



UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA
UNIDAD IZTAPALAPA
CIENCIAS BASICAS E INGENIERIA
AREA DE INGENIERIA QUIMICA

**USO DE BIOPOLIMEROS PARA IMPARTIR PROPIEDADES
REOLOGICAS DESEADAS PARA EL CONTROL DE LA
ESTABILIDAD, Y LAS CINETICAS DE SECADO, EN ESPUMAS
DE PULPA DE TAMARINDO (*Tamarindus indica*).**

TESIS QUE PRESENTA

M.I.Q HIPOLITO ROMERO TEHUITZIL

PARA OBTENER EL GRADO DE:

DOCTOR EN CIENCIAS

Junio 2002

**USO DE BIOPOLIMEROS PARA IMPARTIR
PROPIEDADES REOLOGICAS DESEADAS PARA EL
CONTROL DE LA ESTABILIDAD, Y LAS CINETICAS
DE SECADO, EN ESPUMAS DE PULPA DE
TAMARINDO (*Tamarindus indica*).**

M.I.Q HIPOLITO ROMERO TEHUITZIL

Tesis de Doctoral

Junio 2002

AGRADECIMIENTOS

A los integrantes del jurado:

Dr. Felipe López Isunza,

Dr. Richard Steve Ruíz Martínez,

Dr. Edmundo Brito de la Fuente,

Dr. Jorge Fernando Toro Vázquez, y

Dr. E. Jaime Vernon Carter (Director de la Tesis)

Al **Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología** por la Beca-Crédito **94729** asignada y el apoyo parcial a través del proyecto **G33565-B**.

A la **Universidad Autónoma Metropolitana-Unidad Iztapalapa** por el apoyo recibido a través del Proyecto Multidisciplinario C.B.I-C.B.S: "Conservación de Frutas frescas y procesadas"

Al **Dr. Jorge M. Huacuz Villamar, Gerente de Energías no Convencionales del Instituto de Investigaciones Eléctricas**, por su apoyo y comprensión del penoso camino que implicó esta Tesis.

A mis compañeros de la GENC del I.I.E, especialmente a J. Luis Arvizu.

A los Investigadores:

Dr. Gilberto Espinosa Paredes de la UAM-I,

Dr. Francisco Silva Andrade de la BUAP,

Dr. Mario G. Vizcarra Mendoza del UAM-I

A mis hermanos y hermanas.

Lo más difícil en todo es empezar, pero más difícil aún es volver a empezar porque se necesita un gran deseo y fuerza de voluntad para vencer todos los obstáculos y alcanzar los objetivos. “El ave fénix representa este gran deseo y fuerza de voluntad para renacer de la cenizas”.

No cabe duda que la buena voluntad construye y la mala voluntad destruye sin importar la dimensión de la obra. Afortunadamente existen más personas de buena voluntad con las que se puede ir construyendo algo nuevo cada día.

Que Dios nos procure fuerzas para ser constructivos cada día.

Hipólito Romero Tehuitzil.

Con cariño para mi antigua Universidad.



	Pág.
Resumen	1
Contribuciones	5
Relación de Figuras	6
Relación de Tablas	9
1. Introducción	10
2. Antecedentes	13
2.1 Agentes espumantes	14
2.1.1 Tensoactivos de bajo peso molecular	15
2.1.2 Biopolímeros	16
2.1.2.1 Proteínas	16
2.1.2.2 Polisacáridos	17
a) Jerarquía de estructura	17
b) Monómeros	17
c) Cadenas poliméricas	18
d) Polisacáridos en solución	18
2.2 Espumas	18
2.2.1 Espuma acuosa	19
2.2.2 Formación de la espuma	21
2.2.3 Estabilización de la espuma	22
a) Efecto Gibbs	22
b) Efecto Marangoni	22
2.2.4 Caracterización de la espuma	23
2.2.4.1 El volumen	23
2.2.4.2 La densidad de la espuma	23
2.2.4.3 La estabilidad de una espuma	24
2.2.4.4 Morfología de las espumas	25
2.2.4.5 Reología de espumas	26
2.3 Estabilidad de la película	27

2.4 El secado de espuma	29
Hipótesis	32
Objetivos	33
3. Metodología	34
3.1 Materia Prima	34
3.2 Agentes espumantes	34
a) Agentes tensoactivos	34
a.1)Preparación de la mezcla tensoactiva para espumar pulpa de tamarindo	35
b) Proteína	35
c) Polisacárido	37
3.3 Análisis de datos	40
3.4 Producción de la espuma	42
3.5 Densidad aparente de la espuma	42
3.6 Tensión superficial	42
3.7 Porcentaje de volumen espumado	43
3.8 Tiempo medio de drenado	43
3.9 Propiedades reológicas	44
3.9.1 Propiedades de flujo	44
3.9.2 Localización de esfuerzo de cedencia usando curvas logarítmicas de viscosidad vs esfuerzo cortante	45
3.9.3 Propiedades viscoelásticas	47
3.9.3.1 Generación de la curvas de deformación vs tiempo	47
3.10 Secado de la espuma	50
3.10.1 Cinéticas de secado	50
3.11 Microfotografías	52
3.12 Evaluación sensorial	52
3.12.1 Análisis de varianza	53
4. Resultados y Discusión	55
4.1 Morfología de las espumas	55
4.2 Tensión superficial	58
4.3 Características iniciales de las espumas de tamarindo analizadas	60
4.4 Densidad aparente de las espumas en función del tiempo de agitación	62

4.5 Densidad aparente y volumen de las espumas	66
4.6 Tiempo medio de drenado espumas	69
4.7 Modelo empírico para el tiempo medio de drenado	70
4.8 Reología	72
4.8.1 Curvas de flujo rotacional	73
4.8.1.1 Modelos para el comportamiento reológico de flujo	80
4.8.1.1.1 Esfuerzo de cedencia	80
4.8.1.1.2 Viscosidad plástica aparente	84
4.8.2 Representación esquemática de los compuestos químicos en la formación de la espuma de pulpa de tamarindo y su relación con los parámetros de estabilidad frente al colapso, reológicos y viscoelásticos	87
4.8.2.1 Representación esquemática del tamaño molecular de los compuestos químicos en solución acuosa	88
4.8.3 Interrelación del tiempo medio de drenado, el esfuerzo de cedencia, y la viscosidad aparente de las espumas	92
4.8.4 Viscosidad y difusión de las moléculas en la espuma	96
4.8.5 Relación de la deformación-esfuerzo en función del tiempo	98
4.8.5.1 Modelos que describen el comportamiento viscoelástico de las espumas	101
4.8.5.1.1 Elasticidad instantánea	102
4.8.5.1.2 Tiempo de retardo	105
4.9 Secado	105
4.9.1 Cinéticas de secado	105
4.9.1.1 Modelo empírico del tiempo crítico de secado	115
4.10 Interrelación experimental entre elasticidad instantánea y tiempos críticos de secado de las espumas	117
4.11 Evaluación sensorial	121
5. Conclusiones	123
6. Perspectivas a futuro	125
Apéndices	126
Apéndice A. Datos experimentales	127
Apéndice B. Análisis de varianza del diseño experimental	129

Apéndice C. Reómetros, Aplicaciones / Tipo	132
Bibliografía	133
∴	

RESUMEN

En esta tesis se presenta la investigación realizada para obtener espumas de tamarindo estables al colapso y con características adecuadas para la retención de volátiles entre sus fases durante un proceso de secado para obtener un producto seco con buena calidad sensorial. Para alcanzar esta meta se usaron tipos de compuestos como agentes espumantes: proteína (albúmina de huevo), polisacárido (goma de mezquite) y tensoactivos de bajo peso molecular.

Las características de las espumas producidas se determinaron analizando sus propiedades físicas como: el volumen espumado, la densidad aparente de las espumas. La estabilidad de la espuma frente al colapso se relacionó con sus características de drenado en función del tiempo y sus propiedades reológicas. La calidad sensorial de las espumas rehidratadas determinada por un panel de jueces semientrenados se correlacionó con sus características de secado y sus propiedades viscoelásticas. En la producción de las espumas de pulpa de tamarindo se usó un diseño experimental y el análisis de las variables de respuesta permitió establecer si existían correlaciones entre las variables de respuesta de tipo reológico con la estabilidad de la espuma, así como de sus propiedades viscoelásticas y sus características de secado con la calidad sensorial de las espumas rehidratadas.

La investigación realizada para el secado de las espumas de pulpa de tamarindo consideró los siguientes pasos.

Producción de la espuma

Se prepararon espumas que contenían albúmina de huevo (ADH), goma de mezquite (GM) y una mezcla tensoactiva (MT) ó una combinación de estas de acuerdo al diseño experimental 2^k donde $k=3$ represento la ADH, GM y MT. La ADH y la GM son biopolímeros, el primero es una proteína de origen animal y el segundo un polisacárido exudado del árbol de mezquite. Ambos tienen propiedades espumantes. La MT se preparó con dos tensoactivos comerciales: el monoestereato polioxietileno de sorbitán y el monoestereato de sorbitán. Esta mezcla se obtuvo con un balance hidrofílico-lipofílico

de 8 para su aplicación como espumante en la pulpa de tamarindo. La temperatura de secado se estableció a 50°C, considerando disminuir la degradación de los constituyentes por efectos de la temperatura (Reineccius,1994).

Caracterización de la espuma

Densidad aparente de la espuma. Este parámetro se midió durante la producción de la espuma y se graficó la densidad aparente con respecto al tiempo de agitación, por medio de esta gráfica se estableció el intervalo de tiempo de agitación para producir espumas con densidad constante.

Incremento de volumen. Este parámetro mostró la capacidad de los agentes espumantes para incorporar aire y al mismo tiempo aumentar el volumen de la pulpa de tamarindo.

Estabilidad. A las espumas producidas se les midió la cantidad de líquido drenado en determinado tiempo. Las espumas más estables fueron aquellas que drenaron menos líquido.

Reología. Se usó un reómetro Paar Physica para medir las propiedades de flujo de la espuma: esfuerzo de cedencia (τ_0), viscosidad plástica aparente (η_{pa}) y propiedades viscoelásticas como: módulo de elasticidad instantánea (E_0) y tiempo de retardo promedio (TR).

Secado de la espuma

El tiempo crítico fue el parámetro seleccionado para el análisis de las cinéticas de secado de las espumas de tamarindo. El tiempo crítico es el término de un período de secado a velocidad constante y el inicio del período de secado a velocidad decreciente. El tiempo crítico se seleccionó porque se sabe que durante los períodos de secado a velocidad constante se pierden los componentes volátiles responsables del sabor y aroma en productos naturales, frutas por ejemplo.

Interrelaciones entre las variables de respuesta.

La estabilidad de las espumas medida como el tiempo medio de drenado (TMD) se relaciono con los parámetros reológicos: viscosidad aparente (η_{pa}) y esfuerzo de cedencia (τ_0). La estabilidad se correlacionó mejor con la η_{pa} que con τ_0 . Las correlaciones para η_{pa} y τ_0 fueron las siguientes:

$$TMD=2.6734\ln(\tau_0) +4.858$$

$$TMD= \eta_{pa}(-0.1085\eta_{pa} + 2.032) + 2.226$$

La mejor correlación encontrada fue entre la estabilidad de la espuma y la η_{pa} , lo cual coincide con lo reportado en la literatura. Las espumas que mostraron mayor estabilidad fueron las de composición binaria y terciaria, en este orden: GMMT, ADHMT, ADHGMMT y ADHGM, las espumas producidas por un solo agente ADH ó GM mostraron menor estabilidad. Sin embargo, la espuma producida con MT mostró una estabilidad cercana a la mostrada por espumas de composición binaria. Se puede inferir que las películas interfaciales producidas por mezclas de biopolímeros con MT interaccionan molecularmente para formar estratos complejos con grosores, propiedades mecánicas, físico-químicas que le confieren mayor elasticidad y resistencia al colapso.

Otro par de interrelaciones se establecieron entre el tiempo crítico de secado (TC) y dos de los parámetros viscoelásticos: la elasticidad instantánea (Eo), y el tiempo de retardo de las espumas (TR). Las ecuaciones de correlación fueron las siguientes:

$$TC = 134.11 Eo^{-0.1459}$$

$$TC=-4.85(TR) +98.19$$

La correlación lineal entre el TC y el TR parece explicar mejor el fenómeno físico que se da en las espumas durante el secado. De acuerdo con esta correlación a mayores tiempos de retardo correspondió un mayor tiempo crítico de secado. En el sentido físico,

el tiempo de retardo es un parámetro que se relaciona con el tiempo que tardarían las moléculas en las espumas, particularmente las que forman las películas interfaciales, para deformarse más allá de un factor equivalente al inverso del exponencial ($1/e$) o inclusive hasta que los enlaces entre las moléculas que la forman se rompen. Por otro lado, el tiempo crítico de secado se interpreta como el tiempo que toma en formarse una costra o superficie de secado con características de difusión selectiva durante el secado. Entonces, se puede establecer que las películas formadas con biopolímeros-MT tuvieron estructuras más complejas, con mayor resistencia mecánica a las fuerzas que provocan la ruptura reflejadas en el valor de TR, al mismo tiempo esa estructura compleja se transforma en una costra selectiva de la difusión de volátiles durante el secado, y caracterizada por un TC menor en las espumas de pulpa de tamarindo.

Calidad sensorial.

Luego de rehidratar las espumas, un grupo de jueces entrenados evaluó sensorialmente el producto y se encontró que las espumas conteniendo GMMT, ADHMT o GMMT tuvieron sabor aceptable, las espumas conteniendo los tres agentes espumantes o solo MT fueron rechazadas por su sabor, mientras que la espuma conteniendo ya sea GM ó ADH fueron insípidas. Al parecer, las espumas formadas con GMMT, ADHMT ó GMMT muestran que los compuestos del sabor a tamarindo pueden ser retenidos en las estructuras moleculares de las espumas, y los parámetros de estabilidad, reológicos y de secado pueden ser relacionados con esta retención de sabor.

CONTRIBUCIONES

Las contribuciones de esta tesis pueden resumirse en los siguientes puntos:

- 1) El uso de biopolímeros en mezclas con agentes tensoactivos de bajo peso molecular producen espumas de pulpa de tamarindo estables frente al colapso, característica indispensable para poder secarlas y al mismo tiempo obtener un producto seco rehidratable con calidad sensorial.

- 2) Los compuestos usados para espumar la pulpa de tamarindo interactúan para formar películas interfaciales con propiedades reológicas, viscoelásticas que influyen en la estabilidad, y las características de secado de las espumas. Así para predecir si la espuma tendrá la resistencia suficiente frente al colapso durante el proceso de secado esta deberá ser relacionada con una mayor viscosidad aparente. La determinación de sus propiedades viscoelásticas (específicamente el módulo elástico instantáneo y el tiempo de retardo) pueden predecir si la estructura de la espuma será adecuada para obstaculizar la difusión de moléculas volátiles y retenerlas durante el proceso de secado, pues éstas son responsables del sabor en la pulpa de tamarindo. Durante el proceso de secado conocer la duración de los períodos de secado, específicamente determinar el tiempo crítico de secado permitirá predecir si la espuma será capaz de conservar las características sensoriales del producto original, de la pulpa de tamarindo en este caso.

- 3) Los resultados encontrados en esta tesis muestran el secado de espumas como método alternativo factible para la deshidratación de pulpas de frutas en general si se selecciona adecuadamente una mezcla de biopolímeros con tensoactivos de bajo peso molecular para producir la espuma de fruta, y la calidad sensorial del producto final puede ser predicha determinando sus propiedades reológicas y de secado. Posteriormente el producto seco puede ser utilizado como saborizante natural en diversos productos alimenticios.

Figura 4.4 Superficies de respuesta y mapas de contornos para el tiempo medio de drenado en función de su composición.	69
Figura 4.5 Esfuerzo cortante (τ) en función de la tasa de deformación ($\dot{\gamma}$) para espumas con distinta composición.	73
Figura 4.6 Gráfica logarítmica de la viscosidad vs esfuerzo cortante para espumas con diferente composición	76
Figura 4.7 Gráfica logarítmica de la viscosidad aparente vs tasa de deformación para espumas con diferente composición	77
Figura 4.8 Superficies de respuesta y mapas de contornos para esfuerzo de cedencia (τ_0) de la espuma en función de su composición.	79
Figura 4.9 Superficies de respuesta y mapas de contornos para viscosidad aparente η_{pa} de la espuma en función de su composición.	83
Figura 4.10 Representación esquemática del tamaño molecular de los compuestos usados como agentes espumantes.	86
Figura 4.11 Representación esquemática de espuma formada con: (a) un tensoactivo de bajo peso molecular, (b) un polisacárido, y (c) una proteína.	87
Figura 4.12 Representación esquemática de espuma formada con: (a) proteína y un agente tensoactivo de bajo peso molecular, (b) un polisacárido y un tensoactivo de bajo peso molecular.	88
Figura 4.13. Las fuerzas electrostáticas representan las principales fuerzas de interacción entre polisacáridos y proteínas.	90

Figura 4.14 Correlación del tiempo medio de drenado y el esfuerzo de cedencia de la espuma en función de su composición.	92
Figura 4.15 Correlación del tiempo medio de drenado y la viscosidad aparente de la espuma en función de su composición.	93
Figura 4.16 Gráfica de deformación-esfuerzo en función del tiempo para espuma con diferente composición.	98
Figura 4.17 Superficies de respuesta y mapas de contornos para elasticidad instantánea (E_0) de la espuma en función de su composición.	101
Figura 4.18 Superficies de respuesta y mapas de contornos para el tiempo de retardo de la espuma en función de su composición.	102
Figura 4.19 Cinéticas de secado para espumas con diferente composición.	106
Figura 4.20 Velocidad de secado para espumas con diferente composición.	107
Figura 4.21 (a) Película de ADHGM depositada en vidrio y explorada con microscopio de fuerza atómica. (b) Secuencia de exploración para la fotografía mostrada en (a).	107
Figura 4.22 Representación esquemática del secado de la espuma de pulpa de tamarindo.	111
Figura 4.23 Superficies de respuesta y mapas de contornos para el tiempo crítico de la espuma en función de su composición.	114
Figura 4.24. Correlación entre el tiempo crítico (TC) y la elasticidad instantánea (E_0) de la espuma en función de su composición.	117
Figura 4.25 Correlación entre el tiempo crítico y el tiempo de retardo de la espuma en función de su composición.	118

RELACIÓN DE TABLAS

	Página
Tabla 3.1 Diseño experimental 2 ³ .	40
Tabla 4.1 Tensión superficial para la pulpa de tamarindo con diferentes agentes espumantes.	57
Tabla 4.2 Tiempo medio de drenado, densidad y volumen espumado como función de la composición de los agentes espumantes, a 25°C.	65
Tabla 4.3 Esfuerzos de cedencia calculados por los modelos de Bingham, Casson y Herschel-Bulkley, para espumas con diferente composición.	72
Tabla 4.4 Esfuerzos de cedencia y viscosidades aparentes Newtonianas de las espumas obtenidas con distintos tratamientos y aplicando el modelo de Herschel-Bulkley.	74
Tabla 4.5 Modelos para el comportamiento reológico de flujo.	78
Tabla 4.6 Estimación de la difusividad de los componentes aromáticos en espuma de pulpa de tamarindo.	95
Tabla 4.7 Módulo elasticidad instantánea E_0 y tiempo de retardo promedio (TR) de las espumas obtenidas con los distintos tratamientos.	97
Tabla 4.8 Modelos de los parámetros viscoelásticos de las espumas en función de su composición.	99
Tabla 4.9 Tiempos críticos para las espumas con diferente composición a 50°C.	108
Tabla 4.10. Estimación del número de Fourier para espumas de pulpa de tamarindo y su relación con la retención de aroma.	112

INTRODUCCIÓN

La producción frutícola de tipo tropical y subtropical en México ocupa un lugar importante en el ámbito mundial, con una producción anual de 14,199,000 toneladas (INEGI, 1995), de la cual menos del 17% es industrializada (Macro Asesoría Económica, 1997). Por otro lado, no obstante que México ocupa el segundo lugar mundial en consumo de refrescos, tan solo del 4 al 7% de la producción frutícola se incorpora a refrescos u otras bebidas (Euromonitor, 1996). Uno de los procesos de secado más empleados en la industria alimentaria es el secado por aspersión. Sin embargo, este proceso requiere de temperaturas mayores a 130°C para llevar a cabo la deshidratación de los productos. Para productos de origen natural como pulpas de fruta, este tipo de proceso no resulta el más adecuado si se toman en cuenta sus características termolábiles. A estas temperaturas es probable que se degraden constituyentes como proteínas, vitaminas y componentes químicos atribuibles del sabor y olor distintivos de las frutas como alcoholes, carbonilos, ácidos fórmico y acético principalmente, ésteres, lactonas y fenoles (Reineccius, 1994). Otro inconveniente resulta el adicionar acarreadores (maltodextrinas) para dar la viscosidad y la concentración de sólidos óptimas para impartir mejor fluidez a las pulpas que van a ser secadas; como consecuencia de estos dos factores el producto seco final disminuye su calidad sensorial.

La liofilización es otro método de secado en donde por las condiciones de vacío y bajas temperaturas utilizadas dan un producto seco de mayor calidad; sin embargo, los costos de producción no son factible para secar pulpas de fruta.

Otra alternativa para el secado de pulpas de fruta es el secado por espumas, esta metodología ya ha sido probada a nivel laboratorio con mango, limón, piña, plátano, guayaba e incluso jamaica (Cooke, 1976; Beristáin et al., 1991 y 1993; Romero-Tehuiztil et al., 1995). En esta tesis se seco y espumo pulpa de tamarindo, en general las espumas de las sustancias pueden tener mayor área específica que las sustancias sin espumar, de ahí su uso en procesos de separación de la industria minera por ejemplo, en esta tesis se aprovecho esta cualidad para obtener espumas de pulpa tamarindo que tuvieran una mayor área de exposición durante el secado.

Aunque se ha comprobado que con tensoactivos de bajo peso molecular las pulpas pueden espumarse con facilidad, también es cierto que estos tensoactivos producen un sabor desagradable en las espumas rehidratadas. La sustitución total o parcial de los tensoactivos de bajo peso molecular por biopolímeros como la albúmina de huevo o la goma de mezquite representan una solución alternativa para mejorar este proceso de secado. Los biopolímeros, como agentes espumantes pueden interaccionar y formar películas interfaciales en la espuma que contribuyen a dar mayor estabilidad a las espumas de tamarindo, y durante el proceso de secado pueden retener con mayor eficacia los volátiles, además la temperatura de secado es menor a 80°C, en esta tesis fue de 50°C, en consecuencia la calidad sensorial del producto seco con sabor a tamarindo debe ser mejor comparada con las espumas producidas con tensoactivos de bajo peso molecular. La evaluación de calidad para este tipo de productos secos generalmente se realiza por técnicas de evaluación sensorial con jueces entrenados o semientrenados (O'Mahoney, 1986, Pastor et al., 1996). La información que se obtiene resulta suficiente para la aceptación o rechazo de un producto, pues el producto esta destinado al consumo humano. Análisis más completos para conocer de los compuestos que se retienen o se pierden durante el secado lo constituyen las técnicas de cromatografía de gases y líquida de alta resolución ó espectrometría de masas (Nisperos-Carriedo et al., 1990, Baek et al.,

1997). Sin embargo, la realización de tales análisis no se consideraron en los objetivos de esta tesis.

En el aspecto de disponibilidad de materia prima, los biopolímeros utilizados están al alcance de la mano, y con respecto a la goma de mezquite se está explorando la posibilidad de su explotación industrial dada la amplia distribución geográfica en México del árbol que produce esta goma y su amplio campo de aplicación como emulsificante en la industria de los alimentos, principalmente. En este sentido el dominio de la técnica para el secado de espumas pulpas de frutas puede significar una aplicación real a nivel industrial en el campo de saborizantes naturales, por ejemplo.

ANTECEDENTES

Las espumas son sistemas coloidales. El término coloide fue adoptado por Graham en 1861 y lo asoció a sistemas que tenían la consistencia de un pegamento o de una goma. Encontró que tales sistemas coloidales tenían tasas de difusión muy bajas y la ausencia de arreglos cristalinos. Estas características encontradas lo hicieron pensar que el tamaño de las partículas deberían ser de un orden muy pequeño. Hoy en día se sabe que los tamaños de las partículas de los sistemas coloidales se encuentran en el intervalo de 1nm a 1 μ m (Das y Kinsella, 1990) lo cual hace que parezca que no sedimentan o lo hagan muy lentamente, bajo condiciones de gravedad normal.

Generalmente, las partículas de los coloides llevan carga eléctrica como consecuencia de la disociación superficial o por la adsorción de iones (Castellan, 1998). Esta carga eléctrica es muy importante en la estabilización de las dispersiones coloidales y para su caracterización.

Otra propiedad importante en los sistemas coloidales, especialmente en los coloides concentrados son sus propiedades mecánicas. Por ejemplo, la solución de gelatina, fluye libremente arriba de 40°C, pero se hace rígida (forma un gel) a temperatura ambiente. Una

buena pintura debe fluir fácilmente cuando se aplica, pero al mismo tiempo debe adherirse y endurecerse sin que fluya en una superficie vertical.

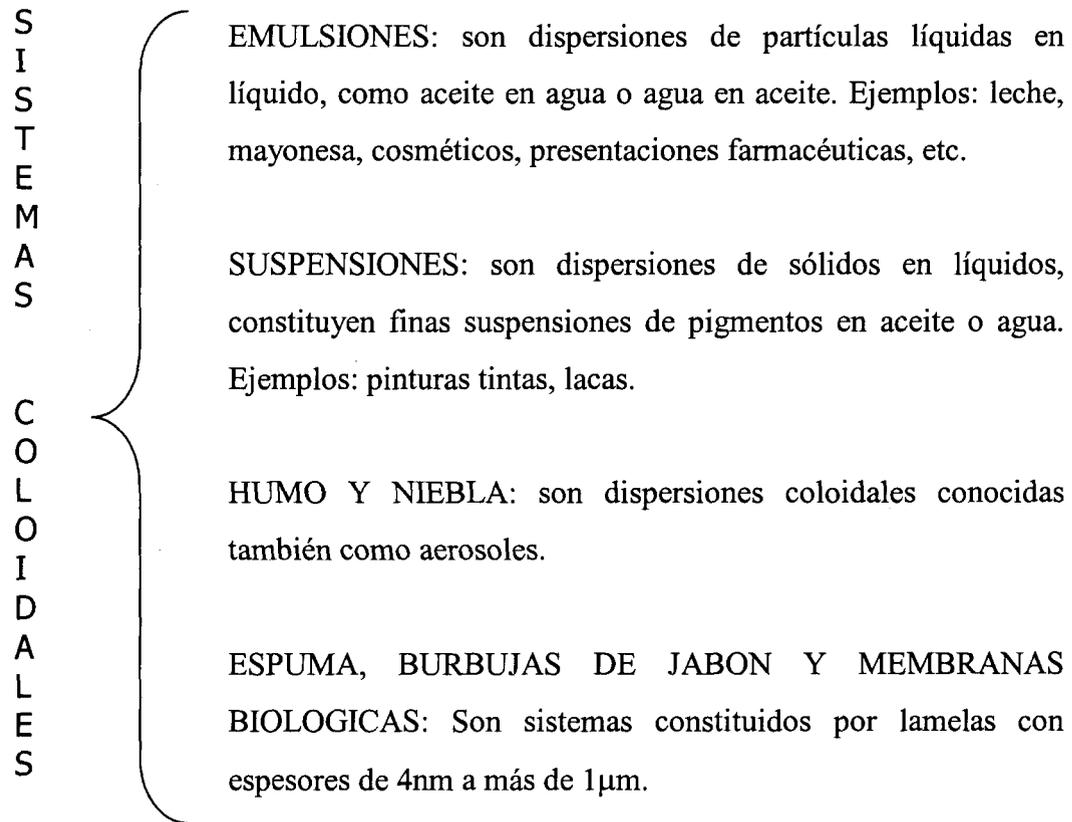


Figura 2.1 Clasificación de los sistemas coloidales.

2.1 AGENTES ESPUMANTES

Frecuentemente las sustancias que son buenos agentes emulsificantes resultan efectivas para estabilizar espumas. Los agentes estabilizadores o emulsificantes pueden ser: agentes tensoactivos de bajo peso molecular o biopolímeros que son compuestos que proceden de materiales biológicos, por ejemplo, proteínas o polisacáridos (Fennema, 1997).

2.1.1 Tensoactivos de bajo peso molecular

Los agentes tensoactivos de bajo peso molecular son moléculas que constan de una parte lipofílica o no polar y otra parte hidrofílica o polar. La parte no polar de la molécula puede estar constituida por hidrocarburos o fluorocarbonos. La parte polar es compatible con agua y pueden ser: aniónica como en $C_{12}H_{25}OSO_3Na$, ó catiónica, como en $C_{16}H_{33}N(CH_3)Br$, o no iónica como en $C_9H_{19}(C_6H_4)O(CH_2CH_2O)_8H$.

Los tensoactivos no-iónicos son habitualmente solubles en una de las fases y no reaccionan con los iones de carga opuesta. Debido a esto son utilizados ampliamente en la industria alimenticia (Fennema, 1997).

Los agentes tensoactivos empleados en este trabajo corresponden al grupo de ésteres grasos de sorbitán (no-iónicos). Los sorbitanes comerciales son mezclas de compuestos de sorbitol esterificado y ésteres de polioxietileno y sorbitán (no-iónico). Para incrementar el carácter hidrófilo de los ésteres de ácidos grasos con el sorbitán, se adicionan cadenas de polioxietileno con grupos funcionales hidrofóbicos. Los valores del balance hidrofílico-lipofílico (HLB) de estos compuestos van desde aproximadamente 10 a 19, en función del ácido graso presente (Powrie y Tung, 1985).

El HLB es una relación de porcentajes, en peso, de grupos hidrofílicos y lipofílicos de una molécula tensoactiva. La escala va de 0 a 20. Los tensoactivos con valores menores a 9 son lipofílicos y de 11 a 20 son hidrofílicos. Griffin (1972), desarrolló ecuaciones para calcular valores del HLB para emulsificantes no iónicos (Dziezak, 1988). Los valores del HLB para conseguir una emulsión estable requiere, por lo general, de una mezcla de dos o más emulsificantes (combinaciones de compuestos lipofílicos e hidrofílicos). El porcentaje en peso para una mezcla con un valor de $HLB=X$, se obtiene mezclando un emulsificante A con HLB_A con un emulsificante B de HLB_B de acuerdo con la siguiente relación:

$$\%A = \frac{100(X - HLB_B)}{HLB_A - HLB_B} \quad (2.1)$$

$$\%B = 100 - \%A \quad (2.2)$$

2.1.2 Biopolímeros

2.1.2.1 Proteínas

Las proteínas han sido ampliamente usadas para formar y estabilizar espumas alimenticias. Se ha encontrado que las proteínas que estabilizan espumas generalmente reúnen las siguientes características: 1) Presentan altas tasa de difusión y adsorción en la interfase; 2) Se desenvuelven rápidamente en la interfase y se vuelven a reorientar para formar películas interfaciales capaces de atrapar y retener aire (Damodaran, 1990); 3) La película de la proteína que rodea el aire debe ser lo suficientemente fuerte para retener la humedad, los choques o perturbaciones mecánicas y esfuerzos cortantes durante la formación de espuma (Phillips et al., 1990; Halling, 1981). Sin embargo, la cinética de adsorción en la interfase es afectada por el tipo de conformación de la proteína, es decir, si es globular flexible o rígida, como la β -caseína y la albúmina de suero de bovino, respectivamente ó ramificada como la lisozima. La conformación de las proteínas en las interfases se ve a su vez afectada por sus dimensiones moleculares, su distribución de residuos de amino ácidos hidrofílicos/lipofílicos, y por su estructura en solución (Phillips et al., 1990). En esta tesis se empleo albúmina de huevo, una proteína globular, funciona como espumante y es empleada en la obtención de pasteles o postres, por ejemplo. La proteína funciona como un agente tensoactivo reduciendo la tensión en la interfase aire/líquido. También forma películas cohesivas en las interfases estabilizando las burbujas de las espumas (Xiaolin et al., 1997). La aplicación de la albúmina de huevo en este trabajo consistió en probar la funcionalidad como agente espumante en la pulpa de tamarindo y conocer si además de servir como agente espumante, podía retener los compuestos del sabor de tamarindo en las espumas deshidratadas.

2.1.2.2 Polisacáridos

En forma genérica se conoce como polisacáridos a todos los polímeros de origen biológico constituidos por unidades de carbohidratos unidas predominantemente por enlaces glicosídicos (Aspinall, 1982). Los polisacáridos se encuentran ampliamente distribuidos en plantas (terrestres y acuáticas) hongos bacterias, insectos, crustáceos, moluscos y mamíferos en donde se encuentran formando parte de la pared celular, espacio extracelular o de estructuras de reserva de energía. La celulosa y la quitina constituyen los polisacáridos de mayor abundancia en la naturaleza. Su extensa distribución biológica y diversidad de funciones, son resultado principalmente de su estructura estereoquímica y capacidad para adoptar estados físicos diversos: cristalinos, amorfos y en redes gelificadas, dependiendo de su estado conformacional y /o grado de hidratación.

a) Jerarquía de estructura. Los polisacáridos, al igual que las proteínas tienen diferentes niveles de organización molecular. Estos van desde la naturaleza química de los residuos de azúcar constituyentes y su secuencia dentro del polímero (estructura primaria), hasta ensamblados moleculares de orden terciario y cuaternario. Estos niveles de estructura determinan el papel de los polisacáridos en los tejidos, en donde confieren estructura y soporte, almacenan energía metabólica y llevan a cabo otras funciones biológicas específicas.

b) Monómeros. La unidad básica que compone a los polisacáridos es un anillo de azúcar generalmente de seis miembros (tipo piranosa), compuesto de cinco átomos de carbono y uno de oxígeno. Este se forma por un enlace hemiacetal, entre el oxígeno del carbono 1 y el carbono 5. La conformación más estable es la de silla, en esta el sustituyente en el C(6) es ecuatorial, alejado del anillo (Rees et al., 1982). Otras causas de variabilidad estructural o química, la confieren: grupos sustituyentes cargados, por ejemplo: $-\text{COO}^-$, $-\text{NH}_3^+$, SO_3^- , grupos acetilo ($-\text{COCH}_3$), grupos alquilo ($-\text{O}-\text{CH}_3$), formación de anillos anhídrido (por ejemplo: en 3,6 anhidro-galactosa).

c) Cadenas poliméricas. Al construir una cadena de polisacárido, los monómeros de carbohidrato están unidos por enlaces covalentes que conectan el C (1) a través de un puente de oxígeno a un átomo de carbono de la siguiente unidad, estos enlaces se conocen como enlaces glicosídicos, formando un enlace acetal. A diferencia de las proteínas, es posible formar diferentes polisacáridos a partir de la misma unidad monomérica dependiendo de la geometría del enlace. Cuando los residuos de monosacárido que constituyen la cadena son los mismos, se trata de homopolisacáridos, que pueden ser lineales o ramificados. En los heteropolisacáridos se encuentran residuos de azúcar de diferentes tipos dentro de la misma estructura (Lapasin y Pricl, 1995) y presentan mayor complejidad estructural.

d) Polisacáridos en solución. Una cadena de polisacárido en solución no adopta una conformación única sino que esta fluctuando continuamente alrededor de una conformación estable descrita por parámetros estadísticos (Rees, 1982). Debido a que los polímeros de carbohidratos contienen múltiples enlaces glicosídicos internos, su conformación es el resultado de estas fluctuaciones independientes y de las contribuciones estructurales diversas al equilibrio termodinámico. En general, la presencia de ramificaciones, de grupos cargados y de enlaces 1-6 contribuyen a la solubilización al favorecer directamente un aumento de entropía conformacional (Rees, 1982)

2.2. Espumas

Las espumas son definidas como un sistema de dos fases: La fase dispersa, constituida por burbujas de gas y la fase continua constituida por lamelas que rodean a la fase dispersa (Phillips et al., 1990; Baniel et al., 1997).

Sin embargo, en contraste con las emulsiones, las espumas vuelven aún más complejo su estudio debido a las grandes diferencias entre las densidades de la fase dispersa y la fase continua, presentan además, una fase dispersa no coloidal, las películas que separan las burbujas son de pocos nanómetros de espesor (Figura 2.2).

Las dispersiones con gran concentración de burbujas de gas en el seno de la solución surfactante difícilmente establecen un equilibrio, su estructura varía en función del tiempo debido a la difusión de gas entre las burbujas, el drenado de líquido y la coalescencia de las burbujas (Cohen-Addad et al., 1998). De aquí, que tales sistemas son potencialmente muy inestables y requieren la presencia de un agente para estabilizarlas.

2.2.1 Espuma acuosa

La espuma acuosa, es un sistema coloidal en donde un gas, generalmente aire, se encuentra dispersado en una aglomeración de burbujas separadas entre sí por películas delgadas de un líquido constituido principalmente por agua (Figura 2.2). La interfase aire-líquido es estabilizada por la acción de agentes tensoactivos (Prud'homme y Khan, 1995). Por ejemplo: La espuma de champú, de una crema de afeitar, ver Figura 2.3(a) o la espuma en un vaso de cerveza (Aubert et al., 1989). Las espumas acuosas están constituidas generalmente, en un 95%, de aire, y solamente en un 5% de líquido. De este líquido 99% suele ser agua y el 1% restante está constituido por agentes tensoactivos tales como alcoholes y polímeros.

Inicialmente una espuma acuosa presenta una geometría esférica, y se puede decir que la espuma es húmeda, y las películas de líquido que forman las paredes de cada burbuja son lo suficientemente gruesas como para que las películas no estén deformadas. Por lo tanto, cada burbuja, independientemente de las demás, restringe su superficie al mínimo, para un volumen dado, tomando una forma esférica. No obstante que este tipo de espumas ha sido objeto de investigación científica desde el siglo XVII, queda todavía mucho por conocer acerca de los complejos fenómenos químicos y físicos que se producen incluso, en una sola burbuja espumosa. Los estudios más fundamentales se orientan a las

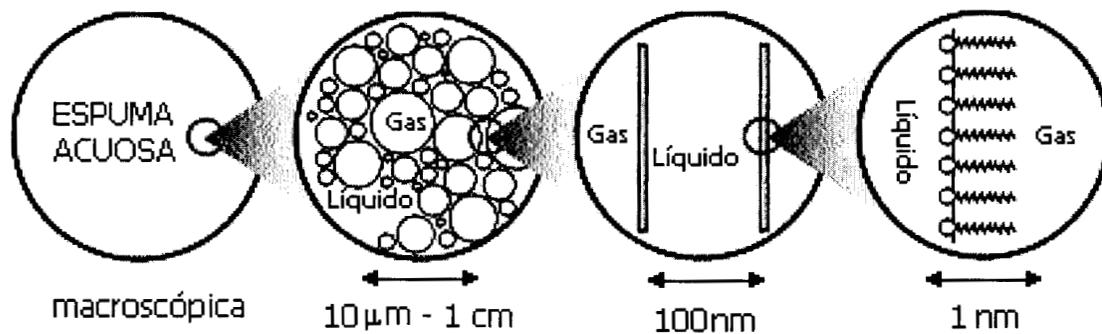
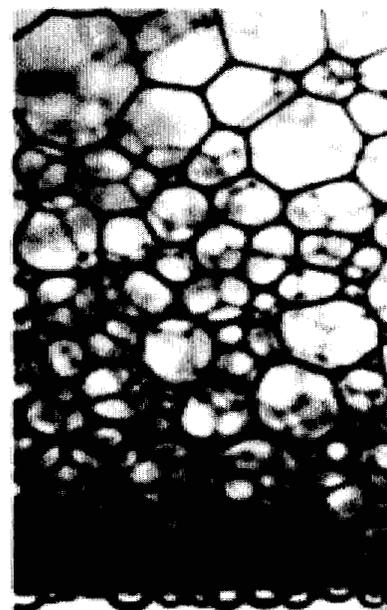


Figura 2.2 Espuma acuosa en perspectiva.



(a)



(b)

Figura 2.3 (a) espuma de una crema de afeitador (Durian et al., 1991) , (b) espuma con geometría poliédrica típica de una espuma seca .

propiedades de espumas con bajo contenido de agua o espumas secas constituidas por burbujas con geometrías poliédricas, como la que se muestra en la Figura 2.3(b).

2.2.2 Formación de la Espuma

La formación de una espuma depende de la presencia de un espumante en la fase continua, antes de la dispersión del gas. Los líquidos puros y las soluciones saturadas (excepto los tensoactivos) no producen espuma.

Las espumas se pueden formar por dispersión: ya sea inyectando gas en la solución espumante a través de orificios o se introduce por batido de la solución con paletas o cintas giratorias. También se pueden formar por condensación, disolviendo el gas a presión, en la solución que interesa espumar. Cuando disminuye la presión, parte del gas disuelto la abandona y se expande todo el gas para crear espuma.

En el caso de una espuma acuosa, las moléculas tensoactivas son de dos grupos químicos cuya solubilidad en agua es muy diferente. Uno de los grupos es hidrófilo; es decir, muy soluble en agua: el otro es hidrófobo, muy insoluble en agua. Algunos grupos hidrófilos típicos son el OH^- , CO_2Na^+ y SO_2K^- . El grupo hidrófobo más importante es la cadena de hidrocarburos $\text{C}_n\text{-H}_{2n+1}$. La actividad depende del tamaño de estos grupos y de sus solubilidades relativas. Como consecuencia de sus diferentes solubilidades, los agentes tensoactivos se acumulan en la superficie. En particular, los grupos hidrófobos se acumulan en la interfase aire-agua. Para las moléculas tensoactivas la superficie no es tan energéticamente desfavorable como lo es para las moléculas de agua. Por tanto, la tensión superficial disminuye. Sin esta reducción, el líquido no podría evolucionar desde su estado inicial, en el que la superficie libre es mínima, hasta un estado espumoso, en el que la concentración de películas hace que la superficie del líquido sea considerablemente mayor. Sin embargo, la solubilidad de las moléculas tensoactivas tiene un límite: cuando este se alcanza (en una masa líquida o en la película individual de una espuma), la tensión superficial ya no puede disminuir más, debido a que las moléculas tensoactivas que se

añaden al líquido no pueden incorporarse a la solución. En lugar de ello, las moléculas tensoactivas empiezan a asociarse entre sí de manera curiosa, dando lugar a la formación de micelios dinámicos, estos micelios son agregados subsuperficiales de moléculas tensoactivas en los que los grupos hidrófobos de algunas moléculas se van agrupando con el fin de disminuir su contacto con el agua que les rodea. Las moléculas tensoactivas pueden constituir también una fase de cristal líquido en la que las moléculas se ordenan de forma bastante rígida en una determinada dirección, pero son libres de moverse en otras direcciones.

2.2.3. Estabilización de la espuma

La presencia de moléculas tensoactivas estabiliza la espuma a través de dos fenómenos relacionados:

a) El efecto Gibbs, se produce al estirar una película delgada que contiene moléculas tensoactivas en disolución. El estiramiento aumenta la superficie de la película y abre así la posibilidad de que lleguen a la superficie nuevas moléculas tensoactivas. Sin embargo la tensión superficial aumenta y cuando se alcanza el equilibrio (es decir, cuando las proporciones de moléculas tensoactivas en la superficie y en el interior del líquido ya no cambian) en la superficie del líquido existen menos moléculas tensoactivas por unidad de superficie. El efecto Gibbs determina que una película estirada intente contraerse, de forma análoga a lo que sucede en una membrana elástica; de hecho, el efecto Gibbs suele denominarse también elasticidad de Gibbs y siempre depende de la concentración del agente tensoactivo según lo ha observado Lucassen-Reynders (1993).

b) El efecto Marangoni, es transitorio y se produce debido a que se requiere cierto tiempo para que las moléculas tensoactivas se difundan hasta la superficie de una película recién estirada. Por tanto, la concentración de tensoactivos en la superficie es inicialmente muy baja y la tensión superficial es aún mayor de lo que predice el cálculo de la magnitud del efecto Gibbs. La tensión disminuye lentamente hasta alcanzar el valor de Gibbs a medida que los agente tensoactivos se difunden hacia la superficie y se equilibra la

película. Cuando actúan conjuntamente, el efecto Gibbs y el efecto Marangoni tienden a estabilizar las fluctuaciones de las espumas. En todos los casos, el objetivo tecnológico es el de controlar los procesos que promueven la inestabilidad. Estos son principalmente los procesos de drenado de la fase continua de las delgadas películas entre las burbujas y el efecto de envejecimiento de Ostwald, que involucra el crecimiento de burbujas grandes a expensas de las más pequeñas debido a la difusión gaseosa entre ellas (Dickinson y Stainsby, 1988).

2.2.4 Caracterización de las espumas

2.2.4.1. El volumen y propiedades de las espumas varían con los métodos y equipos usados para su preparación. Phillips et al., (1990) propusieron un método para determinar las propiedades de espumado de las proteínas para aplicaciones básicas e industriales, remarcaron que el método más útil para la comparación de las propiedades de espumado es por batido, ya que este método se relaciona mejor con el proceso industrial, la investigación realizada por ellos comprende la formación de dispersiones y batido de dispersiones de proteínas en un mezclador.

2.2.4.2 La densidad de la espuma es un parámetro relacionado con la capacidad del agente espumante para aumentar el volumen de una solución, en sistemas alimenticios el agente espumante puede ser alguna proteína, polisacárido o grasas. Usualmente se necesita saber hasta que punto el agente espumante es capaz de incorporar aire a una solución, y la densidad puede indicar la capacidad de incorporación de aire a la solución, cuando el valor de la densidad se mantiene constante en función del tiempo y bajo la acción mecánica de las aspas de una batidora (Phillips et al., 1990). Esta técnica de medición se aplicó en esta tesis, porque las espumas producidas son alimenticias y se obtienen por batido.

La densidad de una espuma también se ha medido por el método de conductividad eléctrica (Jashnani y Lemlich, 1975), el procedimiento consiste en hacer pasar nitrógeno prehumidificado a través de una solución de agente espumante de tipo aniónico, catiónico

o no iónico para formar espuma que asciende continuamente a través de una columna vertical, la cual esta equipada con celdas de conductividad eléctrica dispuestas a diferentes alturas de la columna, la densidad de la espuma medida a diferentes alturas de la columna se relaciona con la tasa de coalescencia de la espuma.

2.2.4.3 La estabilidad de una espuma es un término que indica la capacidad de los agentes espumantes para formar películas y estructuras lamelares en la espuma, con características fisicoquímicas que le permiten resistir las perturbaciones del medio que les rodea. Además, las películas formadas deben estar en equilibrio con las fases continua y dispersa para evitar el colapso de las burbujas y el drenado de la espuma.

Para medir la estabilidad se ha recurrido a diversos métodos, como estudios sofisticados para medir el líquido drenado en espumas utilizando equipos de radiación magnética nuclear. Este método es de alta precisión pues describe el comportamiento a través del drenado de líquido inmediatamente después de haber formado la espuma.

En otros campos de la ciencia relacionados con los efectos de estabilidad, se puede mencionar el trabajo de Espinosa-Paredes y Soria (1998), quienes presentan un método analítico y numérico para determinar la estabilidad lineal de la fase dispersa en un medio continuo. El método consiste en determinar la velocidad de propagación de las ondas de la fase dispersa en la fase continua, pero actualmente no se ha aplicado a sistemas de espumas alimenticias.

No obstante de la importancia de estos métodos para determinar la estabilidad, en este trabajo la estabilidad se determinó de acuerdo al método establecido por Phillips et al. (1990), en donde la estabilidad se relaciona con el tiempo que tarda una espuma en disminuir la mitad de su volumen como consecuencia del drenado del líquido interlamelar. Esta técnica fue adoptada en este trabajo, porque la estabilidad de las espumas o el tiempo medio de drenado, proporciono la información para determinar si una espuma podía ser secada sin que drenara.

Adicionalmente, el comportamiento del drenado del líquido en una espuma se puede estudiar en función del tiempo y proporcionar información a través de su cinética de drenado, como lo han reportado Elizalde et al., (1991) para diferentes proteínas.

2.2.4.4 Morfología de las espumas, como es natural, una espuma de dos burbujas no puede considerarse una representación adecuada de la estructura de una espuma acuosa real. En las espumas reales es necesario distinguir entre espumas húmedas y espumas secas. En una espuma húmeda el contenido de líquido es elevado y, por tanto, las paredes de las celdas son gruesas. Como consecuencia, las celdas, suficientemente alejadas unas de otras, no resultan distorsionadas. De aquí que las celdas en cuestión sean esféricas, por la misma razón que lo son las gotas de agua: la tensión superficial determina que las burbujas aisladas (o las gotas) presenten una forma esférica, pues, de este modo, su superficie es mínima. A medida que el líquido abandona la espuma, es decir, a medida que la espuma se seca, su geometría se torna más compleja. Ahora, las celdas, separadas entre sí por paredes más delgadas, sufren su influencia mutua, y debido a ello, las burbujas esféricas se convierten en poliedros. El líquido de una espuma poliédrica se distribuye entre las películas y las llamadas fronteras de Plateau, es decir, los canales que se forman en los lugares en que se encuentran las películas. La curvatura de estas fronteras manifiesta que la presión en su interior es menor que la presión en las celdas y en las películas. La consiguiente “succión de las fronteras” tiene efectos desestabilizadores, puesto que tiende a retirar el líquido de las películas. El balance de fuerzas es tal que, en muchos casos, la mayoría del líquido de una espuma se encuentra en las fronteras de Plateau (Kocszo et al., 1992). Cuando tres películas forman una frontera de Plateau, los ángulos que determinan son idénticos e iguales a 120° , debido al equilibrio de las fuerzas de tensión superficial. Mas aún, el empaquetamiento de dodecaedros pentagonales ha servido de modelo para estudiar las relaciones entre contenido de líquido, tamaño de las celdas, espesor de las películas y curvaturas de las fronteras de Plateau. Un poliedro irregular denominado betatetracaidecaedro se aproxima mucho más a las formas de las películas que se encuentran realmente en una espuma. Afortunadamente, los

cálculos teóricos de muchas propiedades de las espumas no son muy sensibles a la geometría precisa de las celdas en el modelo matemático de una espuma. En consecuencia, las relaciones matemáticas basadas en geometrías sencillas pueden servir como aproximaciones válidas de las espumas con geometrías complejas.

2.2.4.5 Reología de espumas

La estabilidad a largo plazo de las espumas depende en gran parte de las propiedades reológicas de la fase continua (German, 1990) y de las películas adsorbidas en la interfase agua-aire (Dickinson y Stainsby, 1988). Desde un punto de vista práctico existen dos caminos para tratar de formular una espuma estable conteniendo una fase líquida extensa:

(1) Disminuir el tamaño de burbuja para disminuir la alta diferencia en densidad ($\Delta\rho$) entre la fase líquida continua y la fase gaseosa discontinua, que ocasionan que las burbujas de diámetro (d) tiendan a coalescer espontáneamente a una velocidad (V_c) bajo el efecto de la gravedad (g) de acuerdo a la ley de Stokes:

$$V_c = g \Delta\rho d^2 / 18 \eta_{app} \quad (2.3)$$

(2) Incrementar la viscosidad aparente η_{app} de la fase continua, de esta manera el valor de V_c se vería disminuido de acuerdo con la ecuación 2.3 (Prins, 1988).

Cohen-Addad et al., (1998) observaron que las espumas acuosas se comportaban como sólidos viscoelásticos cuando se sometieron a esfuerzos pequeños. Mas allá del esfuerzo de cedencia observaron un comportamiento de fluido no-Newtoniano. Frecuentemente se puede modelar un amplio rango de esfuerzos cortantes con el modelo que sigue la ley de potencia que incluye el término de cedencia:

$$\tau - \tau_0 = k \gamma^n \quad (2.4)$$

en donde τ es el esfuerzo cortante, τ_0 es el esfuerzo de cedencia, k es el índice de consistencia, $\dot{\gamma}$ la tasa de deformación y n el índice de flujo (Rao, 1986). A esta ecuación también se le conoce como el modelo de Herschel-Bulkley (Sherman, 1968).

En la práctica, las espumas alimenticias son inmovilizadas o geladas por la formación de una estructura interconectada en la fase continua. Las mismas burbujas deben permanecer estables hasta que los componentes en la fase continua interactúan. Este incremento continuo en la viscosidad o valor del esfuerzo de cedencia permite el lograr una estabilidad a largo plazo (German, 1990).

2.3 Estabilidad de la película

Dickinson y Stainsby (1987) afirman que la estabilidad de las espumas depende en gran medida del grosor y fuerza de las películas adsorbidas en la interfase aire-agua. Las propiedades reológicas de la región interfacial son influenciadas por interacciones entre las proteínas adsorbidas y lípidos de bajo peso molecular del lado de la fase gaseosa o por polisacáridos de alto peso molecular del lado de la fase acuosa. Una película altamente elástica en la interfase aire-agua promueve en gran medida la estabilidad de la espuma. Una capa de gran densidad de partículas sólidas en la superficie de la burbuja es particularmente efectiva en reducir la migración de gas. Las proteínas globulares proporcionan buena estabilidad a la espuma cuando se mantienen solubles en el punto isoeléctrico. Películas que muestran efectos de envejecimiento o endurecimiento tienden a favorecer la estabilidad (Vernon-Carter y Sherman, 1981; Dickinson et al., 1985).

La estabilidad a la coalescencia de las burbujas aumenta con concentraciones mayores de surfactante, y es lógico esperar que las propiedades mecánicas de las películas cambian sobre el mismo rango de concentraciones (Sonntag y Strenge, 1972).

Varios investigadores han realizado estudios reológicos en espumas para relacionarlos con su estabilidad, utilizando viscosímetros o reómetros rotacionales de diversos tipos (Heller y Kuntamukkula, 1987). En esos estudios la muestra esta sujeta a un esfuerzo

cortante por un periodo de tiempo finito hasta obtener mediciones de torque “estacionarios” en función de la velocidad angular. Sin embargo, ocurren discontinuidades en la estructura al colapsarse o romperse la parte en contacto con la geometría en movimiento rotacional. Como resultado la determinación de las propiedades mecánicas de las películas (elasticidad superficial, viscosidad superficial) resultaban imprecisas o imperceptibles en los reómetros (Lucassen-Reynders, 1993; Murray y Dickinson, 1996).

Con la construcción de una nueva generación de reómetros capaces de aplicar esfuerzos pequeños (0.002 Pascales) y la detección de las deformaciones correspondientes, se vuelve prometedor medir las propiedades reológicas de las espumas “in situ” en la región viscoelástica lineal, utilizando pruebas no destructivas que involucran deformaciones muy pequeñas aplicadas en centésimas de segundos, como lo hace el reómetro de Paar Physica DSR 4000 empleado en este trabajo. Además las espumas son sistemas inestables, por lo que es esencial conocer como se afectan la reología de la espuma y la dinámica de las burbujas por la evolución, y conversamente, como la estabilidad de la espuma es afectada por el flujo (Gopal y Durian, 1995). El comportamiento viscoelástico de una muestra se puede estudiar y caracterizar de diferentes modos. Uno de ellos sería estudiar la evolución del esfuerzo cortante con el tiempo, a una velocidad de deformación fija: de la curva obtenida es posible realizar un análisis comparativo de las diferentes muestras (Barbosa-Cánovas et al., 1993). En estudios de la deformación de materiales viscoelásticos se aplica un esfuerzo constante durante un tiempo determinado y se establece la variación de la deformación con el tiempo (Sherman, 1970; Mitchell, 1980; Cohen-Addad et al., 1998), o también se pueden utilizar ensayos oscilatorios, en los que se aplica a la muestra una deformación o velocidad de deformación de forma oscilatoria continua, lo que acarrea que aparezca una onda senoidal de esfuerzos y los resultados se pueden expresar en términos del módulo elástico, de pérdida o complejo en función de la frecuencia y en un amplio espectro de tiempos de relajación (Cohen-Addad et al., 1998).

En general, de la caracterización se puede saber si: una espuma puede retener la fase gaseosa dentro del líquido (baja presión de vapor) y minimizar la tendencia a romper la membrana interfacial. Los agentes espumantes son capaces de disminuir la tensión superficial para prevenir la contracción y retener más aire en las celdas. La estructura interlamelar son capaces de gelarse o de insolubilizarse en la interfase dando mayor rigidez a la espuma y minimizar el escape del gas atrapado. Si poseen viscosidad y esfuerzos de cedencia que minimicen el flujo de la fase continua.

2.4 El secado de espuma

El secado de espumas de pulpas de fruta no es un método nuevo. Bates (1964) propuso el método para secar espumas de varios frutos en secadores de charola. Sin embargo, hasta la fecha el método no ha logrado imponerse a nivel industrial, entre otras razones por la necesidad de grandes áreas de contacto necesarias para secar las espumas y la optimización de la calidad del producto final.

Para preservar la calidad del producto el proceso de secado se puede orientar a disminuir la temperatura en el proceso. Por ejemplo, Dithmer (1995) desarrolló un nuevo método para la obtención de café soluble asegurando la máxima calidad sensorial del extracto de café. El método utilizado consiste de un proceso de enfriamiento (entre $-8.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$) que permite la formación de cristales de agua y a temperaturas bajas también se observa un incremento de la viscosidad del extracto de café. La alta viscosidad da como resultado un producto estable, subsecuentemente se le inyecta gas (N_2) y el extracto lo captura, obteniéndose de esta manera espuma de extracto de café. Luego de espumarlo se enfría obteniéndose un producto en fase líquida, un posterior enfriamiento transforma el producto coloidal a una fase sólida. Llegando a obtenerse un producto de buen color, densidad y buenas características sensoriales. Sin embargo, este método puede aplicarse a productos que tienden a alcanzar altas viscosidades (p.e extracto de café concentrado) sin adicionar ningún aditivo que modifique la calidad del producto final.

Para aumentar las áreas de contacto, una propuesta alterna al secado de espumas por charolas o bandas es el secado de espumas en un lecho fluidizado (Romero-Tehuizil, 1995), en donde la espuma se agrega a un lecho de esferas que se encuentra fluidizando y al mismo tiempo secando la espuma adherida en la superficie. El efecto conjunto de la corriente de aire caliente empleada para la fluidización y la distribución de la espuma en el lecho de esferas hacen de este método una posibilidad para llevar a cabo el secado de espuma en un área menor comparada con el secado tradicional en charolas o bandas.

Sin embargo, el uso de agentes tensoactivos de bajo peso molecular que tradicionalmente se han empleado como agentes espumantes de las pulpas de frutas, desarrollan sabores indeseables en los productos deshidratados (Romero-Tehuizil et al., 1995), por lo que la investigación se orienta a sustituir total o parcialmente este tipo de sustancias. En la última década se ha incrementado el uso de biopolímeros como aditivos para mejorar o modificar las características de los alimentos. Así estudiosos en este campo han señalado que durante el secado de dispersiones alimenticias estabilizadas con proteínas, polisacáridos o azúcares, predomina el secado en el periodo de velocidad decreciente, obteniéndose una mayor retención de aromas constituidos por compuestos volátiles (Yamamoto y Sano, 1995; Bangs y Reineccius, 1990). Teóricamente, es posible alcanzar una retención completa de los componentes del aroma considerando el concepto de difusión selectiva (Thijssen, 1968). Este fenómeno puede ser explicado como sigue: es bien conocido que los coeficientes de difusión en solución acuosa son fuertemente dependientes de la concentración de agua. Si la concentración de agua superficial es menor al 15% la interfase es casi impermeable a los aromas volátiles (Coumans et al., 1994). La concentración superficial donde la difusión selectiva entra en acción es conocida como concentración crítica. Entonces, si la concentración de agua en la superficie es disminuida rápidamente por abajo del valor crítico, la retención de aromas al 100% puede ser posible. Una interpretación del concepto de difusión selectiva para obtener una alta retención de aromas consiste en llevar a cabo una disminución rápida de la concentración del agua en la interfase. En una cinética de secado esto se interpreta como una menor duración del periodo de secado a velocidad constante.

Bajo el criterio de la difusión selectiva, entre más compleja sea la película interfacial que recubra las burbujas de la espuma de pulpa de fruta, más compleja se vuelve la difusión de masa de los componentes del alimento a la superficie de secado (Krochta, 1990; Habig-McHugh y Krochta, 1994), logrando una mayor retención de volátiles.

HIPÓTESIS

La formación de espumas de pulpa de tamarindo estables al colapso y capaces de retener sus características sensoriales después de su secado se puede lograr mediante la adición de biopolímeros y agentes tensoactivos de bajo peso molecular; estos componentes al adsorberse en la interfase gas-líquido y al interactuar en solución, pueden proveer al sistema con: 1) películas interfaciales viscoelásticas que influyen en el control de la difusión de solutos maximizando su retención y, 2) una fase continua viscosa que restringe el drenado y colapso de la espuma.

OBJETIVOS

General

Obtener espumas de tamarindo estables frente al colapso y con características adecuadas para la retención de volátiles durante el secado usando como agentes espumantes: albúmina de huevo, la goma de mezquite, y tensoactivos de bajo peso molecular; solos o en mezclas.

Particulares

1. Evaluar en las espumas de tamarindo producidas:

- El volumen espumado,
- La densidad aparente,
- La estabilidad frente al colapso medida como un tiempo medio de drenado.
- Las propiedades reológicas de flujo y viscoelásticas
- Las características de las cinéticas de secado y,
- La calidad sensorial de las espumas rehidratadas

2. Establecer si existe relación entre los parámetros evaluados siguientes:

- La estabilidad de la espuma de tamarindo y sus propiedades reológicas.
- Las características viscoelásticas, las características de secado y la calidad sensorial de las espumas rehidratadas.
- Estimar las magnitudes de las difusividades moleculares en las espumas de pulpa de tamarindo producidas.

METODOLOGIA

3.1 Materia prima

Se empleó pulpa de tamarindo (PT) (*Tamarindus indica*). La pulpa se obtuvo de la empresa Pascual Boing, S.C.L (México). La pulpa se pasó por un tamiz con abertura de 0.5 mm eliminando las partículas de mayor tamaño. La concentración de sólidos solubles en la pulpa se midió utilizando un refractómetro Bausch & Lomb ABBE-3L.

3.2 Agentes espumantes

Como agentes espumantes se emplearon compuestos que pertenecen a tres especies químicas:

a) Agentes tensoactivos de bajo peso molecular

Monoestearato de sorbitán (Sorbac® 60), es un tensoactivo no iónico, producto de la esterificación de sorbitol y ácido esteárico. Por su carácter lipofílico resulta adecuado para formar emulsiones de agua en aceite. En la industria alimentaria se usa para dispersar ingredientes en polvo para retardar los fenómenos de transición cristalina en la manteca de cacao, así como para mejorar la palatabilidad y el brillo de las coberturas en confitería. Tiene un balance hidrofílico-lipofílico (HLB) de 4.7. La representación esquemática de su estructura se muestra en la Fig. 3.1. (Arancia tensoactivos, S.A. de C.V).

Monoestearato polioxietileno de sorbitán (Polisorbac® 80), es un agente tensoactivo no iónico, es un producto de la condensación de ésteres de sorbitán y óxido de etileno. Por su carácter hidrofílico se usa para emulsiones de aceite en agua, su HLB es de 14.9. La representación esquemática de su estructura molecular se muestra en la Fig. 3.2. (Arancia tensoactivos, S.A de C.V).

a.1) Preparación de la mezcla tensoactiva para espumar la pulpa de tamarindo

El monoestereato polioxietileno de sorbitán y el monoestereato de sorbitán se combinaron de acuerdo con la relación 3.1 y 3.2 (Dziezak, 1988) para obtener un HLB de 8. Estas relaciones expresan el porcentaje en peso del monoestereato polioxietileno de sorbitán (% Polisorbac) y del monoestereato de sorbitán (% Sorbac 60). A un valor de HLB =8 la mezcla obtenida funciona como humectante y como emulsificante del tipo aceite en agua (Pomeranz, 1991). Además, la combinación de este tipo de ésteres de sorbitán actúan sinérgicamente en la estabilización de emulsiones o espumas (Hasenhuetl, 1990).

$$(\% \text{ de Polisorbac}) = \frac{100(X - \text{HLB}_{\text{Sorbac}})}{\text{HLB}_{\text{Polisorbac}} - \text{HLB}_{\text{Sorbac}}} \quad (3.1)$$

$$(\% \text{ de Sorbac}) = 100 - \% \text{ de Polisorbac} \quad (3.2)$$

X, es HLB deseado para una mezcla tensoactiva.

b) Proteína. Se utilizó la albúmina de huevo (ADH) en polvo con 80 a 87 % de proteína, N x 6.79, según análisis reportado por el proveedor (Alimentos Deshidratados “Campeón” S.A. de C.V). La albúmina de huevo es una proteína globular que posee una estructura estable y una gran hidrofobicidad. Es una fosfoglicoproteína, constituida de

3.3 Análisis de Datos

Un diseño de experimentos factorial 2^k fue empleado para producir espumas de pulpa de tamarindo, k representa a los agentes espumantes: ADH, GM y MT; aplicados a dos niveles de concentración. El nivel máximo de los agentes espumantes se estableció como sigue: albúmina de huevo al 1% en peso; goma de mezquite al 3 % en peso, y una mezcla tensoactiva Sorbac 60-Polisorbac 80 al 0.5 por ciento en peso. El nivel mínimo fue representado por la ausencia de agente espumante (0%). El diseño de experimental para la producción de espumas se muestra en la Tabla 3.1 Los experimentos fueron realizados por triplicado.

Tabla 3.1. Diseño experimental para la producción de espumas de tamarindo con 3 agentes espumantes.

Experimento	Albúmina de huevo (%)	Goma de mezquite(%)	Mezcla Tensoactiva (%)
ADH	1	-	-
GM	-	3	-
MT	-	-	0.5
ADHGM	1	3	-
ADHMT	1	-	0.5
GMMT	-	3	0.5
ADHGMMT	1	3	0.5
PT	-	-	-

El nivel de concentración MT se estableció tomando como referencia las concentraciones utilizadas en trabajos anteriores para la formación de espuma (Romero-Tehuitzil, 1995).

llenar un vaso de precipitado con espuma y después de un tiempo fue apareciendo una capa de líquido en el fondo del vaso proveniente del líquido contenido entre las paredes de las burbujas que forman la espuma. El líquido drenado se determinó colocando un volumen de espuma (100mL) en una probeta y registrando el tiempo que tardó en llegar a la mitad de su volumen (Phillips et al., 1990).

3.9 Propiedades reológicas

Para evaluar las propiedades reológicas de las espumas de tamarindo se usó un reómetro Physica DSR 4000, Physica Meßtechnik GMBH con geometría de platos paralelos. El diámetro del plato superior rotatorio fue de 75 mm, la cara interior del plato fue maquinada en arreglo cuadrangular con la finalidad de asegurar la tracción entre las superficies al contacto del plato con la muestra espuma. Se colocaron 5 mL de espuma en el plato del reómetro y se ajustó el cono a una distancia de 0.5 mm del plato.

3.9.1 Propiedades de flujo

Para el análisis reológico se aplicaron pares de torsión de 0.005 a 5 mNm, y variando la tasa de deformación de 0 a 900 s⁻¹ comprendidos en 12 pasos de una escala logarítmica. Para la clasificar el tipo de fluido que corresponde a las espumas producidas, los datos experimentales se representaron en gráficas de esfuerzo cortante (τ) en función de la tasa de deformación ($\dot{\gamma}$); viscosidad aparente en función de la tasa de deformación y de viscosidad aparente en función del esfuerzo cortante. Los datos experimentales encontrados fueron ajustados a tres modelos reológicos (Levenspiel,1993):

Bingham:

$$\tau = \tau_0 + \eta \dot{\gamma} \quad (3.5)$$

Herschel-Bulkley:

$$\log(\tau - \tau_0) = \log k + n \log \dot{\gamma} \quad (3.6)$$

Casson:

$$\tau^{1/2} = \tau_0^{1/2} + k \dot{\gamma}^{1/2} \quad (3.7)$$

en donde: k = índice de consistencia

τ = esfuerzo cortante

τ_0 = esfuerzo de cedencia

Las mediciones reológicas se hicieron a temperatura constante de 25°C. Para el control de la temperatura, el reómetro tiene un sistema de calentamiento-enfriamiento Peltier, este sistema se ubica en el plato base del reómetro. El sistema Peltier consiste en el acoplamiento de dos semiconductores que enfrían o calientan de acuerdo a la dirección que se oriente determinado flujo de electrones.

3.9.2 Localización de esfuerzo de cedencia usando curvas logarítmicas de viscosidad vs esfuerzo cortante

Para propósitos prácticos el esfuerzo de cedencia se determinó usando graficas logarítmicas de viscosidad contra el esfuerzo cortante como en la Figura 3.5, en estas graficas se localizó una región donde la viscosidad empieza a crecer a medida que el esfuerzo de cortante disminuye. En graficas de este tipo se puede considerar que el esfuerzo de cedencia precede a una caída de varios órdenes de magnitud de la viscosidad en un estrecha región del esfuerzo cortante (Barnes, 2000). Por otro lado, un esfuerzo cortante menor al esfuerzo de cedencia determinado por estas graficas es útil en la generación de graficas de deformación esfuerzo en función del tiempo suponiendo que con un esfuerzo menor al esfuerzo de cedencia el material no fluirá y los parámetros viscoelásticos pueden ser determinados con mayor precisión (Mitchell, 1979). En el caso de las espumas estas determinaciones son útiles para obtener un panorama del comportamiento viscoelástico de las espumas en función de su composición.

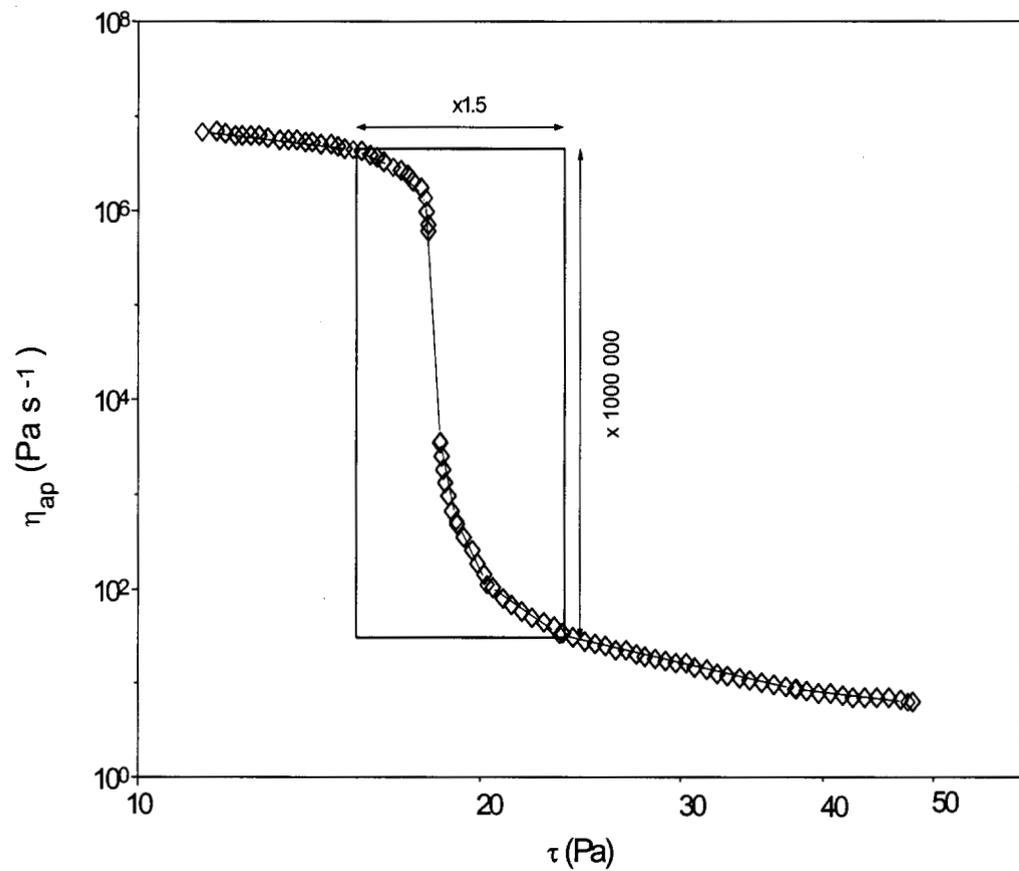


Figura 3.5 Representación en gráfica logarítmica de la viscosidad en función del esfuerzo cortante para la estimación del esfuerzo de cedencia de un fluido (Barnes, 2000).

3.9.3 Propiedades Viscoelásticas

Con el objetivo de comparar las propiedades viscoelásticas de las espumas producidas con los diferentes agentes espumantes, muestras de espumas de aproximadamente 5mL fueron colocadas en el reómetro Physica DSR 4000 (Physica Meßtechnik GmbH) para su análisis. El esfuerzo aplicado a las diferentes muestras fue menor al esfuerzo de cedencia observado en graficas logarítmicas de τ vs η .

3.9.3.1 Generación de curvas de deformación contra tiempo

Las curvas de deformación relativa fueron obtenidas aplicando esfuerzos de 0.2 Pa a las muestras de espumas, el esfuerzo aplicado correspondió a un valor menor al esfuerzo de cedencia encontrado en gráficas logarítmicas de τ vs η . El reómetro Physica DSR 4000 fue programado para aplicar un esfuerzo constante a una muestra de espuma durante 50 segundos e instantáneamente se dejó de aplicar el esfuerzo para obtener las curvas de deformación-esfuerzo en función del tiempo. Los parámetros típicos de una curva de deformación en función del tiempo se muestran en la Figura 3.6. El análisis de las graficas de deformación vs tiempo fueron analizadas de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$J(t) = J_0 + J_R (1 - e^{-t/TR}) + J_N \quad (3.8)$$

donde :

J_0 es la deformación elástica instantánea, por definición: $J_0 = 1/E_0$; E_0 , es el módulo elástico instantáneo.

J_R es la deformación elástica de retardo, por definición: $J_R = 1/E_R$; E_R es el módulo elástico de retardo.

TR es el tiempo promedio de retardo, por definición: $TR = J_R \eta_m$. J_R esta asociada a un tiempo de retardo promedio característico del tiempo en los enlaces en las moléculas se desdoblan o se rompen (Gaspar-Rosas, 1993; Ma y Barbosa-Cánovas, 1997).

J_N es la deformación newtoniana, por definición: $J_N = t / \eta_N$ es la deformación Newtoniana caracterizada por una viscosidad newtoniana η_N . El cálculo de estos parámetros fue generado directamente por el programa computacional integrado del reómetro Paar Physica.

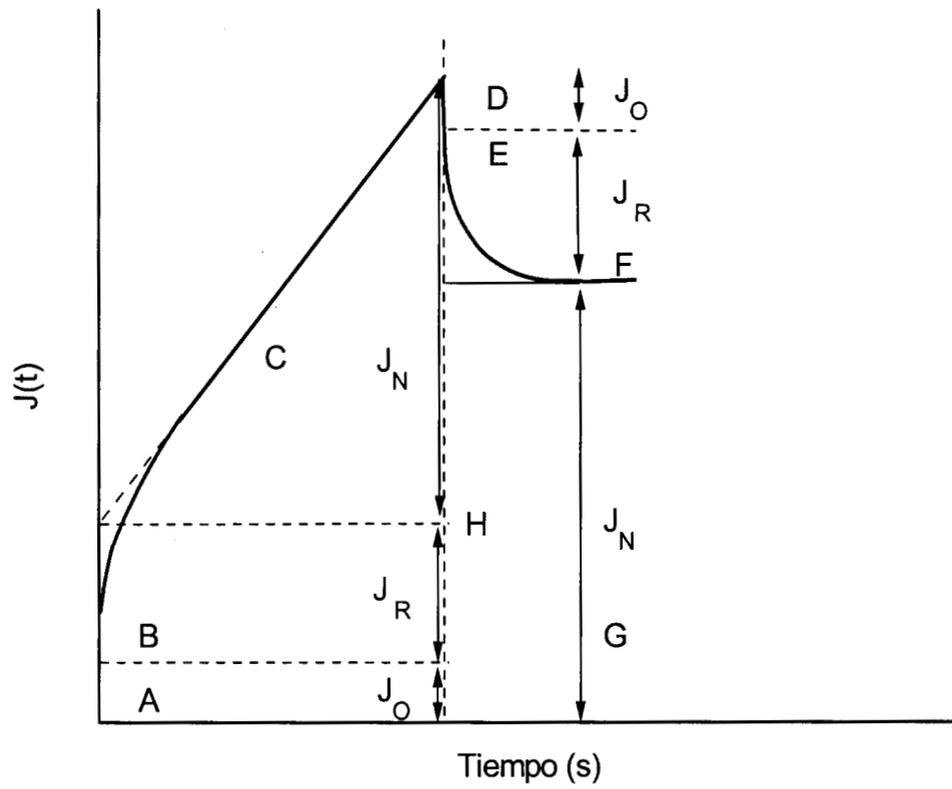


Figura 3.6 Gráfica típica de deformación-esfuerzo en función del tiempo

3.10 Secado de la espuma.

Para el secado de las espumas, se usó una balanza para determinación de humedad Ohaus modelo MB200 con sensibilidad de 0.001g, con fuente de calentamiento infrarojo, tiempo de estabilización de 2.5 segundos. Este tipo de balanzas cuenta con platos de aluminio de 11.5 cm de diámetro para la colocación de muestra. El secado de las muestras de espuma se llevó a cabo programando la opción de la balanza para determinación de humedad en base seca, posteriormente 10g \pm 0.5g de espuma se depositaron en el plato de aluminio, distribuyéndola uniformemente con una espátula a espesores aproximados de 2mm, y verificando el espesor de distribución con un Vernier. Una vez colocado el plato con la espuma en la balanza, la variación de la pérdida de humedad se obtuvo directamente de la pantalla de la balanza durante 2h, intervalo de tiempo para que las muestras alcanzaran un peso constante. La temperatura se estableció a 50°C.

3.10.1 Cinéticas de secado

Las cinéticas de secado de las espumas de pulpa de tamarindo fueron determinadas graficando: el contenido de humedad en base seca de las espumas (g de agua/g de sólidos secos) contra el tiempo de secado; y la velocidad de secado contra el tiempo.

De acuerdo con Thijssen (1968); Bangs y Reineccius (1990), y Yamamoto y Sano (1995); la duración de los períodos de secado constante y decreciente influyen en las características sensoriales del producto final. Los períodos de velocidad decreciente mayores a los períodos de velocidad constante de secado están relacionados con una mayor retención de componentes volátiles.

En esta tesis el tiempo crítico fue tomado como un parámetro para evaluar la duración de los períodos de secado de las espumas. El tiempo crítico está relacionado con la duración del período de secado constante; en una curva de humedad en base seca contra el tiempo de secado, el tiempo crítico corresponde a la duración de la parte recta. En las gráficas de velocidad de secado vs del tiempo, el tiempo crítico está representado por la parte recta horizontal al eje del tiempo (Geankoplis, 1998; Mujumdar, 1987).

De acuerdo con Thijssen (1968) el número de Fourier (ecuación 3.9) es un indicador de la retención de aromas y volátiles en una solución durante su secado. Estableciendo que un menor número de Fourier corresponde una mayor retención de volátiles.

$$F_0 = \frac{D_{\text{eff}} T_C}{L^2} \quad (3.9)$$

Donde:

L es igual a ½ del espesor del material depositado, en el caso de las espumas se puede considerar como el espesor de una película interfacial formada por los agentes espumantes mas el grosor considerado para la fase continua, T_C es el tiempo crítico de secado de las espumas.

La ecuación 3.9 puede ser considerada también como una relación del tiempo característico de difusión (Hines y Maddox,1987; Crank,1975):

$$t_{\text{CD}} = \frac{L^2}{D_{\text{eff}}} \quad (3.10)$$

y el tiempo crítico de secado : T_C .

Sustituyendo 3.10 en 3.9, el número de Fourier también puede representarse como:

$$F_0 = \frac{T_C}{t_{\text{CD}}} \quad (3.11)$$

Si el $T_C \ll t_{\text{CD}}$

Entonces se puede considerar que un compuesto volátil no podrá alcanzar la superficie de secado y escapar porque habrá una barrera semipermeable formada al T_C .

D_{eff} en la ecuación 3.9 es la difusividad efectiva de las moléculas pequeñas en la espuma y puede expresarse en términos de la ecuación de Stokes-Einstein (Goodwin,2000; Herning et al,1992) :

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta_0 R} \quad (3.12)$$

donde:

k_B constante de Boltzmann, 1.380662×10^{-23} J/ K ($\text{Kgm}^2/\text{s}^2\text{K}$)

T, temperatura K

η_0 , viscosidad de la espuma Pa (Kg/ms)

R, tamaño de las conformaciones moleculares, estimado ~ 220 a 900 \AA para partículas coloidales y de aproximadamente 4 nm para moléculas pequeñas (Herning et al., 1992)

3.11 Microfotografías

Para analizar la morfología de la espuma y los polvos secos. Se tomaron microfotografías con aumentos de 100X de espuma y polvo seco con el microscopio óptico Zeiss mod. 476005-9901 acoplado a la cámara Contax modelo 139 Quartz.

Para visualizar la superficie de la película de ADHGM se usó el microscopio electrónico modelo Q-Scope 250 de la Compañía Quasant (E.U.A). La película formada con ADHGM se preparo en solución acuosa y se deposito en vidrio, se seco a 50°C y la película seca se le determino el espesor con el microscopio mencionado.

3.12 Evaluación sensorial

Para el análisis sensorial se utilizaron pruebas hedónicas de tipo verbal. La escala hedónica verbal es la que presentan a los jueces una descripción verbal de la sensación que les produce la muestra (Anzaldúa-Morales, 1994). Contienen siempre un número non de puntos, y se incluye siempre el punto central «ni me gusta ni me disgusta». A este

punto se le asigna generalmente la calificación de cero. A los puntos de la escala por encima de este valor se les otorgan valores numéricos positivos, indicando que las muestras son agradables; en cambio, a los puntos por debajo del valor de indiferencia se les asignan valores negativos, correspondiendo a valores de disgusto. Esta forma de asignar el valor numérico tiene la ventaja de que facilita mucho los cálculos, y es posible reconocer a primera vista si una muestra es agradable o desagradable.

En este trabajo se utilizó la escala hedónica de tres puntos incluyendo las opciones: «Me gusta» (+1), «Ni me gusta ni me disgusta» (0) y «Me disgusta» (-1). Los panelistas fueron estudiantes del Departamento de Biotecnología de la Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, quienes fueron entrenados previamente al análisis sensorial. Los diferentes tratamientos de espuma de tamarindo secadas en un horno a 50°C, fueron rehidratados depositando 0.5g de espuma seca en 25 mL de agua, y fueron dadas a los panelistas para su evaluación.

3.12.1 Análisis de Varianza

En análisis sensorial se aplicó una prueba de comparaciones múltiples, el método consiste en comparar simultáneamente varias muestras, refiriéndolas a un estándar o patrón de referencia. Los principales pasos que constituyen este procedimiento se enumeran a continuación (Anzaldúa-Morales, 1994):

- 1) Los datos obtenidos de la prueba de comparaciones múltiples se someten a análisis de varianza y se determina si existen diferencias significativas entre las muestras y el patrón de referencia, si son significativamente diferentes se establece la diferencia mínima significativa (D.M.S) entre las muestras, aplicando la prueba de Tukey, que consiste en:
- 2) Calcular las medias para cada tratamiento,
- 3) Las medias se ordenan de mayor a menor,
- 4) Se calcula el error estándar (ϵ_s) usando la siguiente relación:

$$\epsilon_s = (CM_e / j)^{1/2} \quad (3.13)$$

donde CM_e es la varianza (cuadrado medio) para el error y j es el número de jueces que participan en la prueba.

5) Posteriormente se consulta la tabla de rangos estudentizados significativos (R.E.S) (Anzaldúa-Morales, 1994),

6) El valor que se obtiene en (5) se multiplica por ϵ_s para obtener la diferencia mínima significativa (D.M.S)

$$D.M.S = \epsilon_s (R.E.S) \quad (3.14)$$

7) Se comparan las diferencias entre las medias y aquellas diferencias que sean mayores a D.M.S se consideran significativas.

Una notación convencional para indicar la significancia es: los números seguidos de la misma letra no son significativamente diferentes entre sí, y dos números que estén marcados con letras distintas son significativamente diferentes entre sí (O'Mahoney, 1986).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Morfología de las espumas

En la Figura 4.1 se muestra una selección de microfotografías de espumas con diferente composición, en condiciones de fresco y después de ser deshidratadas. La Figura 4.1(a) muestra la espuma con composición GMMT, como se puede observar el patrón morfológico se caracteriza por burbujas prácticamente esféricas, de diversos tamaños, predominando concentraciones de burbujas de tamaño medio. De acuerdo con Aubert et al. (1989) este tipo de patrón morfológico se caracteriza por una película gruesa y elástica, que evita que la burbuja se distorsione. Cada burbuja minimiza su área superficial para un volumen determinado, independientemente de las demás, al adquirir una forma esférica. La fuerza de tensión, con dirección al interior de la burbuja, se encuentra balanceada por la presión del aire atrapado en la burbuja. La presencia de una mayoría de burbujas de tamaño homogéneo, reduce la inestabilidad conocida como envejecimiento de Ostwald (Dickinson y Stainsby, 1987) en donde, la presión del aire es mayor en las burbujas pequeñas y la difusión del gas va de las burbujas pequeñas hacia las burbujas grandes, propiciando un crecimiento destructivo de las películas que forman las burbujas y conduciendo al drenado de las espumas.

La Figura 4.1 (b) muestra una espuma de composición GMMT deshidratada, se observa que la morfología esférica de la espuma se conserva, evidenciando que las películas recubrientes resistieron las condiciones del proceso de secado, adecuadamente. Las espumas secas de GMMT, además, se caracterizaron por rehidratarse con cierta facilidad.

La Figura 4.1 (c) muestra la espuma hecha con una mezcla de biopolímeros ADHGM. La morfología de la espuma ADHGM, se caracterizó por tener burbujas poliédricas de gran tamaño y con películas interfaciales delgadas, relacionada comúnmente con el término “espuma seca” (Aubert et al., 1989). Las burbujas poliédricas se ordenan de tal forma que sus paredes comunes hacen ángulos de 120°. Esta es una condición para establecer un equilibrio entre las fuerzas que intervienen: la fuerza gravitacional es la principal fuerza motriz actuando en la películas verticales, la tensión interfacial y el fenómeno de succión en los bordes planos (Dickinson, 1992). Como se puede ver en la Figura 4.1(c) existen tres películas adyacentes formando un canal o capilar que se denomina borde plano. Se ha establecido que la presión en el borde plano es menor que en el interior de las burbujas, y esta relacionada por la expresión:

$$\Delta p = \gamma_{ib} / r_1 \quad (4.1)$$

donde: Δp , es la diferencia de presión entre la burbuja y el borde de plano,

γ_{ib} , es la tensión interfacial de la burbuja y,

r_1 , es el radio de curvatura de la burbuja.

En la curvatura adyacente a los bordes planos se produce una succión que hace que los capilares retengan la mayor parte del líquido de la espuma. Al mismo tiempo se produce un estiramiento de las paredes de las burbujas hacia donde esas paredes son más gruesas, conduciendo al adelgazamiento, ruptura de las películas y finalmente al drenado cuando las burbujas tienen este tipo de ordenamiento.

En la Figura 4.1(e) se muestra la espuma de GM, muy inestable, caracterizada por una reducida población de burbujas pequeñas y de tamaños heterogéneos. El escaso número de burbujas en esta espuma es indicativo de la pobre participación de la GM en la formación de espuma, probablemente la GM se dispersa en la pulpa de tamarindo sin formar películas interfaciales con características para retener y encerrar el aire en burbujas (Dickinson y Pawlosky, 1996).

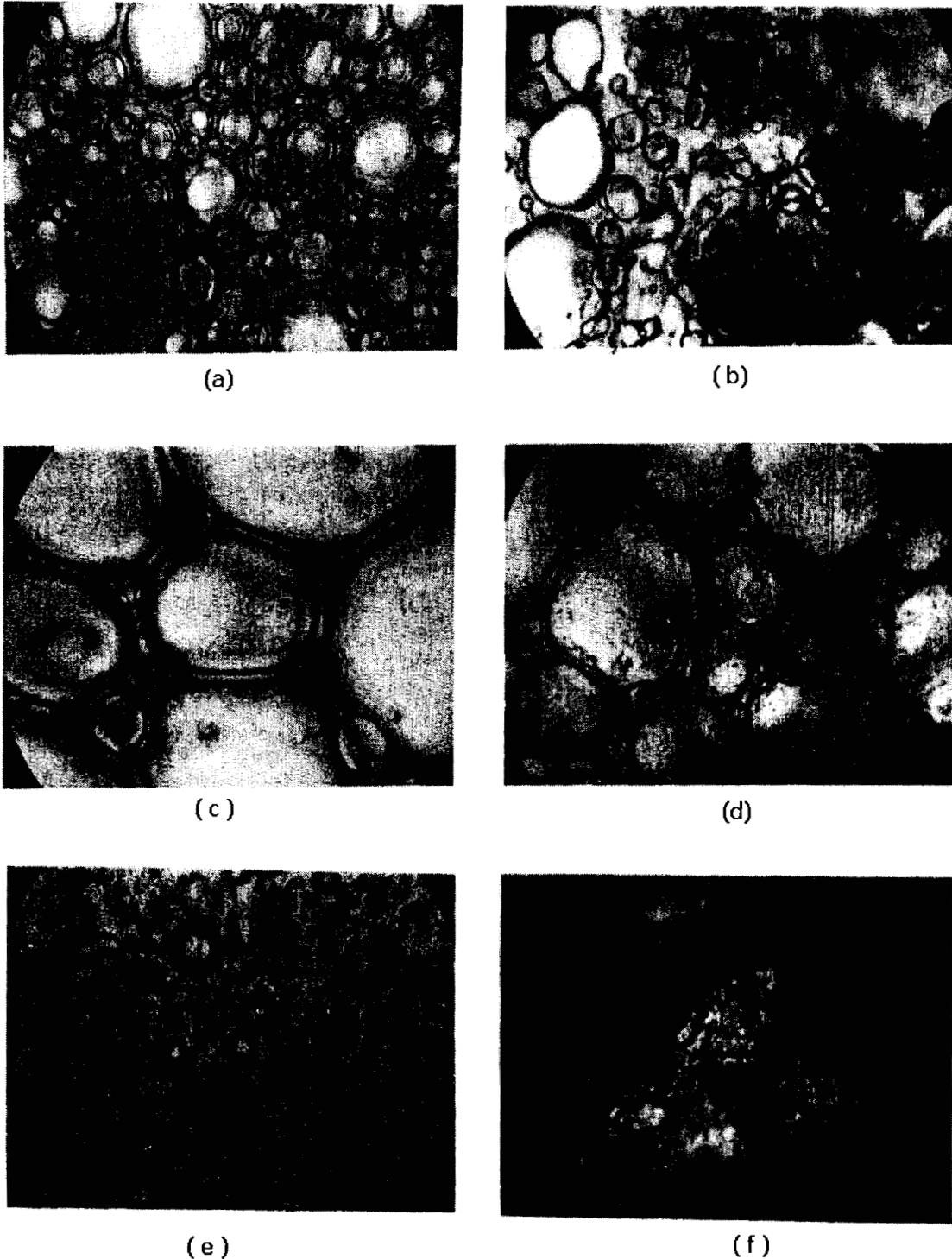


Figura 4.1. Microfotografías(100X) de espumas seleccionadas antes y después de ser secadas. (a) espuma de GM-MT, (b) espuma de GM-MT deshidratada, (c) espuma de ADH-GM, (d) espuma de ADH-GM deshidratada, (e) espuma de GM, (f) espuma de GM deshidratada.

La fotografía de la espuma de GM mostrada, prácticamente esta en pleno proceso de drenado, en donde la fuerza gravitacional constituye la fuerza principal actuando en la coalescencia y drenado de este tipo de espumas. La inestabilidad de la espuma GM, también se manifestó en las características de los polvos deshidratados (Figura 4.1(f)), los cuales se caracterizaron por ser polvos amorfos con pésimas propiedades de reconstitución en agua.

Las espumas de composición MT, ADHMT y ADHGMMT no formaron parte de la selección de microfotografías, porque las características morfológicas resultaron de gran similitud a las encontradas en la espuma de composición GMMT, y en general integran un grupo de espumas con características similares de estabilidad frente al colapso. Contrariamente, las espumas de composición ADH ó GM representaron espumas inestables al colapso y con características morfológicas similares.

4.2 Tensión superficial

Las teorías relacionadas con la disminución de tensión superficial se explican considerando mecanismos de difusión y adsorción en interfases en términos de su composición química, conformación en solución y concentración (Tomberg,1979). Sin embargo, estas teorías están limitadas a soluciones diluidas en agua y aunque el sistema estudiado en esta tesis esta constituido por ~86% de agua, no se puede considerar un sistema diluido.

La tensión superficial de las soluciones espumantes con diferente composición se muestran en la Tabla 4.1. Como se puede ver todos los tratamientos mostraron una disminución considerable en la tensión superficial con respecto al agua bidestilada, lo cual indicó la actividad superficial de todos los agentes espumantes empleados. La disminución de la tensión superficial es función de los agentes espumantes, pero los mecanismos por los cuales los agentes espumantes, utilizados en este trabajo, disminuyen la tensión superficial para formar la espuma aún se desconocen.

Tabla 4.1 Tensión superficial para la pulpa de tamarindo con diferentes agentes espumantes.

Composición	Tensión superficial (mNm ⁻¹)
Agua bidestilada	72.0
ADH	47.4
GM	46.5
MT	40.9
ADHGM	47.5
ADHMT	41.4
GMMT	41.1
ADHGMMT	41.5

En esta tesis se hicieron las siguientes suposiciones con respecto a los agentes espumantes usados para disminuir la tensión superficial y formar la espuma. La MT al poseer el menor peso molecular (<1500 Daltons) y al tener una conformación sencilla en solución tiende a difundirse rápidamente a la interfase en donde sus moléculas se orientan proyectando la parte hidrofílica hacia la fase acuosa y la cadena hidrofóbica hacia el aire. A diferencia de los compuestos de alto peso molecular los agentes tensoactivos se pueden adsorber en la superficie del líquido más rápido, debido a su gran solubilidad y el balance entre sus grupos hidrofílicos y lipofílicos. La magnitud del descenso en la tensión superficial dependerá de la concentración de moléculas de MT disponibles que lleguen a la interfase. A mayor cobertura de la monocapa mayor será la disminución de la tensión superficial. Los resultados obtenidos son indicativos de que con una concentración de 0.5% de MT se logra cubrir la monocapa (Dalgleish,1997). Las moléculas anfifílicas se caracterizan por su gran solubilidad y disminuir considerablemente la tensión superficial, tal como ocurrió con la MT en este estudio. De ahí su extenso uso como detergentes (Becher,1972). Por ejemplo, la velocidad de

reducción de la tensión superficial para compuestos como el dodecanol al 7% en agua, reduce la tensión superficial en 5×10^{-3} segundos (Kanner y Glass, 1975), mientras que la albúmina con alto peso molecular (45 0000 Daltons) empieza a reducir la tensión superficial a partir de los 7 segundos en soluciones muy diluidas (10^{-4} % en agua) (Dickinson, 1992).

El mecanismo por el cual agentes poliméricos disminuyen la tensión superficial es más complicado de establecer. Estos materiales están compuestos por largas cadenas que contienen múltiples grupos hidrofílicos y lipofílicos. Su difusión hacia la interfase es dependiente del tiempo debido a sus grandes dimensiones en solución y el alto peso molecular. Para la GM el coeficiente de difusión debe estar en el orden de 1.2×10^{-10} m²/s (sacarosa amorfa) a 5×10^{-11} m²/s (gelatina Rousselot) de acuerdo con los estudios realizados por Hopkinson et al. (1998) y Herning et al. (1992) con macromoléculas similares en peso y estructura molecular en soluciones diluidas. En el caso de la albúmina de huevo, Tanford (1961) reportó un coeficiente de difusión de 0.7×10^{-10} m²/s (en concentraciones de 1×10^{-4} % en agua). Sin embargo los coeficientes reportados para las proteínas pueden variar significativamente dependiendo de su estructura molecular, su peso atómico y la facilidad que tienen las moléculas para desdoblarse en una solución, difundirse y adsorberse en la superficie (Damodaran, 1990). La adsorción en la interfase puede darse de múltiples formas, entre estas, las interacciones electrostáticas, fuerzas de atracción de van der Waals, enlaces hidrofóbicos, químicos y de hidrógeno (Vernon-Carter, 1981).

La adsorción de polímeros es dependiente del tiempo ya que las moléculas no se adsorben en su conformación más ventajosa y se llevan a cabo reorganizaciones con interacciones intermoleculares entre los segmentos adsorbidos, entonces es de esperarse que el coeficiente de difusión de la GM y la ADH sean menores en la pulpa de tamarindo. En este trabajo la GM mostró una disminución mayor en la tensión superficial que la ADH, a pesar de tener un peso molecular (~2,000,000 Daltons) mucho más grande que la ADH (~45, 000 Daltons) (Dalgleish, 1997). Sin embargo, como se mencionó antes, en polímeros el mecanismo reorganizacional en la interfase tiene mayor influencia que el

mecanismo difusional. Además la naturaleza química de ambos polímeros es completamente diferente. Si bien ambas macromoléculas poseen una infinidad de grupos hidrofílicos y lipofílicos, estos se encuentran mejor balanceados en la proteína, mientras que en el polisacárido predominan, y por mucho, los grupos hidrofílicos. De ahí que se requiera una mayor concentración de GM que de proteína para tener las propiedades de agente espumante. La consecuencia de esto es que la mayor parte de la molécula del polisacárido se encuentra orientado hacia la fase acuosa, lo cual produce una capa adsorbida de polímeros de mayor grado al logrado por la proteína, aumentando el área superficial de las burbujas y produciendo una disminución en la tensión superficial. Además, muy probablemente el polisacárido se adsorbe en multicapas, surgidas del enredamiento de moléculas en solución en la fase continua con moléculas adsorbidas en la monocapa (Vernon-Carter y Sherman,1981), ya que estas se encuentran en una concentración del 3% comparada con el 1% de ADH.

El efecto de las mezclas de los agentes espumantes en la tensión superficial es más difícil de explicar ya que aparte de los mecanismos antes mencionados, surgen otros mecanismos que intervienen en este fenómeno. Cualesquiera que sean los compuestos que formen la mezcla, lo más seguro es que ocurra una competencia entre los compuestos superficialmente activos por adsorberse en una interfase recién creada (Dickinson,1992). En primera instancia existe competencia entre los componentes de bajo peso molecular de la MT, y posteriormente, entre estos agentes tensoactivos y los componentes macromoleculares, los cuales difieren en composición, tamaño molecular y conformación. Mientras que el uso de agentes tensoactivos de bajo peso molecular en alimentos está restringida por ley, la concentración de los agentes poliméricos se estableció alta para lograr la tasa de adsorción requerida. Sin embargo, cuando se usan mezclas solo una fracción del agente espumante disponible alcanzará la interfase. En términos generales, es muy difícil que la composición de la interfase sea aquella de la mezcla en solución (Chen y Dickinson,1995; Dalgleish,1997). Además de lo anterior, surge el problema de cómo interactúan estos compuestos en la interfase, si esto sucede. De aquí que en éste trabajo a falta de elementos para estudiar “in situ” estos fenómenos, se decidió hacerlo indirectamente a través de la caracterización de las propiedades

funcionales que le imparten estos compuestos a las espumas.

Finalmente, en el caso de las mezclas ADHMT, GMMT, ADHGMMT probablemente surgieron interacciones que disminuyeron la tensión superficial con respecto a los compuestos macromoleculares puros casi al nivel de la tensión superficial de la MT pura. Sin embargo, también resulta evidente que la mezcla ADHGM prácticamente disminuye la tensión superficial en la misma magnitud de sus componentes puros, sin establecer que existe un efecto sinérgico entre estos.

4.3. Características iniciales de las espumas de tamarindo analizadas

Para los análisis de las espumas de pulpa de tamarindo se consideraron las siguientes características: densidad constante obtenida a un tiempo de agitación de 6 minutos (Figura 4.2). La velocidad de agitación 4600 r.p.m, velocidad considerada óptima para este tipo de batidora y de acuerdo con resultados encontrados en otras investigaciones (Romero-Tehuitzil,1995), la temperatura fue establecida a 25°C usando un baño de temperatura.

4.4 Densidad aparente de las espumas en función del tiempo de agitación

En la Figura 4.2 se muestra el efecto de la distinta composición en la densidad aparente de las espumas durante 10 min de agitación. Los resultados obtenidos indican que las interacciones binarias y terciarias entre los agentes espumantes tienden a disminuir en un mayor grado la densidad aparente de las espumas que cada agente por sí solo. De acuerdo a los resultados mostrados en la Figura 4.2, la densidad aparente de las espumas fue de menor a mayor:

$$\text{GMMT} < \text{ADHGMMT} < \text{ADHMT} < \text{ADHGM} < \text{MT} < \text{ADH} < \text{GM}$$

El orden establecido en la densidad aparente de las espumas puede explicarse a través de las teorías aplicadas en la formación de emulsiones pero teniendo en cuenta que las espumas son dispersiones coloidales caracterizadas por la gran diferencia de densidades que existen entre sus fases líquida y gaseosa, es decir son sistemas más inestables y el

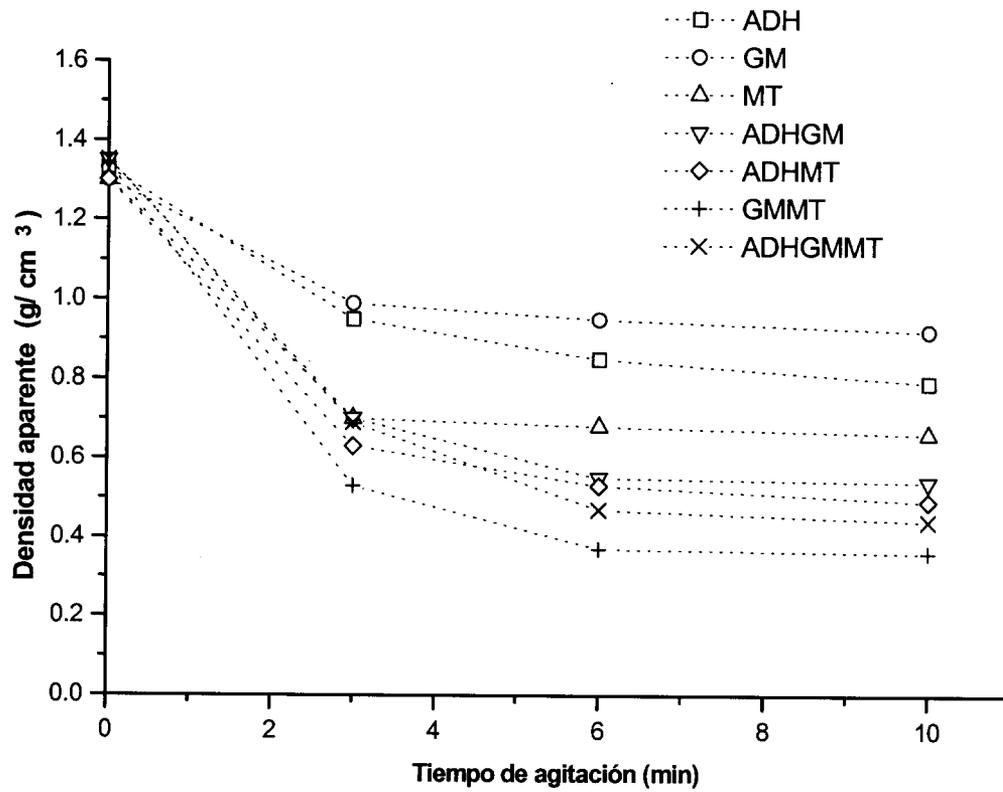


Figura 4.2 Densidad aparente de las espumas en función del tiempo de agitación y de su composición.

margen de error al aplicar estas teorías pueden ser significativo.

En el caso de formación de emulsiones con proteínas, el flujo dinámico aplicado determina que la proteína sea transportada a la interfase aceite-agua por convección mas que por difusión (Walstra,1983). Walstra y Oortwijn (1998) señalan que en:

1)En la formación de emulsiones el transporte de masa convectivo aumenta con el tamaño de la partícula o molécula, por ejemplo esta es la principal razón de que micelas grandes de caseína se adsorban con mayor preferencia que las proteínas de suero cuando se homogeniza crema o leche.

2) Durante el proceso de adsorción controlado por difusión, la tasa de adsorción del soluto en la interfase depende no solamente del gradiente de concentración (o potencial químico), y el coeficiente friccional de la molécula (referido a la longitud de su cadena), sino que la interacción solvente-proteína juegan un papel importante en la adsorción interfacial de las proteínas, en el caso de las espumas esta dado por la interacción entre la pulpa de tamarindo y los agentes espumantes.

Más aún, varias investigaciones han demostrado que en situaciones comparables de concentración en solución, las tasas de adsorción de varias proteínas fueron más grandes en estado desnaturalizado que en su estado nativo (Murria y Dickinson,1996; Garti y Reichman,1993). La razón de este comportamiento es que la exposición de áreas hidrofílicas y lipofílicas de las moléculas incrementa la probabilidad de colisión de la proteína en la interfase, conduciendo a su adsorción(Damodaran,1990). En el caso de las espumas, los resultados obtenidos indican que el movimiento convectivo generado por la acción de las aspas de la batidora influyeron en: la desnaturalización de la proteína y la reconformación de las moléculas de GM, la tasa de adsorción de los agentes espumantes en las interfaces aire-gas de la espuma, y en la disminución de la tensión superficial para la formación de las espumas. Adicionalmente la acidez de la pulpa juega un papel importante en la desnaturalización o reconformación de la ADH en estructuras interfaciales para la formación de la espuma. Las espumas de pulpa de tamarindo con

menor densidad correspondieron a combinaciones de biopolímero con los tensoactivos de bajo peso molecular, el mecanismo seguido en la disminución de la tensión superficial durante el batido parece ser similar al encontrado en emulsiones, es decir el transporte de masa convectivo aumenta con el tamaño de partícula o molécula (Walstra y Oortwijn,1988). Por lo tanto se puede inferir que los biopolímeros por su alto peso molecular en combinación con los agentes tensoactivos de bajo peso molecular se reconfiguran de tal manera que se pueden transportar y adsorber en interfases o películas interfaciales. A estas condiciones las películas interfaciales retienen el aire formando burbujas resistentes al colapso (Skabo,1995); y por consiguiente, la cantidad de aire en la espuma de tamarindo determinan la densidad y volumen de la espuma de tamarindo.

Para las espumas de composición binarias de ADHGM con tensión superficial alta, se esperaba que no tuvieran efecto alguno en la disminución de la densidad, sin embargo, no fue así. De acuerdo con la Figura 4.2, la espuma de ADHGM alcanzó valores de densidad aparente menores a los de la espuma de MT. La explicación puede atribuirse a la tasa de corte aplicada durante el batido, la cual facilita la interacción entre las moléculas de proteína (ADH) y de polisacárido (GM), formando un nuevo arreglo molecular con mayor capacidad para orientarse y adsorberse en la interfase (Lucassen-Reynders,1993), a la vez que forma películas mas resistentes a la tasa de corte y mejora en gran medida la capacidad para retener el aire dentro de las burbujas formadas, comparadas con las espumas de GM ó ADH e inclusive la MT.

Para las espumas de composición de ADHMT y GMMT, el efecto de la tasa de corte impartida durante el batido, mejoró aún más la capacidad de las mezclas para disminuir la densidad. Es muy probable que la tasa de corte empleada durante el batido, ocasione modificaciones en la estructura de los biopolímeros, en el caso de la ADH la estructura molecular puede ir de una estructura compactada a una estructura desenrollada exponiendo con mayor efectividad sus grupos hidrofílicos y lipofílicos (Skabo,1995), disponiéndolos para interactuar con la MT, como ya se ha explicado en la sección 4.2. El resultado, los nuevos arreglos moleculares optimizaron su efectividad para difundirse,

orientarse y adsorberse en la interfase, mejorando la capacidad para incorporar y retener aire en las burbujas de la espuma, esta vez mejor que la mezcla de ADHGM.

Para la espuma constituida con ADHGMMT, la densidad es similar a las mezclas binarias de ADHMT y GMMT. Y los mecanismos de interacción entre los componentes para la formación de la espuma deben ser aún más complejos que para dos agentes espumantes, es difícil establecer los mecanismos de interacción que se llevan a cabo entre tres agentes espumantes que pertenecen a tres tipos de compuestos químicos actuando en la pulpa de tamarindo; sin embargo, es un hecho que las características de los componentes puros se ven alteradas y también las películas interfaciales con tres compuestos químicos. Pero en el caso de la espuma con tres agentes espumantes no es tan estable como las de GMMT, probablemente por el desbalance electrostático entre las partes hidrofílicas y lipofílicas de los componentes. En resumen, tres aspectos importantes parecen controlar la formación de espumas de tamarindo:

- 1) Las interacciones y reconfiguraciones entre las moléculas de los compuestos químicos usados como agentes espumantes (Mitchell,1979,1980).
- 2) Las tasas de corte aplicadas durante el batido para la formación de espuma (Walstra y Ortwijn,1988).
- 3) El pH de la pulpa de tamarindo (Cai y Arntfield,1997).

4.5 Densidad aparente y volumen de las espumas

En la Tabla 4.2 se puede ver que las espumas conteniendo biopolímeros y la mezcla tensoactiva (MT) tuvieron las densidades menores y un mayor volumen de espumado, mientras que las espumas conteniendo un solo agente espumante tuvieron densidades mayores y un bajo volumen de espumado. Los resultados de los datos experimentales fueron significativamente diferentes entre ellos ($p < 0.05$), a excepción de las espumas con composiciones ADHMT y ADHGMMT.

El ordenamiento de la capacidad de los compuestos químicos usados para producir espuma de tamarindo relacionando la densidad y el volumen de espumado se estableció

como sigue:

$$\text{GMMT} > \text{ADHGMMT} > \text{ADHMT} > \text{ADHGM} > \text{MT} > \text{ADH} > \text{GM}$$

El aumento de volumen para las espumas conservó un orden en la capacidad de espumado establecido por la presencia de la MT y un biopolímero, por lo que se puede establecer que no es tan solo la concentración de los agentes espumantes, ni el peso molecular de los agentes espumantes los que tienen que ver en la producción de la espuma sino también la conformación de los biopolímeros con la MT al adsorberse en la interfase gas-líquido. En este sentido la combinación de la GMMT parece tener mejores cualidades para la formación de interfases o películas para la formación de espumas, esto es lo que se conoce como un efecto sinérgico.

Tabla 4.2 Tiempo medio de drenado, densidad y volumen espumado como función de la composición de los agentes espumantes, a 25°C.

Agente espumante	Densidad aparente (g/cm ³)	Volumen de espumado (%)	Tiempo medio de drenado (h)
ADH	0.847 ^e	50 ^e	3.12 ^e
GM	0.924 ^f	30 ^f	0.14 ^g
MT	0.665 ^d	90 ^d	6.57 ^d
ADHGM	0.552 ^c	101 ^c	7.93 ^c
ADHMT	0.492 ^b	123 ^b	10.03 ^b
GMMT	0.375 ^a	180 ^a	12.33 ^a
ADHGMMT	0.478 ^b	133 ^b	9.84 ^b
PT	1.13 ^g	0 ^g	0 ^f

a,b,c,d,e,f,g Las cifras de una misma columna con variación de los superíndices son significativamente diferentes ($p < 0.05$). ADH = Albúmina de huevo, GM = goma de mesquite, MT = Mezcla tensoactiva de Polisorbac 80 – Sorbac 60, PT=pulpa de tamarindo, p= nivel de confianza

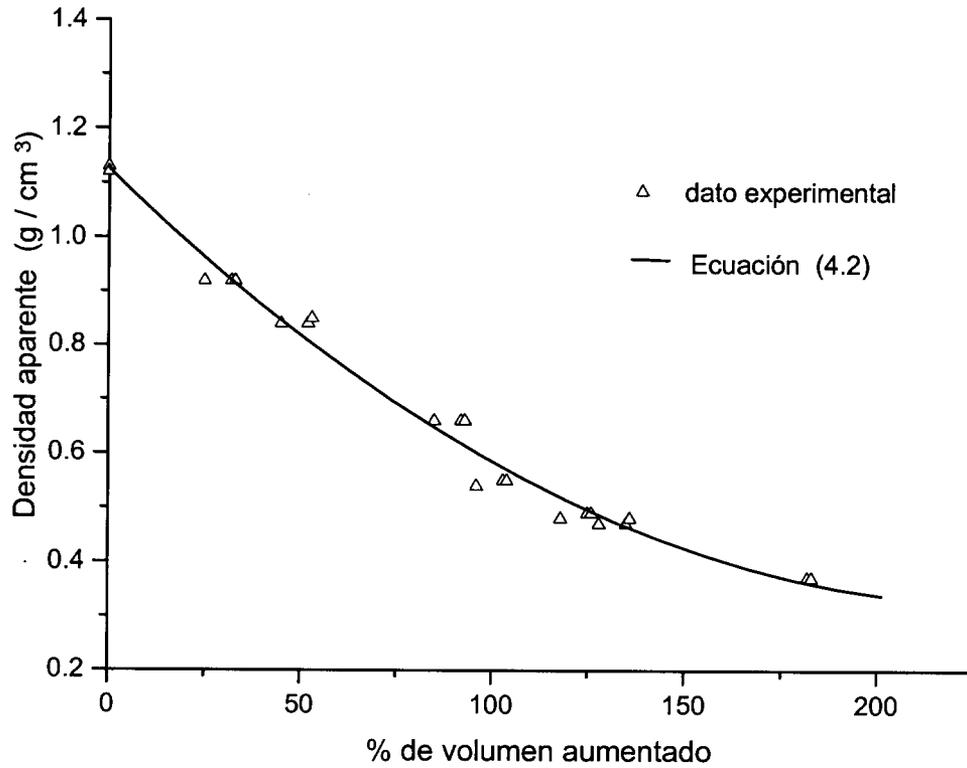


Figura 4. 3 Correlación entre la densidad aparente y el volumen de las espumas. Los valores más grandes de volumen incrementado corresponden a espumas de composición con dos y tres agentes espumantes.

Al graficar los datos experimentales de densidad contra volumen se encontró un relación polinómica de segundo orden entre ellos dada por la siguiente expresión:

$$D = 1.12 - 0.0068 * V + 0.0000147 * V^2 \quad (4.2)$$

$$R^2 = 0.96$$

para $0 < \%V < 180$

En la Figura 4.3, las espumas con menor densidad aparente corresponden a espumas formadas con mezclas de biopolímeros o de biopolímeros con la MT. De acuerdo con la Figura 4.3 el incremento en el volumen de una espuma debe prolongarse asintóticamente. Este comportamiento puede asociarse a la actividad de los agentes tensoactivos que una vez alcanzada la concentración crítica micelar en una solución, la superficie disponible para que los tensoactivos puedan seguir adsorbiéndose disminuye con lo que también disminuye la efectividad de los compuestos químicos para formar la espuma. Por otro lado, aunque un aumento en la concentración de biopolímeros y de tensoactivo de bajo peso molecular podría conducir a un incremento de volumen, la concentración de los componentes están restringidos por normas para el consumo humano (p.e. las de la administración de alimentos y drogas (F.D.A) de los Estados Unidos de Norteamérica), además una mayor concentración de los agentes espumantes causarían sabores desagradables en el producto final, por lo tanto las acotaciones de resultados quedaron restringidos al nivel máximo de concentración establecida en el diseño experimental de esta tesis.

4.6 Tiempo Medio de Drenado

El tiempo medio de drenado (TMD) fue seleccionado como una variable de respuesta para representar la estabilidad de las espumas contra el colapso. El efecto macroscópico del adelgazamiento de la película es el drenado de la espuma. Este efecto se observó al llenar un vaso de precipitado con espuma y después de un tiempo fue apareciendo una capa de líquido en el fondo del vaso proveniente del líquido en la espuma. Este proceso

de drenado continua hasta que las películas se rompen totalmente. Las causas principales del adelgazamiento de las películas son dos. La primera es la gravitación, la segunda es la succión en los bordes planos que dan lugar a una diferencia de presión llevando el líquido hacia la pared del borde plano, esta diferencia de presión generalmente es mucho más grande que la ejercida por el gas entre las burbujas adyacentes, por lo que el estiramiento de las películas da como resultado el rompimiento de las burbujas.

De acuerdo con los datos experimentales de la Tabla 4.2, la estabilidad de las espumas en función de su composición se ordenaron de mayor a menor como sigue:

$$\mathbf{GMMT > ADHMT = ADHGMMT > ADHGM > MT > ADH > GM}$$

La composición binaria GMMT proporcionó la espuma más estable debido a que presentó un tiempo promedio de drenado de 12.33 h y un incremento en el volumen de espumado de 180%. En términos generales, los resultados de la Tabla 4.2 indicaron que las combinaciones binarias y terciarias entre los agentes espumantes proporcionaron tiempos de drenado mayores, volúmenes de espumado mayores, y densidades aparentes menores con respecto a los agentes espumantes utilizados en forma individual.

4.7 Modelo empírico para el Tiempo Medio de Drenado

Los datos experimentales generados (Apéndices A y B) para el TMD de la espuma de pulpa de tamarindo se pueden representar en superficies de respuesta usando la siguiente ecuación:

$$\begin{aligned} \text{TMD} = & 3.95 \text{ ADH} + 0.32 \text{ GM} + 14.81 \text{ MT} + 0.19 (\text{ADH})(\text{GM}) - 7.52 (\text{ADH})(\text{MT}) + \\ & 0.02 (\text{GM})(\text{MT}) \\ & \langle R^2 = 0.83 \rangle \end{aligned} \quad (4.3)$$

Las acotaciones de los datos experimentales corresponden a los valores mínimos de concentración (0) y los valores de máxima concentración establecidos en el diseño de

Uso de Biopolímeros para impartir Propiedades Reológicas deseadas para el Control de la Estabilidad y Cinéticas de Secado en Espumas de *Tamarindus indica*

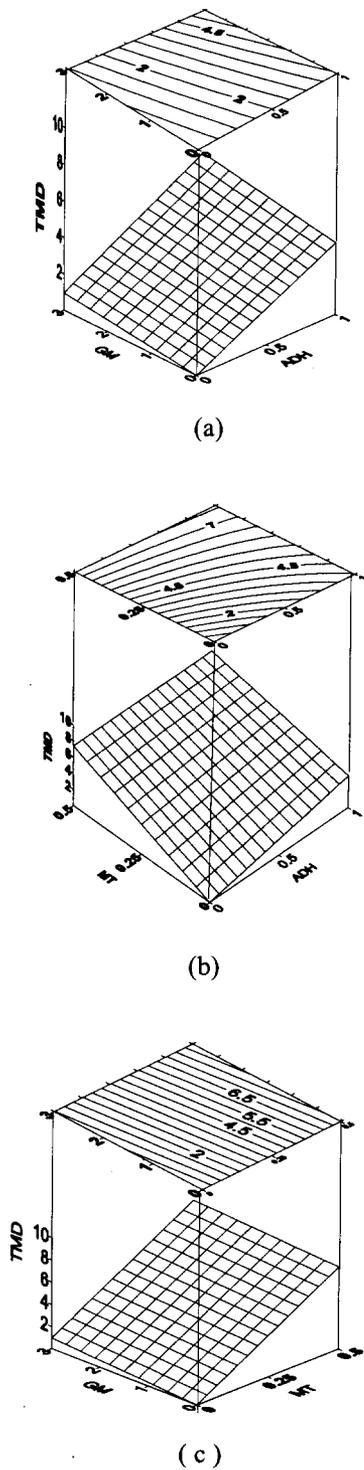


Figura 4.4 Superficies de respuesta y mapas de contornos para el tiempo medio de drenado (TMD) de la espuma en función de la composición.

experimentos. El origen de las superficies de respuesta y sus mapas de contorno corresponde a 0 horas e indican el momento en que la pulpa y los agentes espumantes están premezclados sin agitar, por lo tanto no hay espuma ni líquido drenándose.

Un análisis simultáneo de las Figuras 4.4 indican que las espumas de composición binaria: GMMT y ADHMT tuvieron el máximo TMD, seguidas por las espumas de composición binaria ADHGM. Tanto en la grafica 4.4 (c) como en la grafica 4.4(b) el punto máximo del TMD corresponde a la combinación de biopolímeros con MT en sus máximas concentraciones. En ambos casos las espumas formadas tuvieron la mayor estabilidad, representada por el TMD.

La estabilidad de las espumas obtenidas con mezclas de ADH, puede atribuirse a las conformaciones estructurales de las películas interfaciales que se dan como resultado de los diferentes grados de desnaturalización en la proteína, la tasa de corte impartida durante el batido y la acidez de la pulpa de tamarindo. La molécula de ADH originalmente tiene un arreglo globular (ver Figura 3.3) pero en estado desnaturalizado las moléculas abren sus estructuras rígidas y se desenredan, rodeando y atrapando aire en forma de burbujas. Luego, las moléculas de proteínas se traslapan una sobre otra para formar superficies elásticas continuas. Las moléculas de proteína pueden permanecer elásticas o endurecerse si son calentadas como en el caso de la producción de merengue (Skabo,1995). Adicionalmente, en un medio ácido la proteína puede formar gel, entonces las moléculas se estructuran en capas atrapando líquido de la fase continua. La combinación de la ADH con MT o GM resulto benéfica en la formación de espumas estables, ya que por sí sola produjo espuma muy inestable, esto probablemente porque la proteína se degrado completamente, inhibiendo sus propiedades espumantes (Bowers, 1991).

4.8 Reología

La caracterización de las propiedades reológicas de las espumas se obtuvo por dos métodos: Propiedades de flujo obtenidas del análisis de curvas de flujo y propiedades

viscoelásticas aplicando un esfuerzo constante durante determinado tiempo para la obtención de sus curvas de deformación.

4.8.1 Curvas de flujo rotacional

Para clasificar a las espumas de pulpa de tamarindo con un tipo de fluido se generaron curvas de flujo. Las curvas de flujo fueron generadas por el reómetro Paar Physica aplicando esfuerzos cortantes en un intervalo de 0 a 55 Pa. Los datos experimentales generados se representaron en graficas de esfuerzo cortante (τ) vs tasa de deformación ($\dot{\gamma}$); viscosidad vs esfuerzo cortante (τ), y viscosidad vs tasa de deformación para su análisis. El comportamiento de los esfuerzos cortantes (τ) en función de la tasa de deformación ($\dot{\gamma}$) se presentan en la Figura 4.5.

Los datos experimentales de flujo fueron ajustados a los modelos de Bingham, Casson y Herschel-Bulkley (Levenspiel, 1993). Como se puede ver en la Tabla 4.3, el modelo de Bingham en general dio un ajuste pobre con $0.81 < R < 0.95$ para los diferentes tratamientos. El modelo de Casson dio un mejor ajuste con $R > 0.90$ para todos los tratamientos. Pero los datos experimentales se ajustaron mejor con la ecuación de Herschel-Bulkley mostrando un comportamiento de fluido pseudoplástico al igual que ha sido reportado en otros estudios con espumas (den Engelsen y Gooijer, 1994).

En la Tabla 4.4 se muestran los esfuerzos de cedencia y viscosidad calculados con la ecuación de Herschel-Bulkley ($\log(\tau - \tau_0) = \log k + n \log \dot{\gamma}$). El esfuerzo de cedencia (τ_0) usualmente es un parámetro difícil de determinar para muchos fluidos no newtonianos, debido principalmente a que los reómetros no cuentan con mecanismos sofisticados para aplicar tasas de corte pequeñas ni para su detección. Por lo tanto el esfuerzo de cedencia calculado de parámetros de regresión de un modelo puede discriminar secciones donde el material fluye. Cuando se grafica el logaritmo de viscosidad contra el logaritmo del esfuerzo aplicado el fenómeno se observa mejor, como en la Figura 4.6. En el intervalo de las tasas de corte aplicadas se observa como la viscosidad va incrementando asintoticamente a medida que el esfuerzo de corte aplicado

disminuye. De hecho para propósitos prácticos el esfuerzo de cedencia se considero en la región donde la viscosidad empieza a ser asintótica (Barnes,2000). En graficas de este tipo se puede observar una caída de varios órdenes de magnitud de la viscosidad en un estrecha región del esfuerzo cortante que no va mas allá de unas cuantas decenas. Hoy en día, con la nueva generación de reómetros integrados con tecnología de discos ópticos, se pueden aplicar tasas de rotación del orden de 10^{-8} rad/s (una revolución en 20 años). Lo que vislumbra la posibilidad de medir los esfuerzos de cedencia para sustancias que antes parecían inmedibles. Las determinaciones realizadas en estas condiciones son llamadas pruebas de deformación, por analogía con las pruebas aplicadas a sólidos cuando se aplican bajas tasas de deformación durante un tiempo largo, por lo tanto las pruebas de deformación corresponden mas a pruebas de extensión que de corte, como se verá en la sección 4.8.4

Tabla 4.3. Esfuerzos de cedencia calculados por los modelos de Bingham, Casson y Herschel-Bulkley, para espumas con diferente composición.

Composición	Casson		Bingham		Herschel-Bulkley	
	τ_0	R	τ_0	R	τ_0	R
	(Pa)		(Pa)		(Pa)	
ADH	1.11	0.98	1.48	0.95	1.05	0.99
GM	0.48	0.98	0.41	0.99	0.34	0.99
MT	2.54	0.95	7.51	0.87	4.23	0.99
ADHGM	3.26	0.98	11.37	0.90	9.52	0.99
ADHMT	1.97	0.96	5.53	0.90	1.79	0.99
GMMT	2.51	0.94	7.49	0.85	4.68	0.99
ADHGMMT	2.30	0.90	6.18	0.81	4.36	0.99

R = coeficiente de correlación

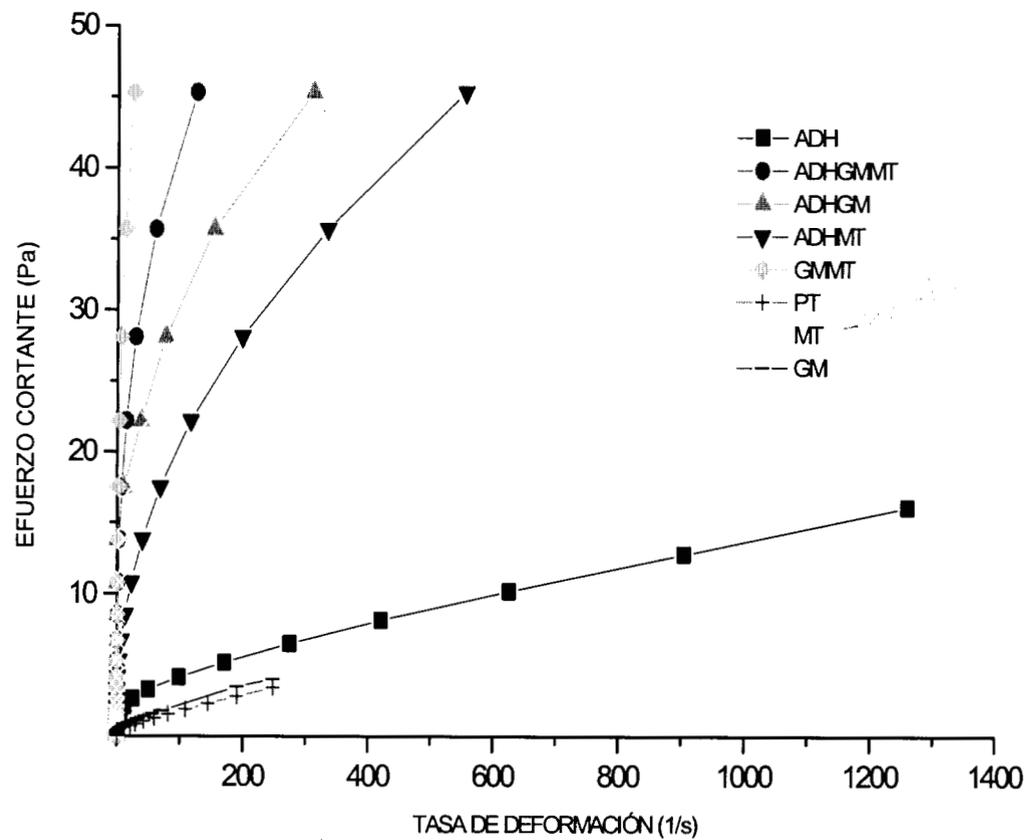


Figura 4.5 Esfuerzo cortante (τ) en función de la tasa de deformación ($\dot{\gamma}$) para espumas con distinta composición.

Para efectos de correlación de las diferentes variables de respuesta de las espumas, en esta tesis se consideraron los esfuerzos cortantes calculados por el modelo de Herschel-Bulkley (Tabla 4.4) pero se cuidó que en la obtención de curvas de deformación con respecto al tiempo, el esfuerzo aplicado estuviera por debajo del valor del esfuerzo de cedencia (Barnes, 2000) localizado en la gráfica logarítmica de viscosidad contra esfuerzo cortante (Figura 4.6) con el objetivo de obtener las curvas viscoelásticas para las espumas en función de su composición (Mitchell, 1979).

Tabla 4.4 Esfuerzo de cedencia, viscosidad plástica aparente de las espumas obtenidas con distintos tratamientos y aplicando el modelo de Herschel - Bulkley.

Composición	τ_0 (Pa)	η_{pa} (Pa·s)
ADH	1.05 ^e	0.21 ^f
GM	0.34 ^f	0.19 ^f
MT	4.23 ^c	3.52 ^d
ADHGM	9.52 ^a	3.62 ^c
ADHMT	1.79 ^d	1.93 ^e
GMMT	4.68 ^b	9.80 ^a
ADHGMMT	4.36 ^c	6.77 ^b
PT	0.30 ^f	0.12 ^f

a,b,c,d,e,f,g Las cifras de una misma columna con variación de los superíndices son significativamente diferentes (p<0.05).

Otra forma de representar los datos experimentales es graficando la viscosidad aparente contra la tasa de deformación como se muestra en la Figura 4.7. La región no newtoniana frecuentemente se extiende por varias decenas en la escala de la tasa de deformación. La región no newtoniana esta limitada por una viscosidad inicial (η_0) correspondiente a una tasa de deformación inicial ($\dot{\gamma}_0$) hasta una viscosidad infinita (η_∞). Experimentalmente no siempre se puede determinar η_∞ porque la tasa de deformación en esa parte de la

no siempre se puede determinar η_{∞} porque la tasa de deformación en esa parte de la curva puede ser tan alta que da lugar a la degradación del material o por el flujo inestable que se genera. En el caso de las espumas este aspecto se vuelve sumamente crítico debido a la estructura frágil que las caracteriza. Para soluciones diluidas de polímeros de cadena flexible el punto de comportamiento no newtoniano frecuentemente ocurre a tasa de deformación dada por $(t_0)\dot{\gamma}_0$, donde t_0 es el tiempo de relajación terminal de la teoría de Rouse (Ferry 1970), t_0 se incrementa con el peso molecular (o viscosidad intrínseca) y la concentración, y por lo tanto la $\dot{\gamma}_0$ debería disminuir con esos dos factores. El origen de la pseudoplasticidad en soluciones de macromoléculas como ADH y GM es atribuido a los siguientes factores (Mitchell, 1979), uno o más de ellos pueden ser aplicables en soluciones preparadas en condiciones específicas:

- 1) El incremento de la orientación de las moléculas asimétricas con la tasa de corte,
- 2) Cambio de la forma de moléculas flexibles con la tasa de corte,
- 4) Efecto de flujo en interacciones moleculares.

Retomando el análisis hecho con el modelo de Herschel-Bulkley para determinar el esfuerzo de cedencia y la viscosidad aparente (η_{pa}) para las espumas, el valor de la η_{pa} correspondió a $1\text{ s}^{-1} < \dot{\gamma} < 100\text{ s}^{-1}$, a este valor de $\dot{\gamma}$ se recomienda la aplicación de los fluidos en capas de acuerdo al Apéndice C (Brito de la Fuente, sin fecha; Pervisoglu y Kokin, 1986); en el caso de las espumas de pulpa de tamarindo esto va de acuerdo con el manejo que se le da a las espumas porque se depositaron en capas para su secado.

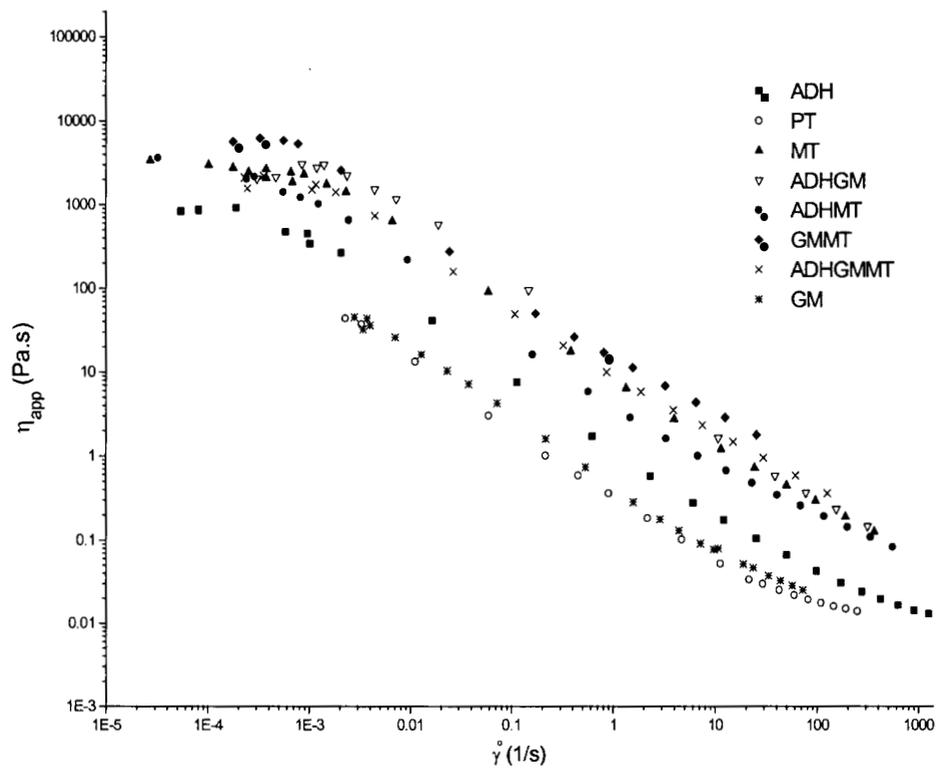


Figura 4.7. Gráfica logarítmica de viscosidad aparente vs la tasa de deformación para espumas con distinta composición.

4.8.1.1 Modelos empíricos para el comportamiento reológico de flujo

Las ecuaciones que describen la variación del esfuerzo de cedencia y de la viscosidad plástica aparente en función de la composición de las espumas se presentan en la Tabla 4.5. Las Figuras 4.8 y 4.9 representan las superficies de respuesta y mapas de contorno para el esfuerzo de cedencia y la viscosidad generadas a partir de las ecuaciones de la Tabla 4.5. Las ecuaciones que describen el comportamiento del esfuerzo de cedencia y la viscosidad aparente de las espumas se obtuvieron del ajuste regresional de los datos experimentales concentrados en los Apéndices A y B.

Tabla 4.5 Modelos empíricos para el comportamiento reológico de flujo.

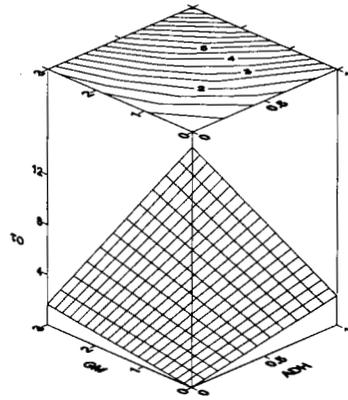
Parámetro	Modelo	R
$\tau_0 =$	$2.33ADH + 0.54 GM + 11.02 MT + 1.76 (ADH)(GM) - 12.69 (ADH)(MT) - 1.83 (GM)(MT)$	0.93 (Ec. 4.4)
$\eta_{pa} =$	$1.30 ADH + 0.41GM + 9.21 MT + 0.32 (ADH)(GM) - 8.20 (ADH)(MT) + 2.57 (GM)(MT)$	0.97 (Ec. 4.5)

R = coeficiente de correlación

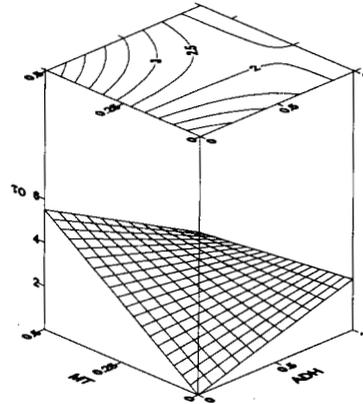
4.8.1.1.1 Esfuerzo de cedencia (τ_0)

En las Figuras 4.8 se representa el esfuerzo de cedencia de las espumas en función de la composición. A la espuma producida con ADH y GM en sus máximas concentraciones le corresponde el mayor esfuerzo de cedencia, como se indica en la Figura 4.8(a). A la espuma producida con ADH ó GM les correspondió un menor esfuerzo de cedencia como se puede ver en las Figuras 4.8. De acuerdo con la superficie de respuesta de la Figura 4.8(a), para espumas producidas con ADH y GM, el incremento de τ_0 es proporcional al incremento de la concentración de ADH ó GM. Aunque las superficie de respuesta en esta tesis están limitadas a una explicación estadística de la significancia que tienen los agentes espumantes usados en la producción de espuma, la información científica y tecnológica reportada en la literatura puede auxiliar para validar los resultados generados en estos experimentos. Por ejemplo: Los compuestos de alto peso molecular como proteínas (ADH) y polisacáridos (GM) son usados en la industria alimenticia como espesantes debido a que modifican las características reológicas de los

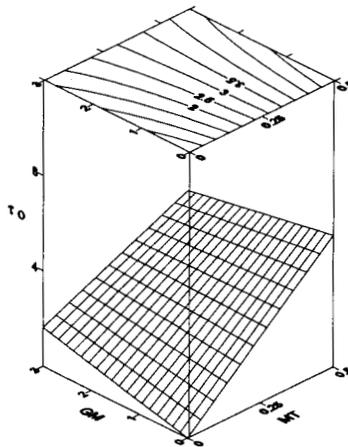
Uso de Biopolímeros para impartir Propiedades Reológicas deseadas para el Control de la Estabilidad y Cinéticas de Secado en Espumas de *Tamarindus indica*



(a)



(b)



(c)

Figura 4.8 Superficies de respuesta y mapas de contornos para el esfuerzo de cedencia (τ_0) de la espuma en función de su composición.

productos, como son el esfuerzo cortante de cedencia y la viscosidad (Mitchell,1977; Skabo,1995) por lo tanto no resulta extraño que estos dos compuestos puedan producir espuma con los τ_0 mas altos de este diseño de experimentos, atribuidos a un incremento de la orientación de las moléculas asimétricas con la tasa de corte, cambio de la forma de moléculas flexibles con la tasa de corte o el efecto de flujo en interacciones moleculares. En el caso del polisacárido (GM) a pesar de ser un polielectrólito, al estar el pH alrededor de 3 su grado de ionización es mínima, por lo que la molécula se encuentra contraída, con carga negativa debido a sus grupos funcionales COOH, y se favorecen interacciones intra e intermoleculares polímero-polímero sobre interacciones polímero-solvente (Vernon et al.,2000). Por otro lado, la albúmina de huevo a pH cercanos a su punto isoeléctrico tiende a estructuras moleculares más desplegadas, en estas condiciones es probable que adquiera carga positiva debido a la mayor exposición de sus grupos funcionales. Como resultado de las re conformaciones en las moléculas de la ADH y de la GM es posible que ocurran interacciones covalentes en la interfase y en las multicapas de estas dos especies químicas reflejadas en sus características de estabilidad y reológicas.

En las espumas producidas con un solo agente espumante (ADH ó GM), el esfuerzo de cedencia es muy pequeño y esto se debe a que no son capaces de formar películas interfaciales como se ha demostrado en las fotografías de la Figura 4.1 (e), entonces el τ_0 corresponde mas a una fase continua que a la estructura consistente de una espuma.

En la Figura 4.8(b) se observa que el mayor τ_0 corresponde a espumas formadas con MT en su máxima concentración ($\tau_0 = 4.23$ Pa), en donde la concentración de MT tiene valores cercanos al máximo establecido, mientras que espumas formadas con la ADH en su máxima concentración correspondió un $\tau_0 = 1.05$ Pa. El efecto más interesante observado en la Figura 4.8(b) corresponde a la espuma producida con ADH y MT en sus máximas concentraciones, se observa como las espumas producida tienden a disminuir el τ_0 . Posiblemente, al interaccionar la ADH con la MT a sus máximas concentraciones formen arreglos moleculares más simples y la proteína inicialmente de estructura

globular se encuentra extendida y oponiendo menor resistencia al flujo. Dentro de los factores que pueden causar el desenvolvimiento o reconformación de la proteína, esta el pH de la pulpa de tamarindo, la actividad superficial de la MT y la tasa de corte aplicada para la formación de la espuma, principalmente. La tasa de corte impartida durante el batido para producir espumas de composición ADHMT pueden generar espumas con características distintas a las observadas con ADH ó MT. Cuando se mezclan ADH y MT el valor de τ_0 toma valores intermedios según se aprecia en la Figura 4.8(b). La interacción que se da entre la ADH y MT (a concentraciones máximas de mezclado: 1% y 0.5 % de ADH y MT respectivamente) adquiere comportamientos antagónicos, mientras la ADH incrementa su valor de τ_0 , la MT lo disminuye, la causa es posible atribuirle a la desnaturalización de la ADH, la proteína (ADH) posee inicialmente una estructura de tipo globular, pero por los efectos de la tasa de corte durante el batido en presencia del tensoactivo (MT) y el pH del medio provoca una modificación de su estructura inicial, desenvolviéndola hacia estructuras cada vez más extendidas, reflejadas por el valor del τ_0 que adquiere esta espuma. Si la concentración de MT es $>0.20\%$, se observa que la interacción entre la ADH y la MT es nula, predominando la funcionalidad de la ADH, formando espuma con τ_0 bajos debido a la presencia de ADH, por lo que en la Figura 4.8(b) aparece una bifurcación.

En la Figura 4.8 (c) se observa que espumas de GM tienen valores muy pequeños de τ_0 comparados con las espumas de MT. Esto se debe a que la espuma de GM es una espuma inestable caracterizada por un drenado rápido, y por lo tanto el τ_0 que se mide es el de la fase continua (ver Figura 4.1(d)). Contrariamente la espuma de MT al formar una estructura o películas interfaciales más definida da como resultado un mayor esfuerzo de cedencia, pues las películas de esta espuma son más consistentes que las de la GM. Para espumas con mezclas de GMMT, no se observa que la concentración de GM influya en el τ_0 , pues éste depende de la concentración de la MT, de acuerdo con la Figura 4.8(c).

4.8.1.1.2 Viscosidad aparente (η_{pa})

Las Figuras 4.9 corresponden a las superficies de respuesta y mapas de contornos de la viscosidad aparente de la espuma en función de su composición, obtenidas de la ecuación 4.5. En la Figura 4.9(a) se muestra la superficie de respuesta y el mapa de contornos para la viscosidad de espumas con composición de ADHGM. Al igual que sucede en la Figura 4.8(a) la espuma producida con ADH y GM, la viscosidad aumenta linealmente con respecto a la concentración de la ADH y la GM. Aunque no se puede observar microscópicamente este fenómeno, Cai y Arntfield (1997) reportan que sistemas de albúmina-polisacáridos pueden formar geles dependiendo del tipo de polisacárido, el punto isoeléctrico de la proteína y el tratamiento térmico empleado. En el caso de la espuma con los biopolímeros ADHGM, al contacto con el medio ácido de la PT, forman estructuras total o parcialmente geladas dependiendo de la interacción que se da entre la GM, la ADH y la PT. Dependiendo del grado de gelación de los biopolímeros estos pueden retener el líquido en la fase continua y al mismo tiempo estar formando las películas interfaciales que atrapan el aire en burbujas (Skabo, 1995). Siguiendo con la Figura 4.9 (a) se observa que el efecto de los biopolímeros agregados en forma independiente en la pulpa producen espuma con viscosidades bajas: la viscosidad de la espuma con GM fue de 0.19 Pa·s mientras que la producida con ADH fue de 0.21 Pa·s. Como ya se mencionó anteriormente, el desenvolvimiento de la proteína y los mecanismos de ionización en la molécula de GM causados por el medio ácido de la PT dan como resultado modificaciones en sus características reológicas, en este caso la viscosidad.

La Figura 4.9 (b) representa el comportamiento de la viscosidad de espumas producidas con ADH y MT. La característica distintiva de la superficie de respuesta mostrada en la Figura 4.9(b) es el comportamiento no lineal en la viscosidad η_{pa} de las espumas producidas con ADH y MT. El comportamiento no lineal pueden estar relacionadas con las reorganizaciones que toman lugar en las moléculas de la ADH al pasar de un arreglo globular a otros más simples o desplegados ocasionados por las tasas de corte aplicadas durante el batido y la acidez de la PT. Una espuma producida con ADH tiene

Uso de Biopolímeros para impartir Propiedades Reológicas deseadas para el Control de la Estabilidad y Cinéticas de Secado en Espumas de *Tamarindus indica*

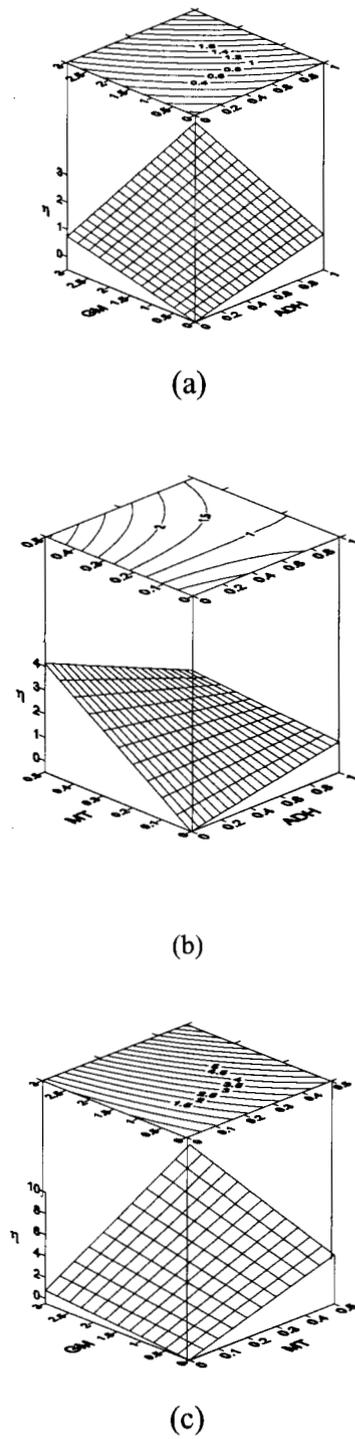


Figura 4.9 Superficies de respuesta y mapas de contornos para la viscosidad plástica aparente (η_{pa}) de la espuma en función de su composición.

la viscosidad menor comparada con la espuma producida con MT, se supone que la ADH al ser desnaturalizada durante el proceso de formación de espuma ocasiona que la estructura globular de la ADH se desenrolle por completo y es probable que precipite por lo que se produjo una espuma inestable. La inestabilidad de la espuma producida con ADH se caracterizó por su baja viscosidad. Por otro lado con la MT se formó espuma con mayor viscosidad que la de ADH sin que al parecer, las condiciones que se aplicaron para producir la espuma afecten su función de espumante. Sin embargo esta condición no se cumple al mezclar la ADH con MT para producir la espuma. Este hecho es notable en la superficie de respuesta generada con la ecuación 4.5, así para espumas producidas con una mezcla de ADH y MT la espuma producida cae en un valor intermedio de viscosidad comparado con las espumas producidas solo con ADH o MT. Otro hecho relativo al antagonismo entre la ADH y la MT es la bifurcación observada en el mapa de contorno de la Figura 4.9(b), la interpretación de esta bifurcación se puede atribuir a que en espumas producidas con mezclas de ADH y MT además de su concentración dependen de las interacciones que se dan entre la ADH, la MT y la PT para formar películas con arreglos moleculares desconocidos capaces de retener el aire encerrado en burbujas. Si la capacidad de la espuma para formar la espuma es la desnaturalización de la ADH, y la desnaturalización de la ADH puede ser causada por la acidez del medio y las tasa de corte aplicadas durante el batido entonces se puede suponer que de acuerdo con la Figura 4.9 (b), que ha ciertas concentraciones la MT en mezclas con ADH pueden modificar la acidez de la PT, permitiendo una desnaturalización parcial de la ADH que en este caso da como resultado la variación de la viscosidad.

El caso más notable de aumento de η_{pa} para espumas con composiciones binarias lo representa la espuma de GMMT, como se puede ver en la Figura 4.9(c) existe un efecto sinérgico entre estos dos componentes, así cada vez que se aumenta la concentración de ambos componentes aumenta la viscosidad aparente de las espumas de composición GMMT. Otra vez las diferentes características químicas de los agentes espumantes (GM y MT) son las causantes de las diferencias en la η_{pa} de la espuma que forman, la espuma de GM tiene una η_{pa} muy pequeña comparada con la espuma de MT, pero en mezclas a

concentraciones máximas de MT y GM la espuma obtenida incrementa su valor de η_{pa} en varios órdenes de magnitud comparada con la espuma de GM. En la espuma de GM, el agente espumante se incorpora a la pulpa de tamarindo disociándose, como un electrólito sin capacidad para formar estructuras o películas interfaciales capaces de incorporar aire y retenerlo en las burbujas de la espuma durante el batido, lo hace hasta que la MT interactúa con la GM, asociándose para formar estructuras moleculares GMMT. Las películas interfaciales de GMMT tienen mayor consistencia que influyen en sus características reológicas, específicamente una mayor η_{pa} . Entonces se dice que existe un efecto sinérgico, porque ambos componentes tienen características (químicas y físicas) que al unirse mejoran las características mecánicas de la espuma para resistir las perturbaciones del medio que les rodea.

4.8.2 Representación esquemática de los compuestos químicos en la formación de las espumas de pulpa de tamarindo y su relación con los parámetros de estabilidad frente al colapso, reológicos y viscoelásticos

En esta sección se presenta una serie de esquemas cuyo objetivo es mostrar a los compuestos químicos usados como agentes espumantes formando las películas interfaciales que se constituyen en las espumas y la influencia que deben tener en: la estabilidad frente a el colapso (TMD), la viscosidad, y sus características viscoelásticas.

Es importante señalar que estas son simples esquematizaciones que pueden darse en agua pura y la funcionalidad de estos compuestos en soluciones a condiciones fisicoquímicas pueden ser mas complejas y no se incluye un mecanismo real de los procesos de difusión y adsorción de los agentes espumantes para la formación de las películas interfaciales.

4.8.2.1 Representación esquemática del tamaño molecular de los compuestos químicos en solución acuosa

En la Figura 4.10 están representados de manera muy esquemática un tensoactivo de bajo peso molecular (detergente) (1) un tensoactivo de bajo peso molecular (Tween), los compuestos del tipo 1 y 2 pueden representar a los agentes tensoactivos de bajo peso molecular usados en esta tesis(2), un polisacárido (3) la cual puede representar a la goma de mezquite, y una proteína (4) que puede representar a la albúmina de huevo.

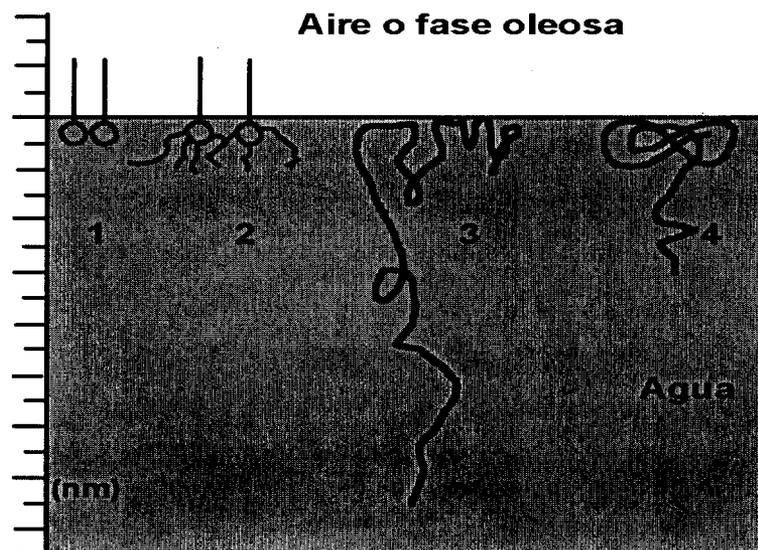
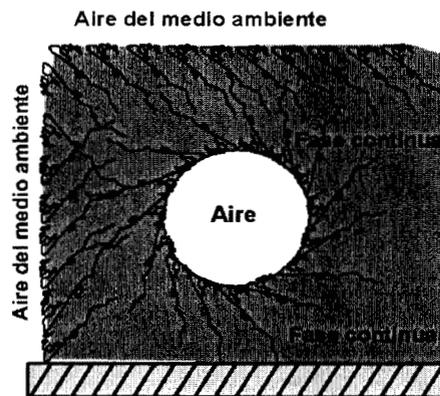


Figura 4.10 Representación esquemática del tamaño molecular de los compuestos usados como agentes espumantes. 1 y 2. Tensoactivos de bajo peso molecular. 3. Polisacárido. 4. Proteína. La escala esta representada en nanómetros. Esquema adaptado de Fennema (2000).

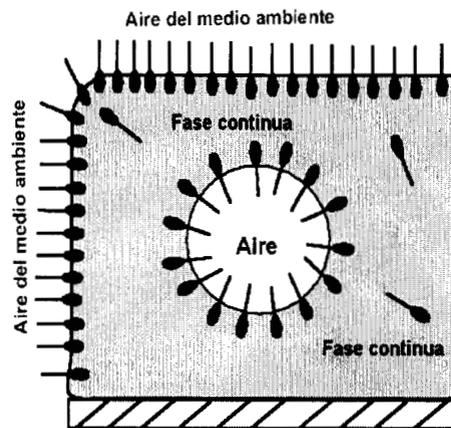
Como se puede ver en la Figura 4.10, existe una diferencia con los tamaños y formas moleculares de los compuestos químicos usados como agentes espumantes, pero además sus conformaciones moleculares pueden variar aún más dependiendo de las condiciones físico-químicas de la solución en que se encuentren.



(a)



(b)



(c)

Figura 4.11 Representación esquemática de espuma formada con: (a) un tensoactivo de bajo peso molecular, (b) un polisacárido, y (c) una proteína.

En las Figuras 4.11 se muestra esquemáticamente como se formaría la espuma si se usa una proteína (Pomeranz, 1991), un polisacárido y un tensoactivo de bajo peso molecular en soluciones acuosas. La estabilidad y propiedades físicas de las espumas dependen de la actividad superficial de los compuestos químicos usados como agentes espumantes.

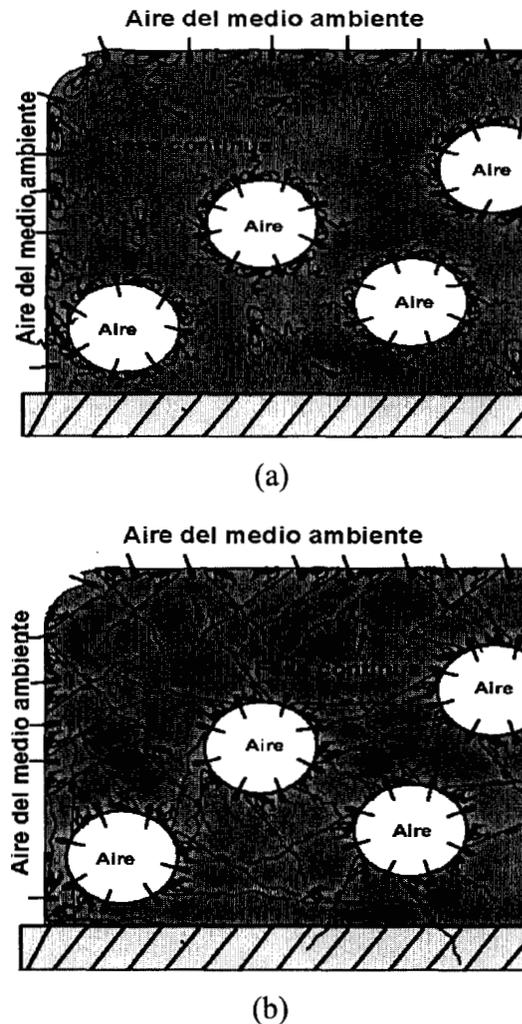


Figura 4.12 Representación esquemática de espuma formada con: (a) proteína y un agente tensoactivo de bajo peso molecular, (b) un polisacárido y un tensoactivo de bajo peso molecular .

En las Figuras 4.12 se representa otra vez de manera esquemática, la interacción entre diferentes compuestos químicos para formar interfases o películas con capacidad de atrapar y retener aire dentro una fase continua, que puede ser agua u otro líquido.

El objetivo de las Figuras 4.11 y 4.12 es señalar que los compuestos químicos usados en esta tesis pueden formar películas interfaciales en las espumas de pulpa de tamarindo, las películas interfaciales pueden diferir de grosor dependiendo del compuesto químico usado como espumante. Así, una película interfacial formada con un tensoactivo de bajo peso molecular podría estar en el orden de 4 nm, mientras que una película interfacial formada con proteína (ADH) ó un polisacárido (GM) podrían tener grosores de más de 10 nm (Fennema,2000). El grosor de las películas podría ser mayor si dos compuestos químicos aumentan su capacidad de espumar al interactuar en una solución como se ha tratado de esquematizar en las Figuras 4.12a y 4.12b, entonces el grosor de las películas sería mayor y también la capacidad para retener aire en la fase dispersa y el líquido en la fase continua; y en consecuencia el tiempo de drenado disminuiría.

Los esquemas de las Figuras 4.11 y 4.12 están referenciado compuestos químicos que interactúan en una solución acuosa, pero en este trabajo los agentes espumantes fueron adicionados a pulpa de tamarindo con condiciones fisicoquímicas muy diferentes a las de una solución acuosa, en este sentido se tiene que considerar que las proteínas, polisacáridos modifican sus propiedades fisicoquímicas. Por ejemplo, en condiciones de pH ácidos, las principales fuerzas de interacción entre las proteínas y polisacáridos representadas en la Figura 4.13 son electrostáticas (Dickinson y Pawlowsky, 1996), otros tipos de interacción también toman lugar como las de puentes hidrógeno, hidrofóbicas, enlaces covalentes, las cuales en conjunto se ha observado conducen a la estabilización de sistemas dispersos. Finalmente las proteínas en condiciones de pH por debajo de su punto isoeléctrico se conducen a estructuras geladas con propiedades viscoelásticas que en el caso de las espumas pueden beneficiar la estabilidad frente al colapso. En general, se puede decir que entre mas complejas son las películas

interfaciales en una espuma de pulpa de tamarindo estas pueden influir en la viscosidad y propiedades viscoelásticas de la espuma haciéndolas más estables frente al colapso.

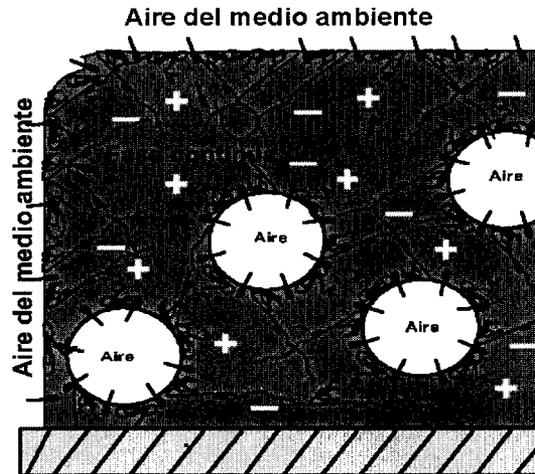


Figura 4.13. Las fuerzas electrostáticas representan las principales fuerzas de interacción entre los biopolímeros y los tensoactivos de bajo peso molecular.

4.8.3 Interrelación del tiempo medio de drenado (TMD), el esfuerzo de cedencia (τ_0) y la viscosidad aparente (η_{pa}) de las espumas

Algunos autores han expresado que la gran diferencia de densidad entre la fase continua y las burbujas de aire conducen al crecimiento rápido de las burbujas y el eventual colapso. La única manera de prevenir este proceso es incrementando la viscosidad efectiva de la fase continua, y para que la espuma exhiba una estabilidad razonable la fase continua debe tener un esfuerzo de cedencia (Krynuk,1988; Aubert et al.,1989; German,1990). En este trabajo, ambos τ_0 y η_{pa} fueron correlacionados con el TMD. En la Figura 4.14 se muestran los datos experimentales de TMD contra τ_0 , los datos

experimentales se ajustaron con la siguiente función logarítmica:

$$\text{TMD}=2.6734\text{LN}(\tau_0)+4.858 \quad (4.6)$$

$$R^2=0.63$$

En la Figura 4.15 se muestran los datos experimentales de TMD contra η_{pa} y el ajuste regresional con la siguiente expresión polinomial:

$$\text{TMD}=\eta_{pa} (-0.1085 \eta_{pa} + 2.032) +2.226 \quad (4.7)$$

$$R^2= 0.77$$

De acuerdo con las correlaciones encontradas, la estabilidad de la espuma de tamarindo parece tener una mayor dependencia con la η_{pa} que con el τ_0 , correspondiendo valores más altos de TMD con los valores más altos de la η_{pa} .

Como ya ha sido señalado en la sección precedente se asume que la viscosidad de la espuma depende de los compuestos químicos usados como espumantes en la pulpa de tamarindo y de las interacciones moleculares que se dan entre ellos para influir en: la formación de películas interfaciales, en la consistencia de la fase continua de la espuma y en la reducción del drenado que conduce al colapso de la espuma. Como se puede ver en la Figura 4.15 las espumas formadas con mezclas de biopolímeros ó de biopolímeros con la MT tuvieron las viscosidades más altas con los tiempos de drenado más altos, por lo que se puede establecer que estas espumas fueron más estables frente al colapso.

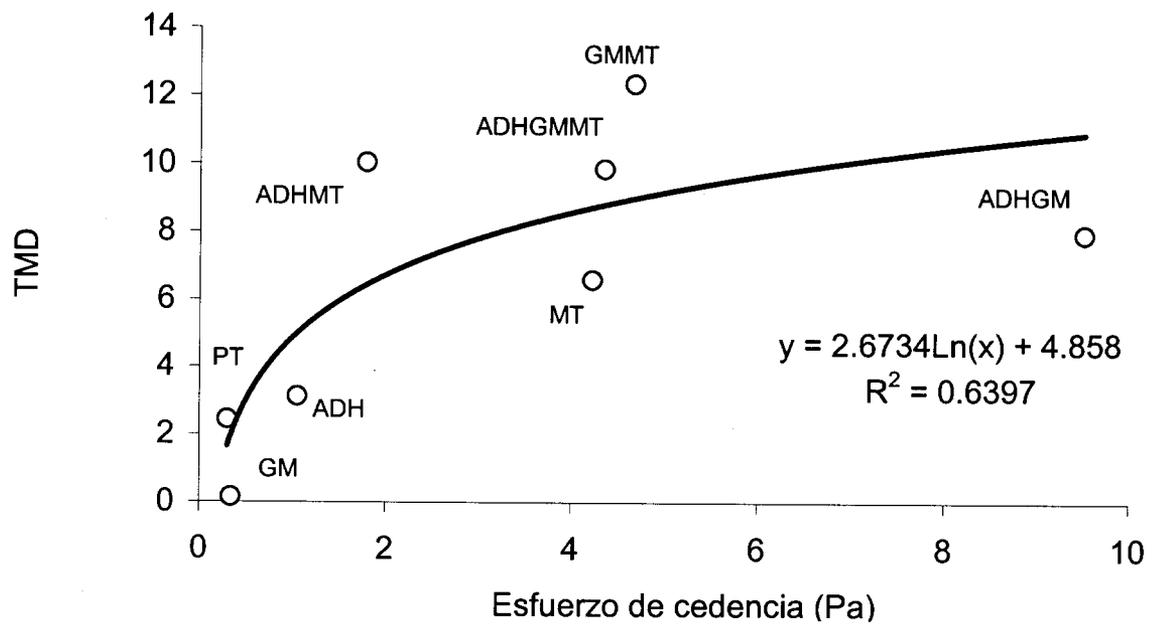


Figura 4.14 Correlación del tiempo medio de drenado y del esfuerzo de cedencia de la espuma en función de su composición.

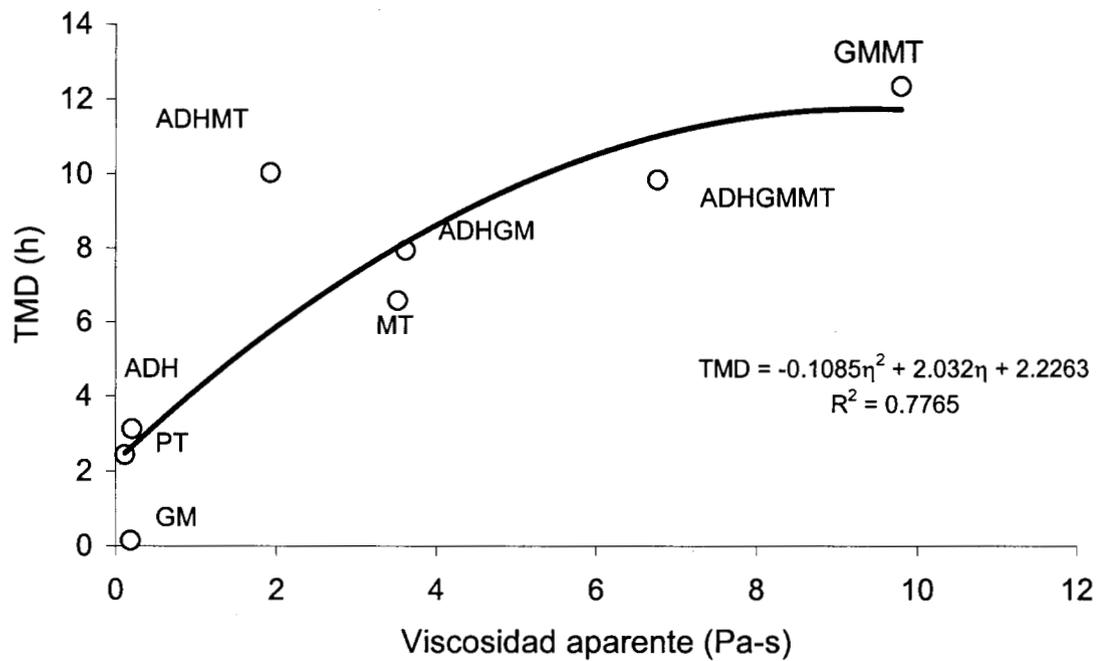


Figura 4.15 Correlación del tiempo medio de drenado y la viscosidad aparente de la espuma en función de su composición.

4.8.4 Viscosidad y difusión de las moléculas aromáticas en la espuma

Cuando se deforma instantáneamente una espuma, se libera energía porque la estructura es perturbada y, la espuma no pueden conservar su microestructura en estas condiciones por lo que se genera un patrón de flujo. La viscosidad plástica aparente para las espumas de estas tesis corresponden a la viscosidad del sistema, las diferencias entre las viscosidades indican el diferente comportamiento molecular en la estructura de la espuma. La difusividad de las moléculas en cada tipo de espuma producida en esta tesis debe estar en función del tamaño de las moléculas, a la vez depende del grado de desnaturalización de la ADH, del grado de ionización de la GM y la polarización de los grupos hidrofílicos de los agentes tensoactivos de bajo peso molecular (MT). No obstante de la incertidumbre para saber de la estructura y la difusividad de las moléculas en la espuma, en sistemas coloidales concentrados el movimiento de una unidad molecular es disminuido por la interacción entre sus vecinos y el tiempo de desplazamiento se hace muy grande (Goodwin y Hughes, 2000). Por ejemplo, esta es una razón de que polímeros y partículas de arcilla sean frecuentemente utilizados en las formulaciones como espesantes o modificadores de viscosidad.

El análisis propuesto en esta tesis se reduce a considerar la variación de la viscosidad con respecto a los coeficientes de difusión supuestos y las condiciones que podrían prevalecer en el medio, de acuerdo con la ecuación de Stokes-Einstein (Bird et al., 1987; Herning et al., 1992) :

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta_0 R} \quad (3.10)$$

$$k_B = 1.380662 \times 10^{-23} \text{ J/K}, (\text{Kgm}^2/\text{s}^2\text{K})$$

$$T = 298\text{K}$$

$R = 4 \text{ nm}$, las moléculas de los aromas son en general moléculas pequeñas que se pueden considerar con este radio.

Tabla 4.6 Estimación de la difusividad de los componentes aromáticos en espuma de pulpa de tamarindo

Composición	η_{pa} (Pa s)	D (m ² /s)
ADH	0.21	2.5998E-12
GM	0.19	2.8735E-12
MT	3.52	1.551E-13
ADHGM	3.62	1.5082E-13
ADHMT	1.93	2.8288E-13
GMMT	9.8	5.571E-14
ADHGMMT	6.77	8.0644E-14
P	0.12	4.5497E-12

En la Tabla 4.6 se muestran los valores de la viscosidad aparente y un valor estimado de la difusividad de los compuestos aromáticos con la ecuación 3.10, se puede ver que las viscosidades mas altas corresponden a difusividades mas bajas lo cual hace suponer que las interacciones que se dan entre los componentes de las espumas son la causa de este fenómeno.

Como la viscosidad esta en función de las interacciones que puedan existir entre los componentes y de los arreglos moleculares y estructurales dentro de la espuma, por reportes en la literatura se puede suponer los siguientes escenarios:

1) Las moléculas en arreglos globulares de la ADH en la pulpa se desenvuelven casi por completo o se precipitan debido a que el medio ácido dona iones de hidrógeno los cuales interfieren con los modelos de enlaces establecidos en la proteína, en estas condiciones las moléculas ionizadas se difunden con la misma velocidad de los componentes en la pulpa y por eso tienen una viscosidad similar a la de la pulpa de tamarindo.

2) Con GM se podría esperar algo semejante al caso de la ADH, pero con dominio de la ionización de la molécula de GM en la pulpa, confiriendo una viscosidad semejante a la de la pulpa.

3) Para las combinaciones de biopolímeros con la MT en la pulpa de tamarindo se espera que tengan lugar diferentes interacciones entre los componentes resultando en nuevos arreglos moleculares, con sus grupos hidrofílicos o lipofílicos orientados de diferentes maneras, tamaños diferentes de las conformaciones, en general esto debe tener un efecto en su difusividad y la forma que se adsorben entre ellos para formar películas interfaciales. Por lo que la difusividad de las moléculas en el sistema disminuye y se manifiesta en mayores viscosidades, de acuerdo al tipo de combinación biopolímero-MT o biopolímero-biopolímero.

4.8.5 Relación de deformación-esfuerzo en función del tiempo

En la Figura 4.16 se representa el comportamiento de deformación contra esfuerzo en función del tiempo para las espumas de diferente composición generadas con un esfuerzo de 0.2Pa. A este valor las curvas generadas mostraron reproducibilidad, y aunque estrictamente no son curvas representativas del comportamiento de un material viscoelástico dada la heterogeneidad de la espuma, las curvas generadas mostraron diferencias dependiendo de la composición de la espuma. A esfuerzos aplicados mayores a 0.2Pa las espumas no son reproducibles y las curvas generadas son representativas de un material que fluye, entonces se puede suponer que a estas condiciones la espuma se colapsa anulando sus características viscoelásticas.

En la caracterización viscoelástica de las espumas dos parámetros resultaron de interés para su análisis: el módulo de elasticidad instantánea (E_0) y el tiempo de retardo (TR). La elasticidad instantánea (E_0) esta relacionada con la deformación de la espuma al ser aplicado a un esfuerzo pequeño menor al que puede causar flujo de la estructura de la espuma (Findley et al., 1989). E_0 corresponde al inverso de J_0 y se calculó de la gráfica de deformación vs esfuerzo, de acuerdo a la sección de metodología (Figura 3.6 y

ecuación 3.8).

El tiempo de retardo (TR) se define como el tiempo que tardan en desdoblarse o romperse los enlaces de la estructura de las moléculas (Steffe,1992; Ma y Barbosa-Cánovas,1997) y su cálculo se realiza de acuerdo con la ecuación 3.10.

Los valores de E_0 y TR obtenidos de las curvas de deformación-esfuerzo en función del tiempo se presentan en la Tabla 4.7.

De la Tabla 4.7 se observa que los parámetros viscoelásticos E_0 y TR, indicaron efectos sinérgicos en las espumas de composición binaria y terciaria, en el siguiente orden: GMMT>ADHGMMT>ADHMT y que los biopolímeros GM y ADH exhibieron los parámetros viscoelásticos más bajos.

Tabla 4.7 Módulo de elasticidad instantánea (E_0), tiempo de retardo promedio (TR) para las espumas con diferente composición.

Composición	E_0 (Pa)	TR (s)
ADH	83.71 ^e	5.07 ^d
GM	28.94 ^g	1.26 ^e
MT	116.94 ^d	6.78 ^c
ADHGM	67.96 ^f	6.51 ^c
ADHMT	143.15 ^c	7.21 ^{b,c}
GMMT	809.36 ^a	8.11 ^b
ADHGMMT	275.97 ^b	9.19 ^a
PT	8.46 ^h	0.35 ^f

a,b,c,d,e,f,g Las cifras de una misma columna con variación de los superíndices son significativamente diferentes ($p < 0.05$).

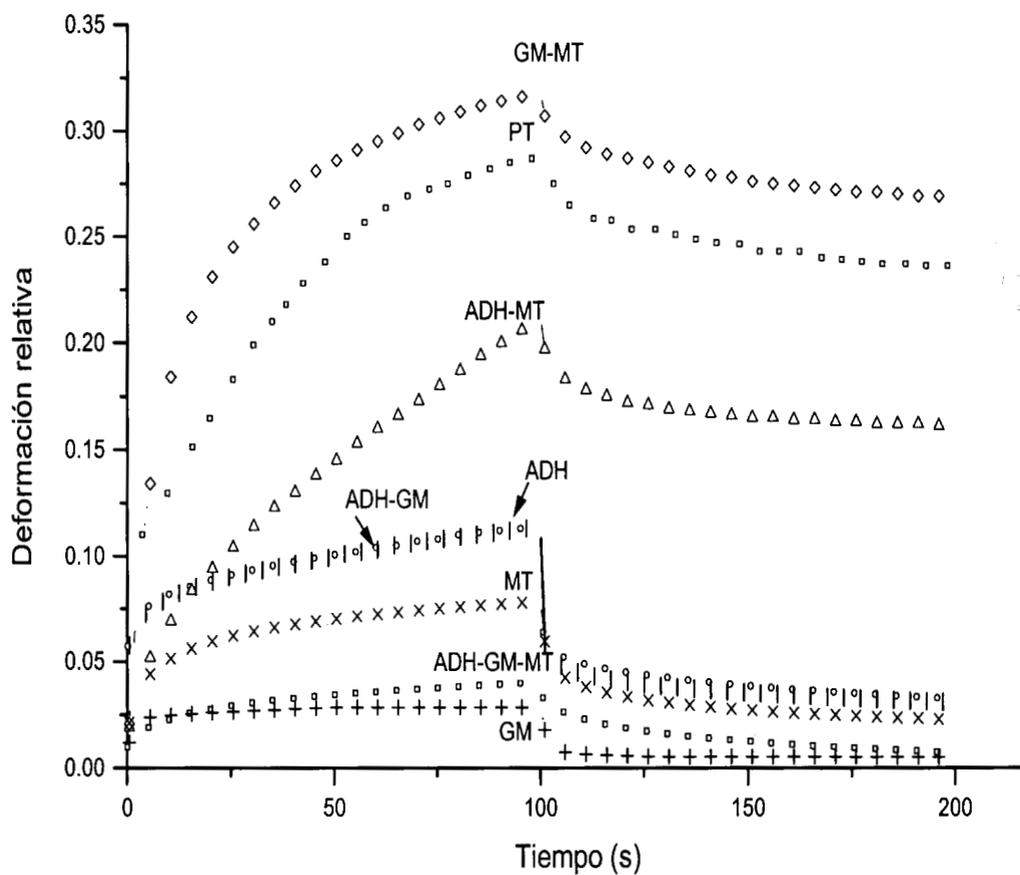


Figura 4.16. Gráfica de deformación-esfuerzo en función del tiempo para espuma con diferente composición.

Es difícil comparar los resultados de los parámetros viscoelásticos de las espumas aquí obtenidas con investigaciones similares, pues la mayoría están referidas a emulsiones o geles, aún así la información reportada difiere ampliamente dependiendo del sistema estudiado, la metodología aplicada y los instrumentos de medición utilizados en la determinación de los parámetros viscoelásticos. Así por ejemplo, Murray y Dickinson (1996) reportan elasticidades superficiales de 23 y 10 mNm⁻¹ para lisozima y caseína respectivamente, en soluciones acuosas con n-tetradecano y después de 24 horas de añejamiento. Ma y Barbosa-Cánovas (1997), reportan para geles de goma de xantana con cationes (Ca⁺², Na⁺¹) valores de Jo= 3.47 x10⁻⁴ Pa⁻¹ hasta 0.214 Pa⁻¹ equivalentes a Eo (=1/Jo) de 2668 Pa y 4.04 Pa respectivamente. Sin embargo, en este trabajo se encontraron diferencias en los parámetros viscoelásticos de las espumas con diferente composición (Tabla 4.7), demostrando la actividad de los agentes espumantes en la conformación de la estructuras de la espuma.

4.8.5.1 Modelos empíricos para el comportamiento viscoelástico de las espumas

Los ecuaciones predictivas del módulo elástico y el tiempo de retardo en función de la composición de la espuma se generaron con datos experimentales (Apéndice A y B). Estos parámetros dieron ecuaciones predictivas con un alto R², el módulo elástico con R²=0.93 y el tiempo de retardo promedio con R²=0.99, como se muestran en la Tabla 4.8. En las Figuras 4.17 y 4.18 se representan las superficies de respuesta y los contornos generados por estas ecuaciones.

Tabla 4.8. Modelos de los parámetros viscoelásticos de las espumas en función de su composición.

Parámetro	Modelo	R
E ₀ =	206.11(ADH) + 50.44(GM) + 478.67(MT) - 99.31(ADH)(GM) - 621.49(ADH)(MT) + 273.51(GM)(MT)	0.93 Ec.4.8
TR=	4.69 (ADH) + 0.29 (GM) + 12.80 (MT) + 0.20(ADH)(GM)-8.46 (ADH)(MT) + 0.32 (GM)(MT)	0.99 Ec.4.9

R= coeficiente de correlación

4.8.5.1.1 Módulo de elasticidad instantánea

En la Figura 4.17 (a), como se puede ver la GM debido a la naturaleza hidrofílica forma espuma inestable con un E_o mucho menor que la espuma de ADH, aún cuando la ADH esta en su conformación desnaturalizada debido a la acidez de la pulpa de tamarindo. Para espumas de mezclas de ADH-GM, la E_o encontrada fue menor comparada con los otros casos de espumas conteniendo mas de dos agentes espumantes y no se observó dependencia con la concentración. Esto puede deberse a las interacciones de las moléculas de proteína (ADH) con las del polisacárido (GM) en la pulpa de tamarindo, bajo estas condiciones los componentes pueden formar estructuras geladas como sucede en sistemas similares de albúmina-polisacáridos (Cai y Arntfield, 1997). Sin embargo estas estructuras geladas no resultaron muy elásticas, como se puede ver en las Figuras 4.17.

En la Figura 4.17(b) corresponde a la superficie de respuesta para el módulo E_o en espumas producidas con ADH y MT, como se puede ver el módulo E_o es mucho mayor para espumas producidas con MT que con ADH. Para espumas producidas con ADH y MT se observa que el módulo no depende de la concentración de los componentes, y como en los caso de otros parámetros reológicos como la viscosidad aparente y los esfuerzos cortantes, el módulo E_o es un parámetro que puede estar relacionado con la interacción que se da entre los componentes para la conformación de estructuras en la espuma.

En la Figura 4.17(c) se observa que en espumas producidas con mezclas de GM-MT, E_o aumenta con la concentración de los agentes espumantes. Las estructuras formadas por GM y MT en la pulpa de tamarindo dieron los mas altos valores de E_o , lo cual resulta en espumas muy estables.

Uso de Biopolímeros para impartir Propiedades Reológicas deseadas para el Control de la Estabilidad y Cinéticas de Secado en Espumas de *Tamarindus indica*

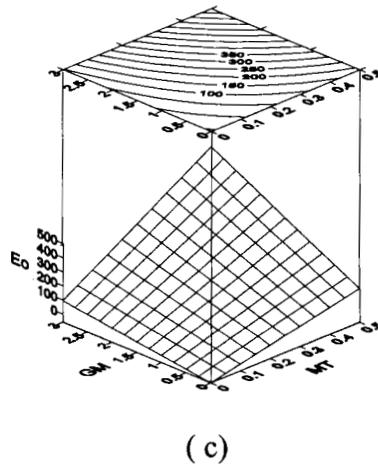
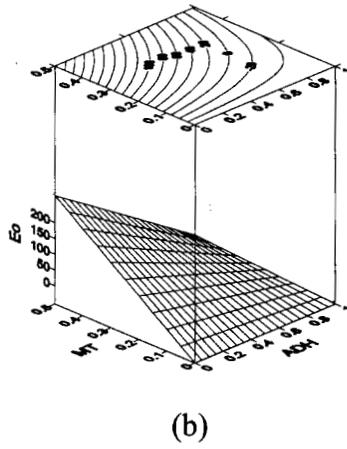
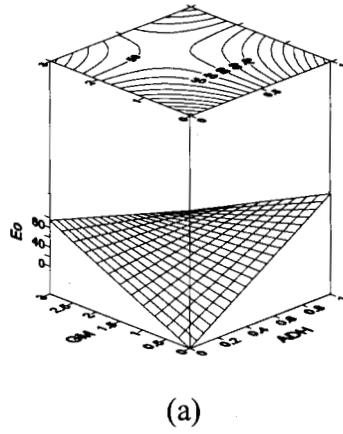
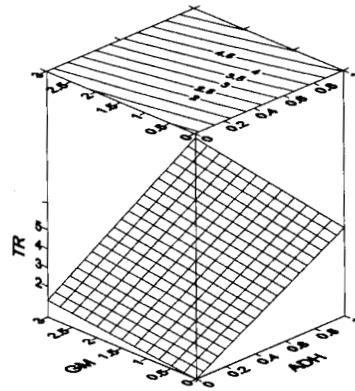
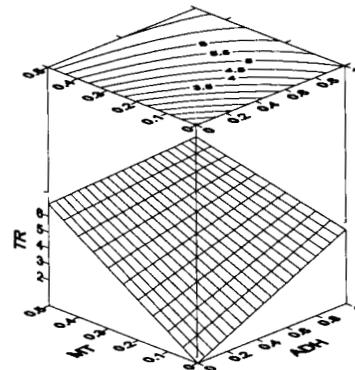


Figura 4.17 Superficies de respuesta y mapas de contorno para elasticidad instantánea (E_o) de la espuma en función de su composición.

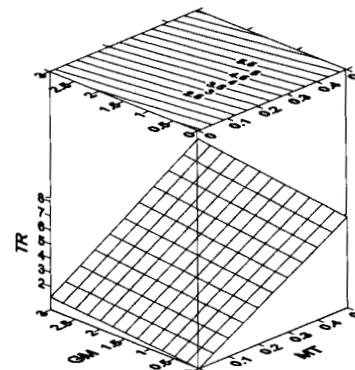
Uso de Biopolímeros para impartir Propiedades Reológicas deseadas para el Control de la Estabilidad y Cinéticas de Secado en Espumas de *Tamarindus indica*



(a)



(b)



(c)

Figura 4.18. Superficies de respuestas y mapas de contornos para tiempos de retardo (TR) de la espuma en función de su composición.

4.8.5.1.2 Tiempo de retardo. El modelo de la variación del tiempo de retardo mostró que las estructuras moleculares de las espumas pueden desdoblarse o romperse en tiempos promedios parecidos (6s a 8s) cuando tienen composiciones binarias (Figuras 4.18(a) - 4.18(c)). En composiciones individuales la espuma producida con GM mostró un tiempo de retardo menor (1.26s). Se puede preconcluir que en espumas de GM, está se encuentra integrada en la fase continua como electrólito por la naturaleza hidrofílica de la GM, sin impartir características reológicas adecuadas para la formación de espuma

4.9 Secado

El secado de espumas constituye la penúltima parte del proceso para la evaluación de espumas producidas con diferentes agentes espumantes. En esta etapa las espumas fueron secadas a 50°C usando una balanza térmica de calentamiento infrarrojo para obtener sus cinéticas de secado.

4.9.1 Cinéticas de secado

El análisis de las cinéticas de secado consistió en determinar la duración de los periodos de secado constante y decreciente de las espumas producidas con los diferentes agentes espumantes. Por trabajos previos (Thijssen, 1968; Bangs y Reineccius, 1990; Yamamoto y Sano, 1995) se ha llegado a establecer que la duración de los períodos de secado a velocidad constante y a velocidad decreciente influyen en las características sensoriales del producto final. Los períodos de velocidad decreciente mayores a los periodos de velocidad constante de secado están relacionados con una mayor retención de componentes volátiles. De acuerdo con Thijssen (1968), la retención de componentes de volátiles se puede explicar por la teoría de la difusión selectiva, esta teoría considera la difusión molecular del agua y los componentes de aroma dentro de un material que se esta secado en función de sus concentraciones. Por ejemplo, en una solución de carbohidratos, gomas o proteínas, los coeficientes de difusión de ambos agua y componentes de aroma dependen fuertemente de la concentración de agua, como lo muestra Kerkhof (1977) para soluciones acuosas de maltodextrina y extractos de café, a las que se agregaron trazas de acetona representando el componente aromático. La

disminución del coeficiente de difusión del componente aromático al disminuir la concentración de agua fue mucho más notable que el agua. Durante el secado de un material existe una interfase con un gradiente de concentración de agua, pero la concentración interfacial de agua disminuye con el tiempo, después de algún tiempo la concentración interfacial de agua llega a ser tan baja que el coeficiente de difusión de los aromas es ya despreciable comparado con el agua, y la interfase se comporta como una membrana semipermeable o como una costra seca selectiva, a través de la cual puede difundirse solamente agua. La retención de aroma puede simularse cualitativamente por número de Fourier:

$$F_0 = \frac{D_{\text{eff}} T_c}{L^2} \quad (3.9)$$

En donde D_{eff} es un coeficiente de difusión efectivo del aroma en el material secado, T_c es el tiempo crítico necesario para formar una costra semipermeable y L es la dimensión característica del material secado (Kerkhoff,1977; Crank,1975). De acuerdo con las investigaciones realizadas, el número de Fourier es un indicador de la retención de aromas y volátiles en una solución durante su secado. Se ha establecido que a menor número de Fourier corresponde una mayor retención de volátiles. De esta manera en la ecuación 3.9, menores tiempos críticos de secado corresponde un número de Fourier menor. Bajo este criterio, se usó el tiempo crítico para comparar la duración de los periodos de secado. El tiempo crítico en una curva de secado representa el término del secado a velocidad constante y al mismo tiempo el inicio de periodo de secado a velocidad decreciente. En una curva de secado el periodo de secado a velocidad constante está asociado a la parte recta con pendiente constante, la duración de este periodo también se puede obtener de una gráfica de velocidad de secado en función del tiempo, en donde una línea recta paralela al eje del tiempo representa la duración del periodo de secado constante (Geankoplis, 1998).

En la Figura 4.19 se muestra la pérdida de humedad contra el tiempo de secado de las espumas. Todas las curvas mostraron diferentes cinéticas de secado con diferente

duración del periodo de secado a velocidad constante y del periodo a velocidad decreciente. En la Figura 4.20 se representa la velocidad de secado en función del tiempo para las espumas con diferente composición, el tiempo crítico esta representado por la parte recta en una gráfica de velocidad de secado contra tiempo. En la Tabla 4.9 se presentan los tiempos críticos de secado para las espumas con diferente composición. En la gráfica de humedad contra tiempo las curvas de secado no parten del mismo origen, en principio por que en curvas de secado la parte inicial siempre esta asociada a precalentamientos del material y el origen de la curva puede manifestarse con valores de humedad que dependen de las condiciones de secado y el tipo de material a secar, la duración de la región de precalentamiento es relativamente corta en comparación de la duración de todo el proceso de secado, esta región generalmente no es considerada en el análisis de las cinéticas del secado de materiales. En el caso de las espumas, la composición es diferente para cada espuma debido a las concentraciones de los agentes espumantes empleados; también se consideró que las espumas pierden humedad en forma variable durante su distribución sobre las charolas de aluminio a espesores homogéneos antes de ser secadas. Sin embargo, la diferencia del contenido de humedad de las espumas no es significativa si se toma en cuenta que el contenido de humedad oscilan entre el 81.5% y el 86% aproximadamente dependiendo de la composición de la espuma.

Sí los tiempos críticos cortos están relacionados con mejores características sensoriales del producto seco. Entonces la interacción entre biopolímeros y tensoactivos de bajo peso molecular promueven la formación de espesores críticos mínimos en las películas de alta elasticidad, generando una estructura reticulada con grado variable de tortuosidad que obstaculiza la difusión de agua y compuestos volátiles hacia la superficie (Krochta,1990).

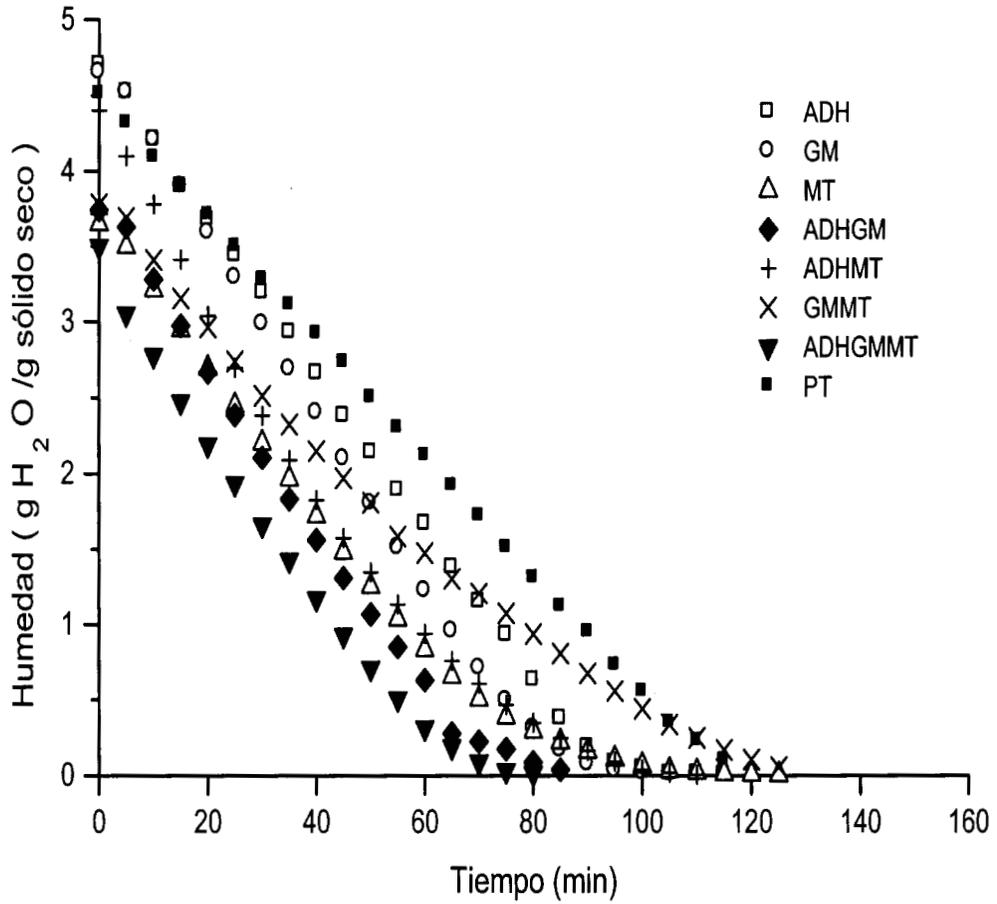


Figura 4.19 Cinéticas de secado para espumas con diferente composición.

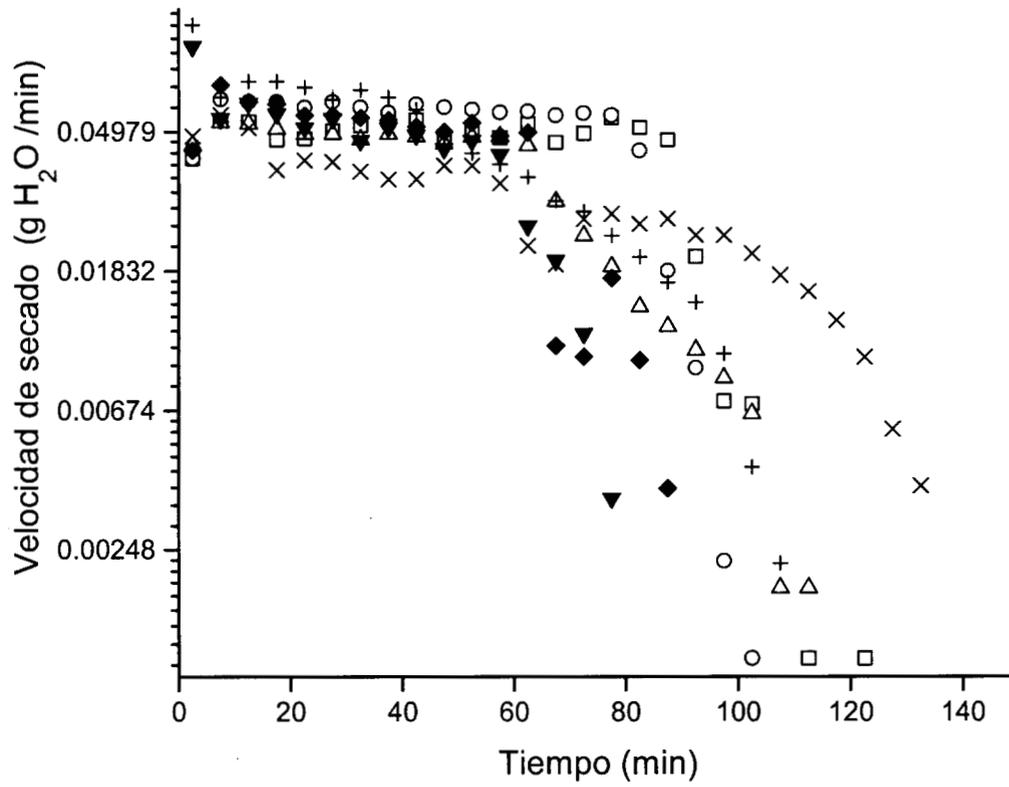


Figura 4.20 Velocidad de secado para espumas con diferente composición.

Tabla 4.9 Tiempos críticos para las espumas con diferente composición a 50°C.

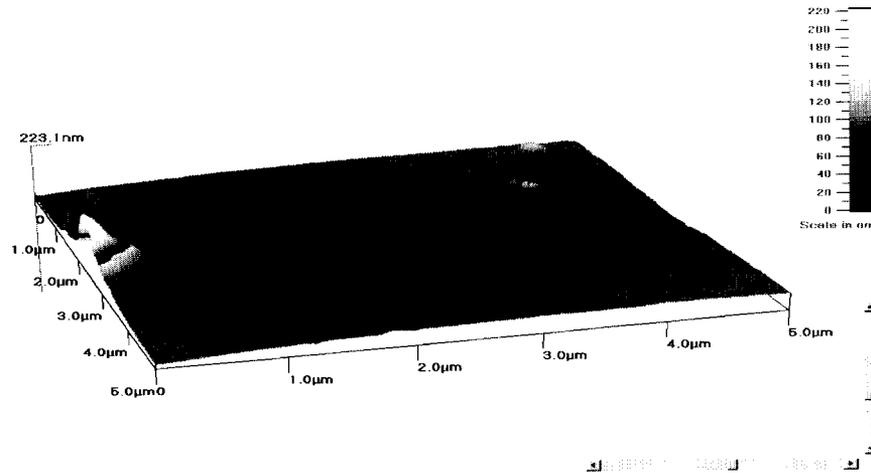
Composición de la espuma	Tiempo crítico (min)
ADH	90.0 ^{a,b}
GM	80.0 ^{b,c}
MT	65.0 ^c
ADHGM	65.0 ^{c,d}
ADHMT	51.6 ^d
GMMT	54.6 ^d
ADHGMMT	60.0 ^{c,d}
PT	103.3 ^a

a,b,c,d,e,f,g Las cifras de una misma columna con variación de los superíndices son significativamente diferentes ($p < 0.05$).

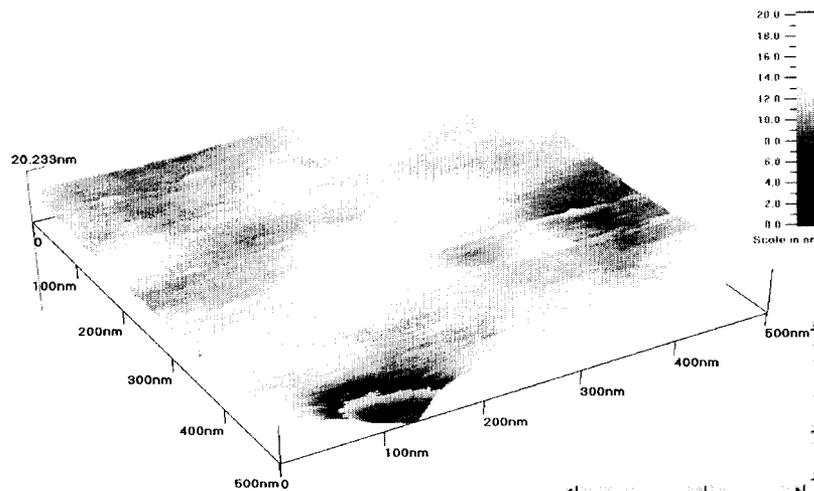
En esta tesis se hicieron las siguientes suposiciones para evaluar la retención de los volátiles de la pulpa de tamarindo, considerando que las estructuras formadas en la espuma influyen en la retención. El tiempo crítico está determinado por la duración del periodo de secado constante (Tabla 4.9), el coeficiente de difusión de los volátiles se consideró de la misma magnitud que el de los especies químicas en la pulpa de tamarindo considerados en la Tabla 4.6.

Las espumas de pulpa de tamarindo están formadas por una fase dispersa de burbujas de aire y una fase continua constituida por los azúcares, agentes espumantes, agua y moléculas de aroma.

Una vez que empieza el secado la superficie evaporativa puede constituirse como una costra que controla la difusión de agua y los compuestos aromáticos. El grosor y tortuosidad de la costra está en función de la composición y de la concentración de los espumantes. Al interior de las espumas también existen películas interfaciales que forman y retienen las burbujas y que a la vez funcionan como barreras de la difusión de los componentes aromáticos y agua.



(a)



(b)

Figura 4.21 (a) Película de ADH-GM depositada en vidrio. Área explorada $5 \times 5 \mu\text{m}$. (b) Película de ADHGM preparada en solución acuosa y depositada en vidrio. Secuencia del área de exploración de la fotografía mostrada en la Figura 4.17 (a), en esta secuencia el área fue de $500 \times 500 \text{nm}$. El espesor considerado para esta película fue de 17nm .

La difusividad de los componente es función de la concentración de agua en la espuma, del grosor de las películas, de la porosidad de la estructura (ϵ) y de la tortuosidad (ι). Dado que la difusividad efectiva puede expresarse como (Hines y Maddox,1987):

$$D_{\text{eff}} = \frac{D\epsilon}{\iota} \quad (4.10)$$

Y dado que el tiempo característico de difusión puede expresarse como :

$$t_{\text{CD}} = \frac{L^2}{D_{\text{eff}}} \quad (3.10)$$

donde: L es la longitud característica de difusión del componente. El valor de L es considerado como la trayectoria que tiene que recorrer una molécula de agua antes de salir a la superficie evaporativa. L puede considerarse como el espesor de las películas formadas por los agentes espumantes y aunque no se sabe con precisión el grosor que pueda tener esta película se puede tomar como referencia un valor aproximado de 17 nm correspondiente a una película de composición ADHGM caracterizada por microscopia de fuerza atómica en esta tesis, las fotografías se muestra en las Figuras 4.21(a)-(b). Pero L en una espuma de pulpa de tamarindo debe ser considerado como el espesor crítico formado por multicapas de películas interfaciales que se van compactando durante el proceso de secado, como se esquematiza en la Figura 4.22. L es difícil de evaluar en un proceso dinámico de secado. En este trabajo, este espesor puede determinarse empíricamente evaluado la difusividad de los componentes aromáticos en la espuma por medio de la Ecuación 3.12, después evaluando el t_{CD} con la ecuación 3.10. Luego de las ecuaciones 3.9 y 3.10 el número de Fourier puede representarse como:

$$F_0 = \frac{D_{\text{eff}} T_c}{L^2} = \frac{T_c}{t_{\text{CD}}} \quad (4.11)$$

Uso de Biopolímeros para impartir Propiedades Reológicas deseadas para el Control de la Estabilidad y Cinéticas de Secado en Espumas de *Tamarindus indica*

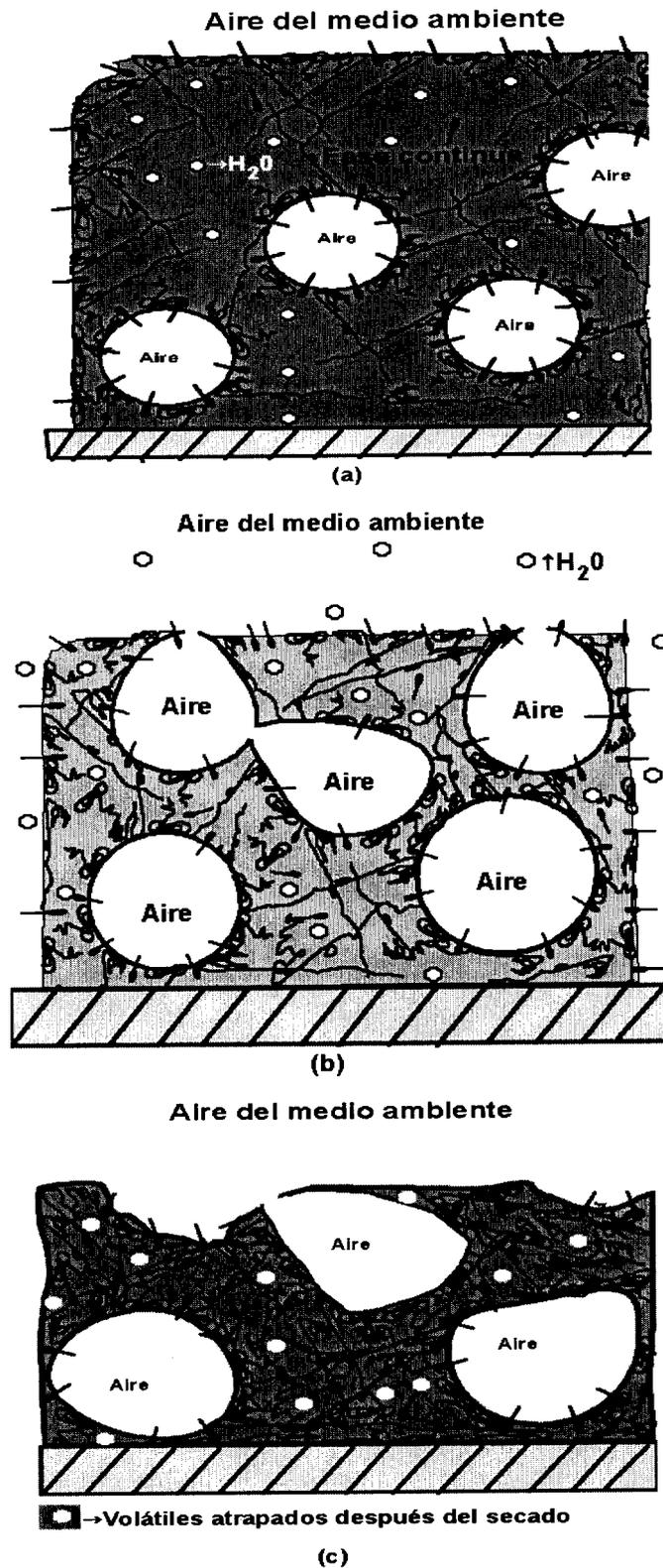


Figura 4.22 Representación esquemática del secado de la espuma de pulpa de tamarindo. L , y τ aumentan a medida que la espuma se seca.

Si el $T_c \ll t_{CD}$, entonces se puede considerar que un compuesto volátil no podrá alcanzar la superficie de secado y escapar porque habrá una barrera semipermeable formada al T_c , por lo tanto el Fo debe ser < 1 .

De aquí que si el t_{CD} esta limitado por la ecuación 4.11 con la condición $Fo < 1$, el D_{eff} se puede evaluar con 3.9, L y t_{CD} en la ecuación 3.10 puede ser evaluado a prueba y error, obtener una estimación muy empírica de la distancia y el t_{CD} que tendría que recorrer una molécula de volátil para llegar a la superficie evaporativa de la espuma. En la Tabla 4.10 se estimo que el L debe ser ~ 3 micras, este valor puede considerarse como el grosor de multicapas y depende de su composición química. Los resultados en la Tabla 4.10 son puramente empíricos y sirven para describir los datos experimentales, pero no dan información de los mecanismos de interacción molecular que realmente toman lugar durante la estabilización o secado de la espuma.

Tabla 4.10. Estimación del número de Fourier para espumas de pulpa de tamarindo y su relación con la retención de aroma.

Composición	L (m)	L^2 (m^2)	T_c (min)	t_{CD} (min)	$Fo = \frac{T_c}{t_{CD}}$	Retención de aromas (solo sí $Fo < 1$)
ADH	3.16E-05	1.0E-09	90	6.41E+00	1.40E+01	NO
GM	3.16E-05	1.0E-09	80	5.80E+00	1.38E+01	NO
MT	3.16E-05	1.0E-09	65	1.07E+02	6.05E-01	SI
ADHGM	3.16E-05	1.0E-09	65	1.11E+02	5.88E-01	SI
ADHMT	3.16E-05	1.0E-09	51.6	5.89E+01	8.76E-01	SI
GMMT	3.16E-05	1.0E-09	54.6	2.99E+02	1.83E-01	SI
ADHGMMT	3.16E-05	1.0E-09	60	2.07E+02	2.90E-01	SI
PT	3.16E-05	1.0E-09	103	3.66E+00	2.81E+01	NO

De los resultados obtenidos, parece ser que las interacciones biopolímero-tensoactivos de bajo peso molecular (GMMT, ADHMT y ADHGMMT) proveen las estructuras más

reticuladas y tortuosas que las de interacciones biopoliméricas (ADHGM), como consecuencia disminuyen la duración del tiempo crítico de secado e incrementan el t_{CD} de los compuestos aromáticos porque durante el secado el gradiente de concentración de agua disminuye con el tiempo, después de algún tiempo la concentración interfacial de agua llega a ser tan baja que la difusividad de los aromas debe ser despreciable comparada con el agua, además la interfase formada por los agentes espumantes se comporta como una membrana semipermeable conformada por una o varias capas (dependiendo de su composición) a través de la cual puede difundirse solamente agua. También se supone que la disminución de la difusividad de los componentes aromáticos de la espuma de pulpa de tamarindo esta relacionada con la tortuosidad y la porosidad de la estructura de la espuma. En conjunto se puede inferir que la retención de volátiles debe ser mayor entre mas compleja sea la estructura en la espuma que se seca.

4.9.1.1 Modelo empírico para el tiempo crítico de secado

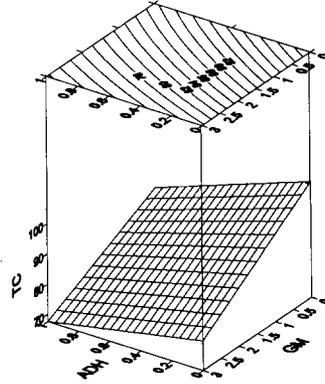
El comportamiento de los tiempos críticos de secado obtenidos de las curvas de secado se analizaron usando superficies de respuesta. Las superficies de respuesta fueron generadas con la siguiente ecuación:

$$TC = -18.42 ADH - 9.47 GM - 86.83 MT + 2.83 (ADH)(GM) + 20.33 (ADH)(MT) + 15.44 (GM)(MT) \quad (4.12)$$

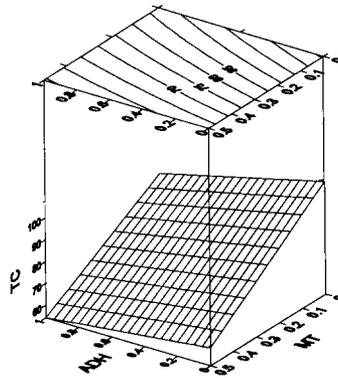
$$R^2 = 0.92$$

En las Figuras 4.23(a) – 4.23(c) se muestran las superficies de respuesta y los contornos del tiempo crítico generadas por la ecuación 4.12. La deshidratación de las espumas constituidas por un solo biopolímero tuvieron los periodos de secado constante más largos comparados con los tratamientos restantes (Tabla 4.9). Como se ha mencionado anteriormente ambos componentes produjeron las espumas más inestables con más líquido drenado. Como consecuencia de la poca estabilidad de las espumas, el agua no esta retenida en la estructura de la espuma por lo que se encuentra como “agua libre”, entonces el secado de las espumas se da en un periodo de secado mas largo comparado con las otras espumas.

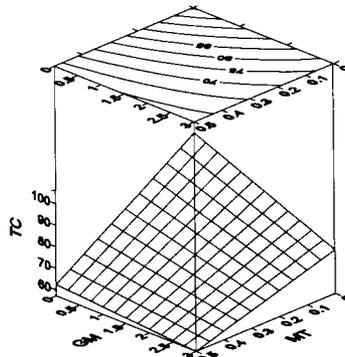
Uso de Biopolímeros para impartir Propiedades Reológicas deseadas para el Control de la Estabilidad y Cinéticas de Secado en Espumas de *Tamarindus indica*



(a)



(b)



(c)

Figura 4.23 Superficies de respuesta y mapas de contorno para el tiempo crítico (TC) de la espuma en función de su composición.

La espuma obtenida de mezclas de tensoactivos tuvo un tiempo considerablemente corto del período de secado constante, comparados con las espumas de ADH y GM (Figuras 4.23(b) a 4.23(c)), indicando que el agua interlamelar probablemente fue obstruida por las estructuraciones formadas en la espuma para difundirse hacia las superficies evaporativas, forzando a un tiempo crítico corto de secado. Para las espumas con composiciones binarias y terciarias, mostraron tiempos críticos menores a la espuma de MT, lo cual indica que las interacciones que se dan entre los componentes dieron lugar a películas más estructuradas cuando se mezclaron en las concentraciones más altas establecidas en este trabajo. Este tipo de películas probablemente reducen la tasa de transferencia de vapor de agua de manera similar a lo reportado por Debeaufort y Voilley (1995) en estudios de películas emulsificadas. En el caso de las espumas la interacción sinérgica entre los diferentes componentes además de proveer de estabilidad contra el colapso ellas proveen de barreras que retardaron la difusión de agua a la superficie para evaporarse, reteniendo los componentes volátiles responsables del sabor dentro de la estructura interlamelar (Voilley,1995).

4.10 Interrelación de la elasticidad Instantánea, el tiempo de retardo y el tiempo crítico de secado de la espuma

En sistemas alimenticios dispersos como las espumas es muy común la competencia entre los agentes tensoactivos por formar las interfaces que constituyen estos sistemas. La competencia se da primero entre los tensoactivos de bajo peso molecular y en segundo lugar entre los tensoactivos y las macromoléculas de los biopolímeros, los cuales en este caso difieren en composición, estructura y peso molecular. En general, solamente una fracción del agente espumante está integrada en la interfase, y debido a la adsorción competitiva, la composición química de la interfase raramente forma parte de la fase continua (Dickinson 1992; Dalgleish,1997). Las propiedades de las espumas dependen de la composición y estructura de la película interfacial. Las interacciones que se dan entre proteínas con polisacáridos y entre agentes tensoactivos de bajo peso molecular con polímeros pueden conducir a cambios en la viscoelasticidad de los estratos adsorbidos y al incremento de su espesor (Dickinson,1993). Las espumas estables pueden estar formadas con material adsorbido que tienen las siguientes características: fuerte

integración en la interfase, forman estratos gruesos y baja reabsorción en la fase continua (Garti-Reichman,1993). La reología ha sido usada exitosamente como un medio para probar interacciones entre proteína con polisacáridos (Dickinson y Pawlowsky,1993). Por ejemplo, en emulsiones concentradas aceite en agua preparada con albúmina de suero de bovino (ASB), β -lactoglobulina (LG) o caseinato de sodio (CS) en combinación de sulfato de dextran (SD). La influencia de SD en la reología de estas emulsiones estuvo mucho más influenciado por la proteína usada como emulsificador. Las emulsiones de ASB mostraron un gran incremento en el módulo complejo a bajas concentraciones SD. La emulsión de LG fue insensible a la adición de SD. Mientras que la emulsión de CS experimento un incremento proporcional en el módulo complejo con respecto al incremento de la concentración superficial de DS.

Imagi y colaboradores (1990) reportaron que el atrapamiento efectivo durante el secado de sacáridos o proteína natural en lípidos líquidos fue más eficaz cuando se formo una matriz deshidratada constituida por una red de estratos finos y densos (ν y ϵ deben ser altos). Como la velocidad del secado isotérmico esta regido por la tasa de difusión de agua a través de la pared del material, esta se puede relacionar con las características fisico-químicas que imparten los componentes que forman la pared. Entre mas fina y densa es la matriz, mas baja la tasa de difusión del agua durante el secado (Matsuno y Adachi,1993). En este sentido, los carbohidratos también tienen la capacidad de disminuir la tasa de difusión de los volátiles durante el proceso de secado (Shahidi y Han,1993). Entonces, un módulo elástico instantáneo alto puede estar asociado con un incremento de la adsorción competitiva de los agentes tensoactivos que forman capas gruesas, fuertes y entrelazadas que dan como resultado una mayor resistencia a la difusión de los volátiles. Por otro lado, un tiempo de retardo (TR) en promedio largo sería indicativo del movimiento lento de las unidades moleculares hacia reconformaciones estructurales de la espuma.

Uso de Biopolímeros para impartir Propiedades Reológicas deseadas para el Control de la Estabilidad y Cinéticas de Secado en Espumas de *Tamarindus indica*

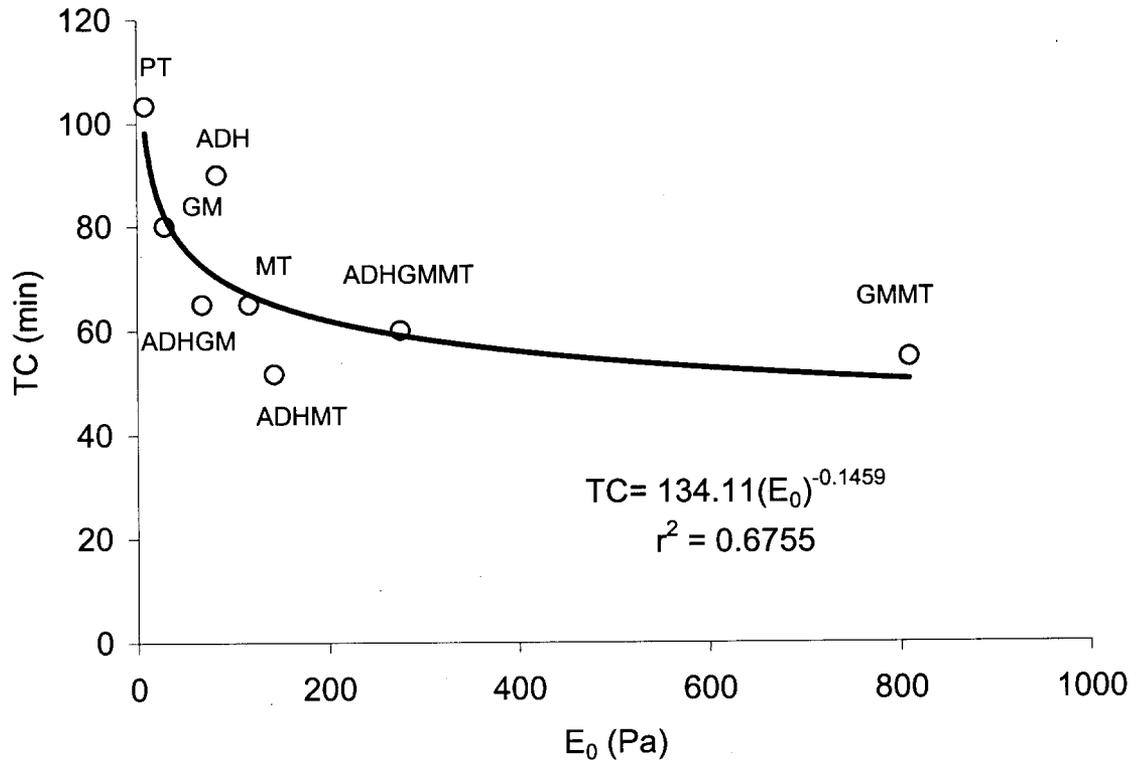
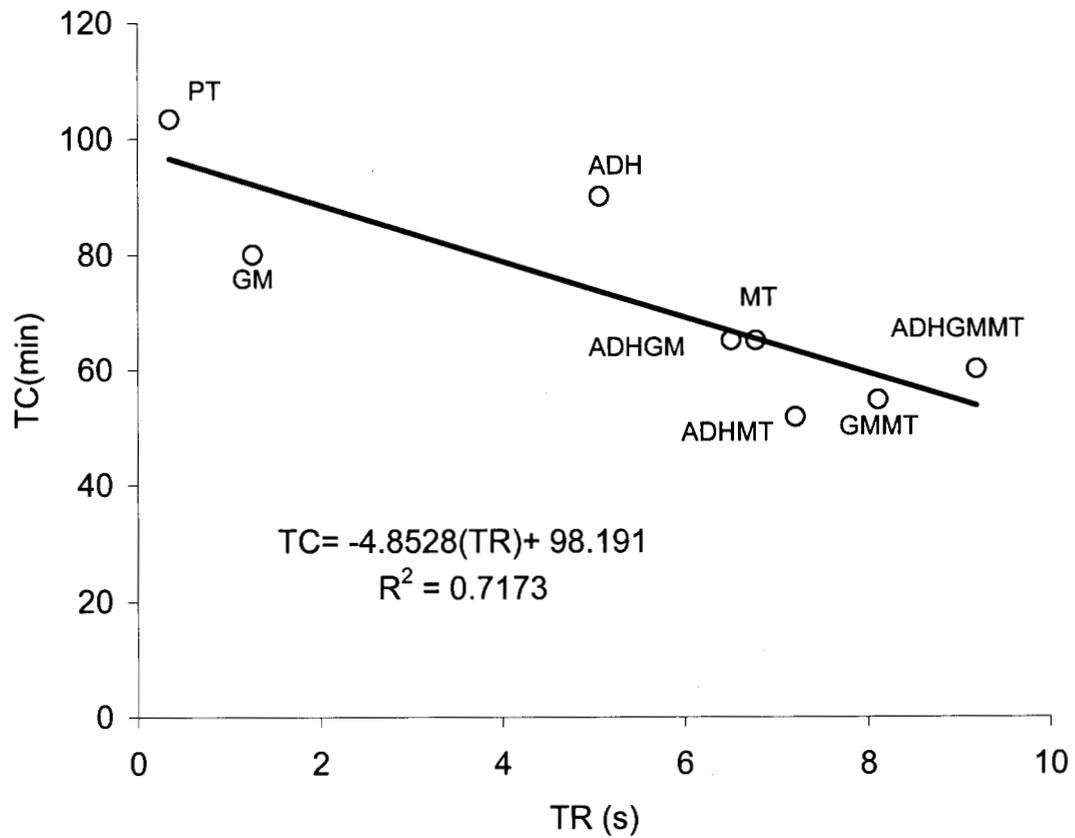


Figura 4.24. Correlación entre el tiempo crítico (TC) y la elasticidad instantánea (E₀) de la espuma en función de su composición.

Uso de Biopolímeros para impartir Propiedades Reológicas deseadas para el Control de la Estabilidad y Cinéticas de Secado en Espumas de *Tamarindus indica*



4.25 Correlación entre el tiempo crítico y el tiempo de retardo de la espuma en función de su composición.

Los datos de Eo y RT de las espumas producidas en esta tesis fueron correlacionados con el TC. Como se puede ver en las Figuras 4.24 y 4.25, los valores más altos de Eo ó de TR de las espumas correspondieron a un mayor TC. Sin embargo, parece ser que la función lineal entre el TC y el TR, expresada por la siguiente ecuación:

$$TC = -4.85(TR) + 98.19 \quad (4.13)$$

$$(R^2 = 0.7173)$$

esta mejor correlacionada que la función de potencia encontrada para el TC y el Eo, expresada por la siguiente ecuación:

$$TC = 134.11 Eo^{-0.1459} \quad (4.14)$$

$$(R^2 = 0.6755)$$

4.11 Evaluación sensorial

La evaluación sensorial de las espumas fue la última etapa de esta tesis. La evaluación sensorial fue realizada por jueces semientrenados, esta prueba se considera una opción económica y eficaz de evaluar la calidad de las espumas deshidratadas, ya que se pretende que el consumidor final de este producto sea el ser humano. En esta prueba, los jueces encontraron que las diferentes espumas de tamarindo fueron significativamente diferentes entre ellas a $p < 0.01$. Adicionalmente, por estimación de la diferencia de los mínimos cuadrados entre los tratamientos, fue posible ordenar la percepción de sabor de los jueces en orden decreciente como sigue:

GMMT	>ADHMT	>ADHGM	>ADH	>GM	>PT	>MT	>ADHGMMT
(0.407)	(0.367)	(0.167)	(0.031)	(0.011)	(0.005)	(-0.340)	(-0.940)

Los valores entre paréntesis indican la percepción relativa de la percepción de sabor de las muestras, y donde un valor positivo indica “Me gusta”, un valor de cero indica “Ni me gusta, ni me disgusta” y un valor negativo indica “Me disgusta”.

Estos resultados indican que las espumas rehidratadas conteniendo GMMT, ADHMT y ADHGM tuvieron un sabor aceptable, sugiriendo que la retención de volátiles fue buena en esos tratamientos. Por el otro lado, tratamientos de ADH y GM, junto con la pulpa de tamarindo sin agentes espumantes fueron percibidas sin sabor indicando que la retención de volátiles fue pobre. Finalmente, los tratamientos de MT y ADHGMMT fueron percibidos como sabor inaceptable, atribuible a los sabores producto del uso de esos agentes espumantes.

CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos permitieron establecer que las interacciones binarias y terciarias entre biopolímeros y agentes tensoactivos de bajo peso molecular adicionados a la pulpa de tamarindo tuvieron un efecto sinérgico al obtener mayor estabilidad de la espuma medida como un tiempo medio de drenado, una densidad aparente menor y un mayor volumen de espumado. Se encontró que la estabilidad de la espuma esta relacionada con sus propiedades reológicas pero en mayor medida con la η_{pa} . Así a mayor η_{pa} correspondió mayor resistencia al colapso de las espumas. Obtener espumas más estables esta relacionada con la facilidad de secarlas a períodos de secado más prolongados sin que estas drenen rápidamente. Si una espuma no tiene una vida promedio estable mayor que la operación de secado no se puede asegurar que los compuestos volátiles se retengan con la misma eficacia que en una fase continua que se drena, en consecuencia el producto deshidratado no tendrá buenas características sensoriales.

Los resultados obtenidos permitieron establecer que existe una correlación entre las propiedades viscoelásticas de las espumas, y la duración del “tiempo crítico” de secado. Las propiedades viscoelásticas influyen en la difusividad de los compuestos aromáticos durante el secado, así películas mas viscoelásticas funcionan como barreras que controlan la difusión de los componentes aromáticos e influyen en la calidad sensorial del producto seco obtenido. Los tiempos críticos de secado bajos correspondieron a espumas de tamarindo secas con más calidad sensorial y más fáciles de rehidratar. En lo que se refiere a las propiedades viscoelásticas, las espumas con TR más grandes estuvieron relacionados

con una mejor calidad sensorial de las espumas. El tiempo de retardo promedio es una manifestación de la diversidad de enlaces de distinto origen existentes y de los tiempos característicos que les lleva romperse ante la aplicación de un esfuerzo o del tiempo de regeneración al retirar dicho esfuerzo. Lo que probablemente está influenciado por las interacciones moleculares entre los agentes espumante y la pulpa de tamarindo que dan origen a películas con estructuras más fuertes. En particular, la interacción entre los biopolímeros y los agentes tensoactivos de bajo peso molecular parece estar relacionada con la formación de películas con un grosor crítico mínimo, altamente elásticas, reticuladas y con un alto grado de tortuosidad que limita la difusión de agua y de compuestos volátiles a la superficie evaporativa. Una evidencia de la estructura reticulada y tortuosa, es el valor del tiempo de retardo promedio exhibido por las espumas con diferente composición. En esta tesis los biopolímeros solos y en combinación mostraron un tiempo de retardo promedio más bajo con relación a los mostrados por las interacciones binarias GMMT, ADHMT y la interacción terciaria ADHGMMT. Si bien, es obvio que la interacción entre los biopolímeros puede promoverse utilizando una tercer molécula pequeña y lineal como puente enlazante, no resulta tan obvio la baja y mala interacción que mostraron ADHGM en todos los experimentos.

En general, la estructura de las películas interfaciales está íntimamente ligada a la conformación de las moléculas en solución y a la interacción que se dan para la formación de interfases. Así, la GM es un polielectrolito con una configuración esférica y la ADH es una proteína globular que al mezclarse con la pulpa de tamarindo que tiene un pH alrededor de 3, resulta en una molécula de GM contraída al máximo y la ADH se encuentra cercana a su punto isoeléctrico, por lo que el grado de interpenetración y de enlazado entre ambas moléculas es mínimo, manifestándose en sus bajos valores de E_o , TR , τ_o , η_{pa} y en la mala estabilidad de sus espumas. Por último, a pesar de que la interacción terciaria ADHGMMT fue en términos generales una de las que mostró de las mejores características en todos los parámetros, sus productos secos y reconstituidos mostraron que son sensorialmente inaceptables, probablemente el mal sabor es consecuencia de la interacción de los agentes tensoactivos con la proteína, específicamente es atribuible a los enlaces sulfhidrilos de la proteína.

PERSPECTIVAS A FUTURO

Hacer del método de secado de espumas una opción viable para el secado de pulpas de frutas en general. Para ello se requiere seguir avanzando en el estudio de las propiedades interfaciales de los agentes tensoactivos de bajo peso molecular en mezclas con biopolímeros y optimizar los niveles de concentración adecuado para obtener espumas secas de alta calidad sensorial.

Enriquecer los estudios sobre fenómenos interfaciales que se llevan a cabo durante la formación de las espumas, cuantificar el nivel óptimo de la degradación de las proteínas en su uso como agentes espumantes y de retención de volátiles durante el secado. En este mismo sentido, estudiar el efecto de la temperatura en las interacciones entre proteína-polisacárido, proteína-tensoactivos de bajo peso molecular, y polisacárido-tensoactivo de bajo peso molecular.

APENDICES

APENDICE A.

Datos experimentales para el diseño experimental 2³, para la caracterización y análisis de los parámetros de estabilidad , reológicos y de cinética de secado.

Bloque de experimento	ADH (%)	GM (%)	MT (%)	TMD (h)	τ_0 (Pa)
1	0	0	0	0	0.29
1	1	0	0	3.14	1.06
1	0	3	0	0.14	0.35
1	1	3	0	7.94	9.53
1	0	0	0.5	6.57	4.24
1	1	0	0.5	10.06	1.78
1	0	3	0.5	12.35	4.64
1	1	3	0.5	9.88	4.37
2	0	0	0	0	0.31
2	1	0	0	3.12	1.04
2	0	3	0	0.14	0.34
2	1	3	0	7.93	9.54
2	0	0	0.5	6.60	4.21
2	1	0	0.5	10.02	1.78
2	0	3	0.5	12.34	4.70
2	1	3	0.5	9.80	4.35
3	0	0	0	0	0.30
3	1	0	0	3.10	1.05
3	0	3	0	0.13	0.33
3	1	3	0	7.92	9.49
3	0	0	0.5	6.55	4.24
3	1	0	0.5	10.01	1.81
3	0	3	0.5	12.30	4.70
3	1	3	0.5	9.83	4.36

continuación de la tabla A.1.

Bloque de experimento	η_{ap} (Pa/s)	Eo (Pa)	TR (s)	TC (min)
1	0.1	8.16	0.35	100
1	0.215	84.63	4.92	91
1	0.034	30.52	1.11	84
1	3.630	69.21	6.36	65
1	3.525	118.19	6.63	63
1	1.935	144.31	7.3	46
1	9.805	810.64	7.96	54
1	6.775	277.22	9.06	58
2	0.12	8.14	0.35	107
2	0.214	85.46	5.12	92
2	0.034	31.35	1.31	81
2	3.630	70.04	6.56	66
2	3.522	119.02	6.83	67
2	1.931	145.14	7.50	46
2	9.800	811.47	8.16	56
2	6.772	278.05	9.26	61
3	0.12	8.16	0.35	102
3	0.202	81.05	5.17	85
3	0.024	24.94	1.36	77
3	3.601	65.63	6.61	62
3	3.512	113.61	6.88	65
3	1.922	140.08	7.50	43
3	9.792	806.09	8.21	54
3	6.762	272.64	9.26	61

APENDICE B

Análisis de varianza para las variables de respuesta del diseño experimental 2³.

Tiempo medio de drenado(TMD)

Fuente	SC	GL	MC	F	p
A:ADH	55.08	1	55.08	35.87	0.0001
B:GM	39.68	1	39.68	25.84	0.0001
C:MT	239.65	1	239.65	156.07	0.0001
AB	0.487	1	0.487	0.32	0.0001
AC	34.36	1	34.36	22.38	0.0580
BC	0.02	1	0.025	0.02	0.0890
Bloques	0.0018	2	0.0009	0.00	0.9995
Error Total	26.1	15	1.74		
Total (corr.)	395.4	23			
R ² (%)			83.3		
R (ajustada para GL) (%)			82.0		
Error estándar			1.23		
Error absoluto promedio (EAP)			1.04		

Esfuerzo de cedencia (τ_0)

Fuente	SC	GL	MC	F	p
A	19.31	1	19.31	19.44	0.0005
B	49.91	1	49.91	50.23	0.0001
C	5.57	1	5.57	5.61	0.0317
AB	41.68	1	41.68	41.95	0.0001
AC	60.45	1	60.45	60.84	0.0001
BC	11.33	1	11.33	11.40	0.0042
Bloques	0.000008	2	0.000004	0	1
Error Total	14.90	15	0.99		
Total (corr.)	203.1	23			
R ²	92.6				
R (GL)	96.0				
EE	0.99				
EAP	0.78				

Viscosidad aparente (η_{pa})

Fuente	SC	GL	MC	F	P
A	0.331	1	0.331	0.54	0.4725
B	78.19	1	78.19	128.25	0.0001
C	121.99	1	121.99	200.08	0.0001
AB	1.59	1	1.59	2.51	0.0270
AC	25.83	1	25.83	42.37	0.0001
BC	22.80	1	22.80	37.41	0.0001
Bloque	0.000784	2	0.00039	0.00	0.9994
Error Total	9.145	15	0.509		
Total (corr.)	259.89	23			
R ²	93.0				
R (GL)	95.0				
EE	0.78				
EAP	0.61				

Elasticidad instantánea E₀

Fuente	SC	GL	MC	F	P
A	58009	1	58009	8.49	0.0107
B	259083	1	259083	37.90	0.0001
C	501708	1	501708	73.40	0.0001
AB	133273	1	133273	19.50	0.0005
AC	144782	1	144782	21.18	0.0003
BC	251898	1	251898	36.85	0.0001
Bloques	104.5	2	52.28	0.01	0.9924
Error Total	102534	15	6835.63		
Total (corr.)	1.4513	23			
R ²	92.9				
R (GL)	95.4				
EE	82.6				
EAP	65.3				

Tiempo de retardo (TR)

Fuente	SC	GL	MC	F	P
A	51.39	1	51.39	22723.1	0.0001
B	11.09	1	11.09	4906.8	0.0001
C	125.95	1	125.95	55689.0	0.0001
AB	0.34	1	0.34	152.8	0.0001
AC	25.42	1	25.42	11239.7	0.0001
BC	0.20	1	0.20	90.8	0.0001
Bloques	0.19	2	0.09	43.8	0.0001
Error Total	0.033	15	0.0022		
Total (corr.)	214.6	23			
R ²	99.9				
R (GL)	99.9				
EE	0.04				
EAP	0.025				

Tiempo crítico de secado (TC)

Fuente	SC	GL	MC	F	p
A	486.0	1	486.0	40.19	0.0001
B	937.5	1	937.5	77.53	0.0001
C	4248.5	1	4248.5	351.35	0.0001
AB	101.3	1	101.35	8.38	0.0111
AC	150.0	1	150.0	12.40	0.0031
BC	793.5	1	793.5	65.62	0.0001
Bloques	45.4	2	22.7	1.88	0.18
Error Total	181.3	15	12.09		
Total (corr.)	6943.7	23			
R ²	92.0				
R (GL)	95.9				
EE	3.47				
EAP	2.55				

Los modelos con (p)<0.05 son significativos a un nivel de confianza del 95%

SC= suma de cuadrados;

GL=grados de libertad ;

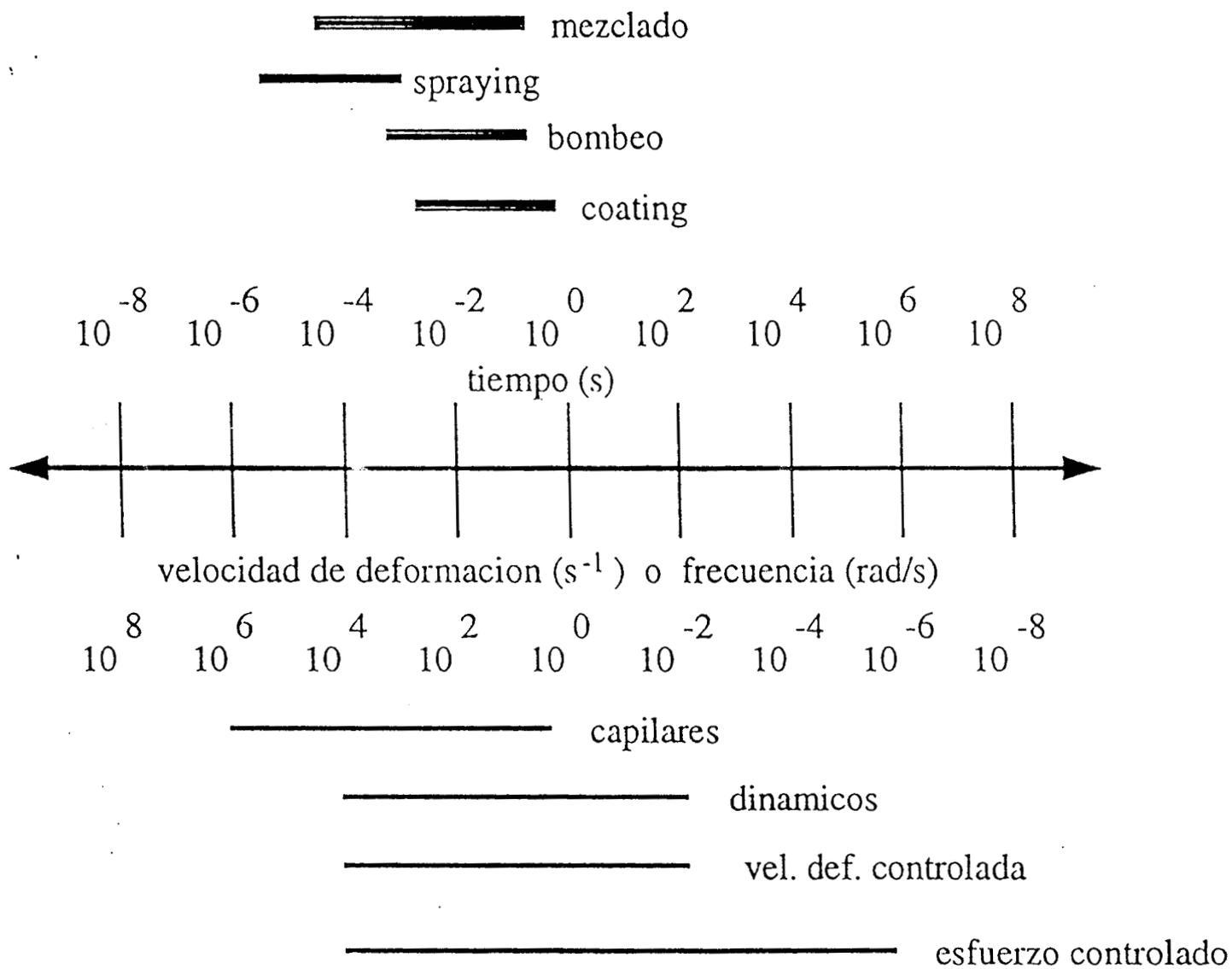
MC= media de cuadrados

F= factor de la prueba de Fisher;

(p)= nivel de probabilidad

APENDICE C
REOMETROS-APLICACIONES/TIPO

REOMETROS - APLICACIONES / TIPO



BIBLIOGRAFIA

- Annable, P., Williams, P. A. y Nishinari, K. (1994). Interaction in xanthan-glucomannan mixtures and the influence of electrolyte. *Macromolecules* **27**. 4204-4211.
- Anzaldúa-Morales, A. (1994). *La Evaluación Sensorial de los Alimentos en la Teoría y la Práctica*. Acribia, S. A., Zaragoza, España.
- Aubert, J. H., Kraynik, M. A. y Rand, P. B. (1989). Aqueous foams. *Am. Sci.* **241**. 74-83.
- Aspinall, G.O. 1982. General introduction. *The Polysaccharides*, Vol.1, Aspinall G.O. Academic Press, Inc. EUA. 1-17.
- Baek, H.H., Cadwallader, K. R., Marroquín, E., y Silva J.L. (1997). Identification of predominant aroma compounds in muscadine grape juice. *J. Food Sci.* **62**. 249-252.
- Bangs, W. E. y Reineccius, G. A. (1990). Characterization of selected materials for lemon oil encapsulation by spray drying. *J. Food Sci.* **12**. 1356-1358.
- Baniel, A., Fains, A. y Popineau, Y. (1997). Foaming properties of egg albumen with bubbling apparatus compared with whipping. *J. Food Sci.* **55**. 377-381.
- Barbosa-Cánovas, G. V., Ibarz, A. y Peleg, M. (1993) Propiedades reológicas de alimentos fluidos. Revisión. *Alimentaria*, **1**.39-59.
- Barnes , H.A. (2000). *A Handbook of Elementary Rheology*. Unilever Research, Port Sunlight, Inglaterra
- Bates, R. P. (1964). Factors affecting foam production and stabilization of tropical fruit products. *Food Technol.* **18**. 96-93.
- Becher, P. (1992). *Emulsiones: Teoría y Práctica*. Blumé. Madrid
- Bergensahl, B. (1997). Physicochemical aspects of an emulsifier functionality. En: *Foods Emulsifiers and Their Applications*. Eds. G. L. Hasenhuettl y R. W. Hartel. Chapman & Hall. Nueva York. EUA. 147-171.
- Beristáin, C. I., Cortés, R., Casillas, M. A. y Díaz, R. (1991). Obtención de jugo de piña en polvo por el método de secado de espumas. *ALAN* **41**(2). 238-245.
- Beristáin, C. I., García, H. y Vázquez, A. (1993). Foam-mat dehydration of jamaica (*Hibiscus sabdariffa* L.) instant drink. *Drying Technol.* **11**(1). 89-95.

Bird, R.B., Stewart, W.E., y Lightfoot, E.N., (1982) *Fenómenos de Transporte*. Ediciones REPLA,. S.A. Nueva York.

Bowers, J. (1991). *Theory and Applications in Food*. Macmillan Publishing, Nueva York.

Brito de la Fuente, E., (sin fecha). *Curso de Reología*. Departamento de Ciencia y Biotecnología. Facultad de Química. Conjunto E. Universidad Nacional Autónoma de México, D.F, C.P.04510. Teléfono: 52 56 22 53 08. Fax: 52 56 22 53 08.

Castellan G.W. (1998). *Fisicoquímica*. Addison-Wesley. Langman de México. 2da. edición.

Cai, R. y Arntfield, S.D. (1997). Thermal gelation in relation to binding of bovine serum albumin-polisaccharide system. . *J. Food Sci.* **62**. 1129-1134.

Chen, J. y Dickinson, E. (1995). Protein/Surfactant interfacial interactions. Part 3. Competitive adsorption of protein+surfactant in emulsions. *Colloids and Surfaces A*. **101**, 77-85.

Clark, D.C., Coke, M., Wilde, P.J., y Wilson, D.R. (1991). Molecular diffusion at interfaces and its relationship to disperse phase stability. En: *Food Polymers, Gels and Colloids*. Ed. E. Dickinson. Royal Society of Chemistry. Inglaterra. 272-276.

Cohen-Addad, S., Hoballah, H. y Hohler, R. (1998). Viscoelastic response of a coarsening foam. *Am. Phys. Soc.* **57**(6). 6897-6901.

Cooke, R. D., Breag, G. R., Ferber, C. E. M., Best, P. R. y Jones, J. (1976). Studies of mango processing I. The foam-mat drying of mango (*Alphonso cultivar*) puree. *J. Fd. Technol.* **11**(5), 463-473.

Coumans, W. J., Kerkhof, P.J.A.M. y Bruin, S. (1994). Theoretical and practical aspects of aroma retention in spray drying and freeze drying. *Drying Technol.* **12**. 99-149.

Crank, J. (1975). *The Mathematics of Diffusion*. Oxford University Press. Inglaterra. Cap. 4.

Cheftel, J. C., Cuq, J.L., y Lorient, D. (1987). *Proteínas Alimentarias*. Acribia, S.A. Zaragoza, España. 52-60.

Dalgleish, G., D. (1997). Adsorption of protein and the stability of emulsions. En: *Trends Fd. Sci. Technol.* **8**,1-6.

Damodaran, S. (1990). Interfaces, protein films and foams. En: *Advances in Food Nutrition Research*. **34**. Ed. Kinsella, J.E. Academic Press, Nueva York. 1-79.

Das K. P., y Kinsella J. E., (1990). Stability of food emulsions: Physicochemical role of protein and nonprotein emulsifiers. En: *Advances in Food Nutrition Research*. Ed. Kinsella, J.E. Academic Press. Nueva York. **34**. 82-182.

Davidson R. L. (1980). *Handbook of Water-Soluble Gums and Resins*. Cap.8. McGraw Hill.

Debeaufort, F., y Voilley. (1995). Effect of surfactants and drying rate on barrier properties of emulsified edible films. *Intern. J. Food Sci. Technol.* **30**. 183-190.

Dickinson, E., Murray, B. S. y Stainsby, G. (1985). Time dependent surface viscosity of adsorbed films of casein+gelatin at the oil-water interface. *J. Colloid Interface Sci.* **106**, 259-271.

Dickinson, E. y Stainsby, G. (1987). Progress in the formulation of food emulsions and foams. *Food Technol.* 74-81.

Dickinson, E. y Stainsby, G. (1988). Protein adsorption at air-water and oil-water interfaces. En: *Advances in Food Emulsions and Foams*. Eds. E. Dickinson y G. Stainsby. Elsevier Applied Science Publishers Ltd. Inglaterra. 116-123.

Dickinson, E. y Woskett, C. M. (1989). Competitive adsorption between proteins and small-molecule surfactants in food emulsions. En: *Food Colloids*. Special Publication No.75. Eds. R.D.Bee, P.Richmond y J. Mingins. Royal Society of Chemistry. Inglaterra.74-98.

Dickinson, E. (1992). *An Introduction to Food Colloids*, Oxford University Press. 128-139.

Dickinson, E.(1993). Towards more natural emulsifiers. *Trends Fd. Sci. Technol.* **4**. 330-334.

Dickinson, E. y Pawlowsky, K. (1996). Rheology as a probe of protein-polysaccharide interactions in oil-in-water emulsions. En: *Gums and Stabilisers for the Food Industry*. Eds. G.O. Phillips, P.A. Williams, y D.J. Wedlock. IRL Oxford Press, Inglaterra. **8**. 181-191.

Dithmer, L.(1995). New development in foaming and freezing of extract for freeze-dried coffe. ASIC'95-16th *International Conference on Coffe Science*, Kyoto, Japón.

Durian, D.J, Weitz, D.A y Pine, D.J. (1991). Scaling behaviour in shaving cream. *Phys. Rev. A.* **44** (12), R7902-R7905.

Dziezak, J. D. (1988). Emulsifiers: the interfacial key to emulsion stability. *Food Technol.* **42**(10). 172-186.

Euromonitor (1996). *Consumer Mexico*. Londres. 92-96.

Elizalde, B.E, Giaccaglia, D., Pilosof, A.M.R, y Bartholomai, G.B. (1991). Kinetics of liquid drainage from protein-stabilized foams. *J. Food Sci.* **56**. 24-26.

den Engelsen, C.W. y Gooijer, H. (1994). Rheological behaviour of silica suspensions foam, *Textile Res. J.* **64**, 626-632.

Espinosa-Paredes, G. y Soria, A. (1998). Method of finite difference solutions to the transient bubbly air/water flows. *Int. J. Num. Meth. Fluids.* **26**.1155-1180.

Fennema, O.R. (1997). *Introducción a la Ciencia de los Alimentos*. Reverté. México.

Fennema, O.R. (2000). *Química de Alimentos*. Acribia, 2a. edición, España.

Findley, W.N., Lai J. S y Onaran, K. (1989). *Creep and Relaxation Nonlinear Viscoelasticity Material, with an Introduction to Linear Viscoelasticity*. Dover, Inc., Nueva York. 50-80.

Garti, N., y Reichman, D. (1993). Hydrocolloids as emulsifiers and stabilizers. *Food Struct.* **12**, 411-426.

Gaspar-Rosas, A. (1993). *Reología: su Instrumentación y Aplicaciones*, Notas de curso. Paar Physica USA, Inc.

Geankoplis, C. J. (1998). *Procesos de Transporte y Operaciones Unitarias*. CECSA, 3ra. edición.

German, J. B. (1990). Properties of stabilizing components in foams. En: *Food Emulsions and Foams: Theory and Practice*. AICHE S. S. 277. Editor: E. L. Gaden. 62-69.

Glicksman, M. (1983). Gum arabic (*Gum acacia*). En: *Food Hydrocolloids*, Vol. II, CRC Press, Inc., Boca Raton, Florida, EUA.

Gopal, A. D. y Durian, D. J. (1999). Shear induced "melting" of an aqueous foam. *J. Coll. Int. Sci.* **213**. 169-78.

Goodwin J. W. y Hughes, R. W. (2000). *Rheology for Chemist (An Introduction)* publicado por : The Royal Society of Chemistry, Athenaeum Press. Inglaterra.

Goycoolea, F. M., Calderón de la Barca, A. M., Balderrama, J. R. y Valenzuela, J. R. (1997). Immunological and functional properties of the exudate gum from northwestern mexican mesquite (*Prosopis spp.*) in comparison with gum arabic. *Intern. J. Biol. Macromol.* **21**.29-36.

Griffin, W. y Lynch, M.J.(1972). Surface active agents. En: *CRC Handbook of Food Additives*. Eds. T.E. Furia. Vol. 1. Cap 9., CRC Press. Inc. 2da. ed., Cleveland Ohio.

Habig-McHugh, T. y Krochta; J. M. (1994). Permeability properties of edible films. En: *Edible Coatings and Films to Improve Food Quality*. Eds. J. M. Krochta, E. A. Baldwin y M. O. Nisperos-Carriedo. Technomic Publishing Co., Inc. Lancaster, Pensilvania. 139.

Halling, P.J. (1981). Protein-stabilized foams and emulsions. *CRC, Food Sci. Nutr.* 155:155.

Hasenhuetl, G. L. (1990). Design and selection of emulsifiers in the food industry. En: *Food Emulsions and Foams: Theory and Practice*. AICHE S. S. 277, Ed. E. L. Gaden. 35-43.

Heller, J. P. y Kuntamukkula, M. S. (1987). Critical review of the foam rheology literature. *Ind. Eng. Chem. Res.* 26. 318-325.

Herning, T., Pezron, I., Takerkart, G., Tournier-Dumas, S. y Djabourov, M. (1992) Structure of gelatine solutions and gels. *G.S.F.I.* 6, Eds: Phillips Wadlock, 63-70.

Hines, A.L. y Maddox, R.N. (1987). *Transferencia de Masa, Fundamentos y Aplicaciones*. Prentice Hall. México.

Hopkinson, I., Jones, R. y McDonald, P. (1998). Water Ingress Into Dry Starch: A Stray Field NMR Study, Ben Newlinn Biocolloid, encuentro realizado en abril en Norwich, Inglaterra.

Imagi, J., Kako, N., Nakanishi, K. & Matsuno, R. (1990). Entrapment of liquid lipids in matrixes of saccharides. *J. Food Eng.* 12. 207-222.

INEGI. (1994). *Anuario Estadístico de los Estados Unidos Mexicanos*. 262.

Jashnani, I.L y Lemlich, R. (1975). Coalescence and conductivity in dynamic foam. *Ind. Eng. Chem., Fundam.* 14. 131-133.

Kanner, B. y Glass, J.E. (1975). *Chemistry and Physics of Interfaces*. 2, 49-61. Academic Press, Londres.

Kerkhof, P.J.A.M. (1977). Preservation of aroma components during the drying of extracts, ASIC, 8^{ve} Colloque, Abidjan. 235 – 247.

Kocszo, K., Lobo, L. A., y Wasan, D. T. (1992). Effect of oil on foam stability: aqueous foams stabilized by emulsion. *J. Colloid Interface Sci.*, 150.492-506.

Kraynik, A.M (1988). *Ann. Rev. Fluid Mech.* 20, 325.

- Krochta, J. M. (1990). Emulsion films on food products to control mass transfer. En: *Food Emulsion and Foams: Theory and Practice*. A.I.Ch.E. S. S. 277, Ed. E. L. Gaden. 57-61.
- Lapasin, R. y Prici, S. (1995). *Rheology of Industrial Polysaccharides: Theory and Applications*. Chapman y Hall. Inglaterra.
- Levenspiel, O. (1993) *Flujo de Fluidos e Intercambio de Calor*. Reverté, S.A. Cap.5
- Lucassen-Reynders (1993). Interfacial viscoelasticity in emulsions and foams. *Food Struct.* **12**, 1-12.
- Ma, L. y Barbosa- Cánovas, G.V. (1997). Viscoelastic properties of xanthan gels interacting with cations. *J. Food Sci.* **62**(6),1124-1128.
- Macro Asesoría Económica. (1997). *Análisis de riesgo de 80 industrias durante 1997-1998 en México*, 13-15, 37-39.
- Mitchell, J.R . (1979). Rheology of polysaccharides solutions and gels. En: *Polysaccharides in Food*. Eds. Blanchard, J.A.V y Mitchell J.R. Butterworths. 51-71.
- Mitchell, J. R. (1980). The rheology of gels. *J. Texture Studies* **11**(4), 315-337.
- Matsuno, R. y Adachi, S. (1993). Lipid encapsulation-techniques and applications to foods. *Trends Fd. Sci. and Technol.*, **4**, 256-261.
- Montgomery, D.C. (1991). *Diseño y Análisis de Experimentos*. Grupo Editorial Iberoamericana, S.A de C.V. México.
- Murray, B. S. y Dickinson, E. (1996). Interfacial rheology and the dynamic properties of adsorbed films of food proteins and surfactants. *Food Sci. Technol. Int.* **2**(3),131-145.
- Mujumdar, A.S.(1987). *Handbook of Industrial Drying*. Marcel Dekker, Inc., Nueva York y Basilea. Cap.12.
- Nisperos-Carriedo, M. O., Shaw, P.E y Balduwin E.A. (1990). Changes in volatile flavor components of pineapple orange juices as influenced by the application of lipid and composite films. *J. Agric. Food Chem.* **38**,1382-1387.
- Nguyen, L. (1998). <http://jsdnt.claremont.edu/biochem98/ovalbumin/ovalbumin.htm>
- O'Mahoney, M. (1986). *Sensory Evaluation of Foods. Statistical Methods and Procedures*. Marcel Dekker, Inc., Nueva York y Basilea.

Pastor, M. V., Costell, E., Izquierdo, L., y Durán, L., (1996). Optimizing acceptability of a high fruit-low sugar peach nectar using aspartame and guar gum. *J. Food Sci.*, **61**, 852-855.

Pervisoglu, M. y Kokin, L.J. (1986). Steady shear rheology and fluid mechanics of four semi-solid foods. *J. Food Sci.* **51** (3), 541-546.

Phillips, L. G., German, J. B., O'Neill, T. E., Foegeding, E. A., Harwalkar, V. R., Kilara, A., Lewis, B. A., Mangino, M. E., Morr, C. V., Regestein, J. M., Smith, D. M. y Kinsella, J. E. (1990). Standardized procedure for measuring foaming properties of three proteins, a collaborative study. *J. Food Sci.* **55** (5), 1441-1445.

Pomeranz, Y. (1991). *Funcional Properties of Food Components*. Academic press, Inc., 2da. edición. Inglaterra.

Prins, A. (1988). Principles of foam stability. En: *Advances in Food Emulsions and Foams*. Eds. E. Dickinson y G. Stainsby. Elsevier Applied Science Publishers Ltd. Inglaterra. 91.

Powrie, W. D. y Tung, M. A. (1985). En: *Introducción a la Ciencia de los Alimentos*. O.R Fennema., Reverté, 633-670.

Pru'dhomme, R.K. y Khan, S.A. (1995). *Foam: Theory, Measurements, and Applications, Surfactant Science Series 57*, Marcel Dekker. Nueva York y Basilea.

Rao, M.A., Rizvi, S.S.H., (1986). Rheological properties of fluid foods. En: *Engineering Properties of Foods.*, Eds. M.A Rao y S.S. H. Rizvi. Marcel Dekker, Inc. Nueva York. 1-25.

Rees. D. A., Morris, E.R., Thom, D. y J.K Madden. (1982). Shapes and interactions of carbohydrate chains. En: *The Polysaccharides 1*, Ed. Aspinall G.O . Academic Press, Inc., EUA. 195-290.

Reineccius, G.(1994). *Source of Flavors*, Chapman y Hall. 2da. ed. Nueva York y Londres.

Romero-Tehuiztil, H. (1995). *Secado de Pulpa de Guayaba (Psidium guajava) por Fluidización*. Tesis de Maestría en Ingeniería Química, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, México.

Romero-Tehuiztil, H., Vernon-Carter, E. J., Beristain, C. I., Vizcarra-Mendoza, M. G. y Ruíz-Martínez, R. S. (1995). Enhanced foam-mat drying of guava (*Psidium guajava*) pulp using a fluidized bed system with extended area, *9th World Congr. Food Sci. Technol.*, Budapest, Hungría. Trabajo P100.

Shahidi, F. y Han, X. (1993). Encapsulation of food ingredients. *Crit Rev. Fd. Sci. Nut.*, **33**, 501-547.

Sherman, P. (1968). Rheology of emulsions. En: *Emulsion Science*. Ed. P. Sherman. Academic Press, Londres. 217.

Sherman, P. (1970). *Industrial Rheology, with Special Reference to Foods, Pharmaceuticals, and Cosmetics*. Academic Press, Londres y Nueva York.

Skabo J. A. (1995). *Applied Food Chemistry, Acid proteins and Formations of Foams and Gels*. Cooperative extension service, Universidad de Illinois, Urbana Champaign, editado por: The National Food Safety Database de la Universidad de Florida. E.U.A.

Sonntang, H. y Strengé, K. (1972). *Coagulation and Stability of Disperse Systems*. Israel program for scientific translations. Halsted Press. Nueva York.

Stein, P.E., A.G.W. Leslie, J.T. Finch, W.G. Turnell, P.J. McLaughlin, y R.W. Carrell (1990). Crystal structure of ovalbumin as a model for the reactive centre of serpins. *Nature* **347**, 99-102.

Steffe, J.A. (1992). *Rheological Methods in Food Process Engineering*. Freeman Press: East Lansing, Michigan.

Tanford, C. (1961). *Physical Chemistry of Macromolecules*, Wiley, New York, 358.

Thijssen, H.A.C y Rulkens, W.H. (1968). Retention of aromas in drying liquids foods, *de Ingenieur*, **80**, 45-56.

Tornberg, E. (1978). The application of the drop volume technique to measurements on the adsorption of proteins at interfaces. *J. Coll. Inter. Sci.* **64**(3), 391-402.

Vernon-Carter, E. J. y Sherman, P. (1981). Rheological properties and applications of mesquite tree (*Prosopis juliflora*) gum.4. Rheological properties of mesquite gum films at the oil-water interface. *J. Dispersion Sci. Technol.* **2**, 399-413.

Vernon-Carter, E.J.(1981). *Rheological Properties and Applications of Mesquite Tree (Prosopis juliflora) gum in emulsion stabilization*. Ph. D. Thesis. University of London.

Vernon-Carter, E. J., Gómez, S. A., Beristáin, C. I., Mosqueira, G., Pedroza-Islas, R. y Moreno-Terrazas, R. C. (1996). Color degradation and coalescence kinetics of aztec marigold oleoresin-in-water emulsions stabilized by mesquite or arabic gums and their blends. *J.Texture Studies* **27**, 625-641.

Vernon-Carter, E.J., Beristain C.I., y Pedroza-Islas, R. (2000). Mezquite Gum. En: *Novel Macromolecules in Food Systems, Developments in Food Sciences 41*. Eds. Doxastakis, G., y Kiosseoglou, V. Elsevier Press. Países bajos. 217-239.

Uso de Biopolímeros para impartir Propiedades Reológicas deseadas para el Control de la Estabilidad y Cinéticas de Secado en Espumas de Tamarindus indica

Voilley, A.J. (1995). Flavor encapsulation, influence of encapsulation media on aroma retention during drying. En: Encapsulation and controlled release of food ingredients. Eds. Risch., S.J y Reineccius, G.A., *A.C. Symposium Series*, **590**. 169-179.

Walstra, P. (1983) *Encyclopedia of Emulsion Technology*, Marcel Dekker, Nueva York. Vol 1, 57.

Walstra, P. y Oortwijn (1988). En: *Advances in Food Emulsions and Foams*. Eds. Dickinson, E., Murray, B.S y Stainsby, B. Elsevier Applied Science Publishers, L.T.D, Inglaterra, 131.

Xialolin L. H., Catignani, L.G., y Swaisgood, E.H. (1997). Micro-scale method for determining foaming properties of protein. *J. Food Sci.* 62 (5), 1028-1030.

Yamamoto, S. y Sano, Y. (1995). Drying of carbohydrate and protein solutions. *Drying Technol.* **13**, 29-41.