensión superficial de disoluciones de proteína de lactosuero, WPI, y un polisacárido están determinadas por el WPI, y, asimismo, por el incremento en la viscosidad cuando se utiliza Guar y Xantana, siendo mayor con esta última (Narchi *et al.*, 2009). Lo anterior se atribuye a la rigidez de las cadenas de la Xantana debido a sus cargas negativas y a su capacidad de formar redes mediante puentes de hidrógeno. Por el contrario, la Guar muestra interacciones débiles porque es neutra. Además, la adición de Xantana conduce a un incremento en la elasticidad de la matriz. En las espumas, las interacciones proteína-polisacárido afectan el

rendimiento de la espuma, el diámetro de la burbuja y la cinética de estabilidad en relación con la coalescencia (Narchi *et al.*, 2009).

Martínez-Padilla, García-Rivera, Romero-Arreol & Casas-Alencáster (2015) muestran que las espumas formadas con concentrado de proteína de lactosuero, WPC por sus siglas en inglés, son estables y la adición de Xantana aumenta la vida media de las espumas con respecto a las espumas con WPC. García (2015) muestra este mismo comportamiento de espumas con WPI y Xantana, y lo contrario para aquellas con WPI y Guar en las que el rendimiento y la estabilidad disminuyen. Perez, Carrera, Rodríguez, Rubiolo & Santiago (2011) trabajaron con espumas a base de WPC con  $\lambda$ -carragenina; informaron que la adición de polisacárido aumenta la elasticidad en la lamela con respecto a espumas con WPC. Tal aumento se observó en esta tesis en espumas con WPI y  $\lambda$ -carragenina.

Lexis & Willenbacher (2014), al trabajar con espumas a base de WPI, caseína, glicerol y dodecilsulfato sódico (SDS), un surfactante aniónico, y uno no iónico, Triton X-100, mostraron que la elasticidad superficial es mayor para disoluciones de WPI y muy pequeña para disoluciones de surfactante. Adicionalmente, los surfactantes utilizados se adsorbieron de manera más rápida en la interfaz en comparación con el WPI; la anchura de la distribución de tamaño de burbuja aumentó en el siguiente orden: 1) surfactante, 2) caseína, 3) WPI. Del mismo modo, estos autores reportan que existe un contenido crítico de glicerol que promueve la agregación de proteína y su número aumentó con el incremento de la cantidad de glicerol. Estos agregados podrían promover la formación de una red a través de las láminas y aumentar por lo tanto la elasticidad de la espuma.

Rouimi, Schorsch, Valentini & Vaslin (2005) reportan que en espumas de WPI con un surfactante no iónico, estearato de sacarosa, y monoglicérido acetilado, existe adsorción competitiva entre el surfactante y la proteína. Los surfactantes de bajo peso molecular se estabilizan en la interfaz por el mecanismo Gibbs-Marangoni mientras que la proteína forma una gruesa capa interfacial que protege a la burbuja de la coalescencia. Igualmente, reportan la disminución de la elasticidad interfacial con la presencia de un surfactante en el sistema con proteína. Lo anterior concuerda con lo expuesto en esta tesis para sistemas WPI/Surfactante.

En la industria de alimentos, una espuma sólida que se utiliza frecuentemente como envase o soporte es la preparada con poliestireno, el cual es un polímero termoplástico que se obtiene de la polimerización del monómero de estireno. Sin embargo, existe cierta dificultad logística para

recoger y reciclar estos materiales. El desarrollo de espumas sólidas a partir de polímeros naturales permitiría solucionar dichas dificultades, además de ser más amigables para el medio ambiente. Actualmente hay diversas tecnologías para producir espumas a base de almidón, como polímero natural (Willet, 2009). En la preparación de las espumas sólidas a partir de almidón se usa glicerol como plastificante para mejorar su flexibilidad (Soykeabkaew, Thanomsilp & Suwantong, 2015).

Por citar algunos ejemplos, en el trabajo de Ohta & Nakawaza (1995) se reportan materiales de tipo esponja a base de arcilla montmorillonita de sodio combinada con agar, almidón, alginato de sodio o carboximetilcelulosa (Nakazawa y Ohta, 2001; Ohta & Nakazawa, 1995). Otro ejemplo de espuma sólida a partir de polímeros naturales es la reportada por Wang, Schiraldi & Sánchez-Soto (2014) que es una espuma a partir de Xantana, agar y montmorillonita de sodio que resulta en estabilidad mecánica y térmica. En esta tesis se aborda la síntesis y caracterización de una espuma sólida a partir de polímeros naturales, WPI, polisacáridos y un plastificante.

## CAPÍTULO II

### CONCEPTOS FUNDAMENTALES

#### 2.1 Espumas

Las espumas son dispersiones coloidales de gas o de mezcla de gases suspendidos en una fase dispersante formada por un líquido viscoso o un semisólido (Montejano, 2006). Muchas espumas deben su existencia a la presencia de surfactantes los cuales se adsorben en la superficie de la lamela. Los surfactantes disminuyen la energía de superficie o la tensión asociada con la superficie, y son muy importantes en la estabilización de las películas ya que evita su ruptura.

##### 2.1.1 Formación

Las espumas se obtienen por métodos de dispersión y condensación. Los métodos de condensación involucran la creación de burbujas de gas en la disolución con el decremento de la presión externa por el incremento en la temperatura o como resultado de una reacción química. La técnica más usada es la generación de espuma mediante una técnica de dispersión por agitación mecánica o flagelación. La agitación mecánica no es conveniente ya que es difícil controlar la cantidad de aire incorporado. La forma más conveniente es pasar un flujo de gas por burbujeo a través de un orificio. A medida que las burbujas se forman, las dimensiones de la burbuja determinan la velocidad de ascenso (Tadros, 2005).

##### 2.1.2 Estructura

Se pueden distinguir dos tipos de espumas de acuerdo con su estructura: 1) espumas esféricas, que consisten de burbujas de gas separadas por películas de líquidos viscosos en sistemas recién preparados, y 2) espumas con las celdas poliédricas, las cuales se forman por el adelgazamiento de las paredes y la interconexión de los puntos de unión. En términos cinéticos, las espumas se clasifican en: 1) inestables o espumas transitorias con tiempo de vida media de segundos y 2) meta estables o espumas permanentes con tiempos de vida media de horas o días.

La estructura poliédrica se debe a la diferencia de densidades entre las burbujas de gas y el medio, en las cuales el sistema se separa rápidamente en dos capas con las burbujas de gas ascendente en la parte superior formando dicha estructura. El auge de la burbuja a través del seno

del líquido causa una redistribución del surfactante en la superficie de la burbuja, y la parte superior tiene una menor concentración mientras que la parte inferior una concentración más alta de surfactante. Esta distribución desigual tiene un papel importante en la estabilización de la espuma durante su formación. Debido a la curvatura interfacial de las burbujas, la presión es más baja y la película es más gruesa en las fronteras de las mesetas poliédricas. Además, la diferencia de presiones, o presión de Laplace, entre las celdas se relaciona con el radio de curvatura de la frontera de la meseta (Tadros, 2005). El líquido que no forma parte de una cara de la celda poliédrica se encuentra en el borde de Plateau que es un canal entre dos caras (Weaire & Hutzler, 1999). La Figura 1 muestra esta estructura.

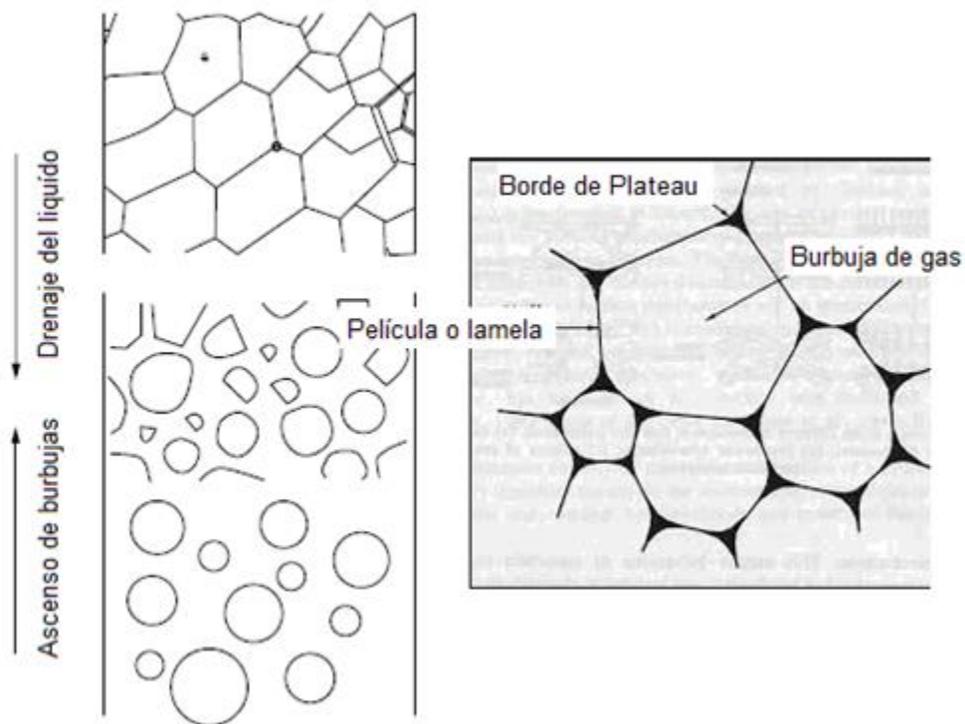


Figura 1. Esquema de formación de una espuma en una columna y su estructura.

### 2.1.3 Estabilidad de la espuma

Las espumas están sometidas a tres causas principales de inestabilidad:

i) Maduración de Ostwald: Es la difusión de gas desde las burbujas más pequeñas hacia las mayores, debida a que la presión en las burbujas pequeñas es mayor que en las grandes (Walstra

& Vliet, 2008). Sin embargo, en espumas poliédricas, la presión de Laplace, no es mucha y la maduración de Ostwald no es la responsable de la inestabilidad de la espuma (Tadros, 2005).

ii) El drenaje del líquido de y a través de la capa de espuma, debido a la aceleración de la gravedad, la cual es la principal fuerza impulsora para el colapso de la espuma a través de la frontera de la meseta poliédrica. La estabilidad ante el drenado por gravedad puede aumentarse incrementando la viscosidad del líquido, y con ello la viscosidad en la superficie de la espuma (Tadros, 2005).

iii) La coalescencia de las burbujas debida a la inestabilidad de la película que las separa grandes (Walstra & Vliet, 2008). Con espumas poliédricas la fuerza impulsora para el colapso está formada por las fuerzas de superficie que actúan a través de la película líquida.

Durante la formación de burbujas de gas, la interfaz líquido/aire se expande y el equilibrio en la superficie se altera debido a una reordenación de las fuerzas de tensión para tratar de establecer un equilibrio. La fuerza de restauración surge del efecto Gibbs-Marangoni, en el cual la presencia de un gradiente en la tensión superficial produce una elasticidad de dilatación donde existe una resistencia a la deformación durante el adelgazamiento, llamada elasticidad de Gibbs. Este gradiente de tensión superficial induce el flujo del agente superficial, cuyas moléculas llevan el líquido consigo, el efecto Marangoni, que tiende a oponerse a cualquier desplazamiento rápido de la superficie proporcionando una fuerza de restauración.

El efecto Marangoni se superpone a la elasticidad de Gibbs, por lo que la tasa de restauración efectiva es una función de la tasa de extensión, así como del espesor. El efecto Gibbs-Marangoni impide el adelgazamiento y la interrupción de la película líquida entre las burbujas de aire (Tadros, 2005).

#### **2.1.4 Espumas sólidas**

La manufactura típica de espumas sólidas consiste en la rápida solidificación de espumas húmedas o líquidas. En general, una espuma sólida se forma por la adición de un agente de expansión, que puede solidificarse mediante congelamiento o por una reacción química. La estructura puede retener la arquitectura celular de la espuma húmeda precursora en cuyo caso se trata de una espuma de celda cerrada, o bien estas celdas se eliminan dejando sólo los bordes de Plateau, en este caso la espuma es de celda abierta.

En la descripción de la estructura del material, se pueden distinguir tres tipos de sólidos: elastómero, dúctil y frágil. Un elastómero es enteramente elástico y después de aplicar un esfuerzo, el material se recupera con poco o ningún efecto de histéresis. Un material dúctil sufre algún grado de deformación no recuperable, usualmente más allá de un esfuerzo crítico. Estas respuestas locales al esfuerzo se combinan para dar una relación global de esfuerzo/deformación de la espuma (Weaire & Hutzler, 1999), y los materiales frágiles son susceptibles a la deformación, fracturándose con facilidad. Por otro lado, las espumas sólidas son materiales altamente heterogéneos (Lillford, 1989), es decir, no son materiales isotrópicos.

## **2.2 Proteínas**

Las proteínas estabilizan espumas y emulsiones ya que son moléculas anfifílicas que migran espontáneamente hacia la interfaz aire-agua grandes (Walstra & Vliet, 2008). La lamela se forma cuando se establecen interacciones intermoleculares entre las proteínas adsorbidas, lo que contribuye significativamente a las propiedades reológicas y a la inmovilización de proteínas en la capa adsorbida (Rodríguez, 1998).

### **2.2.1 Proteínas del suero lácteo**

Las proteínas de la leche se clasifican en dos grupos de acuerdo con su estructura (Creamer & MacGibbon, 1996; Dickinson & Patino, 1999); flexibles y globulares. Las caseínas suponen un 80 % de las proteínas de la leche, clasificadas como flexibles, no tienen una estructura terciaria e incluyen proteínas  $\alpha_{S1}$ -,  $\alpha_{S2}$ -,  $\beta$ - y  $\kappa$ - caseínas, las mezclas de caseinato de sodio, caseinatos de calcio, caseína ácida, entre otras. Las proteínas globulares se pueden aislar después de la precipitación de la caseína, e.g. proteínas de suero de leche que suponen el 20 % de las proteínas de la leche, estas proteínas contienen puentes disulfuro, estructura terciaria, y preservan la estructura globular incluso después de la adsorción en la interfaz (Marinova, Basheva, Nenova, Temelska, Mirareñ & Ivanov, 2009).

El peso molecular de las proteínas del suero varía entre 14 000 y 1 000 000 Da, y son solubles en un intervalo de pH muy amplio. Constan por lo menos de ocho fracciones diferentes, entre las que destacan la  $\beta$ -lactoglobulina,  $\alpha$ -lactalbúmina, inmunoglobulinas, albúmina bovina y las proteosa peptonas. En general son muy sensibles a las temperaturas altas y en menor grado al pH ácido, debido a que están muy hidratadas y no tienen tanta carga eléctrica externa; son las

primeras proteínas en desnaturalizarse y su calentamiento libera grupos sulfhidrilo que reduce el potencial de oxidación-reducción. Contienen la mayoría de los aminoácidos y presentan un mejor balance de estos que las caseínas.

La  $\beta$ -lactoglobulina es insoluble en agua destilada, soluble en disoluciones diluidas de sales, se desnaturaliza y precipita a menos de 73 °C por la acción de disoluciones al 50 % de sulfatos de magnesio o de amonio. Suma aproximadamente 45 % del total de las proteínas del suero y existe como un dímero unido de forma no covalente. Los cambios de pH provocan que se convierta en dos monómeros mediante una reacción reversible. Sus aminoácidos hidrófilos y los ionizables se encuentran distribuidos de manera homogénea provocando que los apolares establezcan una alta hidrofobicidad en el centro de la molécula. Esta característica hace que se hidrate fuertemente en el exterior y que no se pueda unir entre ellas en forma hidrófoba. Sus grupos disulfuro le imparten características de estructura terciaria, y el sulfhidrilo libre la hace muy reactiva, siendo la fuente más importante de -SH de la leche.

La  $\alpha$ -lactalbúmina es la segunda proteína del suero, y tiene actividad biológica, ya que es parte constitutiva del sistema enzimático requerido para la síntesis de la lactosa. No tiene grupos sulfhidrilo libres, pero sí cuatro disulfuros provenientes de cistinas. Tiene una estructura globular compacta y se desnaturaliza a 63 °C, pero vuelve a su estado natural con el enfriamiento.

Las inmunoglobulinas suman el 10 % de todas las proteínas del suero, provienen de la sangre animal, constan de moléculas de glucoproteínas con un grupo que contiene grupos azufrados y con una actividad biológica de anticuerpo.

Las proteosa peptonas están compuestas por un grupo heterogéneo de fosfoglicoproteínas provenientes de la hidrólisis de la caseína  $\beta$  por la acción de la plasmina. La albúmina bovina es la misma que la del suero sanguíneo, sirve de transporte de ácidos grasos, contiene un alto número de cistinas (17 por mol) y un grupo sulfhidrilo libre, y se desnaturaliza fácilmente incluso a bajas temperaturas (Badui, 2006)

El aislado de proteínas de lacto suero (WPI, whey protein isolate por sus siglas en inglés) se obtiene mediante ultrafiltración del suero lácteo y se utiliza por sus propiedades funcionales: capacidad espumante, emulsionante, retención de agua, principalmente, y se comercializa con un mínimo de 90 % de proteínas (Boye & Benrejeb, 2010).

## 2.3 Polisacáridos

Los polisacáridos son polímeros de monosacáridos y se utilizan mayoritariamente para espesar o gelificar disoluciones acuosas, modificar o controlar propiedades de flujo en productos líquidos y modificar propiedades de deformación en productos semisólidos, se usan generalmente en concentraciones de 25-0.50 % (BeMiller & Huber, 2008).

### 2.3.1 Guar

La Guar se obtiene del endospermo de la leguminosa *Cyamopsis tetragonolobus*. La cadena principal consiste en unidades de  $\beta$ -D-manopiranosas unidas por enlaces  $\beta(1,4)$ , a la cual se le añaden ramificaciones de  $\alpha$ -D-galactopiranosas por enlaces  $\alpha(1,6)$ . La relación de monosacáridos es de 2:1 y su peso molecular se encuentra entre 150 000 y 1500 000 Da y en promedio de 220 000. Carece de grupos ionizables por lo cual es prácticamente inalterable a los cambios de pH, es estable en un intervalo de 1.0-10.5, con su máxima capacidad de hidratación a un pH de 7.5-9.0. Al hidratarse en agua fría forma dispersiones coloidales viscosas con características tixotrópicas (Valdés, 2006). La Figura 2 muestra la unidad repetitiva de la Guar.

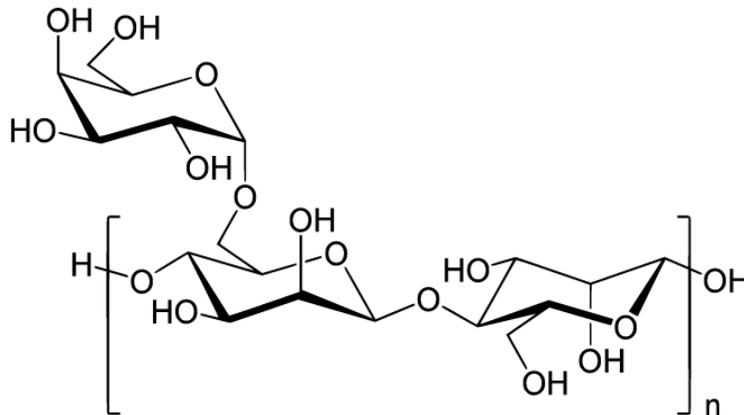


Figura 2. Estructura de la unidad repetitiva de la Guar.

### 2.3.2 Xantana

La Xantana es un heteropolisacárido ramificado sintetizado por diferentes especies de bacterias del género *Xanthomonas*, está formado por residuos de D-glucosa, D-manosa y ácido D-glucurónico en una relación molar de 2.8:3:2, respectivamente. Contiene alrededor de 4.7 % de grupos acetilo y 3.5 % de ácido pirúvico; su peso molecular es de aproximadamente 3 000 000

Da. Forma disoluciones muy viscosas adelgazadas por fuerzas de cizalla y estables en un intervalo de pH de 1-9 (Valdés, 2006). Es muy utilizada en la industria alimentaria debido a las siguientes características: solubilidad en agua fría o en agua caliente; alta viscosidad a bajas concentraciones; ausencia de cambios discernibles en la viscosidad de sus disoluciones en el intervalo de temperatura 0-100 °C; solubilidad en sistemas ácidos; excelente compatibilidad con sales; y buena estabilidad de las disoluciones frente a la congelación/descongelación (BeMiller & Huber, 2008). La Xantana es un polisacárido con carga negativa, debido a la presencia de grupos de ácido pirúvico y glucurónico. Figura 3 muestra la unidad repetitiva de la Xantana.

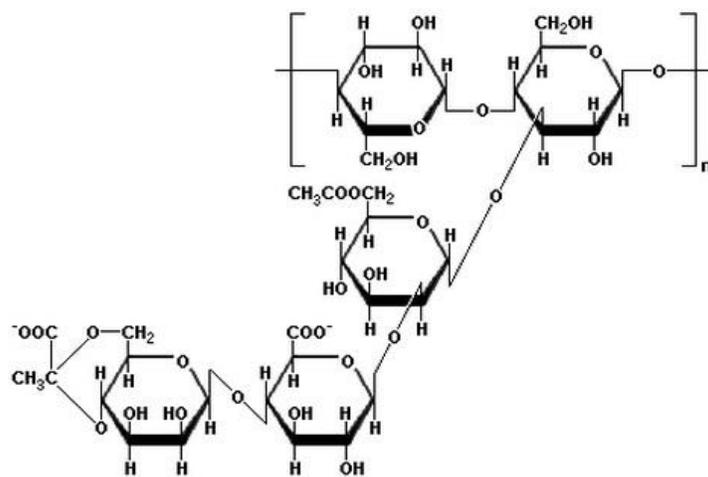


Figura 3. Estructura de la unidad repetitiva de la Xantana.

### 2.3.3 Lambda carragenina

Las carrageninas están conformadas por varias estructuras de polisacáridos de galactosa. Estas estructuras son de varios tipos y se designan como  $\kappa$ ,  $\lambda$ ,  $\nu$ ,  $\iota$ ,  $\theta$  y  $\xi$ . Son cadenas lineales de unidades D-galactopiranosilo unidas mediante enlaces glicosídicos alternantes  $\alpha$ -D (1,3) y  $\beta$ -D (1,4) que se diferencia por la concentración de azúcares anhídros 2,6-anhidro-D-galactosa, y por la posición de grupos sulfato, así como por la cantidad de estos últimos en la molécula D-galactosa. Las carrageninas comerciales son la  $\kappa$ ,  $\lambda$  e  $\iota$ , y no se encuentran aisladas en la naturaleza, sino que suelen formar partes de mezclas; sus pesos moleculares varían entre 100 000 y 1 000 000 Da (Váldez, 2006). Todas las sales de carragenina del tipo lambda son solubles e incapaces de gelificar (BeMiller & Huber, 2008), con un contenido de sulfato de aproximadamente 42 % formando disoluciones altamente viscosas (Therkelsen, 1959). Los

grupos sulfatos son los que le confiere carga negativa a la  $\lambda$ -carragenina. La Figura 4 muestra la unidad repetitiva de la lambda-carragenina.

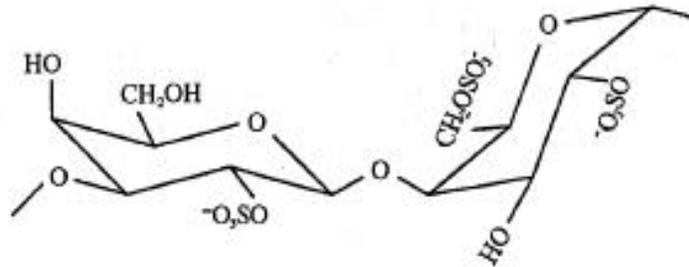


Figura 4. Estructura de la unidad repetitiva de la  $\lambda$ -carragenina.

## 2.4 Plastificantes

Algunos plastificantes son polialcoholes derivados de hidratos de carbono cuyo grupo funcional es el hidroxilo, por lo que son hidrosolubles, generalmente higroscópicos y presentan viscosidad moderada cuando se disuelven en agua en grandes concentraciones (Lindsay, 2008). Las funciones específicas de los polialcoholes son control de viscosidad y textura, como sustancias de relleno, retención de humedad, reducción de la actividad de agua, control de la cristalización, mejora o retención de la pastosidad, mejora de las propiedades de rehidratación de los alimentos deshidratados y disolvente de compuestos aromáticos (Griffin & Lynch, 1972).

## 2.5 Surfactantes

Los surfactantes son moléculas anfifílicas que están conformadas por una porción hidrofóbica no polar, usualmente por una cadena hidrocarbonada o fluorocarbonada que contiene entre 8-18 C, y una porción polar o hidrofílica. La porción hidrofílica puede estar formada por grupos no iónicos, iónicos y zwitteriónico, acompañada de los contraiones en los últimos dos casos. La cadena hidrocarbonada interacciona débilmente con las moléculas de agua en un entorno acuoso, mientras que la cabeza polar o iónica interacciona fuertemente con las moléculas de agua a través de interacciones dipolo-dipolo o ion-dipolo. Esta interacción fuerte con las moléculas de agua hace que el surfactante sea soluble en ella. La capacidad de estos materiales es la de adsorberse fuertemente en varias interfaces y disminuir la energía interfacial de superficie (Ottewill, 1984).

### 2.5.1 Clasificación general de agentes con actividad superficial

Una clasificación simple de los surfactantes se basa en la naturaleza del grupo hidrofílico. En esta clasificación se distinguen tres clases, aniónicos, catiónicos y zwitteriónicos. Una cuarta clase de agentes con actividad de superficie se refiere a los surfactantes poliméricos que se utilizan para la preparación y estabilización de emulsiones y suspensiones. El estearoil lactilato de sodio es un surfactante aniónico, que se compone de una mezcla de sales de sodio de los ácidos estearoil/lactílicos y sus polímeros, y de pequeñas cantidades de sales de sodio de ácidos emparentados: tienen la fórmula química  $C_{21}O_{39}O_4Na$  (Barros, 2009). El Span 20 es un surfactante no iónico que consiste en un éster de ácido graso de sorbitán (Tadros, 2005), específicamente el monolaureato de sorbitán.

### 2.6 Propiedades viscoelásticas y de flujo

La reología estudia el flujo y la deformación de los materiales y correlaciona la deformación y el esfuerzo describiendo las propiedades del material basadas en parámetros derivados. El esfuerzo  $\sigma$ , se define como la fuerza dividida entre el área sobre la que se le aplica dicha fuerza y a una deformación por cizalla,  $\gamma$ , se define como la deformación longitudinal referida a la muestra (Zhong & Daubert, 2013).

#### 2.6.1 Fluidos viscosos

El concepto de viscosidad se introduce por el postulado de Newton, en el cual un esfuerzo cortante,  $\sigma$ , se relaciona con la velocidad de cizalla, o velocidad de deformación  $dy/dt$ , por la Ecuación (1):

$$\sigma = \eta \frac{dy}{dt} \dots (1)$$

donde  $\eta$  es la viscosidad.

La viscosidad de los materiales puede cambiar por distintas variables como la velocidad de cizalla, la temperatura, presión y el tiempo de cizalla (Barnes, Hutton & Walters, 1989). La correlación entre el esfuerzo de cizalla y la rapidez de cizalla puede describirse por el modelo de Herschel-Bukley, el cual tiene la forma siguiente (2)

$$\sigma = \sigma_o + K \left( \frac{dy}{dt} \right)^n \dots (2)$$

donde  $\sigma_0$  es el esfuerzo de cedencia,  $K$  el coeficiente de consistencia y  $n$  el índice de comportamiento de flujo. Este modelo describe el comportamiento de fluidos newtonianos y no newtonianos, y su clasificación es de acuerdo con las magnitudes de  $\sigma_0$ ,  $K$  y  $n$  (Zhong & Daubert, 2013). Para los fluidos que no tienen esfuerzo de cedencia ( $\sigma_0 = 0$ ) y su viscosidad depende de la velocidad de cizalla y del esfuerzo, el modelo de Herschel-Buckley se simplifica (3)

$$\sigma = K \left( \frac{d\gamma}{dt} \right)^n \dots (3)$$

Sustituyendo la expresión 1 en 3 y reacomodando los términos, se tiene la siguiente igualdad (4)

$$\eta = K \left( \frac{d\gamma}{dt} \right)^{n-1} \dots (4)$$

La expresión anterior es conocida como la Ley de la Potencia, la cual incluye tres casos: 1) si  $n = 1$ , se trata de un fluido newtoniano, donde la viscosidad no depende de la rapidez de cizalla, 2) si  $n < 1$ , la viscosidad disminuye conforme aumenta la rapidez de cizalla y se dice que el fluido es reofluidizante, y 3) si  $n > 1$ , la viscosidad aumenta conforme aumenta la rapidez de cizalla y, entonces, se dice que se trata de un fluido reoespesante. El coeficiente de consistencia, es igual a la viscosidad cuando  $n$  es uno.

### 2.6.2 Viscoelasticidad lineal

La teoría de la viscoelasticidad lineal se basa en el principio de superposición de Boltzman, esto es, la suma de esfuerzos para pequeños incrementos de deformación sobre tiempos pasados, es igual al esfuerzo total en el tiempo presente (Billmeyer, 1975). Lo que implica que la respuesta, e.g. esfuerzo, en cualquier momento es directamente proporcional al valor inicial de la señal, e.g. deformación. La teoría de viscoelasticidad lineal está descrita por una Ecuación diferencial lineal, con los coeficientes de los cambios temporales constantes ( $\alpha_i$  y  $\beta_i$ ). Estas constantes son parámetros del material, como el coeficiente de viscosidad y el módulo de rigidez. Los cambios temporales se describen mediante derivadas ordinarias parciales que como consecuencia la teoría

de viscoelasticidad lineal, son aplicables a pequeños cambios en las variables. La Ecuación de la viscoelasticidad lineal es (5)

$$\left(1 + \alpha_1 \frac{\partial}{\partial t} + \alpha_2 \frac{\partial^2}{\partial t^2} + \dots + \alpha_n \frac{\partial^n}{\partial t^n}\right) \sigma = \left(\beta_0 + \beta_1 \frac{\partial}{\partial t} + \dots + \beta_m \frac{\partial^m}{\partial t^m}\right) \gamma \dots (5)$$

donde  $n = m$  o  $n = m-1$  (Barnes, Hutton & Walters, 1989).

### 2.6.3 Cizalla oscilatoria de baja amplitud

En la cizalla oscilatoria de baja amplitud, la deformación o el esfuerzo aplicado en un material caen dentro de la zona de viscoelasticidad lineal (ZVL) y corresponde a un esfuerzo o deformación medido. En las pruebas oscilatorias la deformación varía sinusoidalmente con el tiempo, y está dada por (6) y su variación en el tiempo por (7)

$$\gamma = \gamma_0 \text{sen}(\omega t) \dots (6)$$

$$\frac{d\gamma}{dt} = \gamma_0 \omega \text{cos}(\omega t) \dots (7)$$

donde  $\gamma$  es la deformación de cizalla para cualquier tiempo,  $t$ ,  $\gamma_0$  es la amplitud de la deformación sinusoidal,  $\omega$  la frecuencia de oscilación y  $d\gamma/dt$  la rapidez de cizalla. La deformación de cizalla puede expresarse como la integral de la rapidez de deformación en un tiempo  $t'$  anterior al tiempo,  $t$ , es decir, la Ecuación (8)

$$\gamma(t) = \int_{-\infty}^t \frac{d\gamma}{dt'} dt' \dots (8)$$

Teniendo en cuenta que el módulo de cizalla  $G$  se expresa en relación con el esfuerzo y la deformación ( $G = \sigma/\gamma$ ), de la expresión anterior (8) se obtiene (9)

$$\sigma(t) = \int_{-\infty}^t G(t-t') \frac{d\gamma}{dt'} dt' \dots (9)$$

Recordando la expresión (7) y sustituyendo en (9) y operando la integral, se obtiene (10)

$$\sigma(t) = (G' \text{sen}(\omega t) + G'' \text{cos}(\omega t)) \dots (10)$$

$G'$  se define como la componente en fase, llamado módulo elástico o de almacenamiento y  $G''$  la componente fuera de fase o llamado módulo de pérdida, como (11)

$$G' = \omega \int_0^{\infty} G(s) \text{sen}(\omega s) ds \quad \text{y} \quad G'' = \omega \int_0^{\infty} G(s) \text{cos}(\omega s) ds \dots (11)$$

En una prueba dinámica, para un material viscoelástico el esfuerzo está desfasado con respecto a la deformación un ángulo  $\delta$ , es decir, (12)

$$\sigma = \sigma_0 \text{sen}(\omega t + \delta) \dots (12)$$

Se puede reformular la expresión anterior y, en concordancia con (11), redefinir  $G'$  y  $G''$  como

$$G'(\omega) = \left( \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \right) \text{cos} \delta \quad \text{y} \quad G'' = \left( \frac{\sigma_0}{\gamma_0} \right) \text{sen} \delta \dots (13)$$

De lo anterior se observa que la energía perdida por ciclo, relacionada por  $G''$ , dividido por la energía almacenada, relacionado con  $G'$ , se expresa simplemente por (14)

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'} \dots (14)$$

La  $\tan \delta$  es un parámetro útil para describir el comportamiento viscoelástico de un material. Un material elástico ideal responde inmediatamente a una deformación, por lo que no hay desfase entre el esfuerzo y la deformación, es decir, el ángulo de desfase  $\delta$  entre el esfuerzo y la deformación es de cero grados. Para un fluido ideal el esfuerzo está en desfase  $90^\circ$  con respecto a la deformación. En un material viscoelástico el ángulo de desfase está entre  $0$  a  $90^\circ$ , que corresponde con el comportamiento entre un sólido y un fluido ideal (Zhong & Daubert, 2013).

Las principales conclusiones sobre  $G'(\omega)$  y  $G''(\omega)$  son sobre las propiedades viscoelásticas del material y representa dos funciones que dependen de la frecuencia. La relación  $G'$  y  $G''$  con la  $\tan \delta$ , de acuerdo con la Ecuación 14, es la siguiente: 1) si  $\tan \delta = 1$  entonces  $G'' = G'$  y el comportamiento viscoso, asociado con  $G''$ , es igual al comportamiento elástico, asociado con  $G'$ , 2) si  $\tan \delta > 1$  entonces  $G'' > G'$  y el comportamiento viscoso predomina sobre el comportamiento elástico, y 3) si  $\tan \delta < 1$  entonces  $G'' < G'$  y el comportamiento elástico predomina sobre el comportamiento viscoso.

## 2.7 Propiedades mecánicas

### 2.7.1 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; como resultado, el material es alargado. El ensayo consiste en insertar el material en una máquina de ensayos mecánicos, donde la carga se incrementa y se obtienen lecturas de la carga, hay una extensión respecto a la longitud inicial o una disminución del diámetro. El esfuerzo nominal se define como la carga dividida entre el área transversal inicial de la muestra, esto es  $\sigma_n$  (15)

$$\sigma_n = \frac{P}{A_0} \dots (15)$$

La deformación convencional o la deformación de ingeniería se define como el cambio en la longitud por unidad de longitud original, Ecuación (16)

$$\varepsilon = \frac{l - l_0}{l_0} \dots (16)$$

Inicialmente la relación entre el esfuerzo y la deformación es esencialmente lineal. Esta parte lineal de la curva se extiende hasta un punto A, Figura 5, el cual es llamado el límite de proporcionalidad. En este intervalo es válida la teoría de la elasticidad lineal, donde usar la ley de Hook es válido y está descrito por la expresión (17)

$$\sigma_n = Y\varepsilon \dots (17)$$

donde  $Y$  es el módulo de Young.

Tras un posterior aumento de la carga, la deformación no aumenta linealmente con el esfuerzo, pero el material sigue siendo elástico, condición previa hasta el punto  $B$  llamado límite elástico o punto de fluencia. Finalmente se alcanza el punto  $C$ , donde la carga es máxima, también llamado punto de inestabilidad, y más allá de este punto la muestra sufre una ruptura en el punto  $D$  (Mendelson, 1968). También se puede asociar una deformación máxima que es la deformación antes de la ruptura.

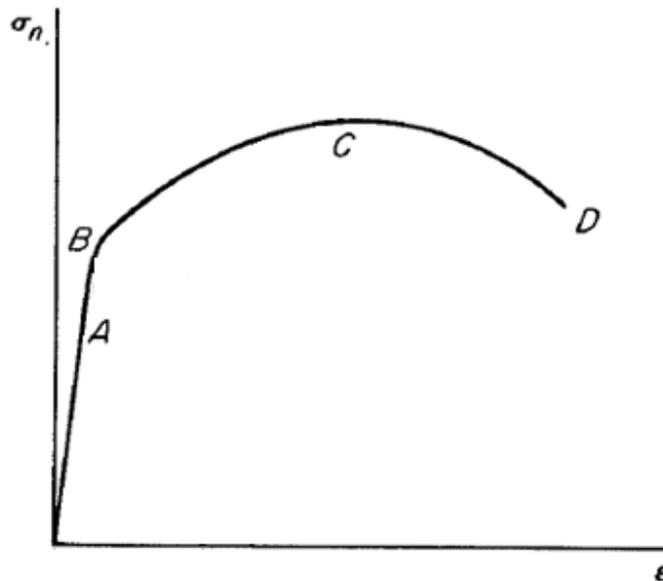


Figura 5. Ensayo esfuerzo-deformación.

### 2.7.2 Esfuerzo verdadero-deformación verdadera

El esfuerzo verdadero puede obtenerse fácilmente de la deformación nominal. Si se desprecian los pequeños cambios en el volumen, el material se asume incompresible, cumpliendo la relación (18)

$$A_0 l_0 = A l \dots (18)$$

donde  $A_0$  y  $l_0$  son el área transversal inicial y la longitud inicial respectivamente y  $A$  y  $l$  los valores a un tiempo dado del ensayo. El esfuerzo verdadero está dado por (19)

$$\sigma_v = \frac{P}{A} = \frac{Pl}{A_0 l_0} \dots (19)$$

Reacomodando la expresión anterior y considerando el esfuerzo nominal y la deformación convencional, se obtiene la expresión para el esfuerzo verdadero (20)

$$\sigma_v = \sigma_n(1 + \varepsilon) \dots (20)$$

Por otro lado, el incremento en la deformación para una longitud dada viene definido por (21)

$$\varepsilon_H = \frac{dl}{l} \dots (21)$$

Y la deformación total al pasar de una longitud inicial  $l_0$  a  $l$  está dada por (22)

$$\varepsilon_H = \int_{l_0}^l \frac{dl}{l} = \ln\left(\frac{l}{l_0}\right) \dots (22)$$

$\varepsilon_H$  es la deformación verdadera o deformación de Hencky, y dado que  $l/l_0 = 1 + \varepsilon$ , se expresa como lo señala la Ecuación (23), (Mendelson, 1968)

$$\varepsilon_H = \ln(1 + \varepsilon) \dots (23)$$

## CAPÍTULO III

### METODOLOGÍA

#### 3.1 Estrategia de trabajo

La metodología seguida se describe a continuación y en la Figura 6 se muestra el diagrama de bloques con la estrategia de trabajo.

- i) Para una concentración de 10 % de WPI y condiciones de operación para el espumado fijas: 15400 rpm por 5 minutos se prepararon espumas húmedas con diferentes concentraciones de  $\lambda$ -carragenina. Se determinó el rendimiento, la estabilidad, el tamaño de burbuja, las propiedades viscoelásticas y de flujo para las disoluciones precursoras y las espumas.
- ii) Se prepararon espumas húmedas con disoluciones de Span 20 y estearoíl lactilato de sodio en diferentes concentraciones. Se determinó el rendimiento y la estabilidad.
- iii) Una vez encontradas las concentraciones de surfactantes que mostraron mayor estabilidad y rendimiento, se prepararon espumas húmedas de disoluciones con 10 % de WPI más un surfactante. Se llevaron a cabo las pruebas mencionadas en el punto i), de igual forma para las mezclas de surfactante y polisacáridos.
- iv) Se prepararon espumas húmedas de disoluciones con 10 % de WPI más polisacáridos y surfactantes, y se hicieron las pruebas mencionadas en el punto i) para comparar.
- v) Para una concentración de 10 % de WPI se prepararon películas plásticas con la adición de un plastificante y se obtuvo la mínima concentración de plastificante que permite obtener una película flexible y fácil de desprenderse del recipiente en el cual se vertió la disolución precursora.
- vi) De acuerdo con las conclusiones obtenidas a partir del punto (iv) para obtener un rendimiento máximo, se adicionó un plastificante a la disolución precursora y se obtuvo una espuma húmeda. Se realizaron las pruebas mencionadas en el punto (i).
- vii) Para la solidificación de la espuma húmeda, se realizó un primer secado de ésta en un horno de microondas a diferentes tiempos a fin de determinar las condiciones que para obtener un rendimiento máximo de espuma sólida tras un segundo secado en un horno convectivo a  $45 \pm 1$  °C por 24 h. Se determinó el rendimiento, el tamaño de poro, las propiedades mecánicas y de hidratación. Se compararon las espumas sólidas entre sí.

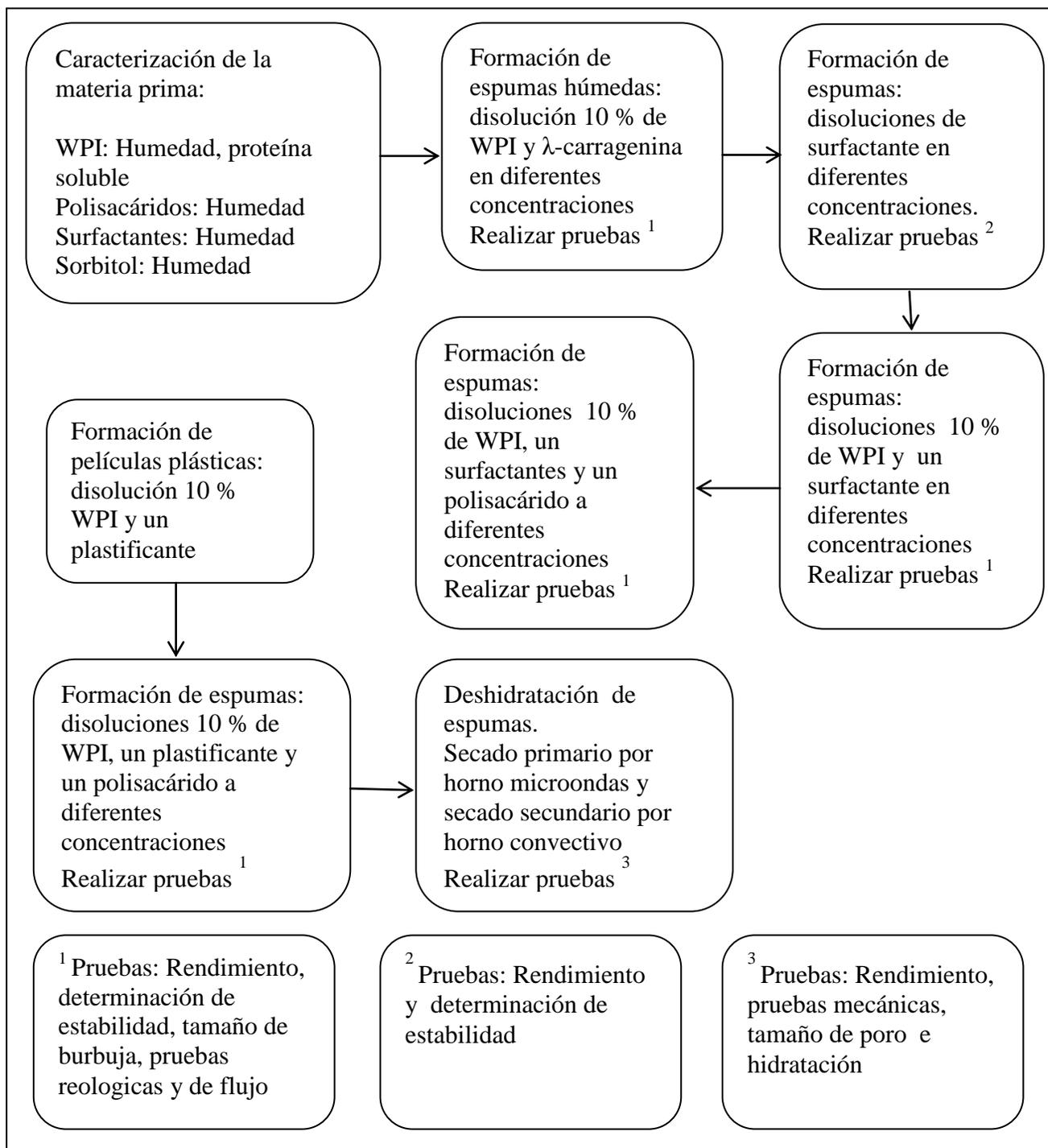


Figura 6. Estrategia de trabajo en diagrama de bloques. Los superíndices indican las pruebas realizadas.

### 3.2 Materiales

Aislado de suero lácteo WPI (Lactalis, Francia), Guar (Gomas Naturales, México), Xantana (Keltrol, CP Kelco, San Diego, USA), λ-carragenina (MSC. Co., Korea), estearoil lactilato de

sodio (PalsGuard, México), Span 20 (Sigma Aldrich, USA), glicerol anhidro (Baker, México) y sorbitol (Sigma Aldrich, USA). Se usó agua destilada.

### **3.3 Caracterización de las materias primas**

Se determinó la humedad de las materias primas, con excepción del Span 20<sup>®</sup> (Sigma Aldrich, USA) y del glicerol anhidro (Baker, México), en una termobalanza (MB45-2A, OHAUS, USA) a 100 °C por 10 minutos. Para el WPI se determinó el contenido de proteína por el método de Lowry *et al.* (1951). Las mediciones se realizaron por triplicado.

### **3.4 Preparación de las disoluciones precursoras**

La disolución de WPI se preparó disolviendo éste en una disolución 100 mM de NaCl manteniéndose en agitación por 2 h. Posteriormente se ajustó el pH a 7 con NaOH 2.5 M y se mantuvo a 4 °C por toda la noche. Se realizó el mismo procedimiento para las disoluciones de polisacárido las cuales mantuvieron a temperatura ambiente durante una noche (1). Los surfactantes se disolvieron en agua destilada en agitación por 30 min a 70°C (2) y se dejó en reposo toda la noche a temperatura ambiente, mientras que las disoluciones WPI/Surfactante y Surfactante/Polisacárido se prepararon de la forma (2), ver Figura 6, con los surfactantes agregando posteriormente el WPI o polisacárido prosiguiendo de la forma (1), ver Figura 6. Las disoluciones WPI/Polisacárido y WPI/(Polisacárido/Surfactante) se prepararon mezclando disoluciones por separado en una relación 6:4, de manera respectiva, mientras que las disoluciones WPI/Plastificante y WPI/(Polisacárido/Plastificante) se prepararon añadiendo el plastificante a la disolución WPI y a la disolución de WPI/Polisacárido, respectivamente, agitando por 1 h a temperatura ambiente.

### **3.5 Preparación de las espumas**

Las espumas se prepararon vertiendo 100 mL de disolución vertiéndose en un vaso de precipitados de 600 mL y se agitaron con un rotor-estator (Ultra Turrax T25 digital, IKA, Alemania) a 15400 rpm por 5 minutos a temperatura ambiente (García, 2015). Una vez formada la espuma se determinó el rendimiento (Overrun) mediante la Ecuación (24).

$$\text{Rendimiento} = \frac{\text{volumen de espuma} - \text{volumen de líquido inicial}}{\text{volumen de líquido inicial}} \times 100 \dots (24)$$

La estabilidad se determinó midiendo el líquido drenado cada 10 min a partir de 100 mL de espuma vertidos en una probeta de 100 mL y el tamaño de burbuja capturando imágenes mediante un microscopio óptico (Olympus BX-45, Olympus Corporation, Japón) de una muestra de aproximadamente de 0.5 mL sobre un portaobjetos. La captura de imágenes se realizó con el software Image-Pro Plus versión 4.5. Los datos de tamaño de burbuja se agruparon en clases, involucrando el número de clases,  $N_c$ , y el intervalo de clase,  $W$ , donde  $N_c = (n_b)^{1/2}$  y  $W = (d_{\max} - d_{\min})/N_c$ ,  $n_b$  es el número de burbujas medido y,  $d_{\max}$  y  $d_{\min}$ , el diámetro más grande y el más pequeño medidos, de manera respectiva. Se midieron al menos 350 burbujas por cada espuma (García, 2015).

Las pruebas reológicas se realizaron en un reómetro de deformación controlada (ARES-RFS III, TA Instruments, USA), con una geometría de cilindros concéntricos de doble pared, y diámetro interior de la copa de 27.94 mm, diámetro interior del cilindro interno de 29.5 mm, diámetro exterior del cilindro externo de 32.0 mm y diámetro exterior de la copa de 34 mm, para caracterizar las disoluciones, y una geometría de paletas rectas con seis aspas para las espumas, largo del aspa de 34 mm y distancia entre aspa y aspa, paralelas entre sí, de 18 mm. Todas las pruebas se realizaron a 25 °C. Las pruebas fueron: a) barrido de deformación de 10.0 a 100 % para las disoluciones, y de 0.10 a 10.0 % para las espumas, con una frecuencia de 6.28 rad/s para determinar la zona de viscoelasticidad lineal (ZVL), b) barrido de frecuencia controlada dentro de la ZVL en el intervalo de 1-100 rad/s y 0.1-100 rad/s para las disoluciones y las espumas, respectivamente. Los resultados fueron expresados por medio del módulo de almacenamiento ( $G'$ ) y el módulo de pérdida ( $G''$ ), y c) la curva de flujo caracterizando la viscosidad en función de la velocidad de deformación en un intervalo de 1-300  $s^{-1}$  para las disoluciones y 0.1-100 $s^{-1}$  para las espumas. Se realizaron al menos dos repeticiones. Las curvas de flujo se usaron para obtener los parámetros  $K$  y  $n$  de la Ley de la Potencia (Ecuación 4).

### 3.6 Formación de películas plásticas

A partir de disoluciones con 10 % de WPI y un plastificante, Glicerol o Sorbitol, se mezclaron estos ingredientes en un baño de agua caliente ( $80 \pm 5$  °C) para lograr un buen entrecruzamiento

(Escobar, Márques, Repiso, Sala & Silvera, 2008). A esta temperatura no observó precipitación de la proteína, mientras que a temperaturas superiores si se observa precipitación de la proteína debido a su desnaturalización. El tiempo de calentamiento fue de 5 min y al finalizar se ajustó la masa con una disolución 100 mM de NaCl para mantener las condiciones iniciales. Se vertieron 12.5 mL de la disolución en una caja Petri de vidrio con un diámetro de 8.5 cm y se deshidrató en un horno convectivo a  $45 \pm 1$  °C por 24 h. Las películas formadas se despegaron suavemente. Cuando esto no fue posible se calentó en termobalanza a 90 °C por 10 min a fin de deshidratar la película.

### **3.7 Preparación de las espumas sólidas**

Las espumas se prepararon tomando 50 mL de disolución precursora vertiéndose en un vaso de precipitado, se agitaron con un rotor-estator a 15400 rpm por 5 min a temperatura ambiente y se determinó el rendimiento. La espuma formada se vertió en un recipiente rectangular de 14 cm x 10 cm x 4 cm o en un vaso de precipitados de 600 mL de diámetro interior 8.5 cm y altura 12 cm y se realizó un primer calentamiento en horno de microondas a potencia baja por seis minutos alcanzando una temperatura de la espuma de  $55 \pm 5$  °C. Posteriormente se hizo un segundo calentamiento en horno convectivo a  $45 \pm 1$  °C por aproximadamente 2.5 h. Después se transfirió la espuma del recipiente a una superficie plana, nivelada encerada y se continuó el secado en el mismo horno convectivo durante un total de 24 h. Se capturaron imágenes con cámara fotográfica digital (Nikon Colplix P50, Japón) a fin de documentar las espumas.

#### **3.7.1 Humedad**

Se determinó la humedad de la espuma sólida en termobalanza a 100 °C por 10 minutos. Las espumas sólidas se acondicionaron en un desecador con una disolución sobresaturada de  $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  por 24 h a una humedad relativa de  $50 \pm 5$  %.

#### **3.7.2 Tamaño de poro**

El tamaño de poro se obtuvo capturando imágenes de una rebanada delgada (*ca.*0.5 mm) paralela a la superficie de la espuma con un microscopio óptico. La captura de imágenes se realizó con el software Image-Pro Plus versión 4.5; los datos de tamaño de poro se agruparon en clases y se midieron al menos 350 poros por cada espuma sólida.

### 3.7.3 Propiedades mecánicas

Se realizaron pruebas de tracción uniaxial en una máquina de pruebas mecánicas (Sintech 1/S, MTS, USA) con software Test Works versión 3.03. Se cortaron tiras de espuma sólida de 7 cm x 1 cm x *ca.*0.5 cm. Se utilizó una celda de carga de 100 N y la velocidad de tracción fue 60 mm/min. Se determinó el módulo de Young, el esfuerzo máximo y la deformación máxima de Hencky de la representación del esfuerzo verdadero en función de la deformación de Hencky. Se realizaron al menos ocho repeticiones por espuma sólida.

### 3.7.4 Hidratación

Las pruebas de hidratación se realizaron vertiendo tiras de espuma sólida de 2 cm x 1 cm x *ca.*0.5 cm acondicionadas durante 48 h a  $50 \pm 5$  % de humedad relativa en un recipiente cilíndrico plástico de 5 cm de diámetro y 4.5 cm de altura que se alcanzó con 50 mL de agua destilada cubriéndose con papel Parafilm® a una temperatura constante de  $40 \pm 1$  °C dentro de un horno sin ventilación. Se retiraron las espumas del agua a 1, 6, 12, 24, 48, 72 y 96 h y se determinó el incremento en volumen y en peso tras 1 h de reposo sobre una malla metálica. Las ecuaciones que representan el incremento son (25) y (26).

$$\text{Incremento en volumen} = \frac{V_0}{V(t)} \dots (25)$$

$$\text{Incremento en masa} = \frac{m_0}{m(t)} \dots (26)$$

En las expresiones (25) y (26)  $m_0$ , y  $V_0$  son la masa y el volumen inicial de la muestra, de manera respectiva, y  $m(t)$  y  $V(t)$  la masa y el volumen a un tiempo dado de hidratación, de manera respectiva. Posteriormente se introdujeron las espumas hidratadas en un horno a  $40 \pm 1$  °C por 12 h hasta alcanzar un peso constante para determinar el decremento en masa con respecto a la masa antes de la hidratación. Esto se calculó de acuerdo a la Ecuación (27).

$$\text{Decremento en masa} = \frac{m_0 - m(t)_s}{m(t)_s} \dots (27)$$

donde  $m(t)$  es la masa de la muestra seca después de la hidratación. Las pruebas se realizaron por triplicado.

### 3.7.5 Cinética de estabilidad

Las curvas de estabilidad pueden describirse por la siguiente Ecuación empírica (28) (García, 2015)

$$\frac{V_{liq}}{V_f} = \frac{kt}{t_{1/2} + t} \dots (28)$$

donde  $V_{liq}$  es el volumen de líquido drenado (mL),  $V_f$  el volumen final de líquido drenado,  $t_{1/2}$  la vida media,  $t$  el tiempo y  $k$  una constante adimensional. Estos parámetros se determinaron por ajuste de los datos experimentales. Además, se obtuvo el tiempo de vida media experimental,  $t_{1/2exp}$ , interpolando alrededor del punto ( $t_{1/2exp}$ ,  $V_{liq}/V_f = 0.5$ ) de la gráfica  $V_{liq}/V_f$  en función del tiempo. Para la interpolación se propuso un polinomio de segundo orden  $V_{liq}/V_f(t) = a_0 + a_1 \cdot t + a_2 \cdot t^2$ . Los coeficientes  $a_0$ ,  $a_1$  y  $a_2$  se encontraron resolviendo el siguiente sistema de ecuaciones:

$$\begin{aligned} a_0 + a_1 \cdot t_1 + a_2 \cdot t_1^2 &= V_{liq}/V_f(t_1) \\ a_0 + a_1 \cdot t_2 + a_2 \cdot t_2^2 &= V_{liq}/V_f(t_2) \dots (31) \\ a_0 + a_1 \cdot t_3 + a_2 \cdot t_3^2 &= V_{liq}/V_f(t_3) \end{aligned}$$

Para proponer el sistema de ecuaciones se necesitan conocer tres valores experimentales ( $t$ ,  $V_{liq}/V_f$ ) alrededor del punto ( $t_{1/2exp}$ ,  $V_{liq}/V_f = 0.5$ ). El  $t_{1/2exp}$  se obtuvo al resolver la Ecuación cuadrática  $0.5 = a_0 + a_1 \cdot t_{1/2exp} + a_2 \cdot t_{1/2exp}^2$ .

### 3.8 Análisis estadístico

Los resultados se expresan como el promedio de las repeticiones realizadas y se incluye la desviación estándar. Para determinar si existe diferencia significativa se realizó un análisis de varianza (ANOVA) y cuando existió diferencia significativa entre las medias, se realizó un análisis de comparaciones múltiples mediante la prueba de Tukey, ambas pruebas con un nivel de confianza del 95 %.

## CAPÍTULO IV

### RESULTADOS

#### 4.1 Caracterización de las materias primas

La Tabla 1 muestra el contenido de humedad promedio de los diferentes materiales. Los polisacáridos mostraron el mayor contenido debido a su carácter hidrofílico. El contenido de humedad del WPI fue menor que el de los polisacáridos. El surfactante y el plastificante mostraron los menores contenidos de humedad. El contenido de proteína promedio del WPI fue  $98.90 \pm 4.16$  %, como se espera para un aislado de proteína de suero lácteo (Boye & Benrejeb, 2010).

Tabla 1. Humedad promedio de los diferentes materiales.

Material	Humedad (%)
WPI	$6.58 \pm 0.12$
Guar	$10.13 \pm 0.04$
Xantana	$11.15 \pm 0.08$
$\lambda$ -carragenina	$12.77 \pm 0.02$
Estearoil lactilato de sodio	$1.69 \pm 0.10$
Sorbitol	$0.25 \pm 0.07$

#### 4.2 Comportamiento reológico de la $\lambda$ -carragenina

Se obtuvieron las curvas de flujo para disoluciones con 0.10, 0.15, 0.20 y 0.30 de %  $\lambda$ -c cuyas representaciones se muestran en la Figura 7.1 y los parámetros de flujo en la Tabla 2. El comportamiento general es el de un fluido reofluidizante, de acuerdo al apartado 2.6.1, y la viscosidad aparente aumenta con la concentración de  $\lambda$ -c, siendo este el comportamiento típico de los polisacárido (BeMiller & Huber, 2008). En la Figura 7.2 se observa el predominio del módulo de pérdida ( $G''$ ) sobre el módulo de almacenamiento ( $G'$ ), donde los módulos se cruzan en un intervalo de 20-50 rad/s los módulos se cruzan y cambian el sentido de la desigualdad, el entrecruzamiento anterior ocurre en el mismo orden que el aumento en la concentración de  $\lambda$ -c.

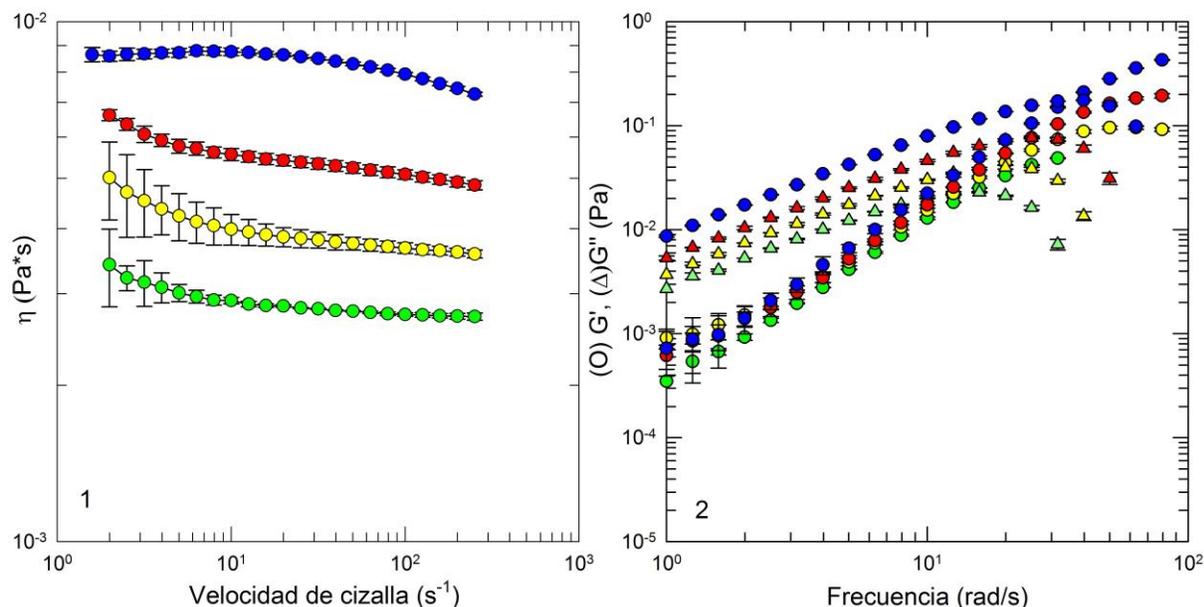


Figura 7. 1) Curva de flujo y 2) Barrido de frecuencia para distintas concentraciones (%) de  $\lambda$ -c; 0.10 % ( $\gamma = 50$  %, verde), 0.15 % ( $\gamma = 50$  %, amarillo), 0.20 % ( $\gamma = 40$  %, rojo) y 0.30 % ( $\gamma = 30$  %, azul).

Tabla 2. Parámetros de flujo de  $\lambda$ -carragenina.

$\lambda$ -c (%)	K(Pa·s <sup>n</sup> )	n	r
0.10	0.003	0.96	0.910
0.15	0.005	0.94	0.921
0.20	0.006	0.95	0.959
0.30	0.009	0.97	0.843

### 4.3 Sistema WPI/ $\lambda$ -carragenina

#### 4.3.1 Rendimiento y estabilidad de las espumas líquidas

La Figura 8.1 muestra la disminución del rendimiento conforme aumenta la concentración de  $\lambda$ -c, el fenómeno se debe al aumento en la concentración de polisacárido limita la incorporación de aire por aumento en la viscosidad (Walstra & Vliet, 2008). Sin la adición de  $\lambda$ -c se obtiene un rendimiento de 220 % y con la adición de  $\lambda$ -c el rendimiento disminuye en 7, 10, 47 y 63 % para concentraciones de 0.10, 0.15, 0.20 y 0.30 % de  $\lambda$ -c, respectivamente. Para concentraciones de 0.10 y 0.15 % de  $\lambda$ -c, el rendimiento disminuye significativamente menos si se compara con las concentraciones 0.20 y 0.30 %.

En la Figura 8.2 se observa que la espuma sin polisacárido drena con mayor rapidez que cuando tiene  $\lambda$ -c, y que el aumento en la concentración de  $\lambda$ -c promueve que la velocidad de drenado disminuya, debido a que la estabilidad de la espuma es determinada por la viscoelasticidad superficial (Bureiko, Trybala, Kovalchuk & Starov, 2014), es decir, las propiedades viscoelásticas en la interfaz aire-agua que se alcanza en parte por la adición de  $\lambda$ -c y favoreciendo así el efecto Gibbs. La espuma con 0.3 %  $\lambda$ -c muestra tiempos de vida media significativamente diferentes a las otras espumas ( $p < 0.5$ ), Tabla 3, que concuerda con la mezcla con mayor viscosidad. La cinética de estabilidad esta descrita por la Ecuación 28. Además, de la Tabla 3 se observa que espumas con 0.15 % de  $\lambda$ -c y concentraciones mayores de  $\lambda$ -c, los valores de tiempo de vida media experimentales difieren significativamente respecto a los valores de tiempo de vida media dados por la Ecuación 28. Esta diferencia sugiere que la interpretación física del parámetro  $t_{1/2}$  en la Ecuación 28 es válida para espumas con concentraciones menores a 0.15 % de  $\lambda$ -c en el sistema WPI/ $\lambda$ -c. Para concentraciones mayores a 10 % de  $\lambda$ -c la Ecuación 28 solo representa un modelo de regresión que se ajusta a los datos experimentales, este ajuste se confirma por los valores cercanos a uno para el coeficiente de regresión,  $r$ .

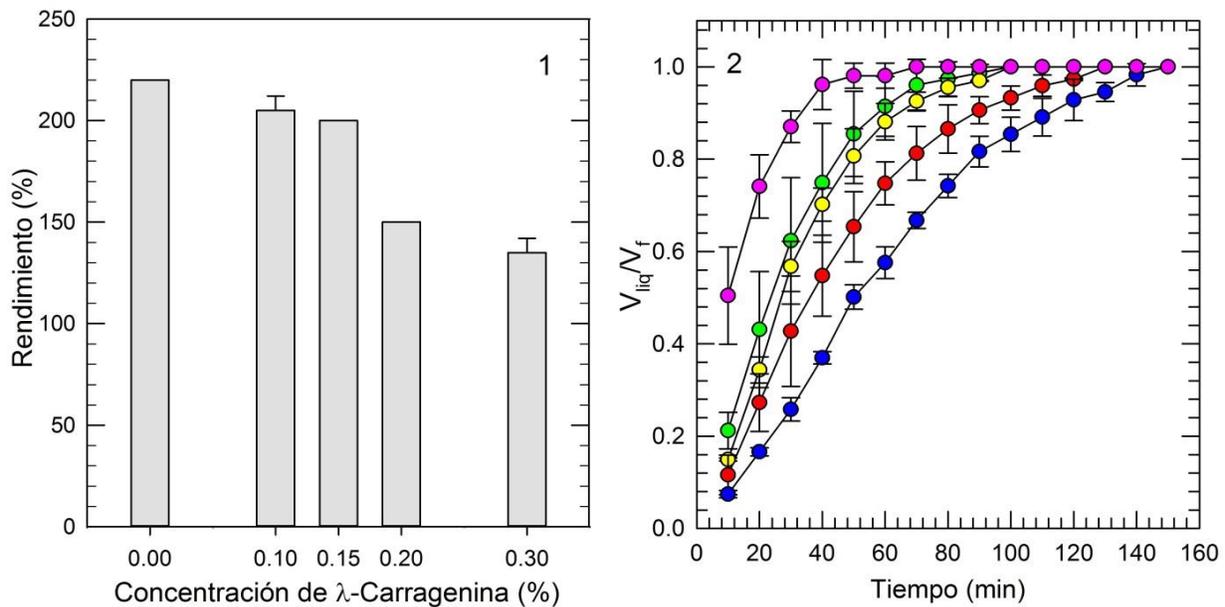


Figura 8. 1) Rendimiento para distintas concentraciones (%) de  $\lambda$ -c + 10 % de WPI y 2) Estabilidad para distintas concentraciones (%) de  $\lambda$ -c + 10 % de WPI; 0 (violeta), 0.10 (verde), 0.15 (amarillo), 0.20 (rojo) y 0.30 (azul).

Tabla 3. Parámetros de estabilidad de las espumas.

Formulación	$t_{1/2}$ (min)	r	$t_{1/2exp}$ (min)
10 % WPI	9.37	0.961	$10.73 \pm 3.67$
10 % WPI+ 0.10 % $\lambda$ -c	32.87	0.969	$23.68 \pm 6.37$
10 % WPI+0.15 % $\lambda$ -c	41.14	0.972	$27.01 \pm 1.83$
10 % WPI+0.20 % $\lambda$ -c	77.72	0.989	$35.05 \pm 8.01$
10 % WPI+0.30 % $\lambda$ -c	193.21	0.991	$50.96 \pm 3.60$

#### 4.3.2. Comportamiento de flujo y viscoelástico de las disoluciones precursoras y sus espumas

La viscosidad aparente de la disolución con 10 % de WPI es menor que para las disoluciones con 10 % de WPI con  $\lambda$ -c. De la Figura 9.1 en concordancia con los valores de  $n < 1$  de las disoluciones de WPI más  $\lambda$ -c (Tabla 4) se observa un comportamiento reofluidizante para todos los casos. Las disoluciones sin  $\lambda$ -c, y con 0.10 y 0.15 % de  $\lambda$ -c tienen valores de  $n$  parecidos entre sí indicando el mismo comportamiento ante una deformación de cizalla, pero con distintos valores de  $K$  lo que indica diferentes viscosidades para índices de flujo cercanos a uno. Para las disoluciones con 10 % de WPI más 0.20 y 0.30 % de  $\lambda$ -c el comportamiento cambia notablemente. Para la última concentración la viscosidad aparente incrementa en más de un orden de magnitud y el comportamiento reofluidizante es más notorio en todo el intervalo de velocidades de cizalla, por lo que para una concentración de 0.30 %  $\lambda$ -c el cambio en el comportamiento de flujo es importante, presuponiendo un comportamiento diferente para la espuma.

Las espumas mostraron también un comportamiento reofluidizante; esto es, la viscosidad aparente disminuye conforme aumenta la velocidad de cizalla, Figura 9.2, esto indica que hay una destrucción irreversible en la estructura de la espuma (Liszka, Ptaszek & Zmudzinski, 2014). Con excepción de la espuma con 10 % de WPI más 0.30 % de  $\lambda$ -c, el comportamiento de flujo aparentemente es igual, lo cual también ocurre para la disolución precursora, confirmando que en este sistema el incremento en la viscosidad de la disolución precursora está de acuerdo con el incremento en la espuma. Para la espuma con 0.30 % de  $\lambda$ -c la viscosidad disminuye con menor rapidez, es decir, la destrucción de la espuma es menor, lo que concuerda con el hecho de que es la espumas más estable. Sin embargo, estadísticamente no existe diferencia significativa ( $p < 0.5$ ) entre los valores de  $n$  de las espumas. Estrictamente los valores negativos de  $n$  observados en la

Tabla 4 indican que se trata de un sistema estructurado, donde los cambios en la forma de la espuma no pueden ser explicados de forma lineal (Weaire & Hutzler, 1999). Además, una espuma ordinaria es polidispersa e isotrópica (Weaire, 2008), es decir, no se deforma homogéneamente durante la aplicación de una tensión ya que parte de ella es un sólido elástico y otra parte un fluido.

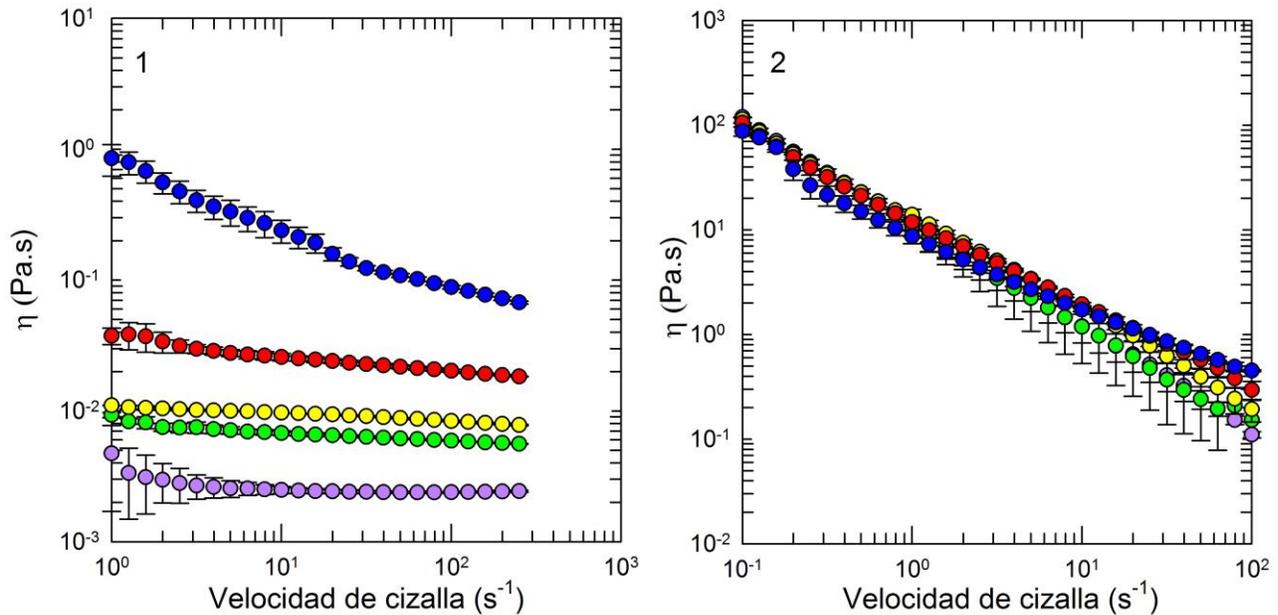


Figura 9. Curva de flujo: 1) Disoluciones y 2) Espumas con 10 % de WPI +  $\lambda$ -c; 0 % de  $\lambda$ -c (violeta), 0.10 % de  $\lambda$ -c (verde), 0.15 % de  $\lambda$ -c (amarillo), 0.20 % de  $\lambda$ -c (rojo) y 0.30 % de  $\lambda$ -c (azul).

Tabla 4. Parámetros de flujo.

Formulación	Disolución			Espuma		
	K (Pa·s <sup>n</sup> )	n	r	K (Pa·s <sup>n</sup> )	n	r
10 % WPI	0.004	0.89	0.789	10.561	-0.04	1.000
10 % WPI+ 0.10 % $\lambda$ -c	0.008	0.92	0.932	10.407	-0.06	1.000
10 % WPI+ 0.15 % $\lambda$ -c	0.011	0.94	0.991	13.089	0.04	0.999
10 % WPI+0.20 % $\lambda$ -c	0.037	0.86	0.978	10.539	0.01	0.999
10 % WPI+ 0.30 % $\lambda$ -c	0.849	0.45	0.995	6.975	-0.12	0.993

En la Figura 10.1 se observa que  $G''$  predomina para todas las disoluciones sobre  $G'$  antes de llevar a cabo su entrecruzamiento el cual para la disolución con 10 % de WPI ocurre a una frecuencia de 12.6 rad/s, mientras que para las disoluciones de WPI con 0.10, 0.15, 0.20 y 0.30 %

de  $\lambda$ -c ocurre a 30.9, 38.9, 48.9 y 49.8 rad/s, de manera respectiva. Lo anterior señala que la adición de  $\lambda$ -c promueve un comportamiento donde predomina el carácter viscoso sobre un intervalo de frecuencias mayores, y el intervalo de frecuencia de predominio del carácter viscoso aumenta con el aumento en la concentración de  $\lambda$ -c.

En el comportamiento de  $\tan \delta$  (Figura 10.2) para las disoluciones con 10 % de WPI y WPI con 0.10, 0.15 y 0.20 % de  $\lambda$ -c se observa la misma tendencia. Conforme aumenta la frecuencia disminuye la relación  $G''/G'$ . Para las disoluciones con  $\lambda$ -c esto ocurre a la misma velocidad mientras que sin  $\lambda$ -c es más rápida. En la disolución con 10 % de WPI y 0.30 % de  $\lambda$ -c el comportamiento de  $\tan \delta$  es diferente ya que se presenta un incremento de 0-11 rad/s y después una disminución lo que indica un cambio significativo en las propiedades viscoelásticas en relación con las demás concentraciones de  $\lambda$ -c.

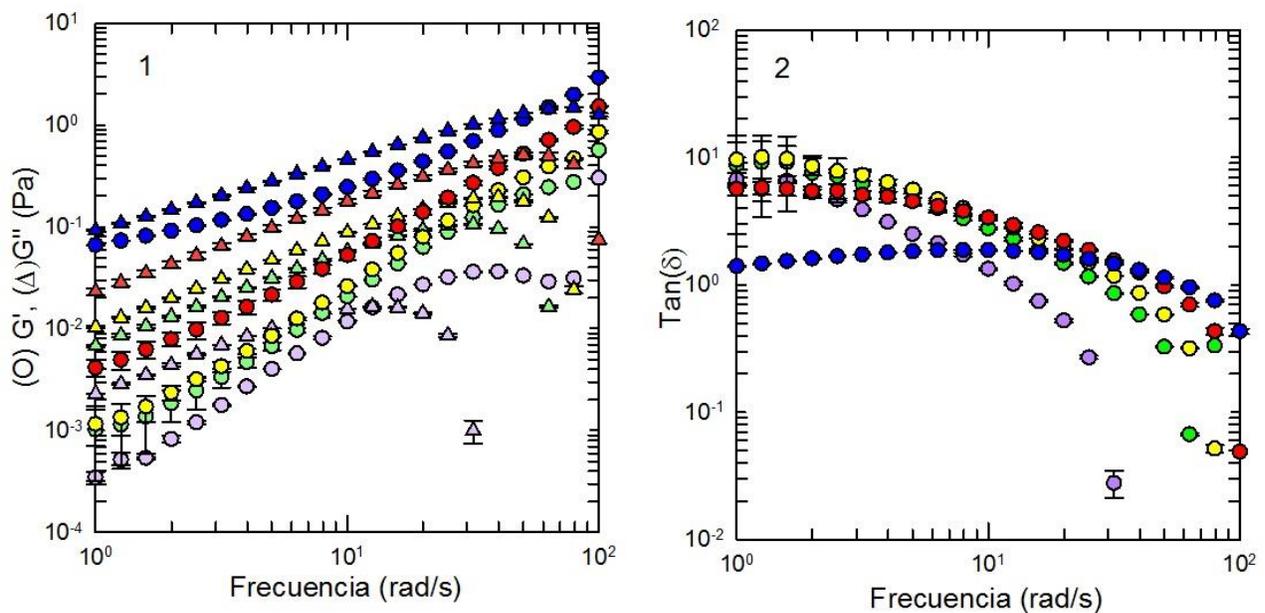


Figura 10. Disoluciones precursoras: 1) Barrido de frecuencia y 2)  $\tan \delta$ . 10 % de WPI +  $\lambda$ -c; 0 % de  $\lambda$ -c ( $\gamma = 50$  %, violeta), 0.10 % de  $\lambda$ -c ( $\gamma = 50$  %, verde), 0.15 % de  $\lambda$ -c ( $\gamma = 50$  %, amarillo), 0.20 % de  $\lambda$ -c ( $\gamma = 40$  %, rojo) y 0.30 % de  $\lambda$ -c ( $\gamma = 30$  %, azul).

De la Figura 11.1,  $G'$  predomina sobre  $G''$  en un intervalo de frecuencias de 0.1 a 100 rad/s sugiriendo que el comportamiento se asemeja más al de un sólido, cuya elasticidad surge de la densidad de energía de interfaz (Cohen & Höhler, 2014). La predominancia de  $G'$  sobre  $G''$  en todo el intervalo de frecuencia se verifica por qué la  $\tan \delta > 1$  (Figura 11.2). Los valores de  $G'$  y  $G''$  para las espumas al igual que la relación  $G''/G'$  (Figura 11.2) pueden considerarse iguales,

con excepción de la espuma con 0.30 % de  $\lambda$ -c en la cual  $G'$  y  $G''$  son inferiores y  $\tan \delta$  superior. Las curvas de  $\tan \delta$ , en concordancia con la Figura 11.1, indican que para una frecuencia de 0-10 rad/s la relación  $G''/G'$  disminuye lo que implica un aumento progresivo del comportamiento elástico en función de la frecuencia, y para frecuencias de 10-100 rad/s la disminución del comportamiento elástico y el aumento en el comportamiento viscoso, en donde ocurre la destrucción de la espuma, asemejándose a un fluido por arriba de 10 rad/s.

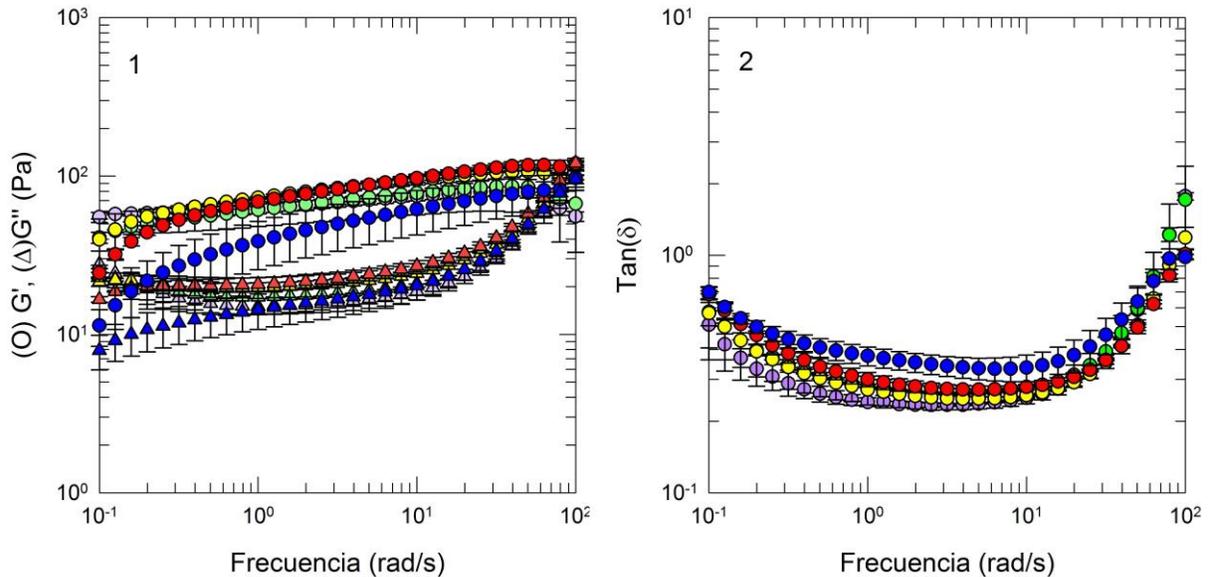


Figura 11. Espumas: 1) Barrido de frecuencia y 2)  $\tan \delta$ . 10 % de WPI +  $\lambda$ -c; 0 % de  $\lambda$ -c ( $\gamma = 5$  %, violeta), 0.10 % de  $\lambda$ -c ( $\gamma = 2$  %, verde), 0.15 % de  $\lambda$ -c ( $\gamma = 3$  %, amarillo), 0.20 % de  $\lambda$ -c ( $\gamma = 2.5$  %, rojo) y 0.30 % de  $\lambda$ -c ( $\gamma = 4$  %, azul).

### 4.3.3 Tamaño de burbuja

La distribución de frecuencia del tamaño de burbuja para la espuma con 10 % de WPI (Figura 12.1) muestra que las burbujas son más grandes que las de la espumas con  $\lambda$ -c (Figura 12.2). La desproporción del tamaño, entendiéndose como el alejamiento de una distribución Gaussiana, es mayor en comparación con las que contienen 0.15, 0.20 y 0.30 % de  $\lambda$ -c, por lo cual la espuma sin  $\lambda$ -c presenta diferencias de presión mayores entre las burbujas lo que provoca su coalescencia y con ello el drenado de la espuma. La disminución de la desproporción, es decir, variación en el tamaño de burbuja, ocurre al aumentar la concentración de  $\lambda$ -c y en relación con la maduración de Ostwald, implicaría que la velocidad de coalescencia disminuye al aumentar la concentración de  $\lambda$ -c, y con ello la velocidad de drenado. Estos resultados concuerdan con la estabilidad de las espumas.

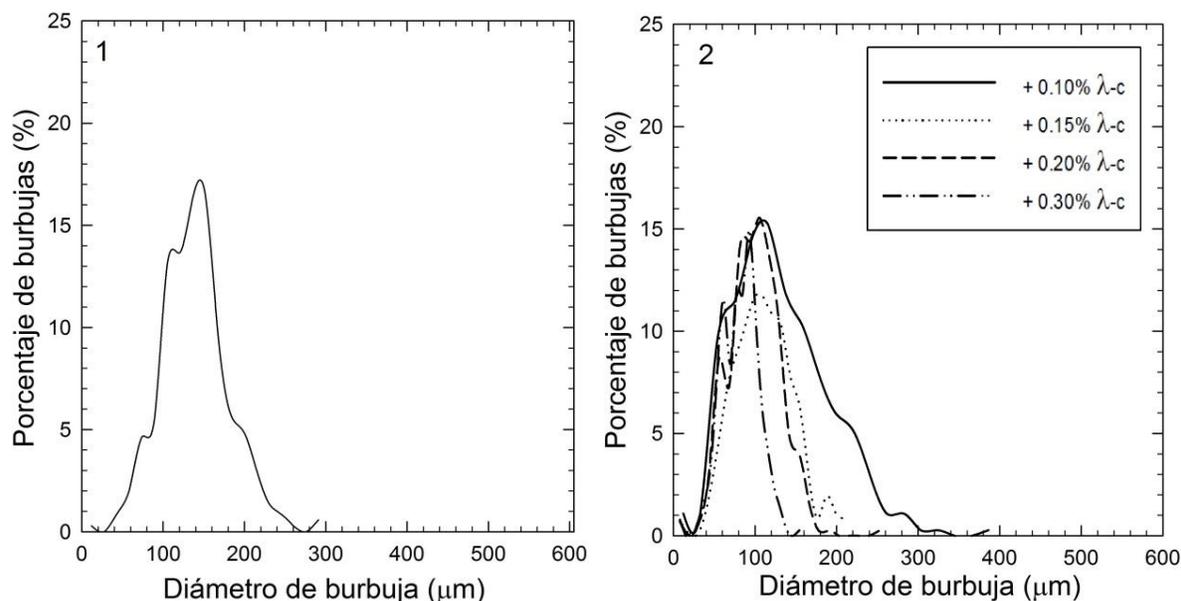


Figura 12. Distribución de frecuencias: 1) 10 % de WPI. 2) 10 % de WPI +  $\lambda$ -c.

#### 4.4 Sistemas ELS y ELS/Polisacárido

##### 4.4.1 Rendimiento y estabilidad de las espumas líquidas

En las espumas preparadas a partir de disoluciones con 0.2, 0.4 y 0.6 % de estearoil lactilato de sodio (ELS), se observa mayor rendimiento con una concentración de 0.2 % (Figura 13.1). El rendimiento aumenta a medida que la concentración de surfactante incrementa hasta la concentración micelar crítica, CMC, y posteriormente el comportamiento se invierte (Salager, Andréz & Forgiarini, 1999), mientras que para concentraciones mayores que la CMC la tensión superficial no disminuye y el sistema se vuelve inestable. La Figura 13.2 muestra que la espuma con 0.2 % de ELS es la más estable con relación a las demás concentraciones de surfactante. Por ello, se prepararon espumas con 0.2 % de ELS y las siguientes concentraciones de polisacárido; 0.15 % de Guar, 0.15 % de Xantana y 0.20 % de  $\lambda$ -c, ya que a estas concentraciones de Guar y Xantana con 10 % de WPI se obtiene un rendimiento similar al reportado por García (2015), de 150, 160 %, de manera respectiva y 150 % con 0.20 % de  $\lambda$ -c.

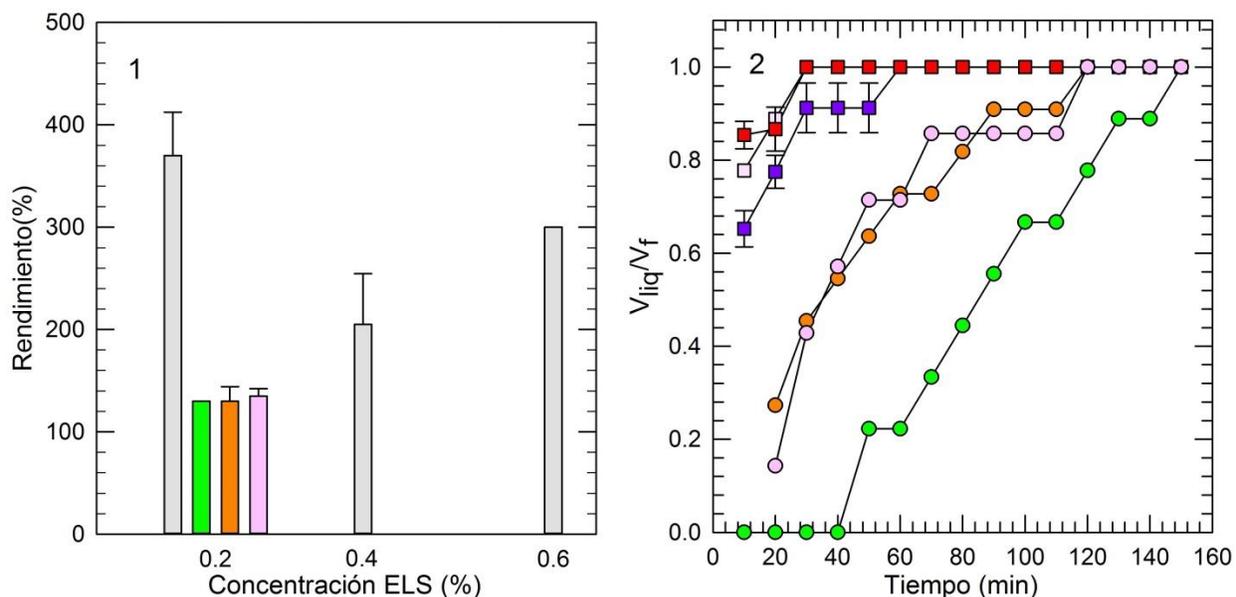


Figura 13. 1) Rendimiento; ELS (gris) y 0.2 % ELS + Polisacárido. 2) Estabilidad para distintas concentraciones de ELS y 0.2 % ELS + Polisacárido; 0.2 % de ELS (azul), 0.4 % de ELS (rosa), 0.6 % (rojo), 0.15 % de Guar (verde), 0.15 % de Xantana (naranja) y 0.20 % de  $\lambda$ -c (rosa).

La adición de un polisacárido a la disolución de ELS disminuye el rendimiento notablemente (Figura 13.1) y la estabilidad de las espumas mejora (Figura 13.2). La espuma dreña por completo en un lapso de 120 a 160 min, debido al incremento en la viscosidad provocado por los polisacáridos. La espuma con 0.20 %  $\lambda$ -c tiene un aumento en el rendimiento de 4 % con respecto a las espumas con 0.15 % Guar y 0.15 % de Xantana. La adición de Guar mejora la estabilidad debido a que genera una velocidad de drenado menor que las espumas con otros polisacáridos. Esto indica que el tipo de interacciones entre Guar y ELS son distintas a las que se tiene con Xantana y  $\lambda$ -c, ya que de acuerdo con la Figura 9.1 la espuma más estable sería la que contiene Xantana dado que es más viscosa. Lo anterior se atribuye a que la Xantana y la  $\lambda$ -c son polisacáridos con cargas negativas y experimentan repulsiones electrostáticas con el surfactante, ya que el ELS un surfactante aniónico, y con ello menor afinidad con respecto a las interacciones entre Guar y ELS, dado que Guar es neutra y no existe repulsión con el ELS.

Sin embargo, el valor de  $t_{1/2}$  para la espuma con 0.2 % de ELS más 0.15 % de Guar tiene un valor de 133533830 min (Tabla 5) el cual difiere por mucho del valor experimental,  $t_{1/2exp} = 84.53$  min, observando que para en este caso el modelo empírico no describe la cinética de estabilidad de la espuma. El mismo argumento en este caso puede aplicarse a las espumas con ELS más 0.15 % de Xantana y 0.20 % de  $\lambda$ -c donde presentan valores respectivos de  $t_{1/2}$  de 84.15

y 82.04 min, los cuales difieren de los valores experimentales,  $t_{1/2exp} = 35$  min para ambas espumas.

Tabla 5. Parámetros de estabilidad de las espumas líquidas.

Formulación	$t_{1/2}$ (min)	r	$t_{1/2exp}$ (min)
0.2 % ELS	6.36	0.996	$5.94 \pm 1.65$
0.4 % ELS	2.90	0.996	$5.34 \pm 0.00$
0.6 % ELS	2.11	0.996	$4.69 \pm 0.12$
0.2 % ELS+ 0.15 % Guar	133533830	0.956	$84.52 \pm 0.00$
0.2 % ELS+ 0.15 % Xantana	84.15	0.987	$35.00 \pm 0.00$
0.2 % ELS+ 0.20 % $\lambda$ -c	82.04	0.973	$35.00 \pm 0.00$

#### 4.4.2 Propiedades de flujo y viscoelásticas de las disoluciones precursoras y sus espumas líquidas

La Figura 14.1 y los valores de  $n < 1$  de la Tabla 6 indican un comportamiento reofluidizante para todas las disoluciones, es decir, disminución de la viscosidad con el aumento de la velocidad de cizalla y valores de  $n < 1$ . La viscosidad aparente de la disolución con 0.2 % de ELS más 0.15 % de Xantana disminuye en mayor grado con la velocidad de cizalla, y la mayor viscosidad aparente inicial, velocidad de cizalla cercana a cero. Como se observa en la Figura 14.2 las espumas en general presentan el mismo comportamiento que aquellas del sistema WPI/ $\lambda$ -c, esto es, una disminución de la viscosidad con el aumento de la velocidad de cizalla. La disminución en la viscosidad con respecto a la velocidad de cizalla es menor para la espuma con Guar, esto se relaciona con la interacción entre Guar y ELS que favorece una espuma más estable ante el drenado y a la deformación de cizalla.

El barrido de frecuencia para las disoluciones con Guar y  $\lambda$ -c presentan aparentemente el mismo comportamiento (Figura 15.2), y el valor de  $G''$  predomina sobre  $G'$  para todas las disoluciones en un intervalo aproximado de 1 a 30 rad/s (Figura 15.1) lo que indica el predominio del carácter viscoso sobre el elástico. La disolución con 0.2 % de ELS más 0.15 % de Xantana tiene valores de  $G''$  ligeramente mayores que  $G'$ , de 1 a 12 rad/s por lo que en este intervalo el carácter elástico y viscoso son muy parecidos, y es de esperarse que la estabilidad de la espuma sea afectada con una tendencia a ser más elástica. Sin embargo, esto no ocurre ya que la velocidad de drenado es semejante a la disolución con 0.2 % de ELS mas  $\lambda$ -c. Esto indica que la estabilidad de la espuma se ve influenciada por factores independientes de la viscoelasticidad de la disolución

precursora, e.g. la naturaleza del surfactante y el polisacárido, en particular, el que no exista repulso electrostática entre Guar el ELS, donde Guar es una molécula neutra.

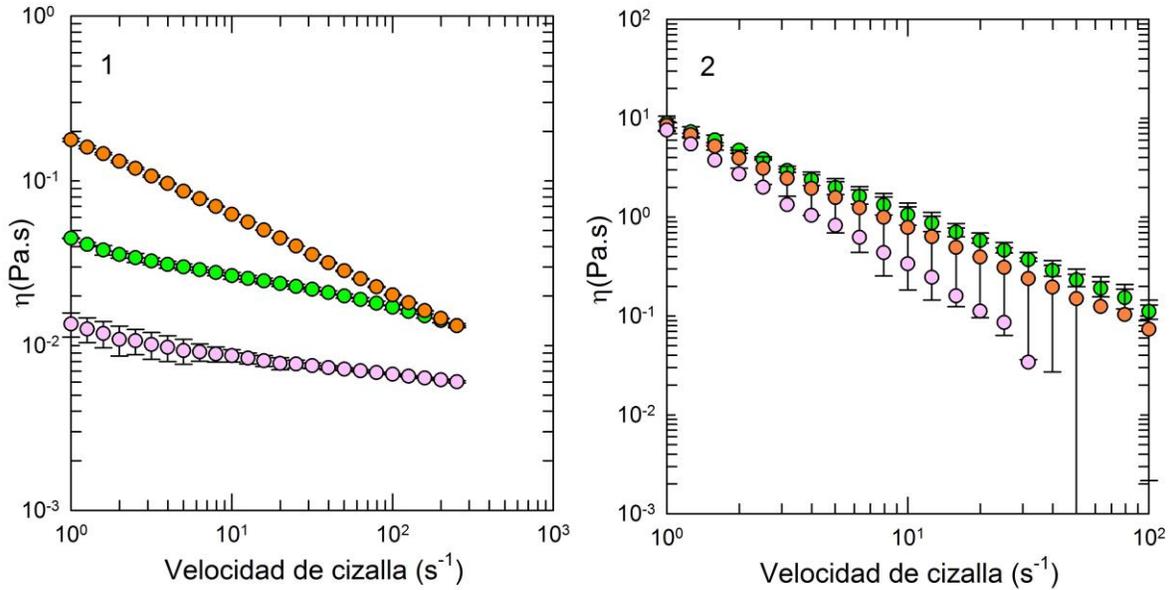


Figura 14. Curva de flujo: 1) Disoluciones y 2) Espumas 0.2 % de ELS + Polisacárido; 0.15 % de Guar (verde), 0.15 % de Xantana (naranja) y 0.20 % de  $\lambda$ -c (rosa).

Tabla 6. Parámetros de flujo.

Formulación	Disolución			Espuma		
	K (Pa·s <sup>n</sup> )	n	r	K (Pa·s <sup>n</sup> )	N	r
2 % ELS+ 0.15 % Guar	0.042	0.80	0.995	6.291	-0.61	0.993
2 % ELS + 0.15 % Xantana	0.180	0.54	1.000	7.499	0.09	0.998
2 % ELS+ 0.20 % $\lambda$ -c	0.012	0.86	0.974	7.097	-0.04	0.998

El barrido de frecuencia para las espumas muestra valores de  $G'$  mayores que  $G''$  (Figura 16.1) y, acorde con la Figura 16.2, el mismo comportamiento de  $G''/G'$  para todas ellas en un intervalo de 0.1 a 4 rad/s. La espuma con  $\lambda$ -c no presenta algún cruce entre los módulos para todo el intervalo de frecuencias lo que indica que el carácter elástico predomina y, como consecuencia, se espera mayor estabilidad porque la espuma que se considera un sólido de baja tensión (Weaire, 2007), esto es, el predominio del carácter elástico en su estructura. Sin embargo, este fenómeno no se observa, Figura 13.2, por lo que las propiedades viscoelásticas de la espuma no son críticas para su estabilidad en este sistema en particular, reafirmando la inexistencia de repulsión electrostática entre Guar y ELS.

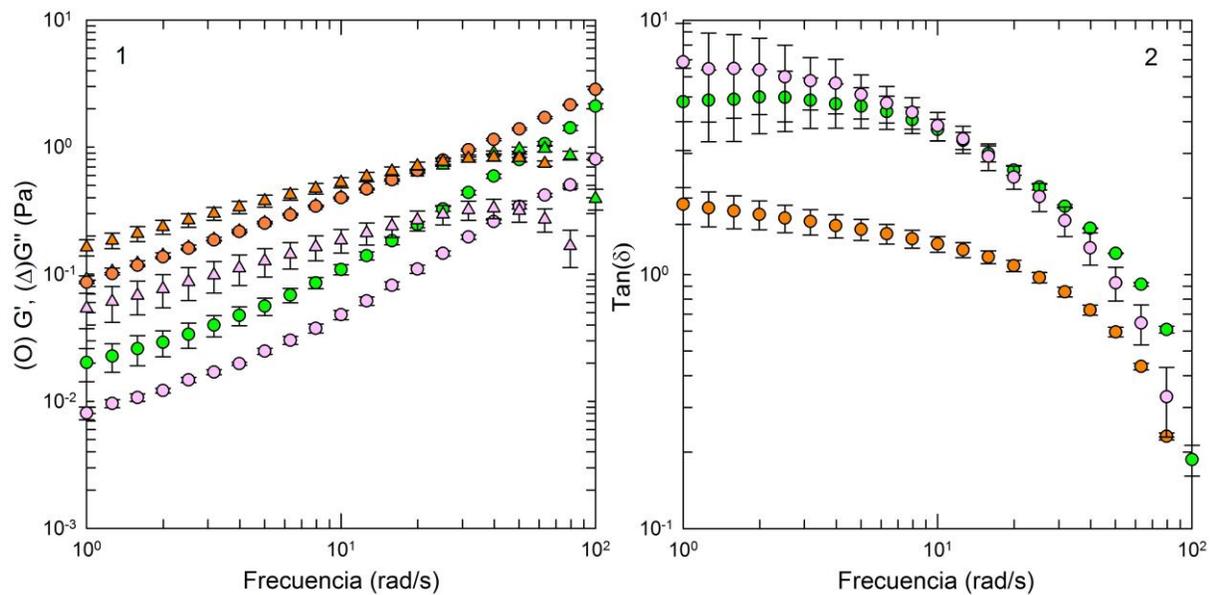


Figura 15. Disoluciones precursoras: 1) Barrido de frecuencia y 2)  $\tan \delta$ . 0.2 % de ELS + Polisacárido; 0.15 % de Guar ( $\gamma = 10$  %, verde), 0.15 % de Xantana ( $\gamma = 15$  %, naranja) y 0.20 % de  $\lambda$ -c ( $\gamma = 50$  %, rosa).

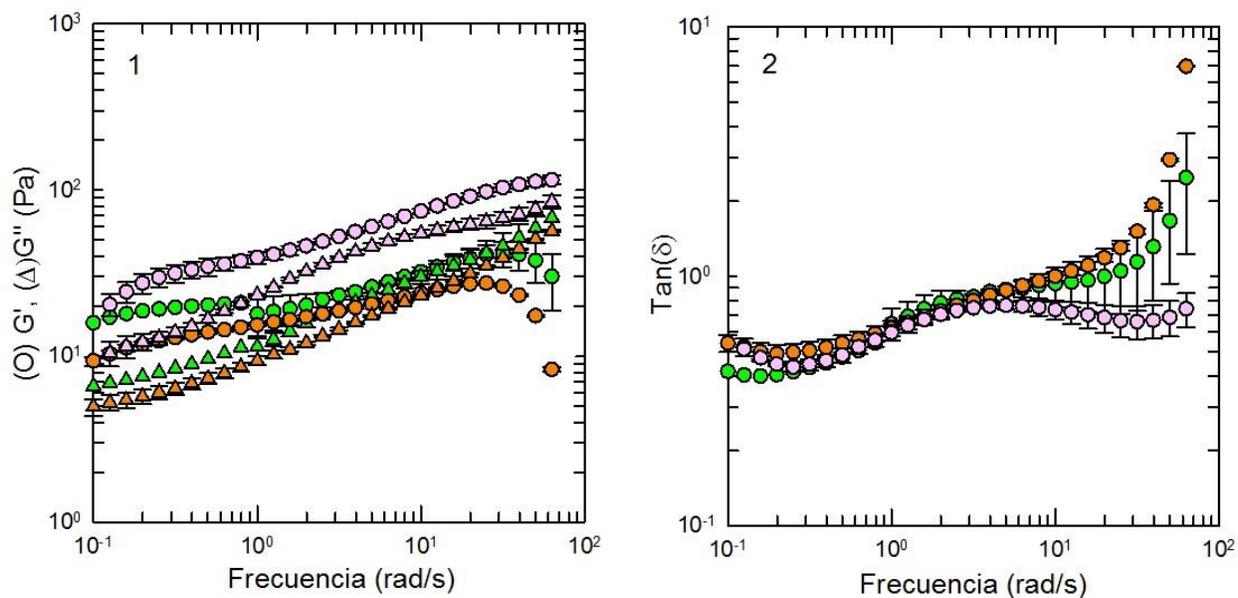


Figura 16. Espumas: 1) Barrido de frecuencia y 2)  $\tan \delta$ . 0.2 % de ELS + Polisacárido; 0.15 % de Guar ( $\gamma = 0.6$  %, verde), 0.15 % de Xantana ( $\gamma = 5$  %, naranja) y 0.20 % de  $\lambda$ -c ( $\gamma = 0.6$  %, rosa).

## 4.5 Sistemas WPI/ELS y WPI/ELS/Polisacárido

### 4.5.1 Rendimiento y estabilidad de las espumas líquidas

El rendimiento obtenido con la adición de 0.2 y 0.4 % de ELS a una disolución con 10 % de WPI disminuye en 32 y 54 %, de manera respectiva (Figura 17.1). La disminución del rendimiento puede explicarse por la adsorción del ELS en la interfaz aire-agua alcanzando una concentración crítica e impidiendo la adsorción parcial o total de la proteína la cual se deposita en el seno del líquido interfacial, además de inhibir el efecto Gibbs-Marangoni por un exceso de surfactante en la interfaz. Lo anterior ocurre en la formación de la espuma con dos surfactantes en la disolución precursora (Salager *et al.*, 1999). Lexis & Willenbacher. (2014) reportan que la adsorción en la interfaz aire-agua de un surfactante aniónico es mayor respecto al WPI.

Al mantener fija la concentración de 10 % de WPI más 0.2 % de ELS, las espumas formadas con la adición de 0.15 % de Guar, 0.15 % de Xantana y 0.20 % de  $\lambda$ -c mostraron una disminución en el rendimiento en 13, 13 y 10 %, respectivamente, debido al incremento en la viscosidad. En comparación con las espumas formadas con las mismas concentraciones de polisacárido y WPI sin ELS la disminución ocurre en 13, 19 y 10 %, respectivamente. Esto indica que la adición de ELS efectivamente causa la disminución en el rendimiento, provocado en parte por la adsorción del ELS en la interfaz aire-agua que impide la adsorción del complejo proteína-polisacárido en la interfaz y estabilizando al sistema ante el drenado, esta estabilización se reporta por Narchi *et al.* (2009) en sistemas proteína-polisacárido.

La Figura 17.2 muestra un ligero incremento en la estabilidad de la espuma con la adición de Guar y  $\lambda$ -c al sistema WPI/ELS. La disminución de la velocidad de drenado coincide con el incremento en la viscosidad de la espuma (Figura 18.1). La adición de Xantana incrementa notablemente la estabilidad de la espuma cuya viscosidad es mayor en más de un orden de magnitud. Además, la Xantana puede establecer interacciones electrostáticas con las proteínas del suero debido a su carga negativa (García, 2015). El hecho de que la espuma con Guar no fuera la más estable indica el incremento en la viscosidad que es más relevante para la estabilidad de la espuma que la interacción entre Guar y ELS. Estadísticamente ( $p < 0.05$ ) solo existe diferencia significativa en  $t_{1/2}$  en las espumas de WPI con 0.2 % de ELS más 0.15 % de Xantana con respecto a las demás formulaciones de la Tabla 7 con 0.2 % ELS más otro

polisacárido. El significado físico de  $t_{1/2}$  (min) es congruente con el  $t_{1/2exp}$  (min) para todas las espumas a excepción de la espuma con 10 % de WPI más 0.2 % ELS y 0.15 % de Xantana.

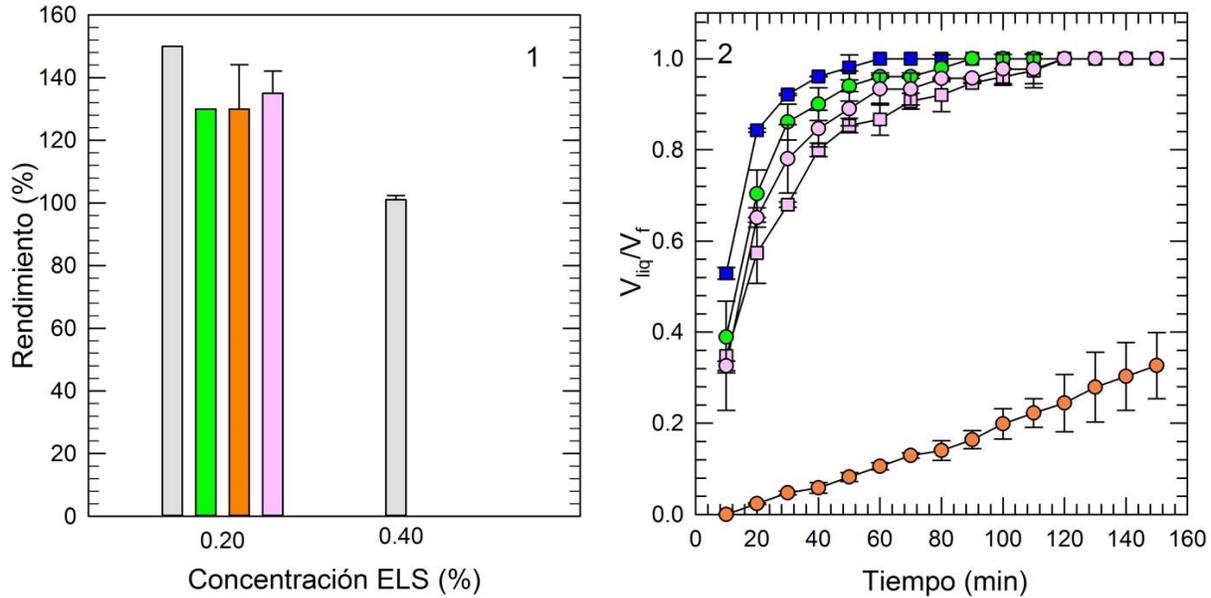


Figura 17. 1) Rendimiento; 10 % de WPI + ELS (gris) y 10 % de WPI + 0.2 % de ELS + Polisacárido. 2) Estabilidad para distintas concentraciones de ELS ( $\square$ ) y 10 % de WPI+ 0.2 % de ELS+ Polisacárido (O); 0.2 % de ELS (azul), 0.40 % de ELS (rosa), Guar 0.15 % (verde), Xantana 0.15 % (naranja) y  $\lambda$ -c 0.20 % (rosa).

Tabla 7. Parámetros de estabilidad de las espumas líquidas.

Formulación	$t_{1/2}$ (min)	r	$t_{1/2exp}$ (min)
10 % WPI+ 0.2 % ELS	7.23	0.989	$9.32 \pm 0.30$
10 % WPI+ 0.4 % ELS	20.43	0.996	$15.66 \pm 4.62$
10 % WPI+ 0.2 % ELS+ 0.15 % Guar	12.58	0.989	$12.95 \pm 1.99$
10 % WPI + 0.2 % ELS + 0.15 % Xantana	40878868	0.986	s.i.
10 % WPI+ 0.2 % ELS+ 0.20 % $\lambda$ -c	16.30	0.991	$14.60 \pm 0.34$

s.i. Sin interpolación

#### 4.5.2 Propiedades de flujo y viscoelásticas de las disoluciones precursoras y sus espumas

Las curvas de flujo para las espumas (Figura 18.2) muestran menor dependencia de la velocidad de cizalla con la adición de 0.4 % de ELS, y con ello mayor estabilidad y un cambio significativo en las propiedades de flujo.

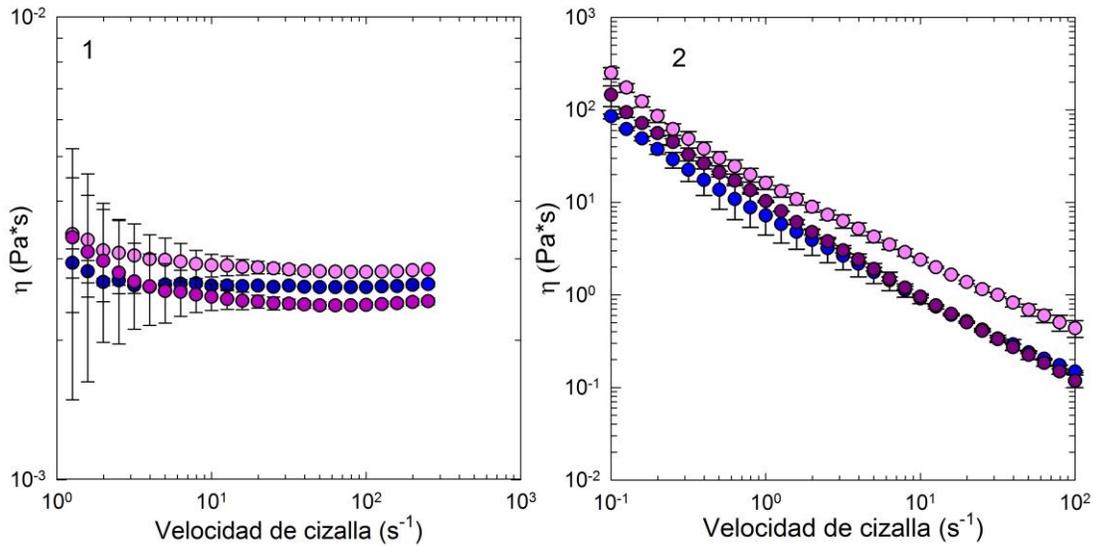


Figura 18. Curva de flujo: 1) Disoluciones y 2) Espumas con 10 % de WPI + ELS; 0 % de ELS (violeta); 0.2 % de ELS (azul) y 0.4 % de ELS (rosa).

Para las disoluciones con 10 % de WPI con ELS no se observa diferencia ( $p < 0.5$ ) en las propiedades viscoelásticas (Figura 19.1 y 19.2). La adición de 0.2 % de ELS a la disolución con 10 % de WPI disminuye  $G'$  y  $G''$  de las espumas (Figura 20.1) pero se mantiene la misma relación  $G''/G'$  (Figura 20.2).

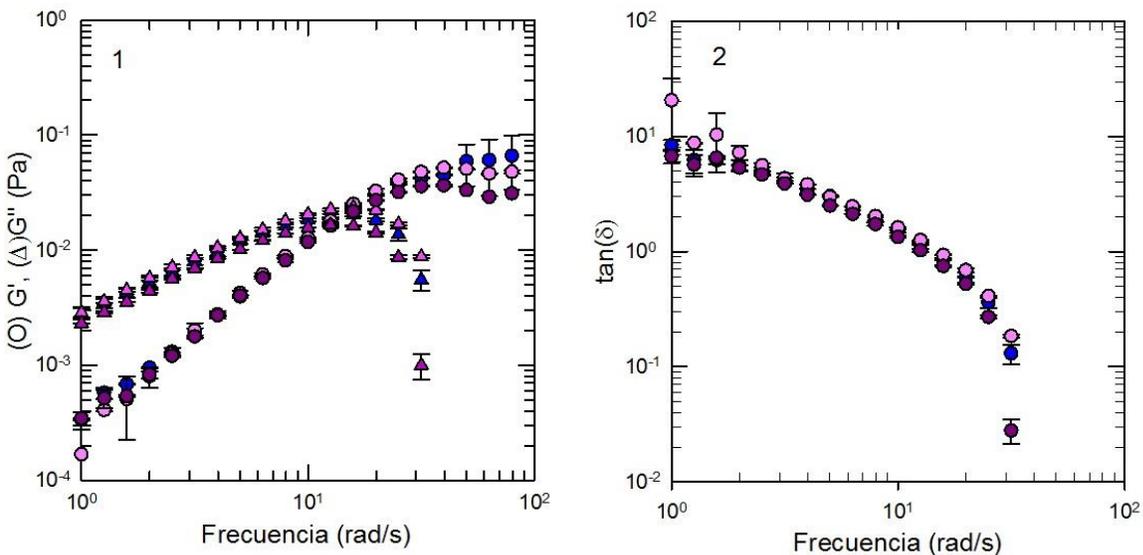


Figura 19. Disoluciones precursoras: 1) Barrido de frecuencia y 2)  $\tan \delta$ . 10 % de WPI + ELS; 0 % de ELS ( $\gamma = 50$  %, violeta), 0.20 % de ELS ( $\gamma = 50$  %, azul) y 0.40 % de ELS ( $\gamma = 50$  %, rosa).

La adición de ELS modifica las propiedades viscoelásticas posiblemente porque la proteína forma parte del líquido interfacial. Para una concentración de 0.4 % ELS la proteína forma parte

del líquido interfacial por completo ya que se encuentra adsorbido el surfactante en la interfaz aire-agua y no permite la adsorción de la proteína. El cambio en las propiedades viscoelásticas de la espuma con 0.4 % de ELS es importante (Figura 20.1) con  $G'$  similar a  $G''$  en todo el intervalo de frecuencias. La  $\tan \delta$  cercana a uno confirma la congruencia de ambos módulos.

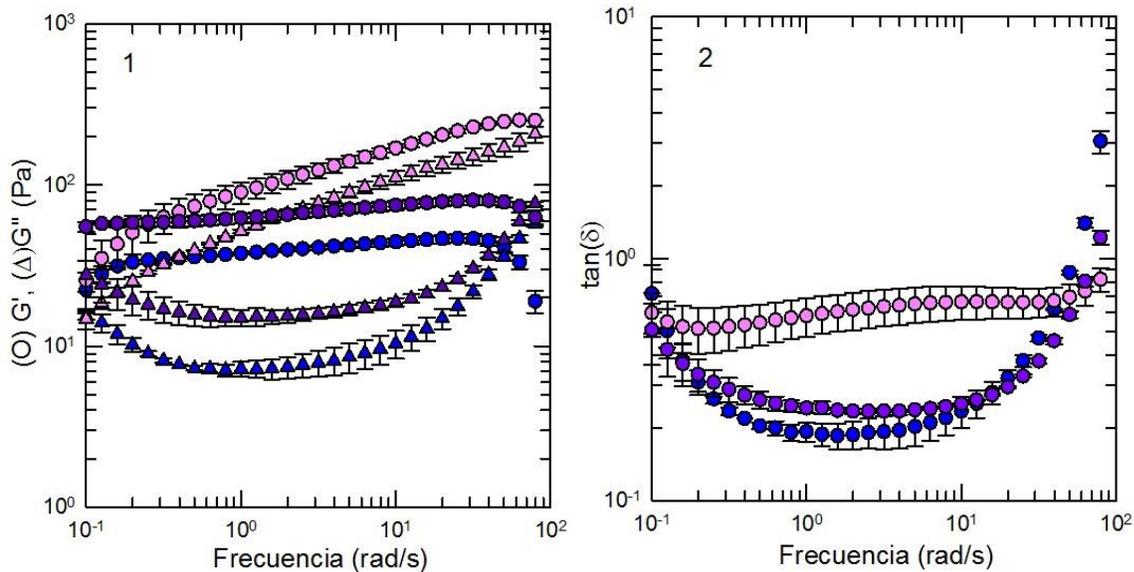


Figura 20. Espumas: 1) Barrido de frecuencia y 2)  $\tan \delta$ . 10 % de WPI + ELS; 0 % de ELS ( $\gamma = 5 \%$ , violeta), 0.20 % de ELS ( $\gamma = 4 \%$ , azul) y 0.40 % de ELS ( $\gamma = 3 \%$ , rosa).

Las disoluciones con 10 % de WPI más 0.2 % de ELS más un polisacárido muestran un comportamiento refluidizante (Figura 21.1). La adición de Xantana modifica notablemente la viscosidad y su comportamiento entre sí (Tabla 8) con el mayor valor de  $K$ , interpretándose como la más viscosa a una velocidad de cizalla cercana a cero, heredando este comportamiento más viscoso a la espuma (Figura 21.2). Las espumas con Guar y  $\lambda$ -c muestran un comportamiento similar mientras con Xantana este cambia significativamente (Figura 21.2) lo cual se interpreta como la espuma más estable, es decir, la espuma con 10 % de WPI más 0.2 % de ELS y 0.15 % de Xantana se destruye más lentamente ante una deformación de cizalla. Esto se debe a que los grupos cargados negativamente de la Xantana interactúan electrostáticamente con los aminoácidos hidrófilos, grupos cargados positivamente, de la  $\beta$ -lactoglobulina que es la proteína mayoritaria del suero lácteo, formando un complejo proteína-polisacárido y estabilizando la espuma.

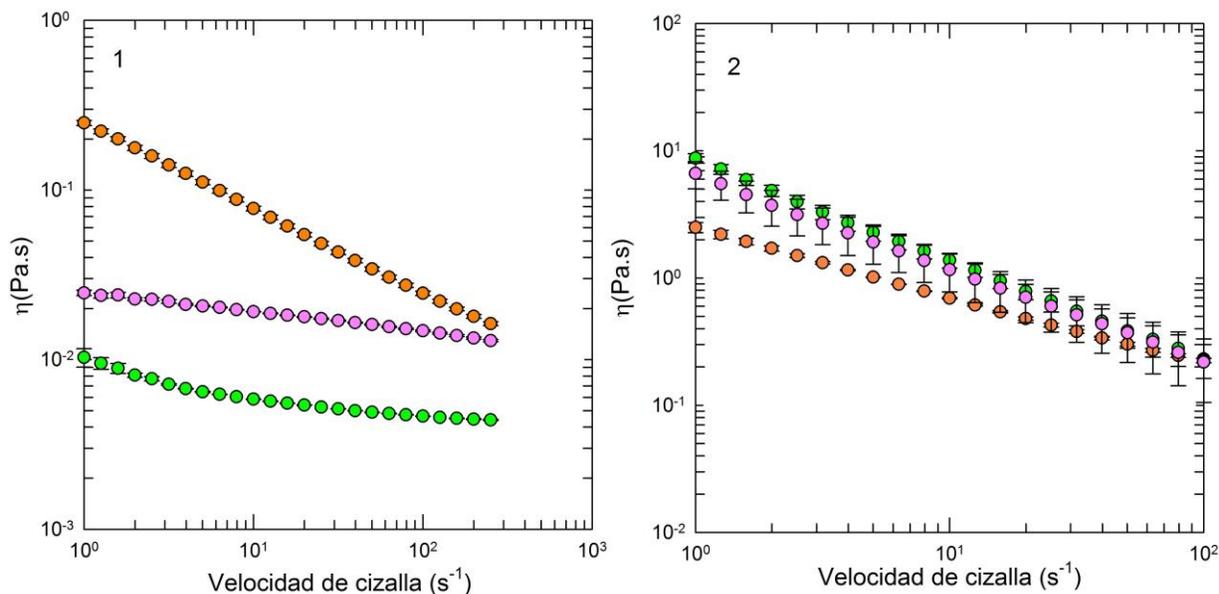


Figura 21. Curva de flujo: 1) Disoluciones y 2) Espumas con 10 % de WPI + 0.2 % de ELS + Polisacárido; 0.15 % de Guar (verde), 0.15 % de Xantana (naranja) y 0.20 % de  $\lambda$ -c (rosa).

Tabla 8. Parámetros de flujo.

Formulación	Disolución			Espuma		
	K (Pa·s <sup>n</sup> )	n	r	K (Pa·s <sup>n</sup> )	N	r
10 % WPI+ 0.2 % ELS	0.003	0.99	0.477	6.443	-0.14	0.999
10 % WPI+ 0.4 % ELS	0.003	0.97	0.849	7.811	-0.52	0.990
10 % WPI+ 0.2 % ELS + 0.15 % Guar	0.009	0.84	0.960	7.120	-0.12	0.998
10 % WPI+ 0.2 % ELS+ 0.15 % Xantana	0.251	0.49	1.000	2.479	0.46	1.000
10 % WPI+ 0.2 % ELS+ 0.20 % $\lambda$ -c	0.025	0.87	0.998	6.245	0.15	0.999

Del barrido de frecuencia y la  $\tan \delta$  de las disoluciones (Figura 22.1 y 22.2), las disoluciones con Guar y  $\lambda$ -c muestran un comportamiento similar en la relación  $G''/G'$  con valores ligeramente mayores para la disolución con  $\lambda$ -c. La similitud de las propiedades viscoelásticas coinciden con las propiedades viscoelásticas de sus espumas (Figura 23.1 y 23.2), así como en el rendimiento y la estabilidad. Los valores de  $G'$  y  $G''$  en el barrido de frecuencia para la disolución con Xantana son cercanos entre sí y el comportamiento de  $G''/G'$  (Figura 22) es aparentemente constante en un intervalo de 1 a 19.9 rad/s con respecto a las demás disoluciones, por ende las propiedades viscoelásticas son notablemente distintas y reafirmando la presencia de una interacción importante, respecto con guar y  $\lambda$ -c, entre la xantana y la proteína. La espuma con Xantana

conserva la misma relación entre  $G'$  y  $G''$  en el barrido de frecuencia en un intervalo de 0.39 a 12.59 rad/s, por lo que ante una deformación aplicada la respuesta elástica y viscosa es la misma.

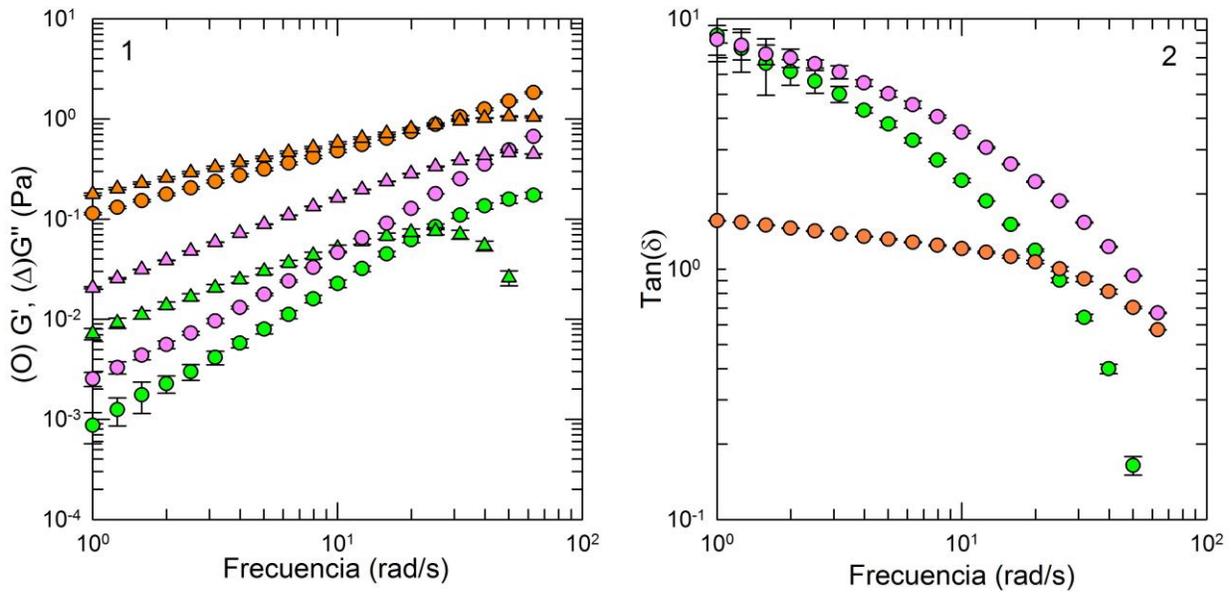


Figura 22. Disoluciones precursoras: 1) Barrido de frecuencia y 2)  $\tan \delta$ . 0.2 % de ELS+ Polisacárido; 0.15 % de Guar ( $\gamma = 50$  %, verde), 0.15 % de Xantana ( $\gamma = 50$  %, naranja) y 0.20 % de  $\lambda$ -c ( $\gamma = 50$  %, rosa).

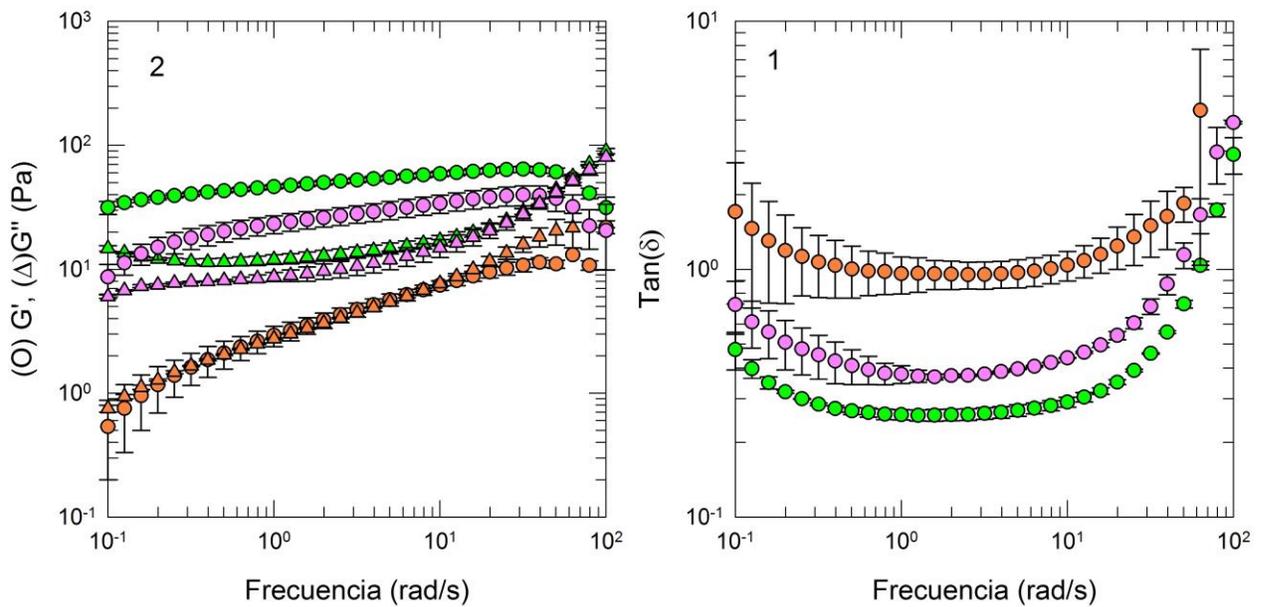


Figura 23. Espumas: 1) Barrido de frecuencia y 2)  $\tan \delta$ . 0.2 % de ELS + Polisacárido; 0.15 % de Guar ( $\gamma = 5$  %, verde), 0.15 % de Xantana ( $\gamma = 5$  %, naranja) y 0.20 % de  $\lambda$ -c ( $\gamma = 5$  %, rosa).

La destrucción de la espuma ocurre por arriba de 12.59 rad/s donde  $G'' > G'$  y la espuma se comporta como un fluido. Esta es aproximadamente la misma frecuencia donde predomina  $G''$  sobre  $G'$  para una espuma sin polisacárido. La única variable que cambia notablemente es la viscosidad de la disolución. Se concluye que la viscosidad afecta de manera importante la estabilidad de la espuma ante la deformación de cizalla en este sistema.

### 4.5.3 Tamaño de burbuja

La distribución de frecuencia (Figura 24.1) indica que el tamaño de burbuja es parecido con ambas concentraciones de ELS, pero hay mayor desproporción con solo añadir ELS con respecto a una espuma con solo WPI. Esto sugiere que la adsorción competitiva entre ELS y la proteína promueve esta variación en el tamaño de burbuja debido a que durante su formación las burbujas recién creadas coalescen por efectos desestabilizantes, e.g. el efecto Gibbs-Marangoni.

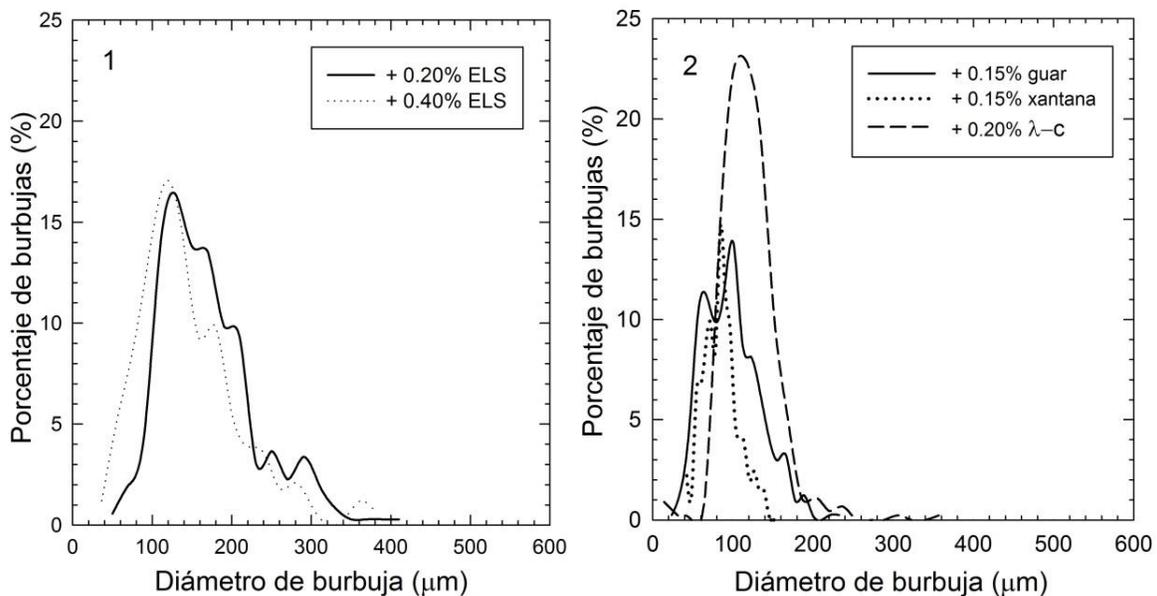


Figura 24. Distribución de frecuencia: 1) 10 % de WPI + ELS y 2) 10 % de WPI + 0.2 % de ELS + Polisacárido.

La formulación que contiene  $\lambda$ -c no provoca un cambio significativo en el tamaño de burbuja, con respecto a la formulación con 0.2 % de ELS, como ocurre con Guar y Xantana (Figura 24.2). Sin embargo, hay una reducción en la desproporción y con ello una mejora en la estabilidad de la espuma. Con Guar y Xantana el tamaño de burbuja disminuye en promedio 33 % con respecto a las demás espumas lo que produce mayor estabilidad debido a que el empuje de Arquímedes, en

el cual el empuje vertical hacia arriba es igual al peso de fluido desalojado, es mayor para las burbujas grandes que para las pequeñas (Salager *et al.*, 1999) y el tiempo en llegar a la superficie es menor.

## 4.6 Sistemas Span 20 y Span 20/Polisacárido

### 4.6.1 Rendimiento de las espumas líquidas

Se prepararon espumas con distintas concentraciones de Span 20 a partir de la concentración micelar crítica (CMC),  $2.4 \times 10^{-5}$  mol/g (Wu, Iglauer, Shuler, Tang & Goddard, 2010), con el propósito de obtener el rendimiento máximo. La Figura 25.1 muestra un incremento en el rendimiento conforme aumenta la concentración hasta un máximo de 450 % con una concentración de 14 x CMC de Span 20 seguido de una disminución.

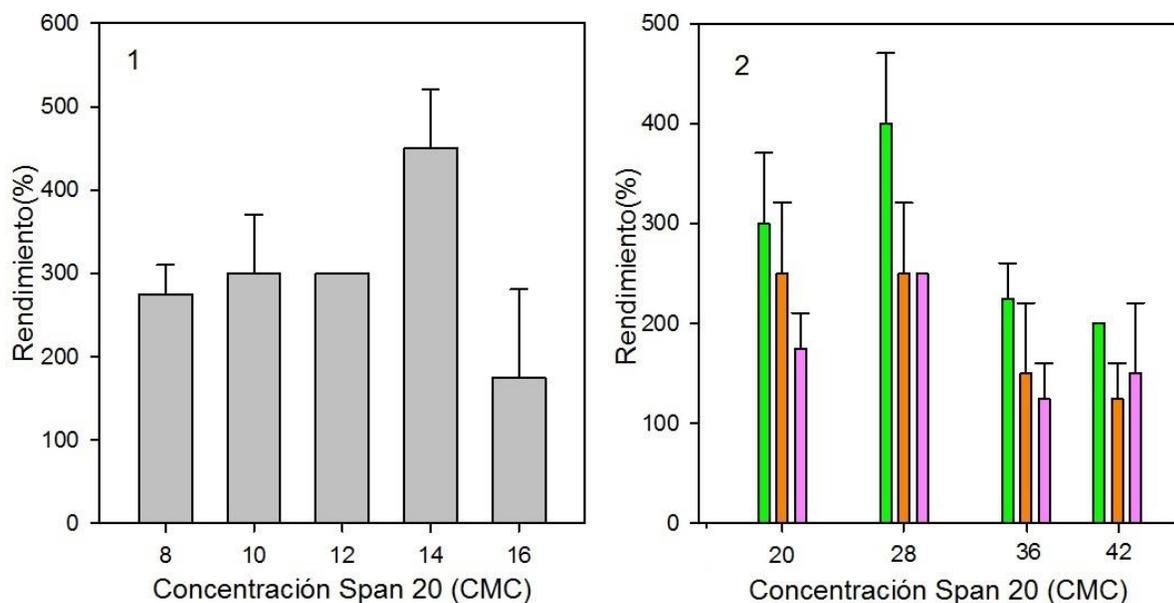


Figura 25. Rendimiento: 1) Span 20 y 2) Span 20 más polisacáridos; 0.15 % de Guar (verde), 0.15 % de Xantana (naranja) y 0.20 % de λ-c (rosa).

Esto se atribuye a la creación de área interfacial incrementada por la formación de la espuma, lo que requiere más surfactante para cubrir la interfaz agua-aire, hasta una concentración de 14 x CMC de Span 20. Para una concentración 16 x CMC de Span 20 se cubrió toda el área interfacial con surfactante sin una variación en la tensión superficial y con esto la no existencia de una fuerza interfacial que se oponga al incremento del área. A las disoluciones con concentración de

14 x CMC se adicionó un polisacárido; 0.15 %de Guar, 0.20 %de  $\lambda$ -c y 0.15 % Xantana por separado. El rendimiento disminuyó debido al aumento en la viscosidad, por lo que se aumentó la concentración de Span 20, y se obtuvo un máximo para una concentración de 28 x CMC de Span 20 (Figura 25.2). La estabilidad de las espumas no se midió porque su vida es muy corta.

#### 4.7 Sistema WPI/Span 20 y WPI/Span20/Polisacárido

##### 4.7.1 Rendimiento y estabilidad de las espumas líquidas

La Figura 26.1 muestra que la adición de 20, y 28 x CMC de Span 20 a una disolución con 10 % de WPI reduce el rendimiento 16 %, mientras que con 36 x CMC se reduce 36 %, esto es, la misma dependencia del rendimiento en función de la concentración de surfactante, explicándose este comportamiento de la misma manera que para el sistema WPI/ELS. La estabilidad de las espumas con Span 20 (Figura 26.2) no muestra diferencia significativa ( $p < 0.05$ ) para las distintas concentraciones de surfactante y en relación con el rendimiento máximo obtenido en el sistema Span 20/Polisacárido y WPI/Span 20 se prepararon espumas con 10 % de WPI, 28 x CMC de Span 20 y polisacáridos; 0.15 %de Guar, 0.15 %de Xantana y 0.20 % de  $\lambda$ -c.

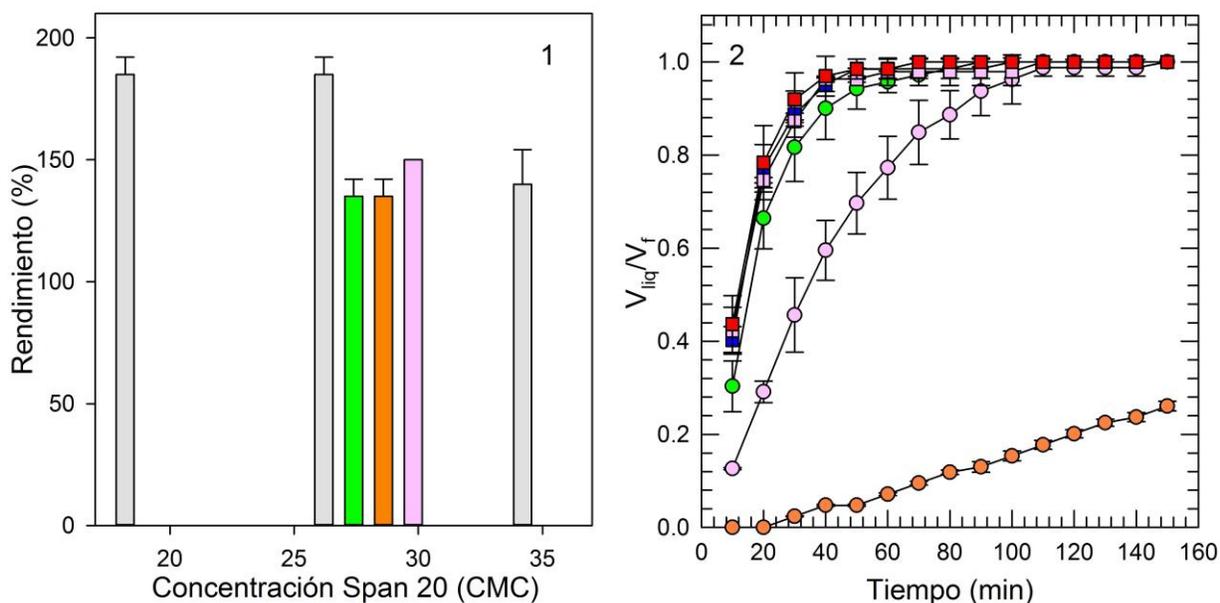


Figura 26. 1) Rendimiento 10 % de WPI + CMC de Span 20 (gris) y 10 % de WPI+ 28 x CMC de Span 20 + Polisacárido. 2) 10 % de WPI + CMC de Span20 ( $\square$ ) y 10 % WPI + 28 x CMC de Span 20 + Polisacárido (O); 20 x CMC de Span 20 (azul), 28 x CMC de Span 20 (rosa), 36 x CMC de Span 20 (rojo), Guar 0.15 % (verde), Xantana 0.15 % (naranja) y  $\lambda$ -carragenina 0.20 % (rosa).

En la Tabla 9 se muestran los valores de  $t_{1/2}$ , los cuales concuerdan con  $t_{1/2exp}$  a excepción de las formulaciones con 28 x CMC de Span 20 y 0.15 % de Xantana y 28 x CMC de Span 20 y 0.20 % de  $\lambda$ -c. Estas discrepancias, al igual que en el sistema WPI/ELS/Polisacárido, se muestran en curvas de estabilidad alejadas de un comportamiento hiperbólico.

Tabla 9. Parámetros de estabilidad de espumas líquidas.

Formulación	$t_{1/2}$ (min)	r	$t_{1/2exp}$ (min)
10 % WPI + 20 x CMC Span 20	10.50	0.982	12.12 ± 0.81
10 % WPI + 28 x CMC Span 20	10.41	0.985	11.85 ± 1.02
10 % WPI + 36 x CMC Span 20	9.53	0.982	11.54 ± 1.58
10 % WPI + 28 x CMC Span 20 + 0.15 % Guar	15.62	0.983	14.79 ± 1.66
10 % WPI + 28 x CMC Span 20 + 0.15 % Xantana	42466067.53	0.976	s.i.
10 % WP I+ 28 x CMC Span 20 + 0.20 % $\lambda$ -c	62.93	0.990	32.65 ± 5.13

s.i. Sin interpolación.

#### 4.7.2 Propiedades de flujo y viscoelásticas de las disoluciones precursoras y sus espumas

La adición de 20, y 28 x CMC de Span 20 a una disolución con 10 % de WPI modifica ligeramente la viscosidad aparente. Sin embargo, para velocidades de cizalla grandes la viscosidad aparente converge al mismo valor (Figura 27.1) y el comportamiento viscoelástico de la disolución con 10 % de WPI no cambia con la adición de Span 20 (Figura 28.1 y 28.2). Las curvas de flujo de las espumas con Span 20 y sin Span 20 (Figura 27.2) no muestran diferencia significativa en las medias de  $t_{1/2}$  ( $p < 0.5$ ), así como tampoco los parámetros de flujo,  $n$ , (Tabla 10). Esto indica el mismo comportamiento ante una velocidad de cizalla, hecho que concuerda con la estabilidad dado que todas las espumas drenaron a los 50 min.

El comportamiento viscoelástico de las espumas con Span 20 (Figura 29.1 y 29.2) cambia con respecto al de una espuma sin Span 20 con  $G'$  y  $G''$  más pequeños. De acuerdo con la  $\tan \delta$  el cambio si mantiene la proporción  $G''/G'$ , lo que explica que la estabilidad con, y sin Span 20 sea parecida.

La Tabla 10 muestra un cambio en los parámetros  $K$  y  $n$  del sistema WPI/Span 20/Polisacárido en relación con los obtenidos para el mismo sistema con ELS, manteniendo el mismo comportamiento de la viscosidad aparente para las disoluciones (Figura 20.1 y Figura 30.1). Por

lo tanto, no ocurre una modificación importante en las propiedades de flujo por el cambio de surfactante en la formulación con un polisacárido.

Las curvas de flujo de las espumas presentan el mismo comportamiento que el sistema WPI/ELS/Polisacárido (Figura 30.2), y guardan la misma relación de la estabilidad en función de la viscosidad. Las espumas con Span 20 y Xantana son las únicas que presentan diferencia significativa ( $p < 0.05$ ) con las demás espumas con una destrucción más lenta, es decir, con menor dependencia con la velocidad de cizalla.

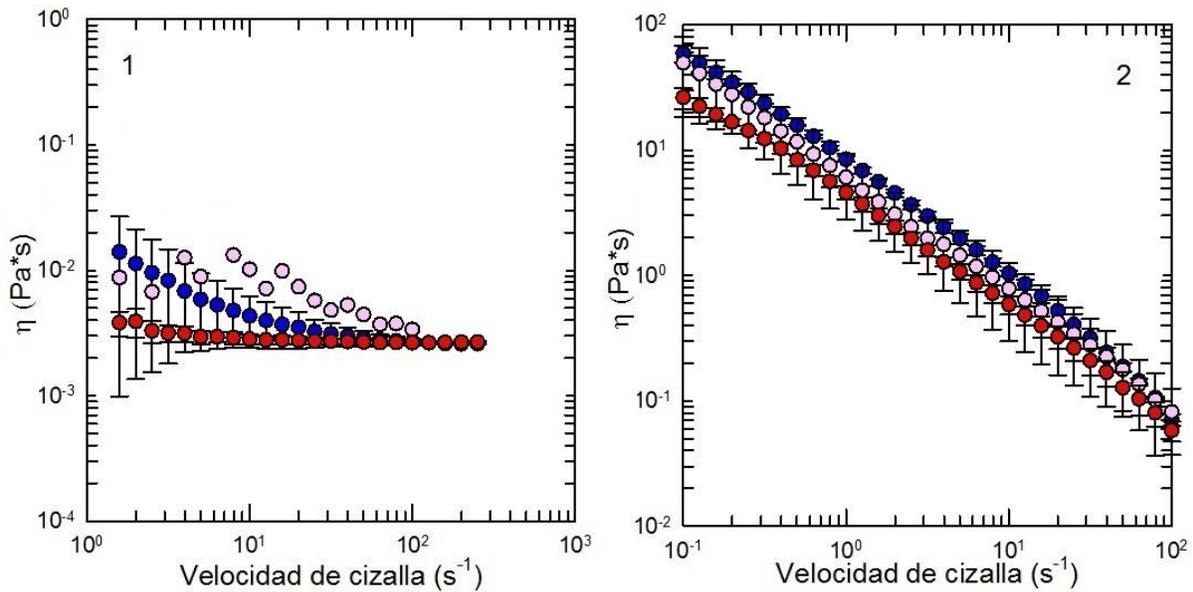


Figura 27. Curva de flujo: 1) Disoluciones y 2) Espumas 10 % de WPI + Span 20 (CMC); 20 x CMC de Span 20 (azul), 28 x CMC de Span 20 (rosa) y 36 x CMC de Span 20 (rojo).

Tabla 10. Parámetros de flujo.

Formulación	Disolución			Espuma		
	K (Pa·s <sup>n</sup> )	N	r	K (Pa·s <sup>n</sup> )	n	r
10 % WPI + 20 x CMC de Span 20	0.015	0.538	0.978	8.869	0.172	0.999
10 % WPI + 28 x CMC de Span 20	0.018	0.731	0.513	6.275	0.098	0.999
10 % WPI + 36 x CMC de Span 20	0.004	0.934	0.790	4.860	0.258	0.997
10 % WPI+ 28 x CMC de Span 20+ 0.15 % Guar	0.012	0.731	0.930	10.158	0.109	1.000
10 % WPI+ 28 x CMC de Span 20+ 0.15 % Xantana	0.154	0.600	1.000	2.579	0.466	1.000
10 % WPI+ 28 x CMC de Span 20+ 0.20 % λ-c	0.021	0.914	0.992	10.574	0.054	0.999

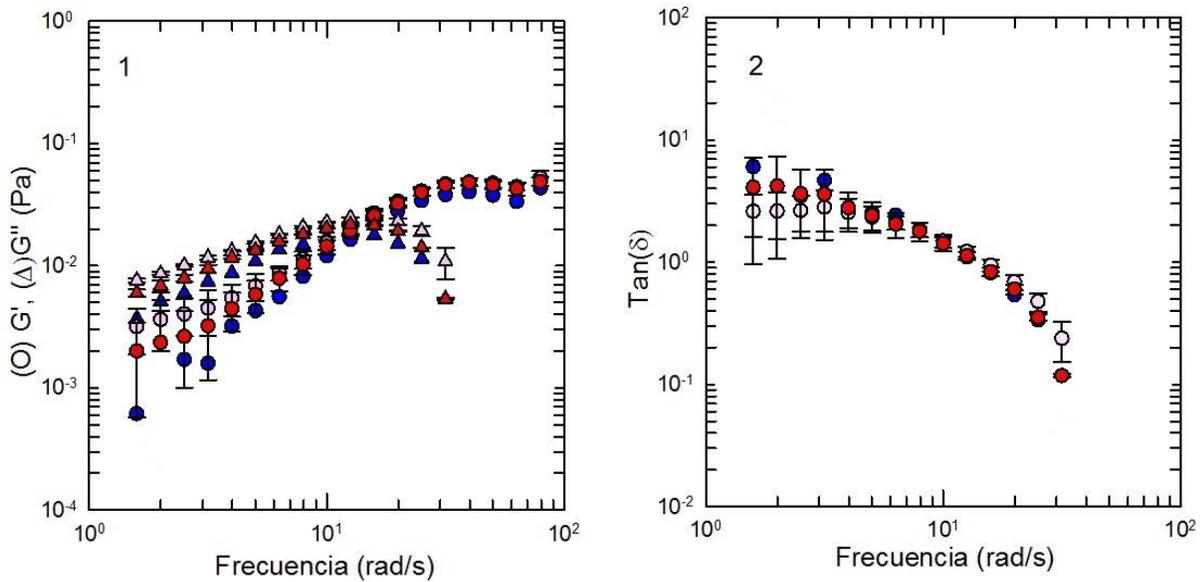


Figura 28. Disoluciones precursoras: 1) Barrido de frecuencia y 2)  $\tan \delta$ . 10 % de WPI + CMC de Span 20; 20 x CMC de Span 20 ( $\gamma = 50 \%$ , azul), 28 x CMC de Span 20 ( $\gamma = 50 \%$ , rosa) y 36 x CMC de Span 20 ( $\gamma = 50 \%$ , rojo).

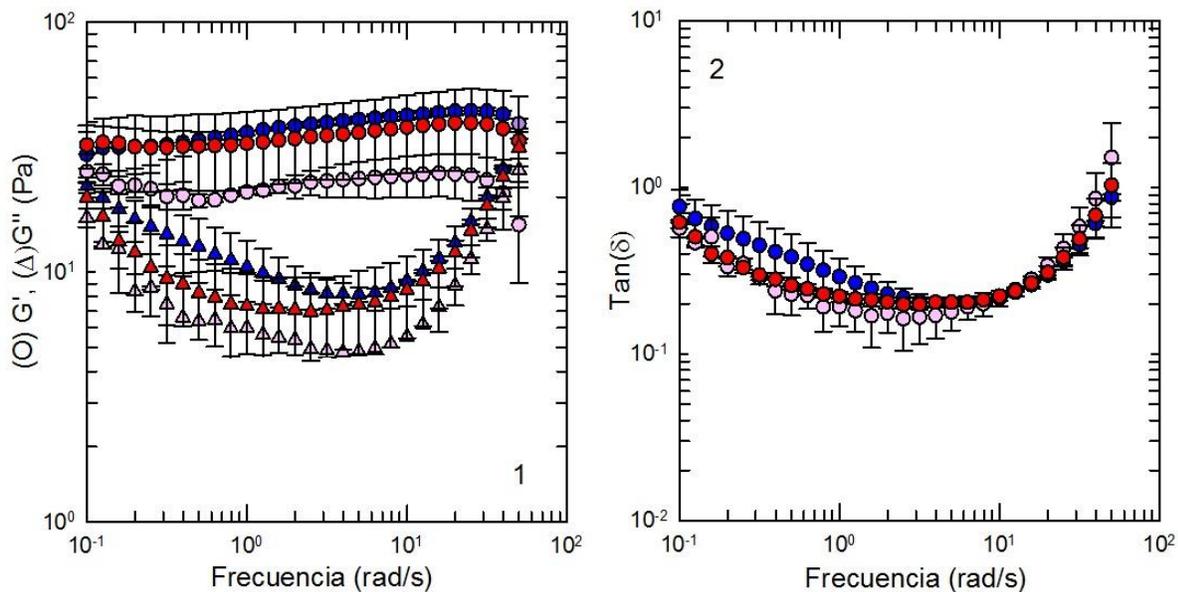


Figura 29. Espumas: 1) Barrido de frecuencia y 2)  $\tan \delta$ . 10 % WPI + CMC de Span 20; 20 x CMC de Span 20 ( $\gamma = 5 \%$ , azul), 28 x CMC de Span 20 ( $\gamma = 3 \%$ , rosa) y 36 x CMC de Span 20 ( $\gamma = 6 \%$ , rojo).

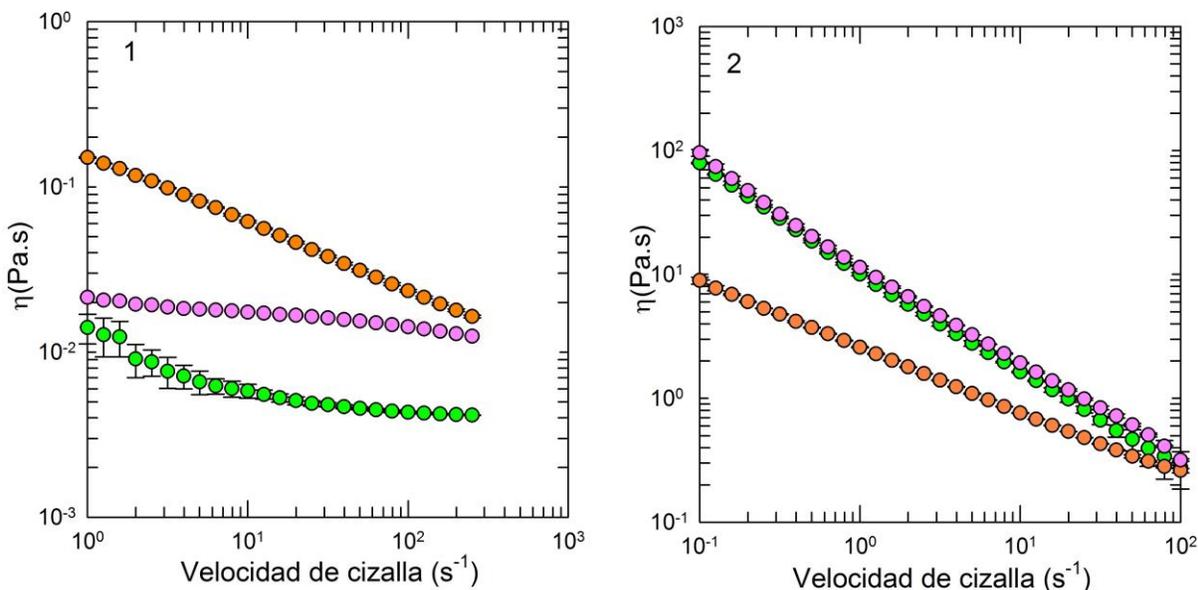


Figura 30. Curva de flujo: 1) Disoluciones precursoras y 2) Espumas 10 % de WPI + 28 x CMC de Span 20 + Polisacárido; 0.15 % de Guar (verde), 0.15 % de Xantana (naranja) y 0.20 % de  $\lambda$ -c (violeta).

Al igual que en el sistema WPI/ELS/Polisacárido,  $G'$  y  $G''$  aumentan conforme lo hace la viscosidad (Figura 31.1). La  $\tan \delta$  (Figura 31.2) permanece aproximadamente constante en el intervalo 1-9.85 rad/s, esto indica que los comportamientos elástico y viscoso ocurren en proporciones semejantes. La  $\tan \delta$  es similar para la disolución con Xantana y con cualquier surfactante que se utilizó. De esta forma, la adición de Span 20 sólo modifica las propiedades viscoelásticas en las disoluciones con Guar y  $\lambda$ -c de forma significativa, ya que sí hay un cambio en la  $\tan \delta$  con estos dos polisacáridos. La única diferencia entre el Span 20 y el ELS es que el Span 20 es un surfactante no iónico, y por ello no ejerce repulsiones electrostáticas como sucede con el ELS. Esto explica por qué el Span 20 modifica las propiedades de las disoluciones con Guar y con  $\lambda$ -c. Sin embargo, como sucede con el ELS, el incremento en la viscosidad es de mayor relevancia para la estabilidad de la espuma, al igual que la interacción proteína-polisacárido.

El barrido de frecuencia para las espumas (Figura 32.1) muestra el predominio de  $G'$  sobre  $G''$  en todo el intervalo de frecuencias con Guar y  $\lambda$ -c, mientras que la espuma con Xantana muestra valores de  $G'$  y  $G''$  iguales en un intervalo de 0.32 a 24.96 rad/s del mismo modo que ocurre para la espuma con ELS. Las  $\tan \delta$  (Figura 32.2) son similares que para el sistema con ELS (Figura

23.2). Entonces, la adición de Span 20 no modifica de forma importante el carácter viscoelástico de la espuma, cuyo comportamiento se debe principalmente al polisacárido añadido.

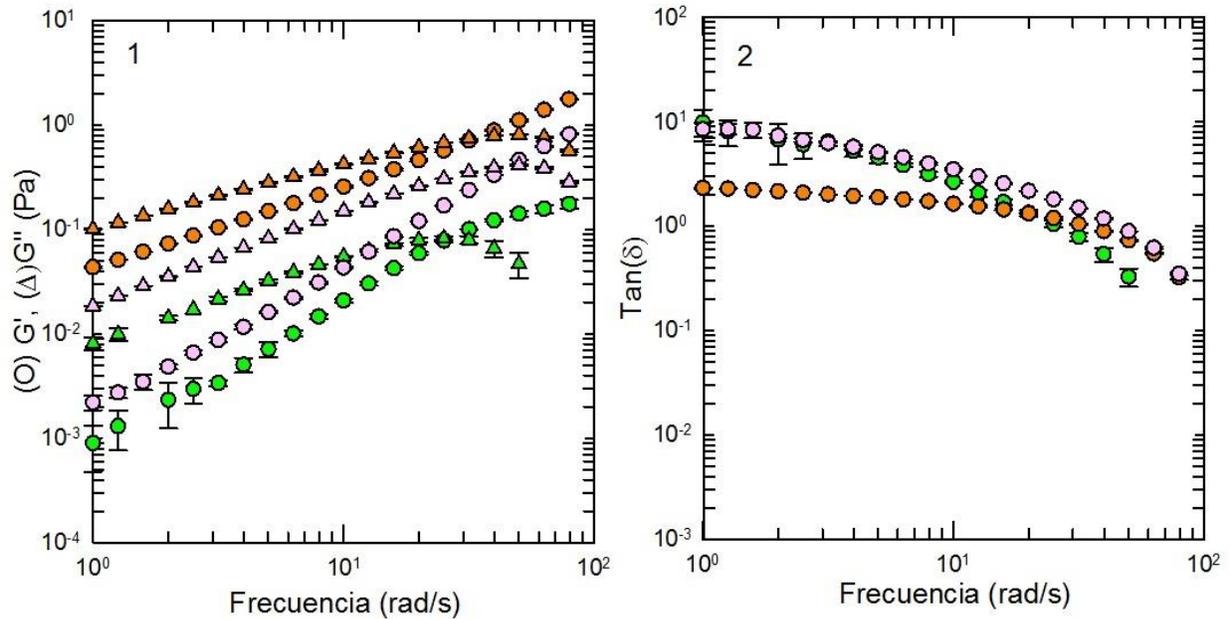


Figura 31. Disoluciones precursoras: 1) Barrido de frecuencia y 2)  $\tan \delta$ . 10 % de WPI + 28 x CMC Span 20 + Polisacárido; 0.15 % de Guar ( $\gamma = 50$  %, verde), 0.15 % de Xantana ( $\gamma = 50$  %, naranja) y 0.20 % de  $\lambda$ -c ( $\gamma = 50$  %, violeta).

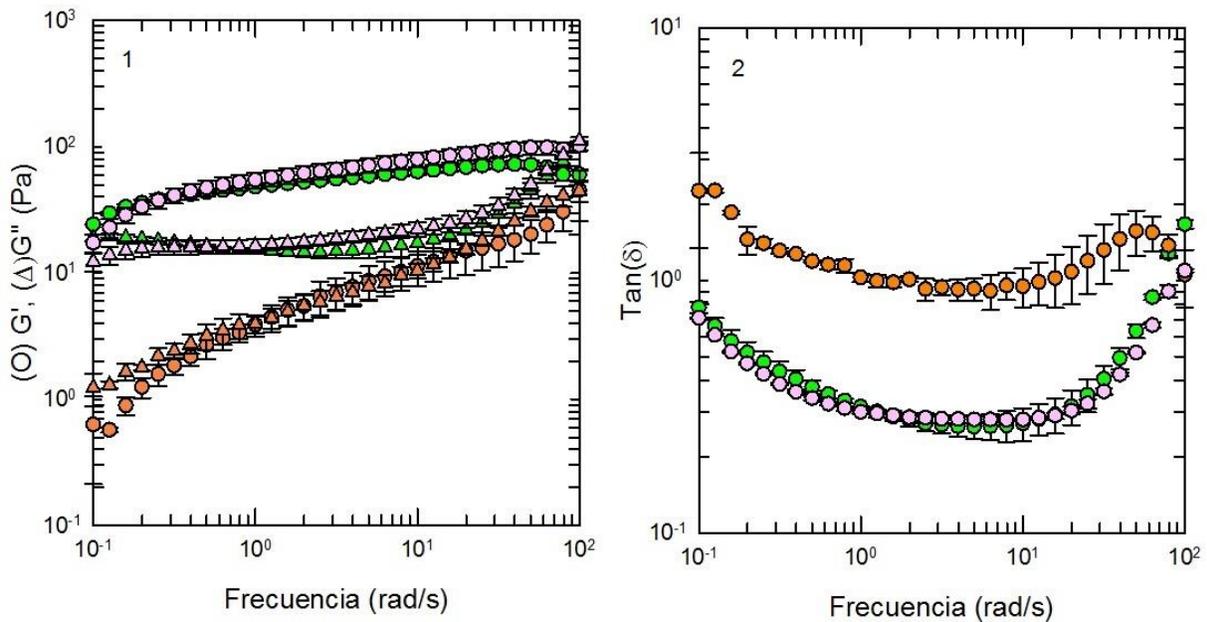


Figura 32. Espumas: 1) Barrido de frecuencia y 2)  $\tan \delta$ . 10 % de WPI + 28 x CMC de Span 20 + Polisacárido; 0.15 % de Guar ( $\gamma = 5$  %, verde), 0.15 % de Xantana ( $\gamma = 3$  %, naranja) y 0.20 % de  $\lambda$ -c ( $\gamma = 3$  %, rosa).

### 4.7.3 Tamaño de burbuja

La distribución de frecuencias para las espumas con 20 y 28 x CMC Span 20 (Figura 33.1) no muestra diferencias en el tamaño, mientras con 36 x CMC Span 20 hay menor desproporción. Sin embargo, el tamaño promedio de las burbujas es el mismo lo que explica por qué la velocidad de drenado es parecida para cualquier concentración de Span 20. La Figura 33.2 no muestra un cambio significativo en la desproporción del tamaño así como un cambio en este, por lo cual el tamaño de burbuja no es un factor importante en la estabilidad en comparación con el sistema WPI/ELS/Polisacárido.

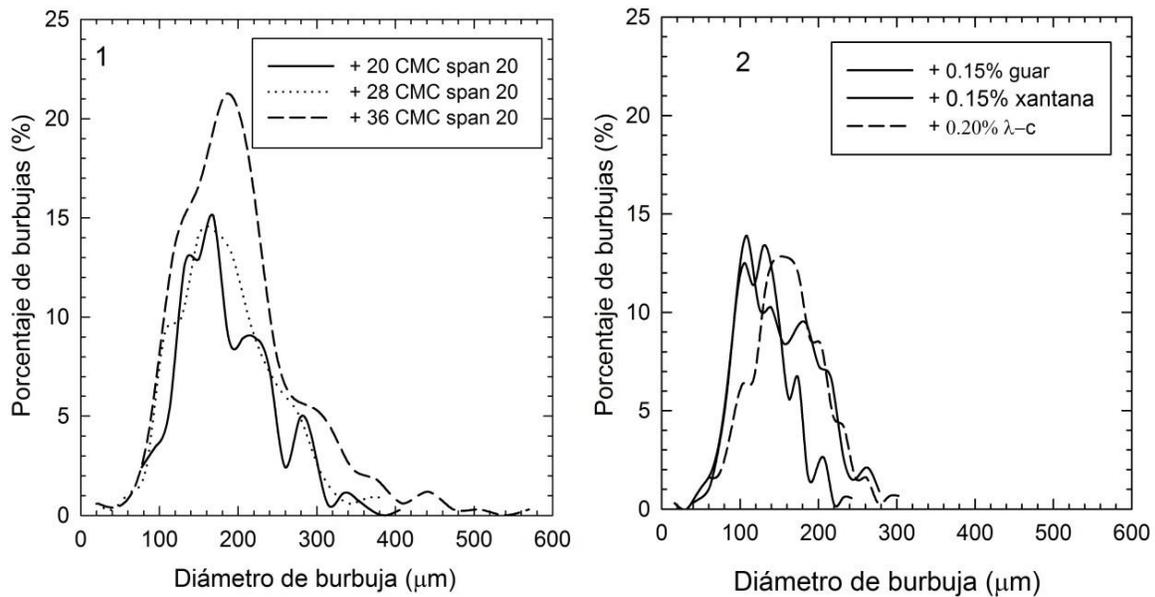


Figura 33. Distribución de frecuencia: 1) 10 % de WPI + Span 20 y 2) 10 % de WPI + 28 x CMC de Span 20 + Polisacárido.

### 4.8 Espumas líquidas WPI/Plastificante/Polisacáridos

El glicerol y el sorbitol son dos plastificantes frecuentemente utilizados para la formación de películas plásticas a partir de WPI. Se espera que al igual que las películas plásticas, se obtenga un material sólido pero que conserve la estructura al deshidratar la espuma líquida precursora en mezcla con un plastificante. Las conclusiones relevantes obtenidas, de la discusión previa, para la preparación de una espuma sólida con el mayor rendimiento posible son:

- La adición de un surfactante a una disolución de WPI disminuye el rendimiento provocado seguramente por la adsorción competitiva entre el surfactante y la proteína.

- Para el sistema WPI/Surfactante/Polisacárido, el tipo de polisacárido añadido modifica la estabilidad así como las propiedades de flujo y viscoelásticas, y permite obtener espumas estables.

Por ello, las mezclas usadas para formar espumas sólidas son aquellas que contienen un plastificante y un polisacárido. Este último con la finalidad de que la espuma líquida sea estable y evitar, en lo posible, su drenado durante la deshidratación. Las formulaciones usadas se muestran en la Tabla 11.

Tabla 11. Formulaciones de las espumas sólidas.

Formulación	Notación	Formulación	Notación
10 % WPI + 7 % Glicerol	WG	10 % WPI + 12 % Sorbitol	WS
10 % WPI + 7 % Glicerol + 0.15 % Guar	WGG	10 % WPI + 12 % Sorbitol + 0.15 % Guar	WSG
10 % WPI + 7 % Glicerol + 0.20 % $\lambda$ - carragenina	WGLC	10 % WPI + 12 % Sorbitol + 0.20 % $\lambda$ -carragenina	WSLC
10 % WPI + 7 % Glicerol + 0.15 % Xantana	WGX	10 % WPI + 12 % Sorbitol + 0.15 % Xantana	WSX

La justificación de las concentraciones de 7 % de glicerol y 12 % de sorbitol se discute en la Sección 4.8.4

#### 4.8.1 Rendimiento y estabilidad de las espumas líquidas precursoras de las espumas sólidas

La Figura 34 muestra que el mayor rendimiento ocurre para las espumas sin polisacárido. De ellas, WG tiene un rendimiento de 200 % y WS de 190 %, el cual disminuye con la adición de un polisacárido, de la misma forma que en los sistemas WPI/Surfactante/Polisacárido. Las espumas con menor rendimiento son aquellas elaboradas con  $\lambda$ -carragenina y Xantana.

Las curvas de estabilidad (Figura 35) muestran que las espumas líquidas menos estables son aquellas que no contienen polisacárido con WG y WS drenando por completo a los 70 min. Las más estables son las que contienen Xantana; WGX drena una fracción de 0.19 en 150 min y WSX una fracción de 0.18 a los mismos 150 min. Las espumas con Guar presentan menor estabilidad que las que contienen  $\lambda$ -c con estas últimas, WGLC y WSLC, drenadas a los 150 min y WGG y WSG a los 100 y 110 min, respectivamente. Lo anterior concuerda con el

orden de estabilidad de acuerdo con el tipo de polisacárido agregado cuando se comparan con las espumas con surfactante.

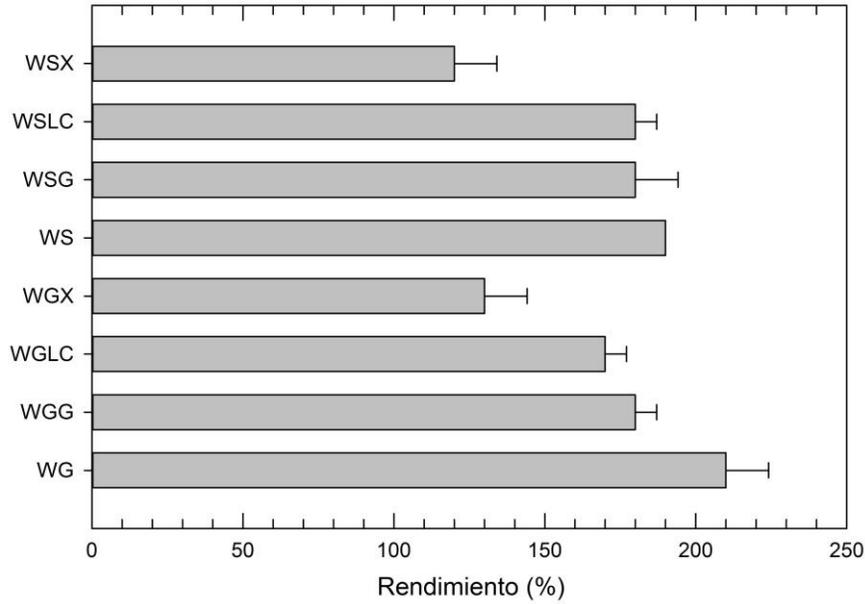


Figura 34. Rendimiento de las espumas líquidas precursoras de las espumas sólidas.

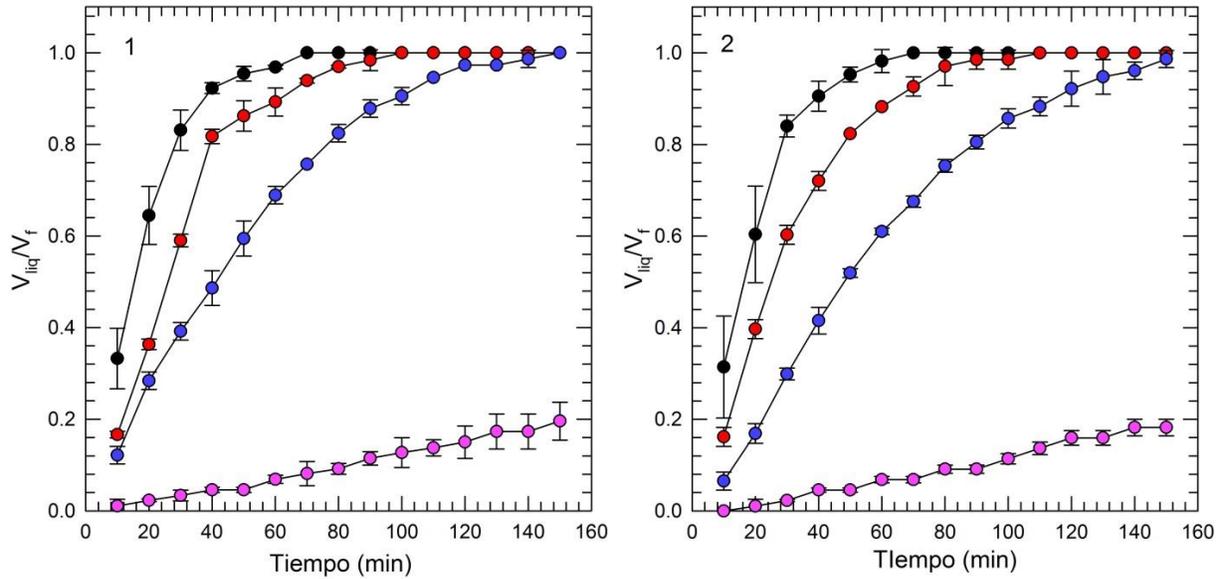


Figura 35. Curvas de estabilidad: 1) WPI + glicerol + polisacáridos y 2) WPI + sorbitol + polisacáridos. Sin polisacárido (negro), 0.15 % de Guar (rojo), 0.20 % de  $\lambda$ -c (azul) y 0.15 % de Xantana (rosa).

En conclusión, la estabilidad de los sistemas de tres componentes WPI/Surfactante/Polisacárido y WPI/Plastificante/Polisacárido depende de manera importante del polisacárido agregado, ya que este incrementa su viscoelasticidad superficial.

Los tiempos de vida media disminuyen cuando a las formulaciones, en lugar de plastificante, se les añade surfactante. Esta disminución o aumento de  $t_{1/2}$  para las formulaciones con plastificante se puede atribuir a que la adición de un plastificante aumenta la viscosidad (Figura 36) con respecto a las que tienen surfactante, además de que no hay adsorción competitiva entre el plastificante y la proteína. Con ello aumenta la estabilidad de la espuma líquida por las razones discutidas en las Secciones 4.5 y 4.7, aumento en la viscosidad y la no adsorción competitiva entre la proteína y un surfactante. De la Tabla 12 y de acuerdo con el análisis de varianza, todos los pares, con excepción del par WGX-WSX son significativamente iguales ( $p < 0.05$ ) en sus tiempos de vida media, experimentalmente estos tiempos de vida media están por arriba de 150 min e interpolando de acuerdo a la Ecuación 30, los valores son 782.26 y 830.63 min para WGX y WSX, respectivamente. El significado de  $t_{1/2}$  concuerda con los tiempos observados experimentalmente, con excepción de las formulaciones con  $\lambda$ -c y Xantana, para las cuales los valores de  $t_{1/2exp}$  son mayores de 25 min, y para tiempos mayores la Ecuación 28 es un modelo de regresión.

Tabla 12. Parametros de estabilidad de las espumas liquidas precursoras de las espumas sólidas.

Formulación	$t_{1/2}$ (min)	r	$t_{1/2exp}$ (min)
WG	14.76	0.982	14.89 ± 2.12
WGG	34.01	0.977	25.74 ± 0.97
WGX	47643593.70	0.990	s.i.
WGLC	89.27	0.995	41.69 ± 2.88
WS	15.94	0.979	16.17 ± 4.00
WSG	35.96	0.985	24.47 ± 0.99
WSX	26295415.58	0.984	s.i.
WSLC2	152.51	0.994	47.87 ± 1.11

s.i. Sin interpolación

#### 4.8.2 Propiedades de flujo y viscoelasticidad de las disoluciones precursoras y sus espumas

Las curvas de flujo (Figura 36) muestran que las formulaciones sin polisacárido presentan un comportamiento newtoniano y son las que tienen menor viscosidad, mientras que la adición de un polisacárido aumenta su viscosidad y modifica su comportamiento ante la deformación de cizalla. De acuerdo con los valores de  $n$  de la Tabla 13, las formulaciones con polisacárido presentan un comportamiento reofluidizante,  $n < 1$ . La adición de sorbitol en lugar de glicerol aumenta ligeramente la viscosidad de las disoluciones precursoras, que responden de forma similar ante una deformación de cizalla.

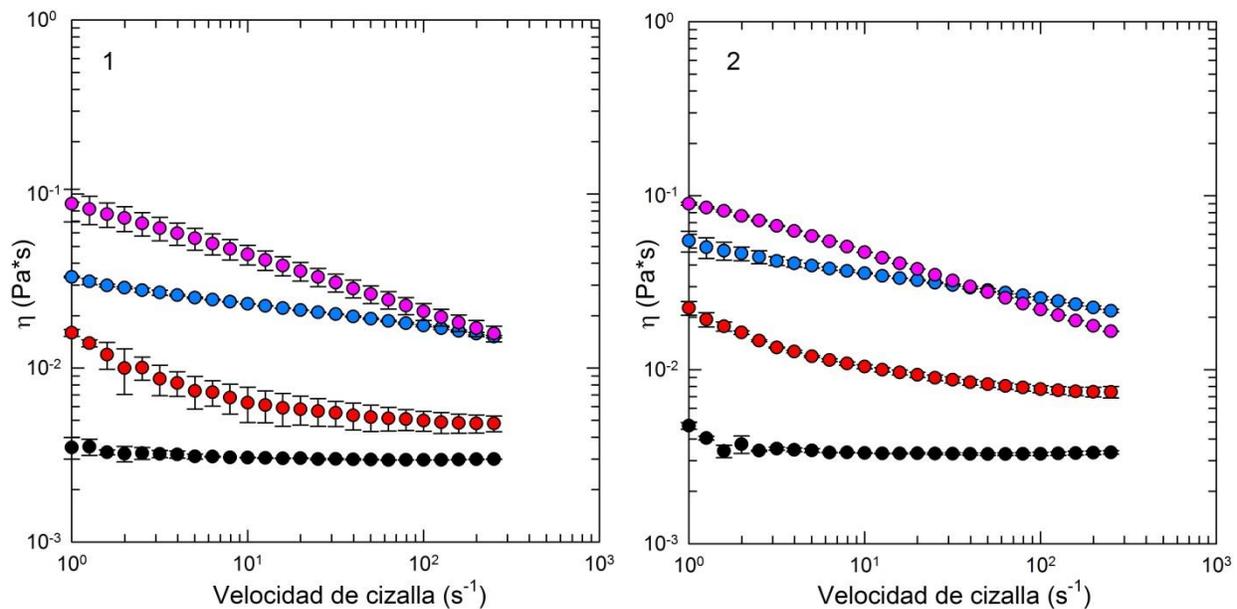


Figura 36. Curva de flujo para disoluciones precursoras: 1) WPI + glicerol + polisacáridos y 2) WPI + sorbitol + polisacáridos. Sin polisacárido (negro), 0.15 % de Guar (rojo), 0.20 % de  $\lambda$ -c (azul) y 0.15 % de Xantana (rosa).

En la Figura 37.1 se observa que en todos los casos  $G''$  predomina sobre  $G'$ , es decir, el comportamiento viscoso sobre el elástico. Para las formulaciones con glicerol los cruces entre los módulos ocurren para una frecuencia de 15.85, 31.62, 50.12 y 31.63 rad/s para WG, WGG, WGX y WGLC, de manera respectiva. Este cambio es más notorio para la disolución sin polisacárido. Las disoluciones con polisacárido presentan comportamientos similares ya que la separación entre sus módulos es parecida, lo que se corrobora con  $\tan \delta$  (Fig. 38.1.). La única que difiere en su comportamiento es WG.

Tabla 13. Parámetros de flujo.

Formulación	Disolución			Espuma		
	K (Pa·s <sup>n</sup> )	n	r	K (Pa·s <sup>n</sup> )	n	r
WG	0.003	0.974	0.819	8.313	0.020	1.000
WGG	0.014	0.761	0.958	10.594	0.044	1.000
WGX	0.032	0.866	0.999	2.775	0.480	1.000
WGLC	0.089	0.696	0.997	10.541	0.042	0.998
WS	0.004	0.965	0.749	6.964	0.060	0.999
WSG	0.019	0.777	0.953	9.353	-0.001	0.999
WSX	0.093	0.843	0.999	3.469	0.442	1.000
WSLC	0.052	0.698	0.995	7.707	0.202	0.998

De igual forma, de la Figura 37.2, los cruces entre  $G'$  y  $G''$  para las formulaciones WS, WSG, WSX y WSLC son 15.85, 31.63, 50.12, 39.81 rad/s, de manera respectiva, con los valores de los cruces, y con ello los intervalos de frecuencias, iguales a sus análogos con glicerol. Además, se observa el mismo comportamiento que las disoluciones con glicerol y los valores, para los cuales  $G'$  y  $G''$  son iguales. La Figura 37.2 muestra que  $\tan \delta$  presenta el mismo comportamiento que las disoluciones análogas de la Figura 37.1. Se concluye que el comportamiento viscoelástico es el mismo para los sistemas WPI/Plastificante/Polisacárido con el mismo tipo de polisacárido.

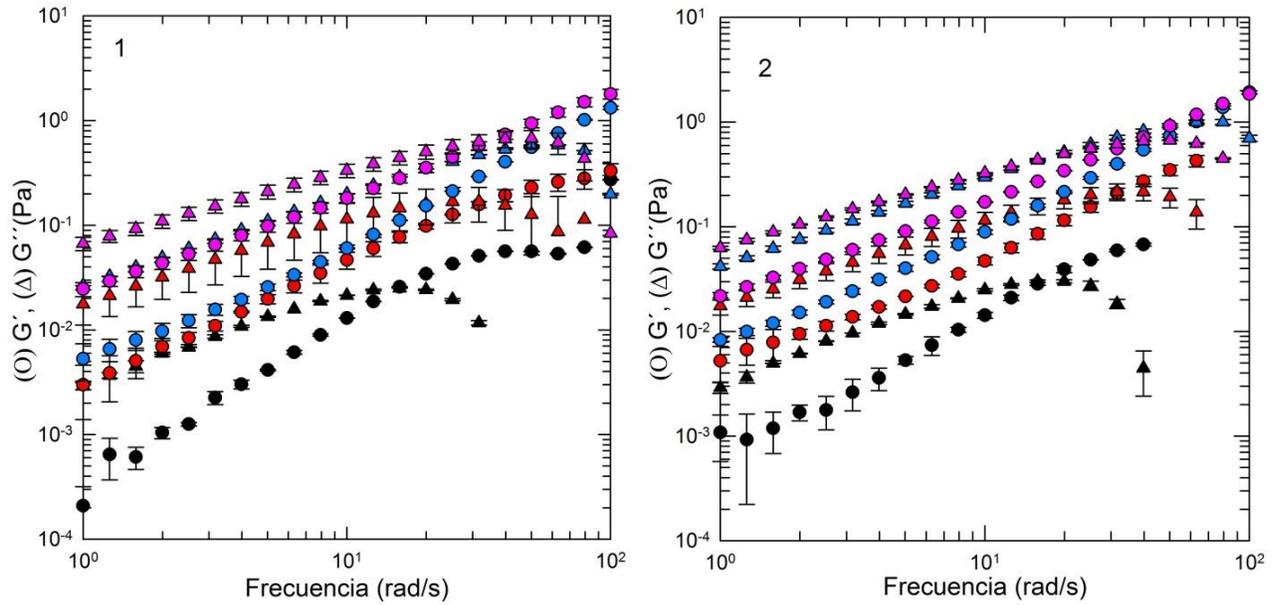


Figura 37. Barrido de frecuencia para las disoluciones precursoras: 1) WPI + glicerol + polisacáridos y 2) WPI + sorbitol + polisacáridos; sin polisacárido ( $\gamma_{\text{glicerol}} = 50\%$ ;  $\gamma_{\text{sorbitol}} = 50\%$ , negro), 0.15 % de Guar ( $\gamma_{\text{glicerol}} = 30\%$ ;  $\gamma_{\text{sorbitol}} = 30\%$ , rojo), 0.20 % de  $\lambda$ -c ( $\gamma_{\text{glicerol}} = 50\%$ ;  $\gamma_{\text{sorbitol}} = 50\%$ , azul) y 0.15 % de Xantana ( $\gamma_{\text{glicerol}} = 20\%$ ;  $\gamma_{\text{sorbitol}} = 30\%$ , rosa).

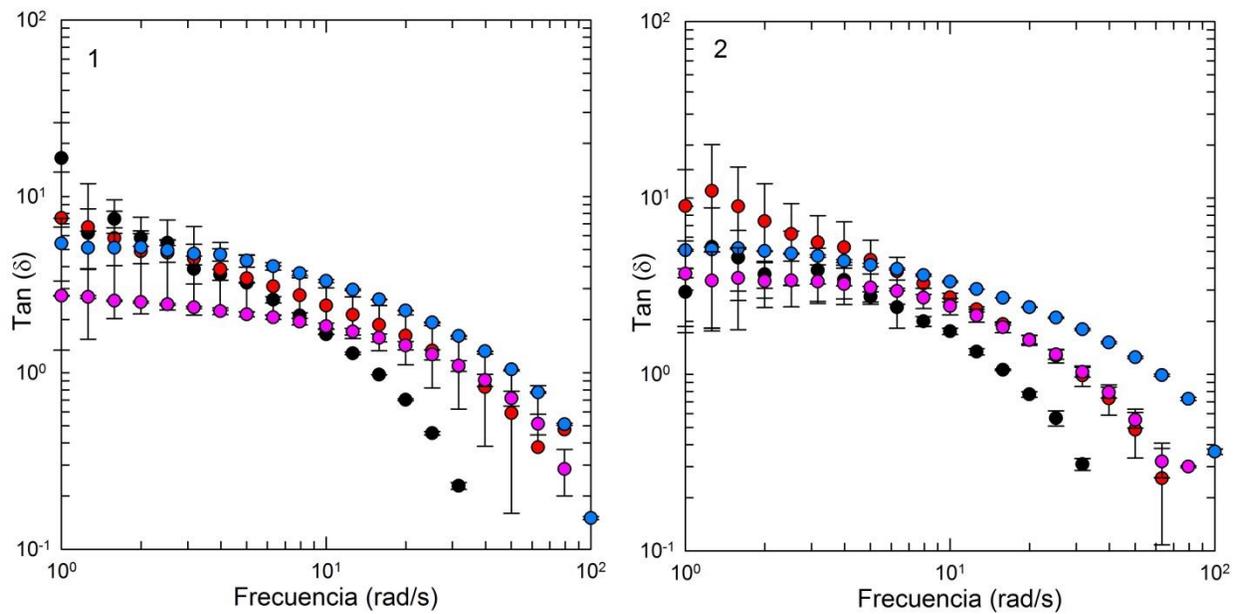


Figura 38.  $\text{Tan } \delta$  para las disoluciones precursoras: 1) WPI + glicerol + polisacáridos y 2) WPI + sorbitol + polisacáridos; sin polisacárido ( $\gamma_{\text{glicerol}} = 50\%$ ;  $\gamma_{\text{sorbitol}} = 50\%$ , negro), 0.15 % de Guar ( $\gamma_{\text{glicerol}} = 30\%$ ;  $\gamma_{\text{sorbitol}} = 30\%$ , rojo), 0.20 % de  $\lambda$ -c ( $\gamma_{\text{glicerol}} = 50\%$ ;  $\gamma_{\text{sorbitol}} = 50\%$ , azul) y 0.15 % de Xantana ( $\gamma_{\text{glicerol}} = 20\%$ ;  $\gamma_{\text{sorbitol}} = 30\%$ , rosa).

La Figura 39 muestra el mismo comportamiento ante la deformación de cizalla de las espumas para los pares WPI/Plastificantes/Polisacárido con el mismo polisacárido. Los correspondientes valores de  $n$  (Tabla 13) son significativamente iguales ( $p < 0.05$ ). Las espumas con menor resistencia ante una deformación de cizalla y una viscosidad inicial aparente de 10 Pa·s son las que no contienen polisacárido. Las espumas con polisacárido muestran viscosidades aparentes iniciales similares (*ca.* 80 Pa·s) con WGX y WSX, las cuales son más resistentes ante la deformación de cizalla, es decir, presentan una disminución de la viscosidad menor con respecto a las demás espumas. Este mismo comportamiento se observa en las espumas con surfactante, siendo que en este sistema no hay adsorción competitiva, y el comportamiento a una deformación de cizalla es debido puramente a la viscosidad.

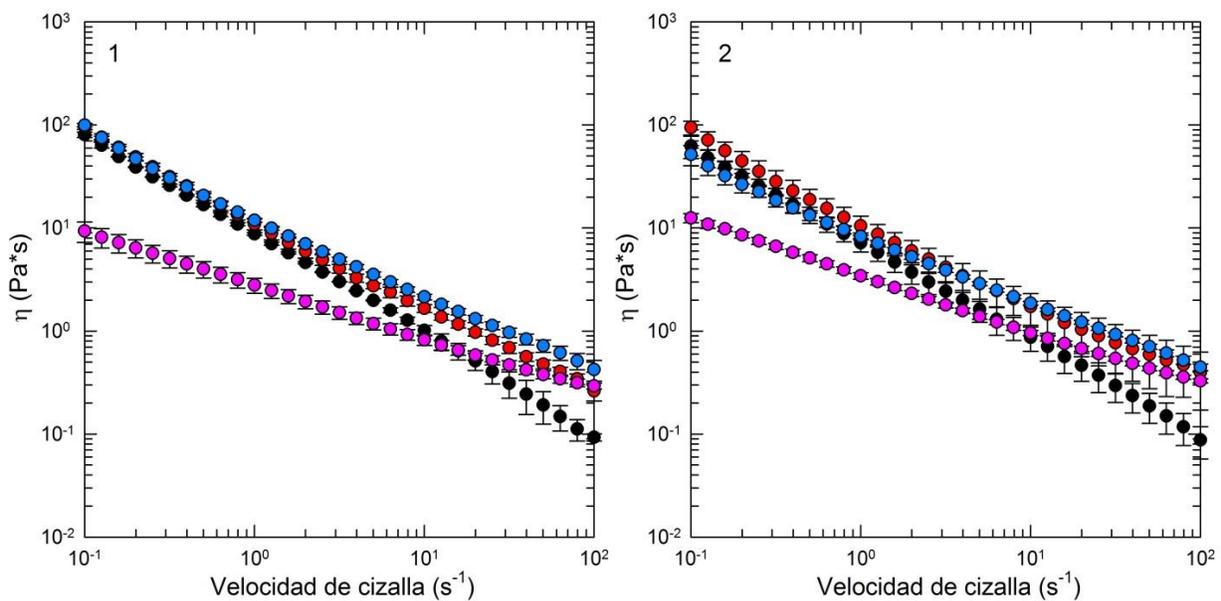


Figura 39. Curva de flujo para las espumas: 1) WPI + glicerol + polisacáridos y 2) WPI + sorbitol + polisacáridos. Sin polisacárido (negro), 0.15 % de Guar (rojo), 0.20 % de  $\lambda$ -c (azul) y 0.15 % de Xantana (rosa).

El barrido de frecuencia para las espumas (Figura 40.1) muestra un predominio significativo de  $G'$  sobre  $G''$  con excepción de WGX, en la cual para un intervalo de frecuencias de 2.6 a 100 rad/s los módulos presentan valores similares y con ello un comportamiento elástico y viscoso aparentemente iguales. Los cruces entre  $G'$  y  $G''$  ocurren en 63.09, 79.43, 98.06 rad/s para WG, WGG y WGLC, respectivamente. Estos cruces sugieren un comportamiento elástico para intervalos de frecuencias grandes con la adición de Guar o de  $\lambda$ -c.

Las espumas con sorbitol (Figura 41.2) exhiben el mismo comportamiento viscoelástico que sus análogas con glicerol. Esto indica que la adición de polisacárido define significativamente el comportamiento viscoelástico de las espumas líquidas, mientras que la Figura 40.2 se puede observar que la separación entre  $G'$  y  $G''$  es ligeramente menor que las que contienen glicerol. Para WSX se presentan dos cruces, en el intervalo de 0 a 5.50 rad/s predomina nuevamente el carácter viscoso, de 5.50 a 32.02 rad/s el carácter elástico y de 32.02 a 100 rad/s el carácter viscoso. Estos distintos comportamientos ante la frecuencia señalan alguna interacción entre la Xantana y el plastificante. Esta interacción podría ser ocasionada por las cargas negativas de este polisacárido que interactúan con el plastificante, mediante sus grupos  $-OH$  y el carácter dipolar, se establece interacciones puentes de hidrogeno, dipolo-dipolo y dipolo-dipolo inducido, lo cual también se muestra en el distinto comportamiento ante la deformación de cizalla.

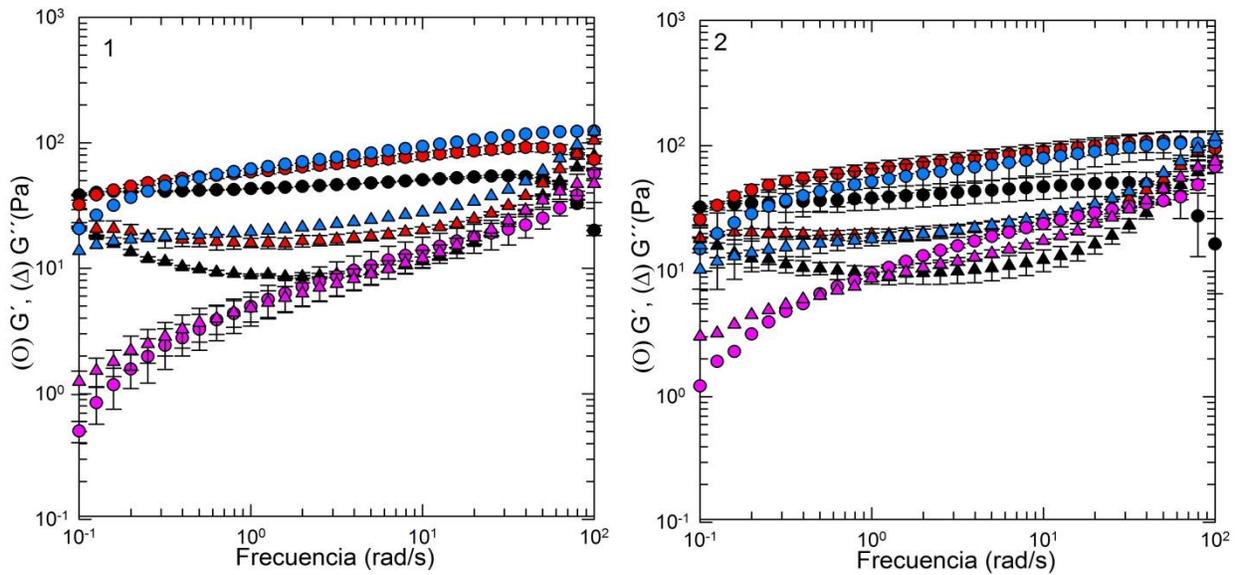


Figura 40. Barrido de frecuencia para las espumas: 1) WPI + glicerol + polisacáridos y 2) WPI +sorbitol + polisacáridos; sin polisacárido ( $\gamma_{\text{glicerol}} = \gamma_{\text{sorbitol}} = 3\%$ , negro), 0.15 % de Guar ( $\gamma_{\text{glicerol}} = 1\%$ ;  $\gamma_{\text{sorbitol}} = 1.5\%$ , rojo), 0.20 % de  $\lambda$ -c ( $\gamma_{\text{glicerol}} = \gamma_{\text{sorbitol}} = 2\%$ , azul) y 0.15 % de Xantana ( $\gamma_{\text{glicerol}} = 0.8\%$ ;  $\gamma_{\text{sorbitol}} = 0.4\%$ , rosa).

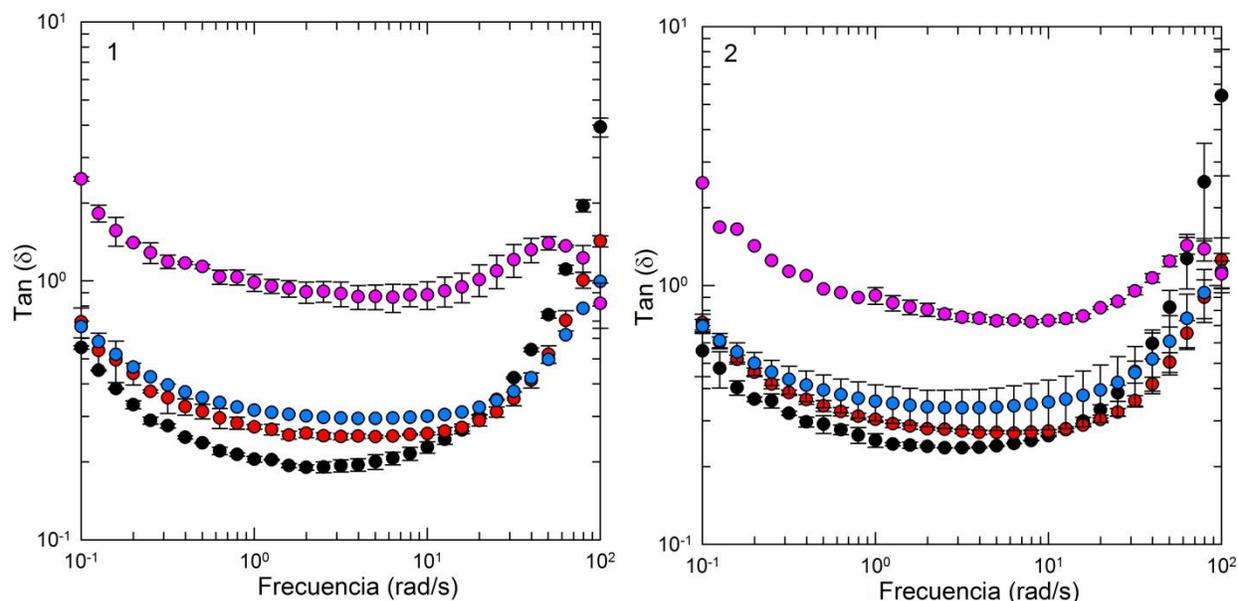


Figura 41.  $\text{Tan } \delta$  para las espumas: 1) WPI + glicerol + polisacáridos y 2) WPI + sorbitol + polisacáridos; sin polisacárido ( $\gamma_{\text{glicerol}} = \gamma_{\text{sorbitol}} = 3 \%$ , negro), 0.15 % de Guar ( $\gamma_{\text{glicerol}} = 1 \%$ ;  $\gamma_{\text{sorbitol}} = 1.5 \%$ , rojo), 0.20 % de  $\lambda$ -c ( $\gamma_{\text{glicerol}} = \gamma_{\text{sorbitol}} = 2 \%$ , azul) y 0.15 % de Xantana ( $\gamma_{\text{glicerol}} = 0.8 \%$ ;  $\gamma_{\text{sorbitol}} = 0.4 \%$ , rosa).

### 4.8.3 Tamaño de burbuja

Las distribuciones de frecuencias indican que las espumas con mayor tamaño de burbuja son aquellas sin polisacárido, y dicho tamaño disminuye con la adición de algún polisacárido (Figura 42). Este comportamiento también se observa en las espumas con surfactante en lugar de plastificante.

Las espumas WG y WS presentan la misma distribución de frecuencias con un tamaño de burbuja medio de aproximadamente  $110 \mu\text{m}$  de diámetro, y las espumas WGG y WGLC de casi  $105$  y  $97 \mu\text{m}$  de diámetro, de manera respectiva. Las últimas dos distribuciones son aparentemente iguales salvo por un desplazamiento hacia mayores tamaños para WGG. Esto concuerda con el hecho de que WGG presenta menor estabilidad que WGLC, lo cual relaciona la estabilidad con el tamaño de burbuja. Para WGX la media en el tamaño de *ca.*  $75 \mu\text{m}$  de diámetro, con una distribución más cerrada con respecto a las demás espumas. El menor tamaño de burbuja concuerda con la mayor estabilidad.

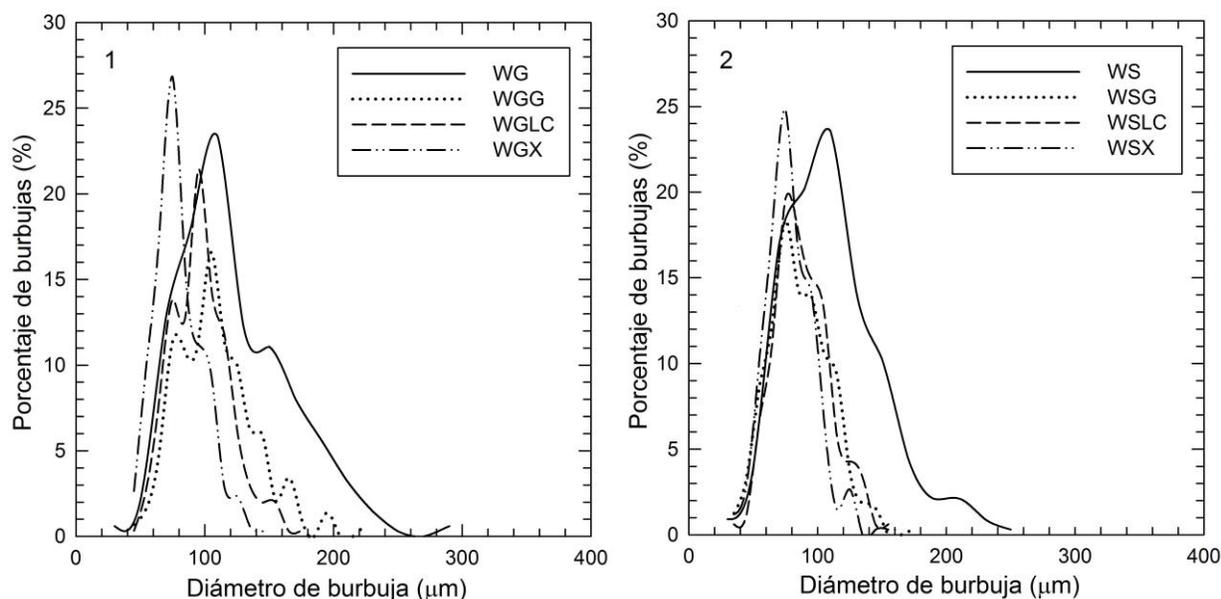


Figura 42. Distribución de frecuencias: 1) WPI + glicerol + polisacàridos y 2) WPI + sorbitol + polisacàridos.

Las espumas WSG y WSLC presentan un tamaño de burbuja medio de 78 y 90  $\mu\text{m}$  de diámetro con distribuciones de burbuja iguales, mientras que WSX presenta un tamaño medio de 75  $\mu\text{m}$ . Los valores para WSG y WSLC son menores en relación con sus análogos con glicerol, lo cual concuerda con el hecho de que WSG y WSLC también presentan mayor estabilidad, es decir,  $t_{1/2}$  mayores. La espuma WSX presenta aparentemente la misma distribución de frecuencia que WGX, lo que sugiere que presentarían una curva de estabilidad semejante. Sin embargo, esto no sucede dado que los parámetros  $k$  y  $t_{1/2}$  difieren significativamente, y esto indica nuevamente interacciones entre el plastificante y la Xantana, siendo este el polisacàrido con un fuerte carácter negativo.

#### 4.8.4 Determinación de las concentraciones para las mezclas

Para la formación de espumas sólidas se utilizó una concentración de 10 % de WPI y 0.15 % de Guar, 0.15 % de Xantana y 0.20 % de  $\lambda$ -carragenina. Para obtener la concentración de plastificante se prepararon películas plásticas de WPI/Plastificante con una concentración de 10 % de WPI de acuerdo con el apartado 3.6. La concentración buscada de plastificante correspondió con la mínima concentración que permite obtener una película plástica flexible y fácil de desprenderse del recipiente en el cual se vertió la disolución precursora. Para una

concentración de 7 %de glicerol y 12 %de sorbitol se obtuvieron películas con dichas características.

#### 4.8.5 Determinación de las condiciones de operación

A partir de 50 mL de una disolución con 10 % de WPI más 7 % de Glicerol se formó una espuma líquida la cual se vertió en un vaso de precipitados de 600 mL. Luego se calentó en un horno microondas a potencia baja durante 2 a 9 min en etapas de 1 min. Posteriormente se secó en un horno convectivo. Se obtuvo el volumen de la espuma sólida el cual se aproximó al volumen de un disco y mediante el desplazamiento de partículas esféricas de un diámetro de 1 mm. La Figura 43 muestra el volumen obtenido para cada tiempo de calentamiento en el horno de microondas. Se obtiene un mayor volumen con un calentamiento de 6 min. Para potencias grandes la espuma se derrama del recipiente. Hay una relación aproximada de la altura de la espuma vertida inicialmente con el recipiente de 1:4, es decir, la espuma aumenta su volumen inicial más de 4 veces al ser calentada con potencias grandes. Conforme ocurre el calentamiento hay un aumento de volumen de la espuma seguido de una disminución en el momento en el que ocurre el cambio de potencia del horno. Esto se debe a que el calentamiento provoca la evaporación de agua y con ello un crecimiento en las burbujas de la espuma.

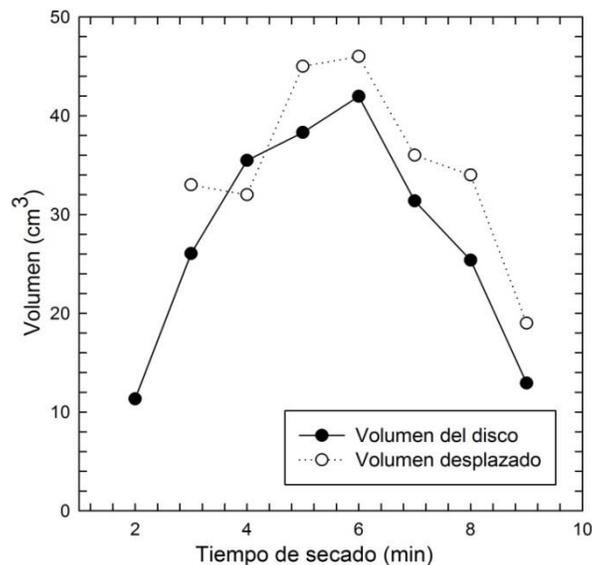


Figura 43. Volumen de espuma obtenido en función del tiempo de secado en horno de microondas.

Una vez que se determinó el tiempo del primer calentamiento, se obtuvieron espumas líquidas a partir de 100 mL de disolución con 10 % WPI más 7 % de glicerol y se hizo un primer

calentamiento en horno de microondas. Al final del calentamiento la mayoría de la espuma drenó en el recipiente. Se realizó el segundo calentamiento y después de 2 h no se observó formación de espuma sólida. Se aumentó el tiempo del primer secado a 7 min, y después del segundo se obtuvo una espuma con menor volumen, *ca* .25 cm<sup>3</sup>, respecto al que se obtuvo con 50 mL de disolución precursora con 6 min de calentamiento en horno de microondas.

Se concluye que las espumas líquidas formadas a partir de 50 mL de una disolución precursora con 10 % WPI más 7 % de glicerol sometidas a un primer calentamiento en horno de microondas por 6 min a potencia baja y un segundo calentamiento a  $45 \pm 1$  °C por 24 h en un horno convectivo permiten obtener espumas sólidas de mayor volumen. Para obtener tiras de espuma sólida de 7 cm x 1cm x 0.5 cm se prepararon estas espumas en un recipiente rectangular de 14 cm x 10 cm x 4 cm. Se obtuvieron espumas sólidas a partir de 50 y 100 mL de disolución, solamente 10 % WPI más 7 % de glicerol, vertidas en el recipiente rectangular llegando a las mismas conclusiones. Sin embargo, los volúmenes finales no fueron los mismos que las espumas vertidas en el vaso de precipitados. El volumen de la espuma se obtuvo aproximándolo al de una placa rectangular, y con base en este resultado se calculó el rendimiento conforme a la Ecuación 24.

Se han obtenido espumas sólidas a base de almidón mediante extrusión, horneado en un horno caliente, calentamiento por microondas e intercambio de disolventes (Soykeabkaew *et al.*, 2015). En la formación de estas espumas sólidas por el calentamiento en microondas, cuando se excede la temperatura de ebullición del agua, la humedad se transforma en vapor sobrecalentado generando alta presión en el interior. Los gránulos de almidón comienzan a gelatinizar y luego los gránulos hinchados se fusionan en cierto grado entre sí. A continuación, por la presión de vapor de agua en la burbuja, se expande la estructura aireada para crear una estructura celular sólida (Boischot, Moraru, Cokini, 2003; Lee, Lim, Lim & Lim, 2000).

De acuerdo con lo mencionado anteriormente, se propone lo siguiente como mecanismo de formación de una espuma sólida a base de aislado de suero lácteo. Una vez formada la espuma líquida, y con ello la estructura aireada, al alcanzar la temperatura de ebullición del agua durante el calentamiento por microondas se genera vapor de agua, debido a la presencia de humedad en la espuma, generando alta presión dentro de las burbujas. Además, se promueve el entrecruzamiento entre el plastificante y la proteína, el cual se ha reportado para la preparación de películas plásticas (ver Sección 3.6), dado que, cuando las proteínas son sometidas a altas temperaturas se desnaturalizan y en cierto grado de despliegue que expone los grupos de los

aminoácidos que interactúan con los grupos –OH por interacciones puentes de hidrógeno. Además, el glicerol y el sorbitol tienen momentos dipolares de 2.6 y 3.3 D (Rizk & Elanwar, 1967; Power, Johari, Vij, 2003), de manera respectiva, presentando dipolos y por ende se pueden establecer interacciones dipolo-dipolo con los restos de aminoácidos. Al terminar el calentamiento se tiene una estructura semi-sólida con un exceso de humedad, en la cual la proteína y el plastificante se encuentran entrelazados y posiblemente la proteína se encuentre desnaturalizada, de manera limitada o totalmente, debido al calentamiento. Para eliminar este exceso de humedad se seca en un horno convectivo, a una temperatura menor y expuesta a corrientes de aire. También existen interacciones entre la proteína y el polisacárido en el seno interfacial, y es de esperarse que la influencia que tienen estas interacciones en la estructura formada en las espumas líquidas, se manifieste en las espumas sólidas.

Pérez-Gago & Krochta (2001) al trabajar con películas plásticas a partir de WPI, mencionan que una variación del tiempo de calentamiento y la temperatura influyen en el grado de reticulación de la proteína. Esta variación de tiempo de calentamiento y temperatura ocurre por la variación de potencia en el horno de microondas y el tiempo de exposición. De acuerdo con la Figura 43 y los diferentes volúmenes finales alcanzados a distintos tiempos, esta variación es importante para la obtención de la espuma sólida y su volumen final.

## **4.9 Espumas sólidas de WPI/Plastificantes/Polisacárido**

### **4.9.1 Volumen final y rendimiento**

La Figura 44 muestra las imágenes de las espumas sólidas.

La Figura 45 muestra un mayor volumen en las espumas que contienen sorbitol como plastificante si se comparan con las formulaciones análogas con excepción de plastificante, esto es las que contienen glicerol. Las formulaciones WGLC, WGX, WSLC y WSX presentan volúmenes máximos de 29.902, 34.132, 47.317 y 39.070 cm<sup>3</sup>. Esto indica que la adición de  $\lambda$ -c y Xantana promueven un mayor volumen final. Este resultado concuerda con el aumento en la estabilidad ante el drenado de la espuma líquida, lo que aumenta la estabilidad durante el secado, es decir, la espuma drena menos durante el secado.

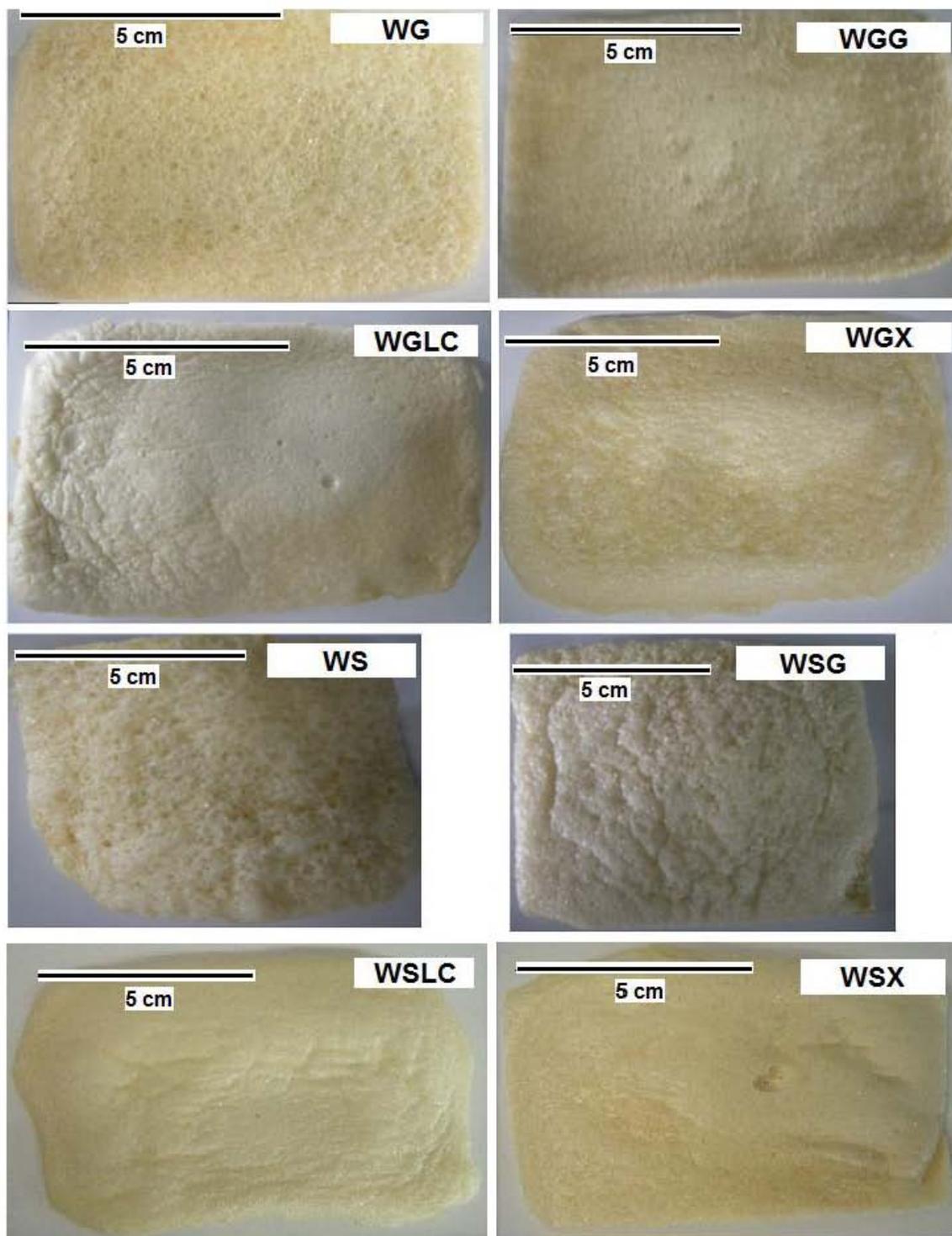


Figura 44. Espumas sólidas.

Las espumas WG, WGG, WS y WSG presentan los respectivos volúmenes menores, 19.912, 28.679, 26.553 y 28.430 cm<sup>3</sup>. Las espumas líquidas precursoras son las más estables ante el

drenado y por tanto durante el secado. El rendimiento, con respecto al volumen inicial de la espuma líquida presenta el mismo comportamiento que el del volumen final, esto es, hay mayores rendimientos para espumas con mayor volumen, y por el contrario menores rendimientos para espumas con menor volumen. Los valores negativos para el rendimiento de la espuma líquida precursora indican que el volumen final es menor que el volumen inicial. La Figura 46 muestra imágenes de microscopio óptico de las espumas sólidas.

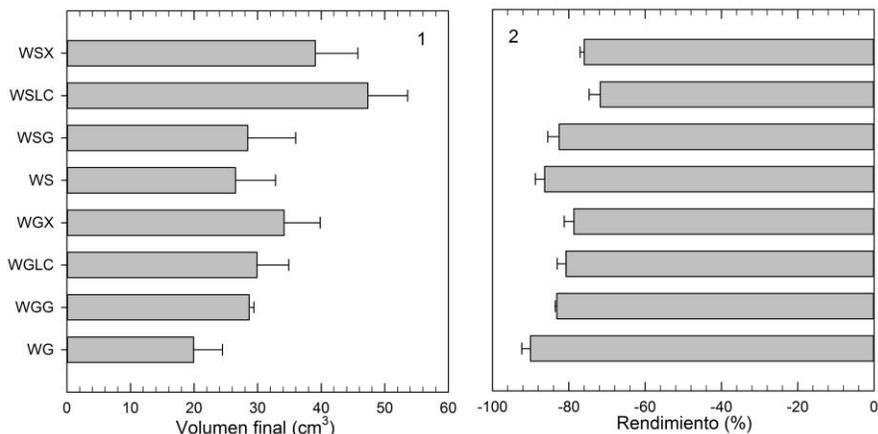


Figura 45. Volumen y rendimiento de las espumas sólidas.

#### 4.9.2 Tamaño de poro

En la Figura 47 se observa un mayor tamaño de poro para la espuma WG y menor para las espumas con polisacárido. Un menor tamaño de poro de las espumas concurda un mayor volumen final, WGLC, WGX, WSLC y WSX. La desproporción del tamaño de poro es menor para las espumas con  $\lambda$ -c y Xantana lo cual se observa en la uniformidad de su correspondiente superficie (Figura 44). Por ende la adición de  $\lambda$ -c y Xantana, promueve un menor tamaño de poro, que está de acuerdo con la estabilidad de las espumas líquidas precursoras, ya que siendo éstas más estables, la coalescencia es menor y con ello se produce un menor tamaño de poro final. Además, se observa una menor desproporción en el tamaño de poro en las espumas con sorbitol con respecto a las que tiene glicerol, ya que mantienen una relación con el volumen final, el cual es mayor para las espumas con sorbitol, es decir, la adición de sorbitol promueve una menor desproporción en el tamaño de poro y mayores volúmenes finales. Las espumas WS y WSG tienen un tamaño de poro similar que concurda con las similitudes en el volumen final y su superficie (Figura 44). La espuma WSLC tiene el mayor tamaño de poro y la superficie más uniforme.

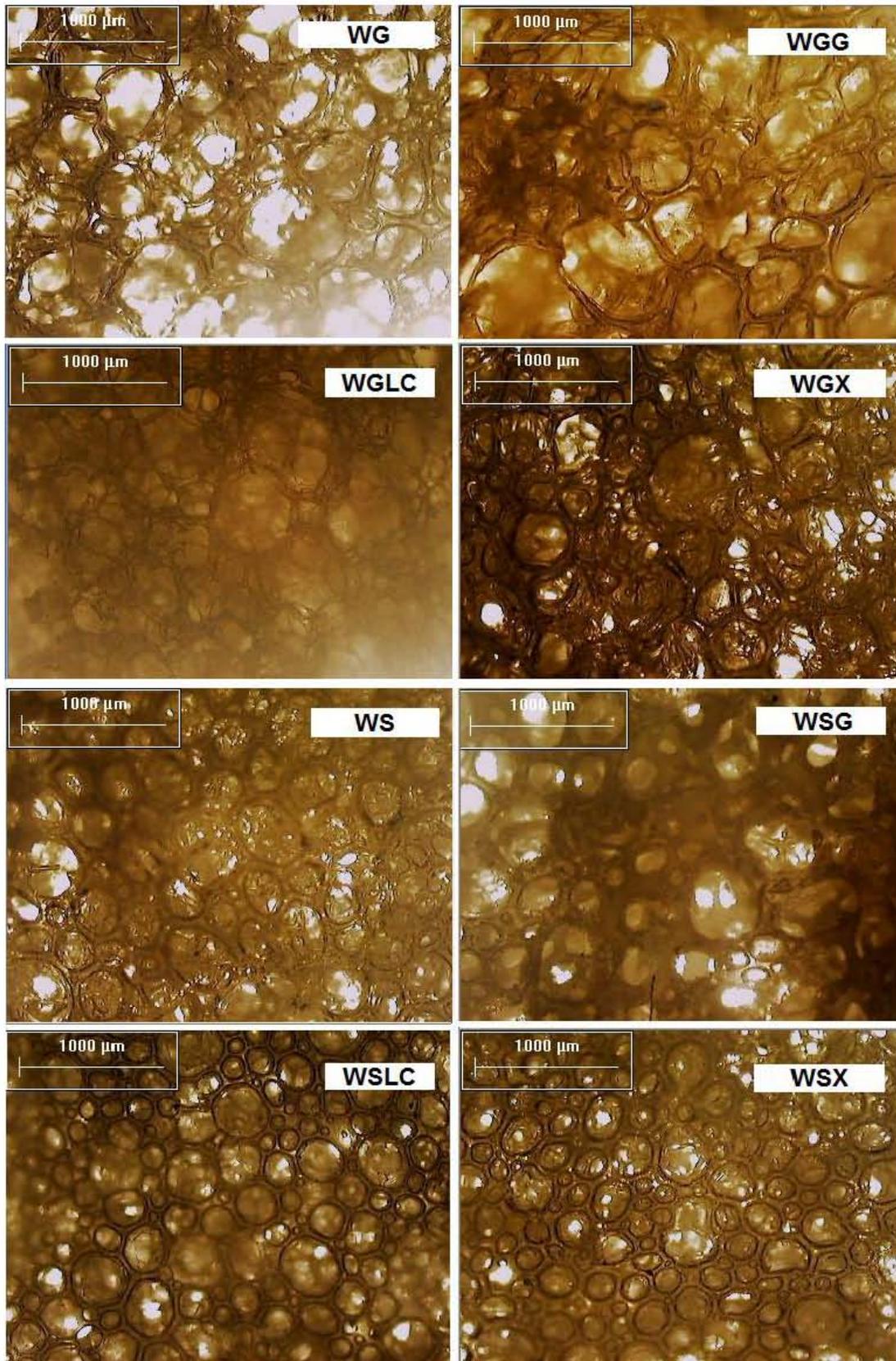


Figura 46. Micrografía óptica de las espumas sólida.

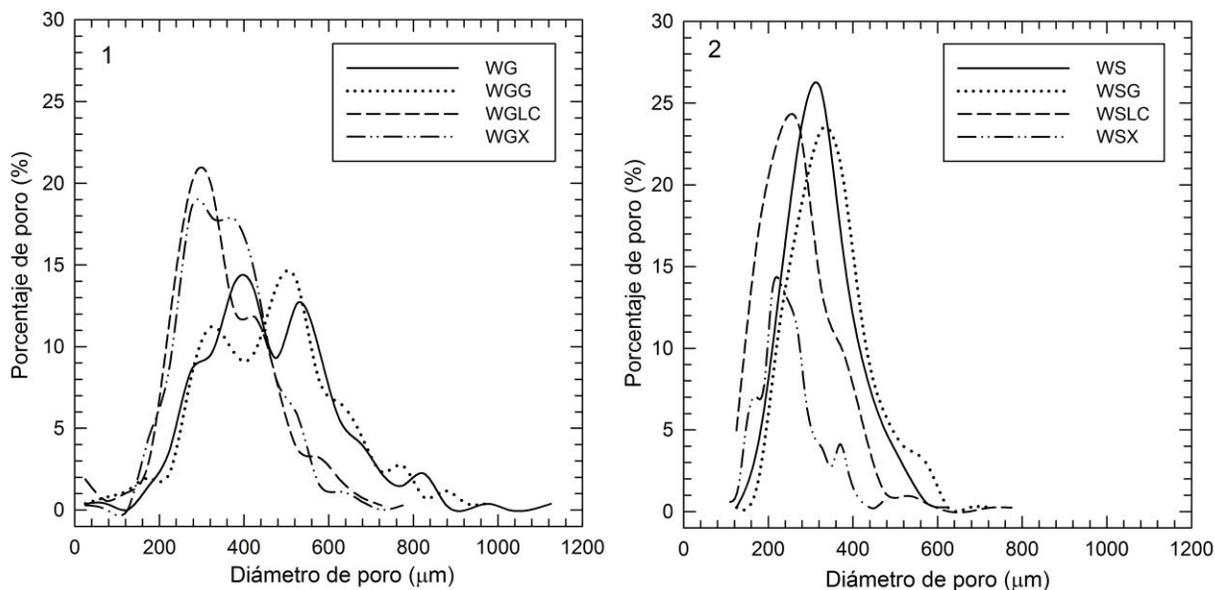


Figura 47. Distribución de frecuencias de tamaño de poro: 1) WPI + glicerol + polisacáridos y 2) WPI + sorbitol + polisacáridos.

### 4.9.3 Propiedades mecánicas

La humedad de las espumas sólidas, obtenida de acuerdo con el método descrito en el apartado 4.7.1, se muestra en la Tabla 14. A grandes rasgos, la humedad de las espumas con glicerol se encuentran en el intervalo, 6.03–11.01 %, superior a las espumas con sorbitol, 4.08 – 5.31 %. Estas diferencias se pueden atribuir al tipo de plastificante añadido, ya que entre las formulaciones pares, es decir, con el mismo polisacárido, la diferencia en humedad es aparentemente significativa. Sin embargo, las formulaciones WG y WS presentan valores de humedades parecidos, exponiendo con ello la relevancia de polisacárido añadido.

Las espumas presentan esfuerzos máximos con desviaciones estándar de 9.22 a 25.71 % y módulos de Young con desviaciones estándar de 8.89 a 29.40 % (Fig. 48). Estas desviaciones son relativamente grandes, lo que indica que las espumas sólidas son materiales heterogéneos. Esta heterogeneidad puede observarse en la superficie de las espumas (Figura 44). Dada la estructura de las espumas (Figura 46), cuando las deformaciones aplicadas son pequeñas la estructura abierta se caracteriza por la flexión de sus células (Aguilera & Stanley, 1999), hasta que ocurre la ruptura del material, y aunque las celdas son cerradas, Figura 46, se observa la ruptura de la espuma. Las espumas con sorbitol tienen esfuerzos máximos y módulos de Young mayores con respecto a las espumas con glicerol, con excepción del esfuerzo máximo entre

WGG y WSG. Se observa un menor tamaño de poro (Figura 47) para las espumas con sorbitol y con ello una mejor compactación en la estructura aireada, lo que promueve una mayor resistencia ante la ruptura, es decir, mayores esfuerzos máximos, ya que una estructura densa y compactada brinda una mayor resistencia ante la deformación que presenta la estructura abierta original (Corridini & Peleg, 2008). Hay también mayor resistencia ante una deformación uniaxial en la zona lineal de esfuerzo en función de la deformación de acuerdo con la Ec. 19, es decir, módulos de Young mayores.

Tabla 14. Humedad de las espumas sólidas

Formulación	Humedad (%)
WG	6.03 ± 0.84
WGG	7.05 ± 0.59
WGLC	9.12 ± 0.88
WGX	11.01 ± 0.72
WS	5.31 ± 0.01
WSG	4.25 ± 0.26
WSLC	5.09 ± 0.28
WSX	4.08 ± 0.33

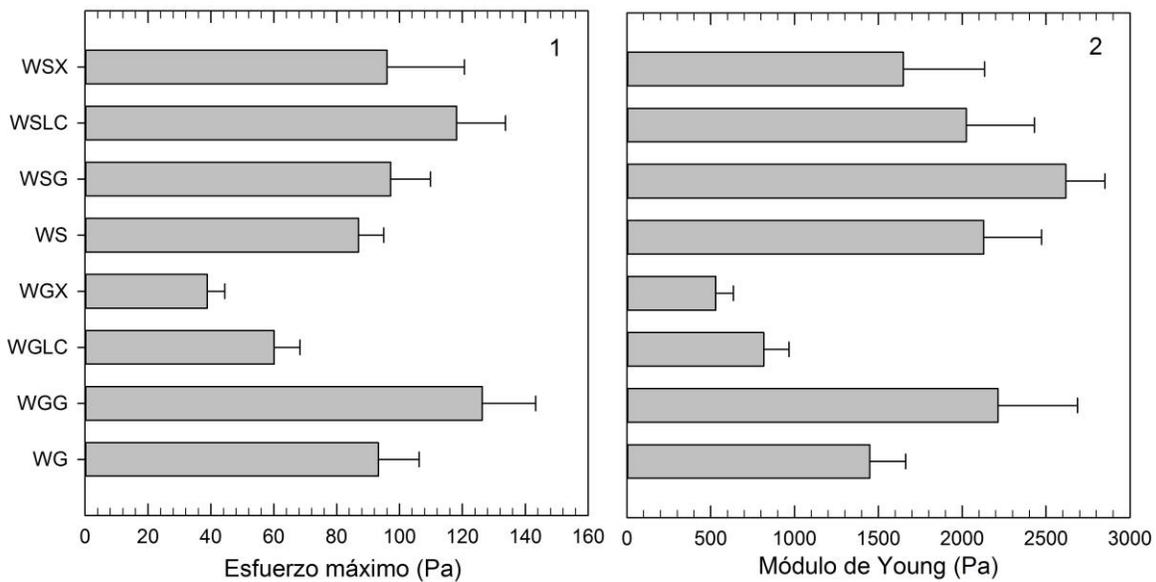


Figura 48. 1) Esfuerzo máximo y 2) módulo de Young de las espumas sólidas.

En la Figura 49 se observa que la deformación máxima presenta los valores mínimos con respecto a las espumas que contienen glicerol. Esto indica que la adición de sorbitol promueve que las espumas sólidas sean menos suaves con respecto a las que contienen glicerol, es decir, se necesitan mayores esfuerzos para romper el material y éste se deforma poco antes de su ruptura. Las formulaciones WGG, WSG y WSLC presentan mayores esfuerzos máximos, 126.28, 97.19 y 118.13 Pa y deformaciones máximas de 0.136, 0.065 y 0.117, de manera respectiva. Las espumas con Guar son las que tienen mayores esfuerzos máximos y módulos de Young mientras que las deformaciones máximas con los menores valores, esto significa que las espumas con Guar tienen mayor resistencia ante la deformación y menor suavidad, es decir, menos duras ante una deformación. Las espumas WG y WS presentan esfuerzos máximos y módulos de Young bajos y por ende son más susceptibles a la deformación como se observa en la Figura 49. Esto concuerda con el hecho de que son las espumas con el mayor tamaño de poro y desproporción. Se concluye que la adición de un polisacárido en la formulación promueve una disminución en la resistencia ante una deformación en la zona lineal de elasticidad con excepción de WGLC y WGX, y que las espumas con glicerol son más suaves que aquellas con sorbitol. Esta suavidad está de acuerdo con la que presentan con glicerol con mayor humedad respecto a las que contienen sorbitol, y con ello menor dureza, propiedad atribuida a materiales con humedad baja.

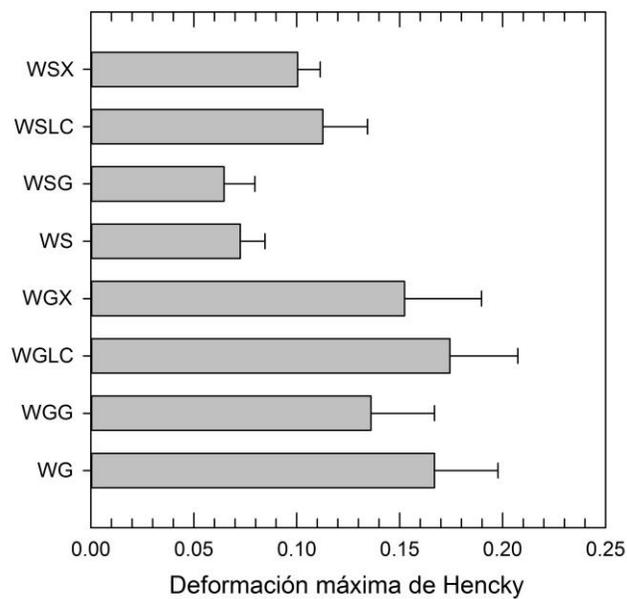


Figura 49. Deformación máxima de Hencky.

En espumas sólidas preparadas a base de almidón modificado y nano fibras de celulosa obtenidas mediante un proceso de fundición de películas, lixiviación de sal y liofilización, se tienen módulos de Young 6.37-9.71 kPa y elongaciones de ruptura entre 25–51 % (Nasri–Nasrabadi, Mehrasa, Rafienia *et al.*, 2014). Las espumas sólidas presentadas en este trabajo muestran módulos de Young entre 0.5-2.6 kPa, y deformaciones de ruptura entre 0.06 – 0.18 %, que en comparación a la espumas realizadas por Nasri-Nasrabadi *et al.* (2014), es un material con mayor susceptibilidad a una deformación.

#### **4.9.4 Propiedades de hidratación de las espumas sólidas**

La Figura 50 muestra el incremento en el volumen durante la hidratación de las espumas. Hay un hinchamiento máximo en las espumas, con excepción de WS y WSLC, que ocurre a 1 h, en las 6 h de hidratación y posteriormente el volumen decrece a una relación de  $v:v_0$  igual a uno en aproximadamente 48 h. En este intervalo, de 6 a 48 h, la espuma tiene menor capacidad de hinchamiento debido a que se disuelve en agua y pierde gradualmente su integridad y capacidad para retener agua, debido a que todos los ingredientes utilizados en su preparación son hidrosolubles. A partir de las 48 h la relación,  $v:v_0$  es menor a uno, es decir, el volumen de la espuma hidratada es menor que el volumen de la espuma sin hidratar, lo que indica que la espuma sigue disolviéndose en el medio.

Las espumas con glicerol muestran mayor integridad ante la hidratación en un intervalo de tiempo mayor, hasta 96 h, con respecto a las espumas con sorbitol, las cuales mantienen su integridad en un intervalo de tiempo menor, 72 h, indicando la importancia del plastificante en la formación de la espuma sólida. Lo anterior puede deberse a la existencia de seis grupos hidroxilo en el sorbitol, que son el doble que en el glicerol, que sólo tiene tres. Esto hace que el plastificante sea más hidrofílico, transfiriendo esta característica a sus mezclas.

Las espumas WG, WGG y WGLC presentan hinchamientos máximos en una relación  $v:v_0$  de 3.15, 2.97 y 2.86, de manera respectiva, así como una menor resistencia a la hidratación para las espumas con glicerol y una velocidad de desintegración menor, es decir, se disuelven en agua con menor rapidez. Todas las espumas con sorbitol, con excepción de WSG, en la cual ocurre un máximo de hinchamiento a las 6 h para una relación  $v:v_0$  de 3.29, presentan hinchamientos y velocidades de desintegración parecidas. Esto muestra que el sorbitol tiene mayor relevancia en cuando a la hidratación de la espuma. La forma en la cual se hincha y se desintegra la espuma en

las formulaciones con Guar es muy parecida, lo que indica una interacción entre WPI/Plastificante/Guar distinta a las demás mezclas, en donde Guar, a diferencias de los dos polisacáridos utilizados, no posee carga y no existe interacción electrostática.

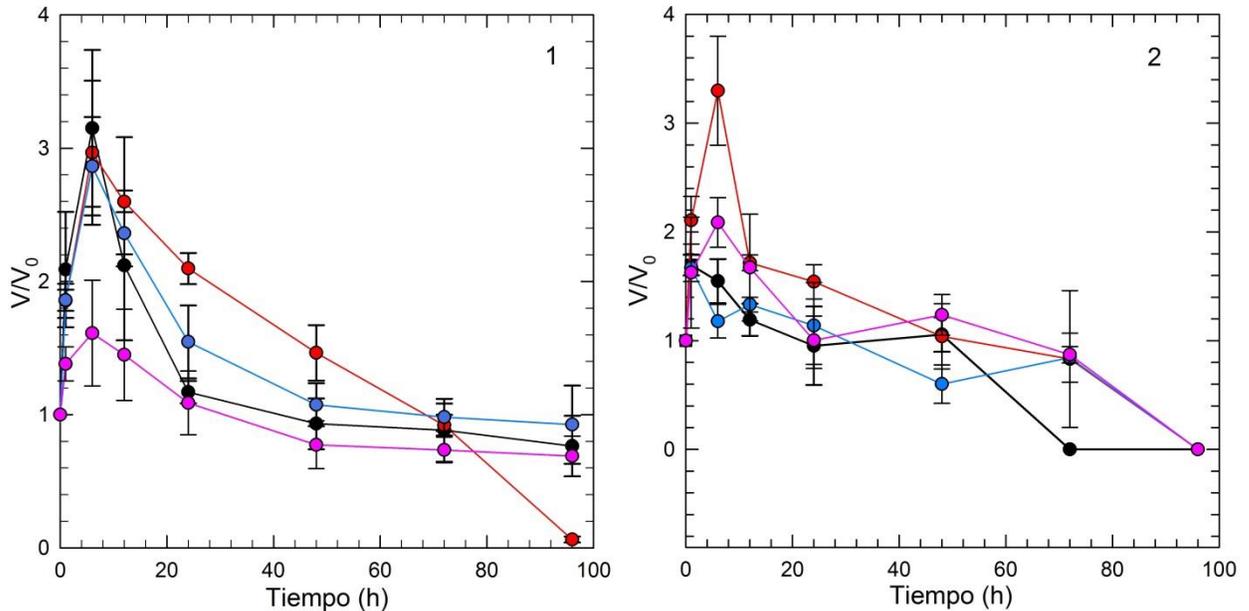


Figura 50. Incremento en volumen durante la hidratación: 1) WPI + glicerol + polisacáridos y 2) WPI + sorbitol + polisacáridos. Sin polisacárido (negro), 0.15 % de Guar (rojo), 0.20 % de  $\lambda$ -c (azul) y 0.15 % de Xantana (rosa).

La Figura 51 muestra el incremento en masa de la espuma durante su hidratación presentándose un comportamiento similar al de las curvas del incremento en volumen en función del tiempo (Figura 50). Estas curvas están de acuerdo con el hecho de que las espumas con glicerol tienen un máximo de hinchamiento, 8 a 15 en una relación  $m:m_0$ , mayor que las espumas con sorbitol, 5 a 9 en una relación  $m:m_0$ , en ambas representaciones de  $v/v_0$  y  $m/m_0$ . En ninguna espuma se tiene una relación  $m:m_0$  de uno, esto es que la masa de la espuma hidratada sea igual a la masa de la espuma sin hidratar, entendiendo que la espuma aun cuando se está disolviendo presenta la capacidad de retener agua.

La Figura 52 muestra la disminución en la masa de la espuma después de su hidratación y de someterse a un secado para eliminar el agua. Cuando la espuma se disuelve por completo el valor de  $(m_0 - m)/m_0$  es igual a uno, en todas las espumas se observa que el valor de  $(m_0 - m)/m_0$  tiende a converger a uno conforme avanza el tiempo. Las espumas con glicerol lo hacen a una menor velocidad que las que tienen sorbitol.

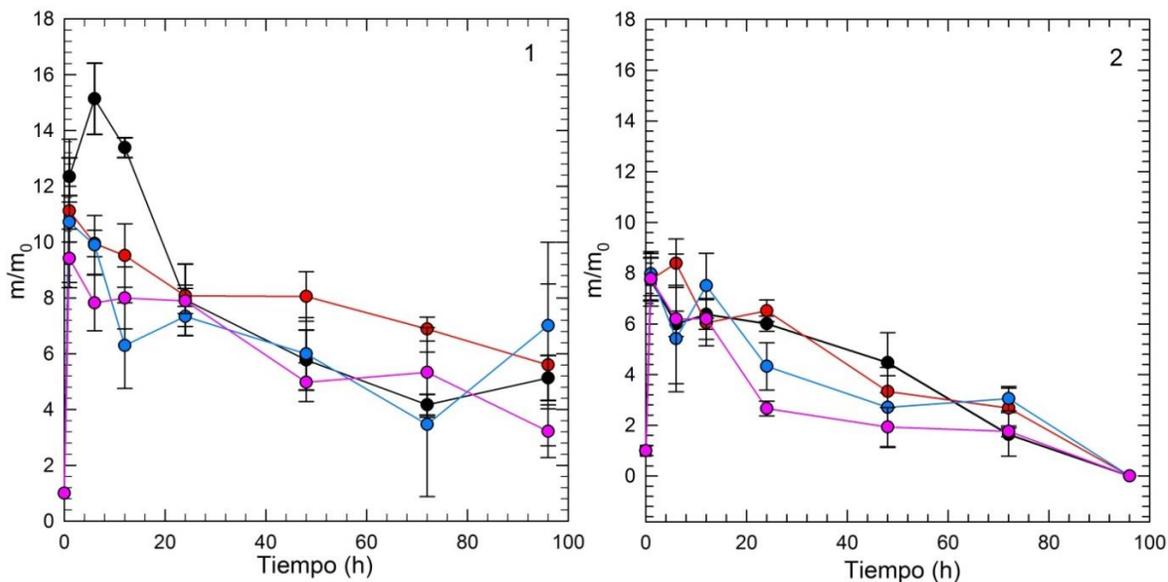


Figura 51. Incremento en masa durante la hidratación: 1) WPI + glicerol + polisacáridos y 2) WPI + sorbitol + polisacáridos. Sin polisacárido (negro), 0.15 % de Guar (rojo), 0.20 % de  $\lambda$ -c (azul) y 0.15 % de Xantana (rosa).

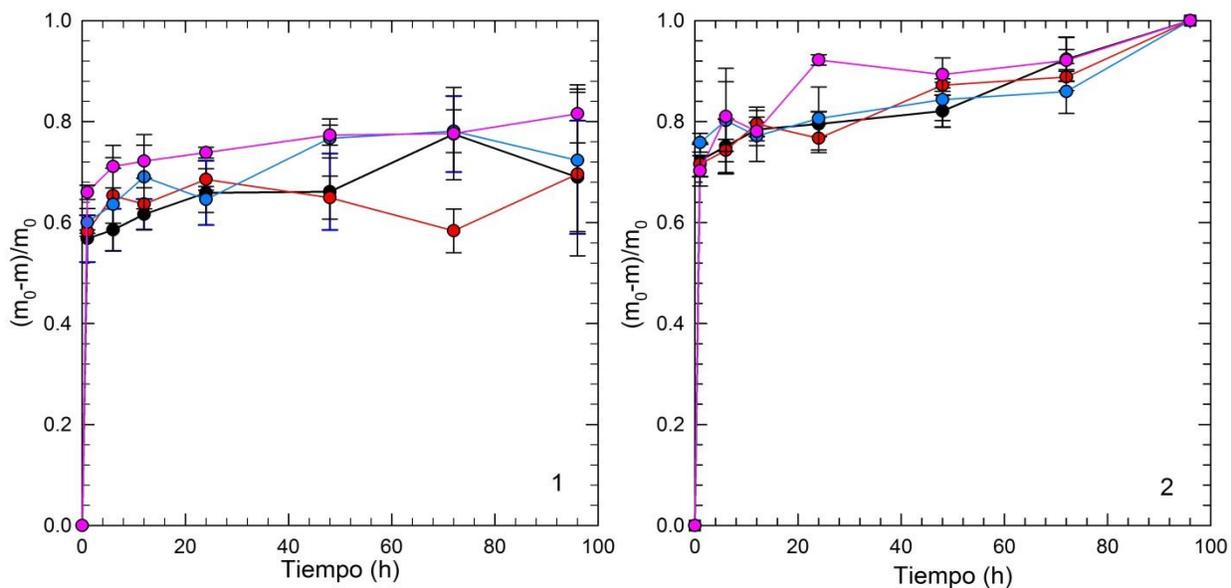


Figura 52. Disminución en la masa después de la hidratación y su secado: 1) WPI+glicerol+ polisacáridos y 2) WPI+sorbitol + polisacáridos. Sin polisacárido (negro), 0.15 % de Guar (rojo), 0.20 % de  $\lambda$ -c (azul) y 0.15 % de Xantana (rosa).

Las espumas con Xantana presentan una velocidad de desintegración mayor, al igual que aquella con WGLC, coincidiendo además de que presentan los esfuerzos máximos y módulos de Young menores, es decir, hay una relación entre las propiedades mecánicas y su velocidad de

desintegración. Ambas relacionan la resistencia ante alguna perturbación que modifique la estructura aireada de la espuma sólida.

Espumas sólidas realizadas a partir de almidón nativo de yuca y gránulos de almidón modificado con ácido cítrico, y acondicionadas a 55 % de HR muestran capacidades de adsorción de agua de 4–14 %, dependiendo de las relaciones almidón/ácido cítrico (Pornsuksomboon, Barta & Mészáros, 2016). Para las espumas sólidas a partir de WPI/Plastificante/Polisacárido se tienen incrementos de capacidades de adsorción de agua 840–1000 % para espumas con glicerol y 640–740 % para espumas con sorbitol, siendo significativamente más alta la capacidad de adsorción de agua respecto a las espumas reportadas por Pornsuksomboon *et al.*(2016).

## CONCLUSIONES

- i) En una disolución WPI/Polisacárido y para un mismo tipo de polisacárido, el incremento en la concentración disminuye el rendimiento de la espuma formada e incrementa la estabilidad. Esto es causado por el incremento en la viscosidad aparente así como el intervalo de frecuencias donde predomina el carácter elástico.
- ii) La adición de un surfactante a una disolución de WPI disminuye el rendimiento, provocado por la adosrción competitiva entre surfactante y proteína. El rendimiento obtenido depende del surfactante añadido.
- iii) Para el sistema WPI/Surfactante/Polisacárido, el tipo de polisacárido modifica la estabilidad así como las propiedades de flujo y reológicas. Se obtiene la espuma más estable con la adición de Xantana, que confiere propiedades viscoelásticas en donde el comportamiento elástico y viscoso son parecidos. El significado físico de los parámetros en la relación  $V_{liq}/V_f = (k \cdot t)/(t_{1/2} + t)$  es válido para tiempos de vida media menores a ~20 min.
- iv) La naturaleza del surfactante no modifica las propiedades viscoelásticas y de flujo en las disoluciones precursoras. Sin embargo, sí lo hacen en la espuma. En el sistema WPI/Surfactante/Polisacárido, el cambio en estas propiedades las confiere principalmente el polisacárido.
- v) La adición de un plastificante en lugar de un surfactante incrementa la viscosidad aparente de las disoluciones precursoras y sus espumas así como la estabilidad del sistema, cuando se usa un mismo polisacárido. Las espumas líquidas con el mismo polisacárido y diferente plastificante pueden considerarse iguales en términos de la estabilidad ante el drenado, viscosidad aparente y comportamiento viscoelástico.
- vi) Las espumas sólidas con sorbitol son las que presentan mayor volumen final y mayor rendimiento. La espuma WSLC presenta el mayor volumen final, 29.902 cm<sup>3</sup>, de todas las mezclas. El volumen final depende de la estabilidad de la espuma líquida ante el drenado.
- vii) Las espumas con sorbitol presentan una menor desproporción, respecto a una distribución Gaussiana cerrada, en el tamaño de poro y la adición de  $\lambda$ -c y Xantana favorece un menor tamaño de poro y menor desproporción. La estabilidad de la espuma líquida favorece un menor tamaño de poro y menor desproporción.
- viii) Las espumas con sorbitol tienen esfuerzos máximos y módulos de Young mayores con respecto a las que tienen glicerol. La espuma WGG presenta el mayor esfuerzo máximo y el

mayor módulo de Young, de 126.27 y 2213.88 Pa, de manera respectiva. Las espumas con esfuerzos máximos y módulos de Young mayores son las que presentan un menor tamaño de poro y menor desproporción.

- ix) La respuesta mecánica ante un esfuerzo en las espumas sólidas es independiente del comportamiento viscoelástico de sus espumas líquidas precursoras, ya que para los pares de espumas con el mismo polisacárido y diferente plastificante, se presentan comportamientos parecidos en los rangos de frecuencia, pero valores distintos del esfuerzo máximo y módulo de Young.
- x) Las espumas con glicerol presentan mayor capacidad de hinchamiento en agua y una menor velocidad de desintegración de su estructura ante su hidratación. Las espumas WGX, WGLC y WSX se disuelven más rápidamente mientras que las espumas con Guar lo hacen de forma más lenta.

## REFERENCIAS

- Aguilera, J. M. & Stanley, D. W. (1999). *Microstructural Principles of Food Processing and Engineering*. Second Edition. Maryland: An Aspen Publication.
- Badui, D. S. (2006). Leche. En: Badui, D. S. *Química de los Alimentos*. Cuarta edición. México: Pearson Educación. 547-565.
- Balerin, C., Aymard, P., Ducept, F., Vaslin, S. & Cuvelier, G. (2007). Effect of formulation and processing factors on the properties of liquid food foams. *Journal of Food Engineering* 78, 802–80.
- Barnes. H. A., Hutton, J. F. & Walters, K. (1993). *An Introduction to Rheology*. The Netherlands: Elsevier.
- BeMiller, N. J. & Huber, C. K. (2008). Carbohydrates. En: Fennema, R. O., Parkin, L. K. & Damodaran, S. *Food Chemistry*. Fourth Edition. USA: CRC Press, 83-155.
- Binks, B. P. & Lumsdon, S. O. (2000). Catastrophic phase inversion of water-in-oil emulsions stabilised by hydrophobic silica. *Langmuir* 16, 2539- 2547.
- Billmeyer, F.W. (1975). *Ciencia de los Polímeros*. Barcelona: Editorial Reverté.
- Boischot, C., Moraru, C.I. & Kokini, J.L. (2003). Factors that influence the microwave expansion of glassy amylopectin extrudates. *Cereal Chemistry* 80, 56–61.
- Boye, J. & Benrejeb, S. (2010). *Allergen Management in the Food Industry*. Canada: John Wiley & Sons, Inc.
- Bureiko, A., Trybala, A. & Kovalchuk, N. & Starov, V. (2015). Current applications of foams formed from mixed surfactant-polymer solution. *Advances in Colloid and Interface Science* 222, 670-677.
- Campbell, G.M. & Mougeot, E. (1999). Creation and characterization of aerated food products. *Trends in Food Science and Technology* 10, 283–296.
- Creamer, L. K. & McGibbon, A. K. H. (1996). Some recent advances in the basic chemistry of milk proteins and lipids. *International Dairy Journal* 6, 539–568.
- Cohen, A. S. & Höhler, R. (2014). Rheology of foams and highly concentrated emulsions. *Current Opinion in Colloid & Interface Science* 19, 536–548.
- Corradini, M. G. & Peleg, M. (2008). Solid Food Foams. En: Aguilera J. M. & Lillford, P.J. (Eds.) *Food Materials Science: Principles and Practice*. New York: Springer.

- Dalgleish, G. D. & Hollocou, L.A. (1996). Stabilization of Protein-based Emulsions by Means of Interacting Polysaccharides. En: Dickinson, E. & Bergenstahl, B. (Eds.) *Food Colloids: Proteins, Lipids and Polysaccharides*. Cambridge: Woodhead Publishing Limited.
- Damodaran, S. (2008). Amino Acids, Peptides, and Proteins. En: Fennema, O.R., Parkin, L., K. & Damodaran, S (Eds.). *Food Chemistry*. Fourth Edition. USA: CRC Press, 217-331.
- Dickinson, E. & McClements, D. J. (1995). *Advances in Food Colloids*. London: Blackie.
- Escobar, D., Márquez, R., Repsio, L. & Silvera, C. (2008). Elaboración, caracterización y comparación de películas comestibles en base de aislado de proteínas de suero lácteo (WPI). *Publicación Anual del Laboratorio Tecnológico del Uruguay*, 3, 57 – 62.
- García-García, E. M. (2015). Efecto de mezclas de proteínas y polisacáridos sobre la estabilidad y las propiedades reológicas de espumas. Tesis para el título de química de alimentos. México D.F. Facultad de Química UNAM.
- Griffin, W. C. & Lynch, M. J. (1972). *Handbook of Food Additives*. Cleveland: CRC Press.
- Hemar, Y., Tanehana, M., Munro, P. A. & Singh H. (2001). Viscosity, microstructure and phase behavior of aqueous mixtures of commercial milk protein products and xanthan gum. *Food Hydrocolloids* 15, 565 –574.
- Lee, E.Y., Lim, K.I., Lim, J. K. & Lim, S.T. (2000). Effects of gelatinization and moisture content of extruded starch pellets on morphology and physical properties of microwave expanded products. *Cereal Chemistry* 77(6), 769–73.
- Lexis, M. & Willenbacher, N. (2014). Yield stress and elasticity of aqueous foams from protein and surfactant solution- The role of continuous phase viscosity and interfacial properties. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 459, 177 – 185.
- Lillford, P. (1989). Structure and Properties of Solid Food Foams. En: A. Wilson (Ed.) *Physics, Chemistry and Structure*. New York: Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH. 149 –167.
- Lindsay, C. R. (2008). Food Additives. En: Fennema, O. R., Parkin, L.K. & Damodaran, S. (Eds.) *Food Chemistry*. Fourth Edition. USA: CRC Press, 690-746.
- Liszka-Skoczylas. M., Ptaszek, A. & Zmudzinski, D. (2014). The effect of hydrocolloids on producing stable foams based on the whey protein concentrate (WPC). *Journal of Food Engineering* 129, 1–11.

- Lowry, O., Rosebrugh, N., Farr, A. & Randall, R. (1951). Protein measurement with the Folin phenol reagent. *Journal of Biological Chemistry* 193, 265 –275.
- Marinova, K.G., Basheva, E.S., Nenova, B., Temelska, M., Mirareñ, B.C. & Ivanov (2009). Physico-chemical factors controlling the foam ability and foam stability of milk proteins: Sodium caseinate and whey protein concentrates. *Food Hydrocolloids* 23, 1864 –1876.
- Martínez-Padilla, L. P., García-Rivera, J. L., Romero-Arreola, V. & Casas-Alencáster, N. B. (2015). Effects of xanthan gum rheology on the foaming properties of whey protein concentrate. *Journal of Food Engineering* 156, 22 –30.
- Mendelson, A. (1968). *Plasticity: Theory and Application*. London: The Macmillan Company.
- Montejano-Gaitán, J. G. (2006). Estado de Dispersión. En: Badui, D.S. *Química de los Alimentos*. Cuarta edición. México: Pearson Educación. 547-565.
- Murray, S. B., Durga, K., Yusoff, A. & Stoyanov, D. S. (2011). Stabilization of foams and emulsions by mixtures of surface active food-grade particles and proteins. *Food Hydrocolloids* 25, 627 –638.
- Nakazawa, H. & Ohta, S. (2001). Porous body of polysaccharide or polysaccharide-clay composite, and process for its production. US Patent 6, 228, 501 B1.
- Soykeabkaew, N., Thanomsilp, C. & Suwantong, O. (2015). A review: Starch – based composite foams. *Composites: Part A*. 78, 246 – 263.
- Narchi, I., Vial, Ch. & Djelveh, G. (2009). Effect of protein-polysaccharide mixtures on the continuous manufacturing of foamed food products. *Food Hydrocolloids* 23, 188 –201.
- Nasri-Nasrabadi, B., Mehra, M., Rafienia, M., Bonakdar, S., Behzad, T. & Gavanji, S. (2014). Porous starch/cellulose nano fibers composite prepared by salt leaching technique for tissue engineering. *Carbohydrate Polymers* 108, 232–8
- Ohta, S., & Nakazawa, H. (1995). Porous clay-organic composites – Potential substitutes for polystyrene foam. *Applied Clay Science* 9, 425–431.
- Ottewill, R. H. (1984). Surfactants. En: Tadros, T. F. (Ed.) *Surfactants*. Academic Press, England, 175–196.
- Pornsuksomboon, K., Barta, H. B. & Mészáros, S. K. (2016). Properties of baked foams from citric modified cassava starch and native cassava starch blends. *Carbohydrate Polymers* 136, 107–112.

- Perez, A. A., Carrera, S. C., Rodríguez, P. J. M., Rubiolo, C. A. & Santiago, G. L. (2011). Surface adsorption behaviour of milk whey protein and pectin mixtures under conditions of air-water interface saturation. *Colloids and Surfaces B: Bio interfaces* 85, 306–315.
- Pérez-Gago, M. B. & Krochta, J. M. (2001). Denaturation time and temperature effects on solubility, tensile properties, and oxygen permeability of whey protein edible films. *Journal of Food Science* 66 (5), 705–710.
- Power, G., Johari, P., G. & Vij, K., J. (2003). Relaxation strength of localized motions in D-sorbitol and mimicry of glass-softening thermodynamics. *Journal of Chemical Physics*, 119, 435-442.
- Rizk, A., H. & Elanwar, M., I. (1967). Dipole moments of glycerol, isopropyl alcohol, and isobutyl alcohol. *Canadian Journal of Chemistry*, 46, 507-513.
- Rodríguez, M. & Pilosof, A. (2011). Protein–polysaccharide interactions at fluid interfaces. *Food Hydrocolloids* 25, 1925 –1937.
- Rodríguez, P. J. (1998). Protein-Lipid Interactions at their Air-Aqueous Phase Interface. En: Dickinson, E. & Rodriguez, P.J. (Eds.) *Food Emulsions and Foams, Interfaces, Interactions and Stability*. London: The Royal Society of Chemistry, 246–258.
- Rouimi, S., Schorsch, C., Valentini, C. & Vaslin, S. (2005). Foams stability and interfacial properties of milk protein-surfactant systems. *Food Hydrocolloids* 19, 467–478.
- Salager, J. L., Andérez, J. M. & Forgiarini, A. (1999). Borrador del Cuaderno FIRP # 263 Influencia de la formulación sobre las espumas. 1-14. Consultado en mayo de 2015 en [http://www.firp.ula.ve/archivos/cuadernos/S263\\_Espumas.pdf](http://www.firp.ula.ve/archivos/cuadernos/S263_Espumas.pdf)
- Syrbe, A., Bauer, W. J. & Klostermeyer, H. (1998). Polymer science concepts in dairy systems. An overview of milk protein and food hydrocolloid interaction. *International Dairy Journal* 8, 179–193.
- Tadros, T. F. (2005). *Applied Surfactants, Principles and Applications*. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- Therkelsen, H. (1959). Carrageenan: En: Whistler, R. L. & BeMiller, J. N. (Eds.) *Industrial Gums, Polysaccharides and their Derivatives*. London: Academic Press, Third Edition. 145–181.
- Valdés, M. S. E. (2006). Hidratos de Carbono. En: Badui S. *Química de los Alimentos*. Cuarta edición. México: Pearson Educación. 29-109.

- Walstra, P. & van Vliet, T. (2008). Dispersed Systems: Basic Considerations. En: Fennema, O. R., Parkin, L. K. & Damodaran, S. (Eds.) *Food Chemistry*. Fourth Edition. USA: CRC Press, 783-849.
- Wang, L., Schiraldi, D. A. & Sánchez-Soto, M. (2014). Foam like xanthan gum/clayaerogel composites and tailoring properties by blending with agar. *Industrial & Engineering Chemistry Research* 53, 7680–7687.
- Weaire, W. (2007). The rheology of foam. *Current Opinion in Colloid and Interface Science* 13, 171–176.
- Weire, D. & Hutzler, S. (1999). *The Physics of Foams*. New York: Oxford University Press.
- Willett, J.L. (2009). Starch in polymer compositions. In: BeMiller J., Whistler R. (Eds.) *Starch Chemistry and Technology*. New York: Academic Press, 715–43.
- Wu, Y., Iglauer, S., Shuler, P., Tang, Y. & Goddard, W. A. (2010). Alkylpolyglucoside surfactant-sorbitan ester cosurfactant formulations for improved oil recovery. *Tenside, Surfactants, Detergents* 47(5), 280-287.
- Zhong, Q. & Daubert, R. C. (2013). Food Rheology. En: Kutz, M. (Ed.) *Handbook of Farm, Dairy and Food Machinery Engineering*. New York: Elsevier, 403–426.

## Anexos

A continuación se muestran los resultados de la prueba ANOVA, y cuando existe diferencia significativa, ie. cuando  $p < 0.05$  se realizó una prueba de Tukey para observar cuando existe diferencia significativa entre pares, ambos con una confiabilidad del 95 %. Cuando existe diferencia significativa (prueba ANOVA y Tukey) se marca en negrita y cursiva el valor que exhibe dicha diferencia. El análisis estadístico se realizó en la extensión MegaStat para Excel 2010.

### 7.1 Tiempo de vida media en curvas de estabilidad del sistema WPI/ $\lambda$ -carragenina (10 % WPI+ $\lambda$ -c)

<i>Fuente</i>	<i>SS</i>	<i>Df</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>p</i>
Tratamiento	42,247.096782	4	10,561.7741956	37.63	<b>.0006</b>
Error	1,403.282056	5	280.6564111		
Total	43,650.378838	9			

Tukey, comparación simultanea de los valores de t (d.f. = 5)

Q.F.=4.01	+ 0 % $\lambda$ -c	+ 10 % $\lambda$ -c	+ 15 % $\lambda$ -c	+ 20 % $\lambda$ -c	+ 30 % $\lambda$ -c
+ 0 % $\lambda$ -c					
+ 10 % $\lambda$ -c	1.40				
+ 15 % $\lambda$ -c	1.90	0.49			
+ 20 % $\lambda$ -c	<b>4.08</b>	2.68	2.18		
+ 30 % $\lambda$ -c	<b>10.97</b>	<b>9.57</b>	<b>9.08</b>	<b>6.89</b>	

### 7.2 Parámetro n de las curvas de flujo en las espumas del sistema WPI /Polisacárido

<i>Fuente</i>	<i>SS</i>	<i>Df</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>p</i>
Tratamiento	0.034142	4	0.0085355	1.19	.4175
Error	0.035920	5	0.0071840		
Total	0.070062	9			

### 7.3 Tiempo de vida media en curvas de estabilidad del sistema WPI/ELS/Polisacáridos

<i>Fuente</i>	<i>SS</i>	<i>Df</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>p</i>
Tratamiento	2,785,134,616,270,120.000000	5	557,026,923,254,024.0000000	1448.42	<b>3.72E-09</b>
Error	2,307,455,868,243.500000	6	384,575,978,040.5830000		
Total	2,787,442,072,138,360.000000	11			

Tukey, comparación simultanea de los valores de t (d.f. = 6)

Q.F.=3.98	+ 0.2 % ELS	+ 0 %	+ 0.2 % ELS+ 0.15 % Guar	+ 0.2 % ELS+ 0.2- % λ-c	+ 0.4 % ELS	+ 0.2 % ELS+ 0.15 % xantana
+ 0.2 % ELS						
+ 0 %	0.00					
+ 0.2 % ELS+ 0.15 % Guar	0.00	0.00				
+ 0.2 % ELS+ 0.2- % λ-c	0.00	0.00	0.00			
+ 0.4 % ELS	0.00	0.00	0.00	0.00		
+ 0.2 % ELS+ 0.15 xantana	<b>65.92</b>	<b>65.92</b>	<b>65.92</b>	<b>65.92</b>	<b>65.92</b>	

### 7.4 Parámetro n de las curvas de flujo del sistema WPI/ELS/Polisacárido

<i>Fuente</i>	<i>SS</i>	<i>Df</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>p-value</i>
Tratamiento	1.077295	5	0.2154590	9.39	<b>.0084</b>
Error	0.137644	6	0.0229407		
Total	1.214939	11			

Tukey, comparación simultanea de los valores de t (d.f. = 6)

Q.F.=3.98	+ 0.4 % ELS	+ 0.2 % ELS	+ 0.2 % ELS+ 0.15 % Guar	+ 0 %	+ 0.2 % ELS+ 0.20 % λ-c	+ 0.2 % ELS+ 0.15 % xantana
+ 0.4 % ELS						
+ 0.2 % ELS	2.52					
+ 0.2 % ELS+ 0.15 % Guar	2.65	0.14				
+ 0 %	3.16	0.65	0.51			
+ 0.2 % ELS+ 0.20 % λ-c	<b>4.43</b>	1.92	1.78	1.27		
+ 0.2 % ELS+ 0.15 % xantana	<b>6.51</b>	<b>3.99</b>	3.85	3.35	2.07	

### 7.5 Tiempo de vida media en curvas de estabilidad del sistema WPI/Span 20/Polisacáridos

<i>Fuente</i>	<i>SS</i>	<i>df</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>p</i>
Tratamiento	3,091,483,227,920,180.000000	6	515,247,204,653,363.0000000	190.09	<b>2.17E-07</b>
Error	18,973,336,232,087.000000	7	2,710,476,604,583.8600000		
Total	3,110,456,564,152,270.000000	13			

Tukey, comparación simultanea de los valores de t (d.f. = 7)

Q.F.=3.97	+ 0 %	+ 36 CMC Span 20	+ 28 CMC Span 20	+ 20 CMC Span 20	+ 28 CMC Span 20+ 0.15 % Guar	+ 28 CMC Span 20+ 0.20 % λ-c	+ 28 CMC Span 20+ 0.15 % xantana
+ 0 %							
+ 36 CMC Span 20	0.00						
+ 28 CMC Span 20	0.00	0.00					
+ 20 CMC Span 20	0.00	0.00	0.00				
+ 28 CMC Span 20+ 0.15 % Guar	0.00	0.00	0.00	0.00			
+ 28 CMC Span 20+ 0.20 % λ-c	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00		
+ 28 CMC Span 20+ 0.15 % xantana	<b>25.79</b>	<b>25.79</b>	<b>25.79</b>	<b>25.79</b>	<b>25.79</b>	<b>25.79</b>	

### 7.6 Parámetro n de las curvas de flujo del sistema WPI/Span 20/Polisacárido

<i>Fuente</i>	<i>SS</i>	<i>df</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>p</i>
Tratamiento	0.321316	6	0.053552	9.90	<b>.0040</b>
Error	0.037861	7	0.005401		
Total	0.359177	13			

Tukey, comparación simultanea de los valores de t (d.f. = 7)

Q.F.=3.97	+ 0 %	+ 28 CMC Span 20+ 0.20 % λ-c	+ 28 CMC Span 20+ 0.15 % Guar	+ 28 CMC Span 20	+ 20 CMC Span 20	+ 36 CMC Span 20	+ 28 CMC Span 20+ 0.15 % xantana
+ 0 %							
+ 28 CMC Span 20+ 0.20 % λ-c	1.36						
+ 28 CMC Span 20+ 0.15 % Guar	2.09	0.74					
+ 28 CMC Span 20	2.17	0.82	0.08				
+ 20 CMC Span 20	2.96	1.61	0.87	0.79			
+ 36 CMC Span 20	<b>4.07</b>	2.71	1.97	1.89	1.10		
+ 28 CMC Span 20+ 0.15 % xantana	<b>6.95</b>	<b>5.60</b>	<b>4.86</b>	<b>4.78</b>	<b>3.99</b>	2.89	

### 7.7 Tiempo de vida media en curvas de estabilidad del sistema WPI/Plastificante/Polisacáridos

<i>Fuente</i>	<i>SS</i>	<i>df</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>p</i>
Tratamiento	4,555,964,868,619,740.000000	7	650,852,124,088,534.0000000	42.28	<b>1.07E-05</b>
Error	123,157,223,249,632.000000	8	15,394,652,906,204.0000000		
Total	4,679,122,091,869,370.000000	15			

Tukey, comparación simultanea de los valores de t (d.f. = 8)

Q.F.=3.96	WG	WS	WGG	WSG	WGLC	WSLC	WSX	WGX
WG								
WS	0.00							
WG	0.00	0.00						
WSG	0.00	0.00	0.00					
WGLC	0.00	0.00	0.00	0.00				
WSLC	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00			
WSX	<b>6.70</b>	<b>6.70</b>	<b>6.70</b>	<b>6.70</b>	<b>6.70</b>	<b>6.70</b>		
WGX	<b>12.14</b>	<b>12.14</b>	<b>12.14</b>	<b>12.14</b>	<b>12.14</b>	<b>12.14</b>	<b>5.44</b>	

### 7.8 Parámetro n de las curvas de flujo del sistema WPI/Plastificante/Polisacárido

<i>Fuente</i>	<i>SS</i>	<i>df</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>p</i>
Tratamiento	0.535894	7	0.0765563	37.46	<b>1.70E-05</b>
Error	0.016351	8	0.0020439		
Total	0.552245	15			

Tukey, comparación simultanea de los valores de t (d.f. = 8)

Q.F.=3.96	WSG	WG	WGG	WGLC	WS	WSLC	WSX	WGX
WSG								
WG	0.46							
WGG	0.87	0.41						
WGLC	0.94	0.48	0.07					
WS	1.34	0.88	0.47	0.40				
WSLC	<b>4.48</b>	<b>4.02</b>	3.61	3.54	3.15			
WSX	<b>9.80</b>	<b>9.34</b>	<b>8.93</b>	<b>8.86</b>	<b>8.46</b>	<b>5.32</b>		
WGX	<b>10.63</b>	<b>10.17</b>	<b>9.76</b>	<b>9.69</b>	<b>9.29</b>	<b>6.15</b>	0.83	

### 7.9 Esfuerzo máximo en pruebas mecánicas de espumas sólidas

<i>Fuente</i>	<i>SS</i>	<i>df</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>p</i>
Tratamiento	65,736.396668	7	9,390.9138097	50.58	<b>2.94E-23</b>
Error	11,512.109471	62	185.6791850		
Total	77,248.506139	69			

Tukey, comparación simultánea de los valores de t (d.f. = 62)

Q.F.=3.14		WGX	WGLC	WS	WG	WSX	WSG	WSLC	WGG
		38.83871	60.06963	86.94602	93.25246	95.97581	97.18713	118.13522	126.27644
WGX	38.83871								
WGLC	60.06963	<b>3.56</b>							
WS	86.94602	<b>7.31</b>	<b>3.65</b>						
WG	93.25246	<b>8.72</b>	<b>4.71</b>	0.83					
WSX	95.97581	<b>9.16</b>	<b>5.09</b>	1.19	0.37				
WSG	97.18713	<b>9.78</b>	<b>5.45</b>	1.39	0.56	0.17			
WSLC	118.13522	<b>14.25</b>	<b>8.98</b>	<b>4.43</b>	<b>3.71</b>	<b>3.30</b>	<b>3.24</b>		
WGG	126.27644	<b>15.22</b>	<b>10.00</b>	<b>5.48</b>	<b>4.81</b>	<b>4.41</b>	<b>4.39</b>	1.30	

### 7.10 Módulo de Young en pruebas mecánicas de espumas sólidas

<i>Fuente</i>	<i>SS</i>	<i>df</i>	<i>MS</i>	<i>F</i>	<i>p</i>
Tratamiento	37,380,486.315568	7	5,340,069.4736526	52.91	<b>9.04E-24</b>
Error	6,257,244.824054	62	100,923.3036138		
Total	43,637,731.139622	69			

Tukey, comparación simultanea de los valores de t (d.f. = 62)

Q.F.=3.14	WGX	WGLC	WG	WSX	WSLC	WS	WGG	WSG
WGX								
WGLC	2.06							
WG	<b>6.32</b>	<b>3.85</b>						
WSX	<b>7.70</b>	<b>5.07</b>	1.18					
WSLC	<b>11.53</b>	<b>8.02</b>	<b>3.68</b>	2.40				
WS	<b>10.41</b>	<b>7.65</b>	<b>3.84</b>	2.71	0.63			
WGG	<b>12.57</b>	<b>9.05</b>	<b>4.78</b>	<b>3.53</b>	1.30	0.51		
WSG	<b>15.02</b>	<b>11.35</b>	<b>7.11</b>	<b>5.89</b>	<b>3.94</b>	2.86	2.62	