

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**FUERZA DE PUNCIÓN, FUERZA DE TENSIÓN Y PERMEABILIDAD
AL VAPOR DE AGUA EN PELÍCULAS DE GELANA, QUITOSANO Y
SUS MEZCLAS**

TESIS

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

PRESENTA

CHRISTIAN JONATHAN ORENDAIN CALDERÓN

MÉXICO, D.F.

2008



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO

PRESIDENTE PROF. MARÍA DE LOS ÁNGELES VALDIVIA LÓPEZ

VOCAL PROF. ALBERTO TECANTE CORONEL

**SECRETARIO PROF. AMELIA MARÍA DE GUADALUPE FARRÉS
GONZÁLEZ SARAVIA**

1er SUPLENTE PROF. ISMAEL BUSTOS JAIMES

2do SUPLENTE PROF. MARICARMEN QUIRASCO BARUCH

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA

**DEPARTAMENTO DE ALIMENTOS Y BIOTECNOLOGÍA, LABORATORIO 313,
EDIFICIO E, FACULTAD DE QUÍMICA, UNAM.**

ASESOR DEL TEMA

DR. ALBERTO TECANTE CORONEL

SUSTENTANTE

CHRISTIAN JONATHAN ORENDAIN CALDERÓN

*A Mauricio, por enseñarme que la vida es más bella
cuando los logros se comparten*

AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Alberto Tecante por toda su paciencia, su comprensión, su apoyo, por contagiarme su entusiasmo por el proyecto y por siempre compartir sus conocimientos.

A Mau por tu gran apoyo a lo largo de la carrera, aconsejarme en los momentos difíciles, por nunca dejarme solo, por creer en mi, por luchar junto conmigo y construir un futuro juntos, porque definitivamente todo esto te lo debo a ti. Simplemente gracias por ser, estar y existir.

A mi Mamá, te quiero mucho: eres muy importante en mi vida.

A Carmen, mi hermanita. Eres de las personas a quienes más les debo lo que soy y quien soy, gracias por todo tu apoyo, por pelear a mi lado, por ser mi compañera de vida y hacer hasta lo imposible hasta donde pudiste porque saliera adelante. Muchas cosas de las que soy y tengo hoy te las debo a ti, así que considera esto también como un logro tuyo. Te quiero.

A Nayelli por ser mi mejor amiga, por siempre estar ahí, porque sin ti no hubiera llegado el final de este capítulo en mi vida, por escucharme y ser cómplice de mis (nuestras) fechorías, pero sobre todo hacerme quien soy y sabes bien que eres gran parte de este logro.

A Rodrigo por todo tu apoyo, por tu amistad desde hace tanto, por haber estado en las buenas, en las malas y en las peores y por todo lo que hemos compartido juntos. Sabes bien que te debo mucho el haber logrado llegar hasta este punto.

A Liliana, por todo tu apoyo a lo largo de la carrera, por haber “perdido el alma” junto conmigo, por creer en mi y nunca quitar el dedo del renglón para llegar hasta aquí, por hacerme reír y ante todo por tu amistad incondicional.

A Sebastián por el cariño, por compartirme tus ideas, por escucharme y darme tu amistad que es un gran tesoro.

Y, en estricto orden alfabético:

A Carmen por tu gran apoyo en la escuela y en la vida, por quererme tal y como soy, por la gran amistad y la confianza que te tengo, por creer en mi y luchar conmigo. Muchas gracias, esto es tuyo también.

A Daniela por habernos dado la oportunidad de conocernos y descubrir que compartimos muchas cosas, por ser una persona muy importante para mí, por la confianza que nos tenemos, y por esa gran amistad que va creciendo. Te quiero siempre.

A Mariana por las horas compartidas en el laboratorio, por compartir tu experiencia, las pláticas y la motivación que me diste a lo largo de mi estancia en el laboratorio.

A Melissa por escucharme, por la compañía, por la confianza, por los grandes ratos de charla y sobre todo por tu amistad y el gran afecto que nos tenemos.

Y también a todos mis compañeros y amistades que estuvieron conmigo a lo largo de la carrera: Alba, Alejandra, Alicia, Ana Karina, Arturo, Berenice, Chaparro, Claudia Ferrand, Dafne, Kika, Laura, Leticia, Mario, Martha, Noemí, Olmo, Rubén, Sergio y Ximena. ¡Me llevo excelentes recuerdos de todos ustedes!

Y al Lükas, por acompañarme siempre en las noches de desvelo. ¡Muchas gracias!

CONTENIDO

	Página
RESUMEN	i
INTRODUCCIÓN	1
OBJETIVOS	3
CAPITULO I. GENERALIDADES	4
I.1 Películas comestibles	4
I.1.1 Aspectos generales	4
I.1.2 Aplicaciones	5
I.1.3 Componentes de las películas	6
I.1.3.1 Películas de hidrocoloides	6
I.1.3.1.1 Películas de proteínas	6
I.1.3.1.2 Películas de polisacáridos	7
I.1.3.2 Películas de lípidos	7
I.1.3.3 Películas de mezclas	8
I.2 Aditivos	8
I.2.1 Plastificantes	8
I.2.1.1 Glicerol	9
I.3 Gelatina	10
I.3.1 Aspectos generales	10
I.3.2 Estructura	10
I.3.3 Solubilidad	11
I.3.4 Formación de películas	12
I.3.5 Aplicaciones	13
I.4 Quitosano	14
I.4.1 Aspectos generales	14
I.4.2 Estructura	15
I.4.3 Solubilidad	15
I.4.4 Formación de películas	17
I.4.5 Aplicaciones	18
I.5 Propiedades mecánicas	19
I.5.1 Aspectos generales	19
I.5.2 Propiedades de fractura	19
I.5.2.1 Fuerza de punción	20
I.5.2.2 Fuerza de tensión	20
I.6 Permeabilidad al vapor de agua	20
I.6.1 Aspectos generales	20

CAPITULO II. ESTUDIOS PREVIOS	22
II.1 Estudios realizados con películas de gelana	22
II.2 Estudios realizados con películas de quitosano	23
CAPITULO III. DESARROLLO EXPERIMENTAL	26
III.1 Materiales	27
III.2 Equipos	27
III.3 Preparación de películas	27
III.3.1 Preparación de películas de gelana	27
III.3.2 Preparación de películas de quitosano	28
III.3.3 Preparación de películas de mezclas gelana-quitosano	28
III.4 Dispersión de los hidrocoloides en agua desionizada	29
III.5 Calentamiento de las disoluciones y adición de plastificante (glicerol)	29
III.6 Vaciado de la mezcla en moldes, enfriamiento y secado	30
III.7 Acondicionamiento	30
III.8 Pruebas mecánicas	30
III.8.1 Fuerza de fractura por punción	31
III.8.2 Fuerza de fractura por tensión	32
III.8.3 Tratamiento de datos	32
III.8.4 Representaciones graficas	34
III.8.5 Determinación de valores de fractura	34
III.8.6 Efecto del plastificante y futuras aplicaciones	35
III.9 Permeabilidad al vapor de agua	35
III.9.1 Acondicionamiento de la cámara	35
III.9.2 Tratamiento de datos	36
III.9.3 Representaciones gráficas y futuras aplicaciones	37
III.10 Recomendaciones	38
CAPITULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	39
IV.1 Señal primaria de carga-tiempo	39
IV.2 Propiedades mecánicas de las películas	40
IV.2.1 Esfuerzo de fractura	40
IV.2.2 Deformación de fractura	42
IV.2.3 Módulo de Young	44
IV.2.4 Energía requerida	45
IV.3 Propiedades de barrera: permeabilidad al vapor de agua	47
IV.4 Efecto de la concentración del plastificante (glicerol): espesor	48
CONCLUSIONES	50
BIBLIOGRAFÍA	52
ANEXOS	56

RESUMEN

Se fabricaron películas a base de gelana, quitosano y sus mezclas con el fin de medir sus propiedades mecánicas, de transmisión de vapor de agua y el efecto de la cantidad de plastificante en la obtención de las mismas. Se usaron concentraciones de 2 hasta 10% de glicerol como plastificante, 1% y 2% de gelana y 0.05% y 2% de quitosano. Se determinaron la fuerza de fractura por punción y la fuerza de fractura por tensión. Se midió su permeabilidad al vapor de agua. La cantidad de glicerol tuvo un efecto estadísticamente significativo sobre el esfuerzo de fractura, la deformación de fractura, el módulo de Young y la energía requerida. Las biopelículas de gelana son más resistentes que las de quitosano, y más aún que sus mezclas. Por su parte, las películas con menor fuerza de fractura por punción y por tensión son las de la mezcla gelana 1% con quitosano 0.05% y glicerol 10%. Al comparar las propiedades mecánicas en punción y en tensión de las biopelículas con los de empaques comerciales, se observó que las películas de gelana 2% - glicerol 2%, 3%, 4% y 5%, así como la mezcla de gelana 2% - quitosano 0.05% y glicerol 5% pueden llegar a sustituir a las fundas para embutido de tripa natural. Las películas con menor concentración de plastificante tuvieron una menor permeabilidad al vapor de agua.

INTRODUCCIÓN

Los plásticos se han convertido en parte de nuestra vida cotidiana y la industria del plástico ha surgido como una industria en expansión en las últimas décadas. El tratamiento de desperdicios plásticos se ha vuelto un severo problema y la industria enfrenta actualmente problemas ecológicos y legales con respecto al manejo de materia prima del plástico y los productos terminados.

A manera de respuesta, se han desarrollado empaques alternativos con películas de biopolímeros naturales que son renovables y biodegradables en varios ecosistemas (Srinivasa, 2004). Las biopelículas son generalmente preparadas usando materiales biológicos, tales como: polisacáridos, proteínas y sus derivados, que son natural y abundantemente disponibles. Las películas biopoliméricas tienen la ventaja de que su uso reduce los desechos y la contaminación ambiental, pueden mejorar las propiedades organolépticas, mecánicas y nutricionales de los alimentos, proporcionan protección individual a pequeñas piezas y se derivan de materia prima renovable. Además pueden ser usadas eficientemente como una alternativa a los plásticos sintéticos.

Los biopolímeros tienen propiedades mecánicas generales y de barreras que son deseables (Srinivasa, et al., 2004) y pueden mejorar sus características al usar plastificantes. Sin embargo, cabe mencionar que sigue habiendo aún poca bibliografía y artículos sobre biopelículas, aunque los estudios han ido en aumento, por lo que esta investigación se realizó con el fin de poder obtener más información sobre estos materiales.

En este estudio se utilizan los biopolímeros quitosano y gelana como materia prima para la elaboración de las biopelículas, y el plastificante elegido para el estudio es el glicerol. El quitosano es un derivado de la quitina, mientras que la gelana es un hidrocoloide de origen microbiano producido por *Sphingomonas paucimobilis*

(anteriormente *Pseudomonas elodea*). Se usaron diferentes concentraciones de plastificante, desde 2 hasta 10% de glicerol para medir su efecto en la preparación de las biopelículas. Las concentraciones de gelatina utilizadas fueron 1 y 2%, mientras que las de quitosano fueron 0.05 y 2%. Todas las biopelículas fueron sometidas a un protocolo experimental para examinar sus propiedades mecánicas de fuerza de fractura por punción, fuerza de fractura por tensión y su permeabilidad al vapor de agua. Las biopelículas elaboradas en el laboratorio se compararon con empaques comerciales disponibles con el fin de tener un marco de comparación relativamente amplio, para el uso y posibles aplicaciones de las biopelículas.

OBJETIVOS

Objetivo general

Evaluar las propiedades mecánicas y de barrera de películas de quitosano-gelana, por medio de pruebas de punción y tensión, así como velocidad de transmisión de vapor de agua, respectivamente, para examinar nuevos materiales con posibles aplicaciones en alimentos para su empaque y recubrimiento.

Objetivos particulares

1. Encontrar diferentes formulaciones para la preparación de películas hechas a base de gelana, quitosano, y mezclas gelana-quitosano y diferentes concentraciones de glicerol como plastificante para determinar las mejores condiciones de preparación e identificar aquéllas que producen películas con propiedades adecuadas.
2. Medir las propiedades mecánicas: Fuerza de fractura en punción y fuerza de fractura en tensión de las películas de gelana, quitosano, y mezclas gelana-quitosano y compararlas con las de algunos empaques comerciales para proponer posibles aplicaciones en alimentos.
3. Determinar la permeabilidad al vapor de agua de películas de quitosano, gelana y mezclas quitosano-gelana para conocer sus propiedades de barrera a este componente.
4. Encontrar el efecto de diferentes concentraciones de plastificante (glicerol) sobre las propiedades mecánicas y de permeabilidad al vapor de agua para identificar la concentración más adecuada para la preparación de las películas.

CAPITULO I

GENERALIDADES

I.1 PELÍCULAS COMESTIBLES

I.1.1 Aspectos generales

Una película comestible, según Guilbert (1986), es una capa delgada y continua, hecha de materiales que puedan ser ingeridos por los seres vivos y que proveen una barrera a la humedad, oxígeno y solutos. El material puede cubrir completamente el alimento o puede colocarse entre los componentes del mismo. Las películas comestibles y biodegradables hechas de polímeros naturales ofrecen protección y conservación a los alimentos así como ayuda para aliviar problemas ambientales. Se ha investigado mucho el desarrollo de biopelículas para empaques de alimentos, pero muy poco se ha aplicado comercialmente debido a sus limitaciones en cuanto a desempeño, propiedades fisicoquímicas y costo. Debido a que el medio ambiente de una forma global está sufriendo cambios que ponen en riesgo el desarrollo de la vida y los procesos industriales son uno de los factores clave en este tema, por la generación de desechos (basura), el interés por las películas comestibles ha crecido considerablemente debido a que presentan las siguientes ventajas: pueden ser ingeridas por el consumidor, se obtienen de fuentes renovables, su uso reduce los desechos y la contaminación ambiental, pueden mejorar las propiedades organolépticas, mecánicas y nutricionales de los alimentos, proporcionan protección individual a pequeñas piezas o porciones de alimentos y pueden ser usadas en alimentos heterogéneos como barrera entre los componentes (Guzmán, 2003). Debido a que las películas son tanto componentes del alimento como empaques del mismo es muy importante que cumplan con buenas cualidades sensoriales, buenas propiedades de barrera contra la humedad para proteger por completo al alimento recubierto, buenas

propiedades de barrera contra el oxígeno, buenas propiedades mecánicas, libres de tóxicos, libres de contaminantes, estabilidad bioquímica, fisicoquímica y microbiana, de tecnología simple y de un bajo costo tanto de materiales como en los procesos.

I.1.2 Aplicaciones

La mayoría de las películas no pueden ser utilizadas en productos con $a_w > 0.94$, debido a que se pueden degradar con el contacto de humedad y pueden perder sus propiedades de barrera, a menos que el alimento se congele inmediatamente o que el propósito de la película sea su uso a corto tiempo. En la Cuadro I.1 se presentan diversas aplicaciones de las películas comestibles en alimentos.

Cuadro I.1 Aplicaciones de las películas comestibles.

PROPÓSITO	APLICACIONES
Proveer protección individual contra la humedad y el oxígeno	Pescado fresco, queso, carne y derivados, botana
Retardar el crecimiento microbiano externo	Alimentos de humedad intermedia
Controlar el balance de humedad dentro de un alimento heterogéneo	Pizzas, pays, sandwiches, pasteles
Mejorar las propiedades mecánicas	Cacahuates, camarones, botana, jaiba
Proveer integridad estructural para reforzar la estructura del alimento	Pescado, alimentos liofilizados
Restringir la migración de humedad	Frutas, horneados, congelados
Proteger las piezas que estarán dentro de tazas o bolsas	Quesos, congelados, helados
Proteger las superficies o el empaçado de la absorción de grasa	Cubos de queso, fruta seca, botana, congelados
Mejorar la apariencia del alimento, añadiéndole brillo	Productos de panificación, frutas, botana
Impartir o mejorar sabor, color y palatabilidad	Alimentos diversos

Fuente: adaptada de Guilbert 1986.

I.1.3 Componentes de las películas

Krochta et al. (1994) clasifican a los componentes de las películas alimenticias en tres categorías:

- a) Hidrocoloides: incluyen proteínas, derivados de celulosa, alginatos, pectinas, almidones y otros polisacáridos.
- b) Lípidos: incluyen ceras, acilglicerolos y ácidos grasos.
- c) Mezclas que contienen componentes lipídicos e hidrocoloides.

Estos mismos autores mencionan que las propiedades de cada película dependen del tipo de componente.

I.1.3.1 Películas de hidrocoloides

Este tipo de películas poseen buenas propiedades de barrera para el oxígeno, dióxido de carbono y lípidos. La mayoría de estas películas tienen propiedades mecánicas deseables para trabajar con productos frágiles, son sensibles al calentamiento y no aportan sabor. Los hidrocoloides usados para películas pueden ser clasificados conforme su carga molecular, composición molecular y solubilidad (Yu, 2004).

I.1.3.1.1 Películas de proteínas

Las películas de proteínas se adhieren fácilmente a superficies hidrofílicas pero en la mayoría de los casos no son resistentes a la difusión de agua. Las fuentes más comunes son: caseína, zeína, soya, albúmina de huevo, lactoalbúmina, suero de leche, gluten de trigo y colágeno. Son susceptibles al cambio de pH por lo que deben delimitarse a las condiciones óptimas de su formación. Las películas de zeína contienen aceite vegetal, glicerina, antioxidantes y ácido cítrico. Éstas previenen la rancidez en productos como las nueces, ya que actúan como barrera a la humedad, restringen el transporte del oxígeno y

sirven como vehículos para antioxidantes. Entre sus aplicaciones encontramos: confitería, tabletas farmacéuticas y se ha reportado que retardan la madurez de tomates enteros.

I.1.3.1.2 Películas de polisacáridos

Las películas de polisacáridos tienen buenas propiedades de barrera a los gases y pueden adherirse a superficies de frutas y vegetales. Una desventaja de este tipo de películas es que las propiedades de barrera a la humedad son muy bajas debido a la naturaleza hidrofílica de las mismas (Guilbert, 1986). Se han elaborado películas a partir de celulosa, pectina, almidón, alginatos, quitosano, carrageninas y mezclas. Estas películas la mayoría de las veces son fuertes, de color claro, resistentes relativamente al paso del agua, no se ven afectadas por aceites, grasas o disolventes orgánicos no polares (Yu, 2004).

I.1.3.2 Películas de lípidos

Se ha utilizado una variedad de componentes lipídicos como cubiertas protectoras, incluyendo las ceras naturales y surfactantes. Debido a la baja polaridad de estas películas, la función principal es la de barrera contra el paso de humedad o como agentes de recubrimiento para darle brillo a productos de confitería o frutas, pero sus desventajas son que la superficie se puede tornar grasosa o que ocurra una rancidez, afectando directamente la calidad sensorial (Yu, 2004). Las ceras y los lípidos, incluyendo la lecitina, cera de abeja y glicéridos, son sumamente usados para el recubrimiento de frutas, pero antes de ser consideradas como películas se consideran como simples cubiertas (Guzmán, 2003).

I.1.3.3 Películas de mezclas

Se pueden hacer mezclas de polisacáridos, proteínas y/o lípidos, con lo que se pueden combinar las ventajas de lípidos e hidrocoloides y disminuir sus desventajas, sus principales aplicaciones son en frutas y vegetales procesados (Guzmán, 2003).

I.2 ADITIVOS

Varios materiales pueden ser incorporados dentro de las películas comestibles para impartir propiedades mecánicas, nutricionales, protectoras y sensoriales a las películas, como son: agentes antimicrobianos, ácidos orgánicos, antioxidantes, colorantes, saborizantes y otros aditivos nutricionales (Guilbert, 1986).

Los aditivos pueden ser:

- a) Plastificantes (ceras, aceites, ácidos grasos).
- b) Conservadores químicos (ácido benzoico, ácido sórbico).
- c) Surfactantes y emulsionantes (grasas, aceites).

La influencia que tendrá el aditivo en las propiedades de la película dependerá del grado de concentración, de la estructura química, del grado de dispersión en la película y de la interacción con los polímeros (Yu, 2004).

I.2.1 Plastificantes

Los plastificantes son un factor muy importante en la formulación de películas comestibles ya que afectan sus propiedades mecánicas y su permeabilidad. Éstos reducen las fuerzas intermoleculares entre las cadenas de polímero e incrementan el volumen libre, en consecuencia, existe más espacio para que las moléculas de agua migren, produciendo un decremento en la fuerza de cohesión y en la tensión. El plastificante debe ser miscible con el polímero (Bertuzzi, 2002).

Los plastificantes comúnmente usados en la industria de alimentos son:

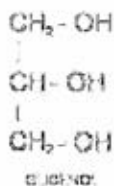
- a) Monosacáridos, disacáridos y oligosacáridos (glucosa, jarabes de fructosa o glucosa, miel).
- b) Polioles (sorbitol, glicerol, polietilenglicoles y los derivados del glicerol).
- c) Lípidos y derivados (ácidos grasos, monoacilgliceroles, derivados éster, forfolípidos y surfactantes) (Guzmán, 2003)

Cabe señalar que el incremento en la flexibilidad de las películas se acompaña por un incremento de permeabilidad de las mismas, que depende del tipo y de la cantidad de plastificante. Este incremento en la permeabilidad no es deseado para la calidad de los alimentos, por lo cual es necesario optimizar el uso de plastificante para ofrecer el balance correcto de propiedades mecánicas y de barrera para la aplicación deseada (Olabarrieta, 2005).

I.2.1.1 Glicerol

Los plastificantes hidrofílicos como el glicerol son compatibles con el material polimérico que forma la película y aumenta la capacidad de absorción de moléculas polares tales como el agua (Bertuzzi, 2002). El glicerol es soluble al agua, es polar, no es volátil, no es dañino para películas en contacto con alimentos, estas propiedades hacen que el glicerol sea un plastificante adecuado para usar con un polímero soluble al agua compatible (Olabarrieta, 2005). El glicerol es el poliol más conocido, que es parte constitutiva de las grasas y los aceites; por tener tres átomos de carbono se le clasifica como triol (Badui, 1999), su estado de agregación es líquido, de apariencia incolora, densidad 1.261 g/cm^3 y punto de ebullición $290 \text{ }^\circ\text{C}$ (Monreal, 1988).

Su estructura química es la siguiente:



I.3 GELANA

I.3.1 Aspectos generales

La gelana es un hidrocoloide de origen microbiano que fue descubierto en 1978. Es un polisacárido producido por *Sphingomonas paucimobilis* en fermentación aerobia sumergida y su uso como aditivo en alimentos es relativamente reciente. Entre sus propiedades físicas encontramos que requiere la presencia de cationes para formar geles, forma geles claros y termo-reversibles. Entre sus aplicaciones en alimentos, la gelana tiene uso en sistemas de alimentos que requieran una estructura altamente gelificada o bien una textura específica o sensación en la boca. Ejemplos de los tipos de productos en los que la gelana se puede utilizar son: mermeladas, jaleas, geles para postre, rellenos de pay, pastelillos, betún, productos lácteos y alimentos para mascotas (Guzmán, 2001).

I.3.2 Estructura

La estructura primaria de la gelana consiste en una unidad repetida formada por un tetrasacárido lineal constituido por 1,4 α -L-ramnosa, 1,3, β -D-glucosa, 1,4 β -D-ácido glucurónico y 1,4 β -D-glucosa. El polímero nativo o gelana de alto acilo contiene dos acilos sustituyentes, acetato (O-5-acetil) y glicerato (O-2-gliceril) en la unión 1 \rightarrow 3 del residuo de glucosa (Fig. I.1a). Al hidrolizar ambos grupos acilo con un álcali se obtiene la gelana de bajo acilo (Fig. I.1b); los grupos acilo tienen una profunda influencia sobre las

características del gel. La forma de alto acilo produce geles suaves, elásticos y no quebradizos mientras que la forma de bajo acilo produce geles firmes, no elásticos y quebradizos (Escamilla Loeza, 2006).

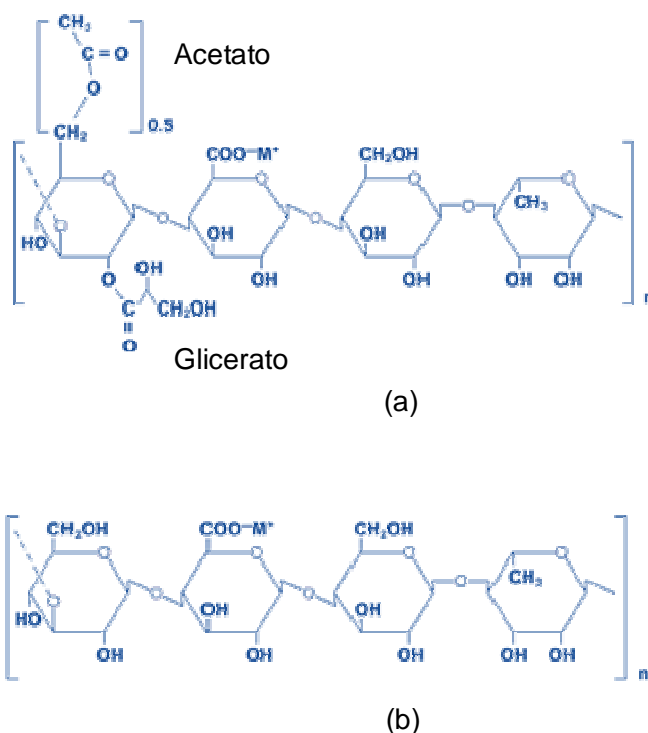


Figura 1.1 Estructura química de la gelana nativa de alto acilo (a) y de bajo acilo (b) (Guzmán, 2001).

I.3.3 Solubilidad

El primer paso en la preparación de cualquier disolución de goma es asegurarse de que las partículas de ésta sean adecuadamente dispersadas en el disolvente y no se agrupen o formen grumos. Una pobre dispersión resultará en una hidratación incompleta y en la pérdida de la funcionalidad de la goma. La gelana en polvo, por lo tanto, puede ser dispersada previamente en agua desionizada mezclándose lentamente en alguna parrilla de agitación; conforme la concentración de iones en el agua se incrementa la dispersión se volverá mas sencilla. La hidratación de la gelana de alto acilo es menos dependiente

de la concentración de iones que la de la gelana de bajo acilo, generalmente calentándola de 85 a 95 °C es suficiente para hidratar la goma por completo en sistemas tanto de agua como de leche. La gelana al calentarse aproximadamente de 40 a 50 °C se condensa rápidamente formando una suspensión pastosa y espesa. Con calentamiento continuo, la suspensión pierde viscosidad aproximadamente a entre los 80 y 90 °C lo cual demuestra la hidratación completa. La etapa de condensación puede ser evitada agregando a la goma directamente en agua caliente (menos de 80 °C) con la ayuda de un dispersante tal como el azúcar, el aceite o el glicerol (Phillips et al., 2000).

I.3.4 Formación de películas

La gelana forma películas y cubiertas que pueden ser usadas en panificación y en masas. Sus películas ofrecen varias ventajas, particularmente su habilidad de reducir la absorción de aceites proveyendo una barrera efectiva. Las películas pueden ser preparadas aplicando una disolución caliente de gelana sobre la superficie de un producto alimenticio, ya sea rociándolo o sumergiéndolo y dejándolo enfriar. Alternativamente en el caso de la gelana de bajo acilo los alimentos pueden sumergirse en una disolución fría de la goma, permitiendo a los iones difundirse en la disolución, dando como resultado la formación de la película (Phillips et al., 2000).

En la Figura I.2 podemos observar que ante un proceso de enfriamiento se forman las espirales individuales de moléculas de gelana, estas espirales se agregan gradualmente con el decremento de la temperatura, dando como resultado la formación de una cierta estructura ordenada (película) (Miyoshi et al, 1996). Para la formación de las películas de gelana es necesario, además de la temperatura, de un agente plastificante para poder reducir las fuerzas intermoleculares entre las cadenas de la gelana e incrementar el volumen libre aumentando el espacio para que las moléculas de agua migren.

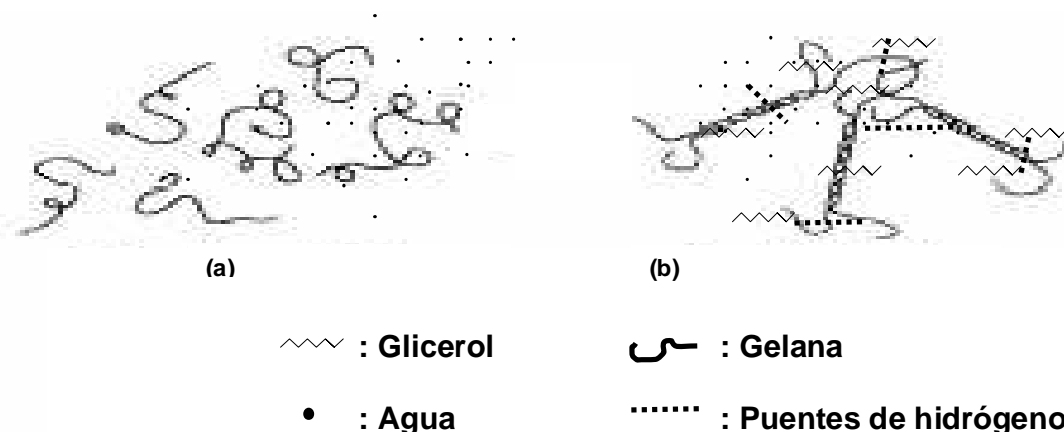


Figura 1.2 Mecanismo de formación de la película gelana/glicerol (a) disolución a alta temperatura y (b) película a baja temperatura. (Nakajima, 1996)

Se cree que los grupos polares (-OH) entre las cadenas de plastificante, desarrollan puentes de hidrógeno polímero-plastificante que reemplazan las interacciones polímero-polímero en películas de biopolímero. El tamaño molecular, la configuración y el número total de grupos hidroxilos funcionales del plastificante, así como su compatibilidad con el polímero, podrían afectar las interacciones entre ambos. La efectividad del glicerol en las películas de gelana es debida a su tamaño pequeño que le permite insertarse más fácilmente entre las cadenas del polímero y, por lo tanto, ejercer mayor influencia en las propiedades mecánicas de la película que otras moléculas de otros plastificantes (Yang & Paulson, 2000)

I.3.5 Aplicaciones

La gelana es un hidrocólido versátil muy utilizado en la industria de alimentos, pues se trata de un agente multifuncional que tolera las distintas variaciones a las que se encuentran estos productos.

Industria alimentaria. Es muy utilizada como aditivo en alimentos, debido a que tiene propiedades estabilizantes, texturizantes y gelificantes. Se utiliza para controlar la cristalización de productos con alto contenido de sólidos, como sucede en confitería y para modificar la textura; también se ha extendido su uso a productos dietéticos y para diabéticos. Debido a que presenta un aumento en la retención de humedad, vida de anaquel, brillo y textura se emplea en la elaboración de merengues y escarchados. También se utiliza en productos lácteos por la estabilidad y resistencia a las altas temperaturas; en bebidas como agente de suspensión y en alimentos para mascotas. Otras propiedades notables son la claridad de sus geles y su estabilidad entre pH 3.5 a 8. (Escamilla Loeza, 2006)

I.4 QUITOSANO

I.4.1 Aspectos generales

El quitosano es un derivado de la quitina por N-diacetilación de ésta usando un medio fuertemente alcalino. Es un polímero natural de tipo catiónico y no tóxico, por lo que no contamina. Es un sólido blanco amorfo, insoluble en agua, soluble en los ácidos, cuya estructura cristalina es sustancialmente la de la quitina purificada original. El quitosano tiene una cadena más corta que la de la quitina original y constituye el derivado más importante de la quitina. El quitosano y sus derivados presentan, en la actualidad, numerosas aplicaciones en distintas áreas, principalmente en cromatografía, alimentos, medicina, farmacia y tratamiento de aguas; pueden ser utilizados como geles para recubrimientos en semillas y vegetales debido a su biocompatibilidad (Becerra, 2001).

I.4.2 Estructura

El quitosano, poli[β -(1-4)-2-amino-2-desoxi-D-glucopiranos] como se observa en la Figura I.3, existe en bajas concentraciones en la quitina nativa y se produce con diferentes grados de desacetilación mediante la acción de un medio alcalino muy concentrado y a temperaturas superiores a 60 °C. Al igual que la quitina, el quitosano no se presenta como una molécula única. Muestra variabilidad no solamente en el tamaño de las cadenas, sino, también, en el grado de acetilación de las mismas.

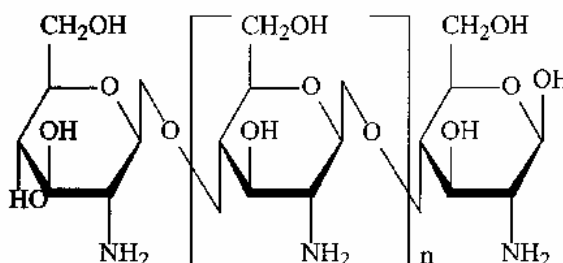


Figura I.3 Estructura química del quitosano (Argüelles et al, 2004)

El quitosano es el único polisacárido catiónico natural; ello le confiere características especiales que lo hacen útil en numerosas aplicaciones. En su estructura, el nitrógeno se encuentra como una amina alifática primaria y origina reacciones como la N-acilación. (Argüelles et al., 2004).

I.4.3 Solubilidad

El quitosano, al ser una base, forma sales con ácidos y origina polielectrolitos cuyas solubilidades son función de la naturaleza del anión involucrado, del grado de desacetilación, del peso molecular del polímero y de la temperatura. El quitosano es soluble en diferentes medios, uno de ellos son los ácidos inorgánicos como el clorhídrico, el bromhídrico, el iodhídrico, el nítrico y el perclórico diluidos. Sin embargo, cuando se incrementan las concentraciones, se observa precipitación del quitosano. También forma

sales solubles en ácidos orgánicos, por ejemplo las sales de quitosano de los ácidos bencensulfónico, p-amino bencensulfónico y sulfosalicílico, metanosulfónico y butanosulfónico son solubles, mientras que la del ácido metanodisulfónico es insoluble. Así mismo, el quitosano es insoluble en la mayoría de los disolventes orgánicos, sin embargo hay reportes de que es soluble en dimetilformamida y en tetraóxido de dinitrógeno en una relación 3:1 (solvente/quitosano). Las disoluciones resultantes son de baja viscosidad. Este es el único disolvente orgánico reportado para el quitosano. Por otro lado, en cuanto a su solubilidad en agua se ha observado que cuando la desacetilación de la quitina alcanza una proporción de 60% o más grupos amino con respecto a los amido, el producto obtenido sigue siendo insoluble en agua aunque sea soluble en medio ácido por protonación de los grupos amino. Este hecho constituye la prueba práctica para denominarlo quitosano. Sin embargo, existen ciertos procedimientos para obtener quitosanos solubles en agua con grados de desacetilación inferiores al porcentaje mencionado, algunos de ellos son:

- a) Cambiando la morfología y el peso molecular del quitosano.
- b) La formación de quitosano microcristalino.
- c) Tratamiento de la quitina con álcali bajo condiciones homogéneas.
- d) Tratando el quitosano con una disolución de ácido acético/metanol/piridina obteniendo un producto con 50% de desacetilación que fue soluble en agua.
- e) Tratando el quitosano con anhídrido acético y empleando ácido acético como disolvente, obteniendo un grado de desacetilación del 50%.

El quitosano se degrada antes de llegar a su punto de fusión, como es típico en los polisacáridos con alto número de hidrógenos. Sus disoluciones variarán su funcionalidad dependiendo del medio elegido. Además del sistema disolvente, la concentración del polímero, el pH, la temperatura y, con ellos, la viscosidad deben conocerse en cada caso, (Argüelles et al., 2004).

I.4.4 Formación de películas

Sin duda, una de las propiedades más importantes del quitosano es su capacidad de formación de películas. De hecho, el quitosano forma películas con buenas propiedades de permeabilidad y mecánicas que dependen, en gran medida, del peso molecular de la muestra y de su contenido de humedad. Las películas de quitosano se forman a partir de disoluciones más o menos concentradas del polímero, normalmente 3% (p/p). Las películas de quitosano se han usado como protección de los alimentos, extendiendo la vida de anaquel de los mismos. A diferencia de otros materiales usados para recubrir frutas, se ha demostrado que el quitosano inhibe el desarrollo fúngico. Las películas de este biopolímero son delgadas, elásticas y resistentes. Poseen valores medios o moderados de permeabilidad al agua y actúan como barrera al oxígeno; por tanto, disminuyen la velocidad de respiración y retardan el proceso de maduración por reducción en la evolución del etileno y el dióxido de carbono. Todos estos son parámetros importantes a la hora de evaluar su aplicabilidad en distintos sectores (Argüelles et al., 2004). El mecanismo de formación de una película de quitosano se encuentra ilustrado en la Figura I.4. Es sabido que este polímero puede estabilizar ciertos compuestos y promover la formación de un escudo de agua alrededor de algunas macromoléculas en disoluciones acuosas. Por lo tanto, cuando el glicerol es adicionado a alta temperatura (Fig. I.4(a)) los puentes de hidrógeno no sólo existen entre los grupos OH de glicerol y los OH del Quitosano sino también entre el glicerol y el agua debido a la alta hidrofiliidad del glicerol, lo que puede llevar a la separación de cadenas de quitosano. Por el contrario, a baja temperatura (Fig. I.4(b)) se puede reducir la movilidad de las moléculas de quitosano lo cual previene la asociación de cadenas de quitosano debido a la dificultad de formar contacto en las cadenas de unión, dando como resultado una película (Tang et al., 2007).

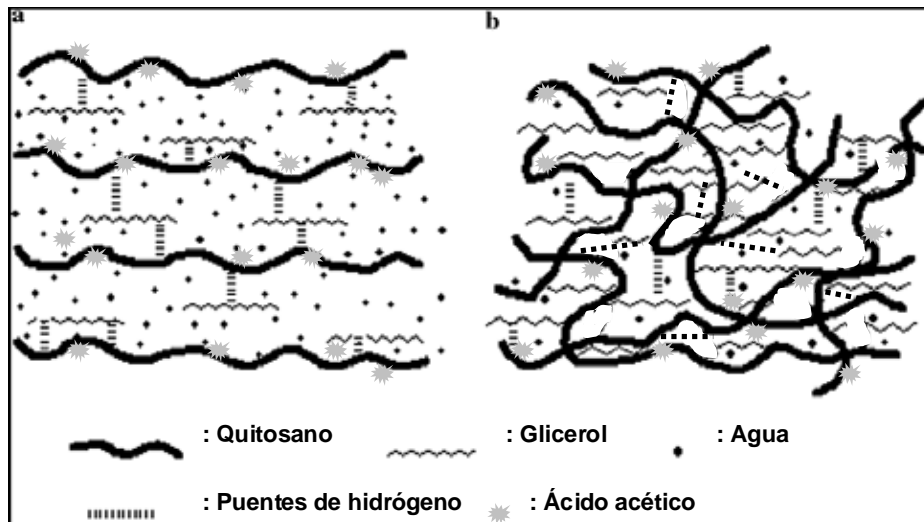


Figura. I.4 Mecanismo de formación de una película de quitosano/glicerol (a) solución a alta temperatura (b) película a baja temperatura (Tang et al, 2007).

I.4.5 Aplicaciones

Las aplicaciones de la quitina y el quitosano son muy amplias en sectores en los que su utilización es habitual y conocida, como en aditivos en alimentos, procesos industriales, agricultura y tecnología de membranas y otros en los que constituye una vía de investigación, tal y como se explica a continuación:

Aditivos en alimentos. Tiene propiedades espesantes, gelificantes y emulsificantes, se utiliza como mejorador de la textura ya que fija agua y grasa, también como estabilizador del color, aditivo con características nutricionales y como aditivo para la alimentación animal, principalmente.

Procesos industriales. Como agente purificador de azúcar, clarificador en industrias de bebidas, coagulación del queso, retardador del oscurecimiento enzimático de jugos de manzana y pera.

Agricultura. Recubrimiento de semillas, conservación de frutas, protección frente a plagas y hongos, virulencia y estimulante del crecimiento.

Tecnología de membranas. Se utiliza para la separación de componentes, control de permeabilidad, control de transferencia de humedad, control de liberación de sustancias antimicrobianas, control de liberación de antioxidantes, control de liberación de nutrimentos, fármacos y sabores, reducción de la presión parcial de oxígeno, control de la velocidad de respiración, control del oscurecimiento enzimático en frutas y membranas de osmosis inversa (Butler et al., 1996).

I.5 PROPIEDADES MECÁNICAS

I.5.1 Aspectos generales

El comportamiento mecánico de un material refleja la relación entre la fuerza aplicada y la respuesta del material, es decir, su deformación. Algunas de las propiedades mecánicas más importantes son la resistencia, dureza, la fragilidad y elasticidad. Las propiedades mecánicas son uno de los aspectos más relevantes cuando se tratan de utilizar para fines prácticos. El método más común para evaluar las propiedades mecánicas de un material es controlar la deformación del mismo bajo la acción de una fuerza determinada (Zaldo, 1993).

I.5.2 Propiedades de fractura

Son una característica importante de calidad en los alimentos sólidos y semisólidos. Durante la masticación, los alimentos se deforman rápidamente por la presión de los molares antes de que ocurra su fractura. El comportamiento de fractura de la mayoría de los alimentos varía en razón de la deformación, que a su vez se determinará por la

cohesión y el grado de dureza de los mismos. Se considera que la fractura de un producto ocurre cuando se rompen las uniones entre los elementos estructurales, en los alimentos la fractura se mide como la fuerza perpendicular que deforma el punto donde se aplica una fuerza (Bourne, 1982).

I.5.2.1 Fuerza de punción

La fuerza de punción es la fuerza requerida para punzar o traspasar la cubierta de un alimento. La prueba se caracteriza por: un instrumento de medición de fuerza, la penetración del alimento causando un rompimiento irreversible y con la profundidad de la penetración generalmente constante. Las pruebas de punción forman una de los tipos más simples de instrumentos para medición de textura y es uno de los más usados (Bourne, 1982).

I.5.2.2 Fuerza de tensión

Las pruebas de tensión no son muy usadas en los alimentos, lo cual es comprensible debido a que el proceso de masticación involucra compresión, mas no tensión de los mismos entre los molares. Por lo general, los alimentos fallan en cuanto a tensión en muchas pruebas de fractura debido a la temprana formación de un “cuello” aún a bajas deformaciones lo cual hace que el área de la sección transversal deje de ser constante (Bourne, 1982).

I.6 PERMEABILIDAD AL VAPOR DE AGUA

I.6.1 Aspectos generales

La actividad de agua es un factor crítico que afecta la actividad sensorial y la vida de anaquel de los productos alimenticios. Durante el almacenamiento de los alimentos,

muchas reacciones químicas de deterioro y enzimáticas, así como crecimiento microbiano, ocurren en intervalos altamente asociados con actividad de agua y contenido de agua de los alimentos. El control de intercambio de la humedad del medio ambiente se ha logrado en mayor grado a través de empaques de película sintética, así como de biopelículas naturales. Sin embargo, comparado con las películas sintéticas las mayores limitaciones de las biopelículas para empaque de alimentos son su relativamente baja resistencia al agua y sus pobres propiedades de barrera de vapor como resultado de su naturaleza hidrofílica (Yang & Paulson, 2000); de ahí la importancia en la búsqueda de una baja permeabilidad al vapor de agua. En las películas comestibles, durante el transporte de gas (vapor de agua) pueden ocurrir dos mecanismos: difusión capilar y difusión activa. El primero ocurre en materiales que son porosos o que presentan imperfecciones. Por su parte la difusión activa incluye la disolución del gas en la película, difusión a través de la misma y finalmente el paso al otro lado de la película. La velocidad de difusión aumenta con el tamaño y número de cavidades, causadas por la presencia de sustancias como los plastificantes. Por tanto, la difusión activa dependerá del tamaño y la polaridad del penetrante, de los enlaces y movimiento de las cadenas del polímero. Cabe señalar que los plastificantes y otros aditivos reducen la fuerza cohesiva entre las cadenas del polímero, causando una movilidad de la cadena y, por lo tanto, un incremento en la permeabilidad debido a la interposición del plastificante con las cadenas del polímero. La presencia de insaturaciones en el polímero favorece la rotación de las cadenas y aumenta la difusión, sin embargo, la introducción de grupos metilo reduce la flexibilidad de la cadena, reduciendo la difusión (Guzmán, 2003).

CAPITULO II

ESTUDIOS PREVIOS

Es importante señalar que no existen muchos reportes sobre las propiedades mecánicas y de permeabilidad de las películas ya sea sólo de gelana o sólo de quitosano, mucho menos de la mezcla de ambos. En este capítulo sólo se incluyen los estudios que reportan pruebas mecánicas y de barrera de películas de gelana ó quitosano, con diferentes plastificantes y sus mezclas con otros biopolímeros.

II.1 ESTUDIOS REALIZADOS CON PELÍCULAS DE GELANA

Hatakeyama y Hatakeyama (1998) investigaron la interacción entre el agua y varios polímeros hidrofílicos, entre ellos la gelana. Las disoluciones acuosas de gelana a partir de ciertos niveles críticos de concentración forman geles flexibles y transparentes. Las características de estos geles dependen no sólo de la concentración de gelana sino también de la valencia y el tamaño de los cationes presentes en disoluciones acuosas con 1.2 mg de gelana en 10 mL de agua. Los módulos elásticos de estas muestras, fueron medidos utilizando un analizador termomecánico. El incremento de los módulos se observó después de 25 min manteniendo las muestras a 340, 350 y 360 K. Los resultados térmicos y de rayos X sugieren que las dobles hélices individuales están ligadas por interacciones catiónicas y puentes de hidrógeno intermoleculares. Se observó igualmente que la cantidad de agua ligada se refleja en el incremento de la zona de unión de los hidrogeles de gelana.

Yang y Paulson (2000) desarrollaron películas comestibles a partir de una disolución de gelana de bajo acilo (2% p/v). Las propiedades mecánicas en tensión y en punción, la permeabilidad al vapor de agua y la temperatura de transición fueron examinados en

dichas películas como función de las concentraciones de glicerol. Ellos determinaron que la concentración de glicerol más baja y efectiva fue alrededor de 60% ya que a menor concentración las películas eran quebradizas y difíciles de manipular, mientras que por arriba de 75% las películas se volvían pegajosas. También encontraron que el aumento de la concentración del glicerol en las películas incrementa la extensión moderadamente, pero disminuye la fuerza de tensión, los módulos elásticos y la permeabilidad al vapor de agua. Cabe mencionar que las propiedades mecánicas disminuyen por la alta actividad de agua.

II.2 ESTUDIOS REALIZADOS CON PELÍCULAS DE QUITOSANO

Arvanitoyannis et al. (1998) prepararon películas de una mezcla de quitosano y gelatina vertiéndolos en disolución acuosa (pH = 4) a 60 °C y evaporando a 22 o 60 °C (temperatura mínima y máxima, respectivamente). Se estudiaron las propiedades físicas, es decir, térmicas, mecánicas y la permeabilidad de gas/agua, de estas películas compuestas plastificadas con agua o polioles. Observaron que un incremento en el contenido total del plastificante resultó en un decremento considerable de los módulos de elasticidad y de fuerza de tensión, mientras que el porcentaje de elongación se incrementó. El método de preparación a baja temperatura llevó al desarrollo de un mayor porcentaje de renaturalización de la gelatina que resultó en un decremento de permeabilidad de CO₂ y O₂. Se encontró que un incremento en el contenido total del plastificante de estas mezclas fue proporcional a su incremento en la permeabilidad de gas.

Park et al. (2001) prepararon biopelículas compuestas de quitosano y κ -carragenina, las disoluciones de κ -carragenina (2% p/p) fueron preparadas disolviéndola en agua destilada, la disoluciones de quitosano se prepararon disolviendo quitosano en una disolución con 2% de ácido. Las películas compuestas fueron preparadas en una

proporción de 90:10 κ -carragenina:quitosano con una mezcla de 50:50 p/p de glicerol y polietilenglicol, codisolviendo la κ -carragenina y el quitosano en diferentes ácidos orgánicos. La fuerza de tensión, elongación y permeabilidad al vapor de agua fueron determinados como función de la cantidad de ácido ascórbico agregado. Se observó que el ácido ascórbico tiende a incrementar las propiedades de las películas de todos los ácidos. El ácido málico mostró el mayor incremento en la fuerza de tensión y de elongación, mientras el ácido láctico lo mostró en la permeabilidad del vapor de agua. El ácido cítrico mostró en general las peores propiedades, independientemente de la concentración. Los resultados de las propiedades de películas compuestas indicaron que existen interacciones complejas entre los disolventes orgánicos, el plastificante, la κ -carragenina y el quitosano.

Srinivasa et al. (2003) prepararon empaques comestibles basados en quitosano usando tres métodos de secado, secado por estufa (80, 90 y 100 °C), secado por infrarrojo (IR) y a temperatura ambiente ($\approx 27^\circ\text{C}$), las propiedades de las películas se compararon con aquéllas preparadas a temperatura ambiente. El secado por IR fue más rápido y uniforme que el de la estufa, este último mostró un índice de color mayor comparado con los otros dos métodos de secado. La fuerza de tensión en las películas secadas por IR fue menor que las de secado a temperatura ambiente mientras que la elongación porcentual fue reducida por sólo 1%. No hubo diferencias significativas en los valores de fuerza de fractura. Los intervalos de transmisión de vapor de agua y de oxígeno fueron ligeramente reducidos en el secado de estufa e IR comparados con las películas secadas a medio ambiente. La principal conclusión es que pese a que el secado por IR es más eficiente, las propiedades mecánicas y de permeabilidad en los tres métodos de secado son similares sin mostrar diferencias significativas.

Guzmán (2003) evaluó las propiedades mecánicas (fuerza de rompimiento y elongación) y de transporte (permeabilidad al vapor de agua y velocidad de transferencia al dióxido de carbono y oxígeno) de películas de quitosano utilizando cuatro diversos plastificantes: ácido láurico, mirístico, palmítico y aceite de oliva, para concentraciones de 0.3 y 0.6% y espesores de 38.1 y 76.2 μm . La elongación de las películas varió de 4.647 a 12.308 mm, siendo las películas con ácido láurico a 0.6% y 76.2 μm de espesor las que presentaron mayor elongación, observándose que al aumentar la concentración y el espesor se incrementó la flexibilidad de las películas. Por otra parte, la permeabilidad al vapor de agua y al dióxido de carbono fue de 4.429 a 9.636 $\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{min}\cdot\text{mmHg}$ y de 0.06907 a 1.39243 $\text{cm}^3/\text{cm}^2\cdot\text{min}$, respectivamente. Las películas con ácido láurico a 0.3% y 76.2 μm de espesor fueron las menos permeables tanto al vapor de agua como al dióxido de carbono. Se encontró que al disminuir la concentración de plastificante y al aumentar el espesor de las películas se disminuyó la permeabilidad al vapor de agua y al dióxido de carbono. Su principal conclusión fue que no se tuvo un plastificante que proporcionará las mejores propiedades físicas, mecánicas y de barrera a las películas de quitosano, así como tampoco se obtuvo una mejor concentración o un mejor espesor. Por ello, dependiendo del propósito para el cual se requieran las películas comestibles, se tendrá que escoger el plastificante, así como su concentración y espesor.

CAPITULO III

DESARROLLO EXPERIMENTAL

En la Figura III.1 se muestra un esquema general de la metodología seguida durante el desarrollo experimental.

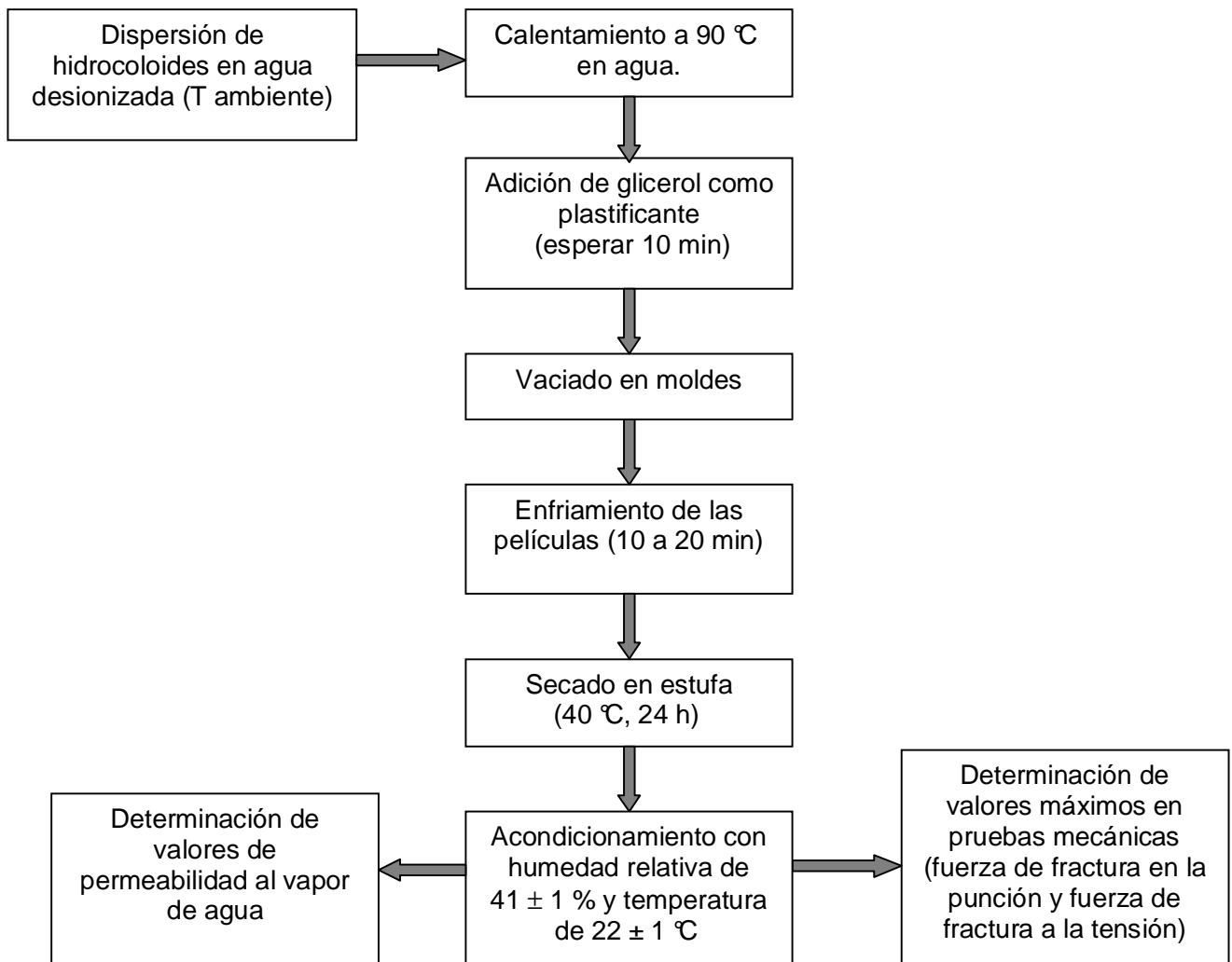


Figura III.1 Metodología del desarrollo experimental

III.1 MATERIALES

Gelana grado alimenticio (Kelcogel, CP Kelco, Lote No 07254A, EE.UU.). **Quitosano** de peso molecular medio (Sigma-Chemicals, EE.UU.). **Glicerol** (Baker analyzed, Lote 2136-59, EE.UU.). **Agua desionizada** (Facultad de Química, Edificio E). **Ácido acético** concentrado (Baker analyzed, Lote 9507-61, EE.UU.). **Mg (NO₃)₂ • 6H₂O** (Mallinckrodt, Lote 32011A, EE.UU.). **CaCl₂** anhidro (Sigma, Lote 121K0128, EE.UU.)

III.2 EQUIPOS

Equipo de Pruebas Mecánicas SINTECH 1/S (MTS, EE.UU.) con una celda de carga de 500 N. **Estufa** (Aparatos de laboratorio BG, modelo HCF-45, México). **Agitador magnético** (Barnstead / Thermolyne, modelo PMC-502C, EE.UU.), **Celdas de acrílico** (5.6 ± 0.1 cm de diámetro interno, hechas *ex profeso*)

III.3 PREPARACIÓN DE PELÍCULAS

III.3.1 Preparación de películas de gelana

Se prepararon biopelículas con 2% de gelana grado alimenticio (Kelcogel, CP Kelco, EE.UU.), usando glicerol como plastificante en concentraciones de 1 a 10%. Sólo se seleccionaron las concentraciones de plastificante que produjeron películas aptas para la evaluación de sus propiedades mecánicas, es decir, aquéllas que no se fracturaban al contacto ni al momento de desprenderlas, así como tampoco las que presentaban una exudación de plastificante ni un grosor mayor de lo esperado en una biopelícula (por ejemplo un espesor de 3 mm o más).

III.3.2 Preparación de películas de quitosano

Se prepararon biopelículas con quitosano (2% p/p) de peso molecular medio (Sigma-Chemicals, EE.UU.), ácido acético glacial 1%, usando glicerol como plastificante en concentraciones de 5 y 10%.

III.3.3 Preparación de películas de mezclas gelana - quitosano

Se prepararon biopelículas con concentraciones de 1 y 2% p/p de gelana con 0.05% p/p de quitosano de peso molecular medio, usando glicerol como plastificante en concentraciones de 5 y 10%.

1 Cálculos

Cálculos para la elaboración de películas de gelana 2% y glicerol al 5%.

$$C_1V_1 = C_2V_2$$
$$C_1 = \frac{C_2V_2}{V_1}$$

Donde C_1 es la concentración inicial de la solución de gelana, C_2 es la concentración final, V_1 es el volumen inicial y V_2 es el volumen final, sustituyendo tenemos que:

$$C_1 = \frac{2\% \text{ gelana} * 15.79 \text{ ggelana}}{15 \text{ ggelana}} = 2.11\% \text{ gelana}$$

Para calcular la cantidad de gelana que se requiere para preparar 100 mL de una disolución con una concentración de gelana de 2.11%, se realiza el siguiente cálculo:

$$100 \text{ gsol} * \frac{2.11 \text{ ggelana}}{100 \text{ gsol}} * \frac{1 \text{ ggelanadh}}{0.887 \text{ ggelana}} = 2.38 \text{ ggelanac/h}$$

Para el caso del quitosano se hicieron los mismos cálculos.

III.4 DISPERSIÓN DE LOS HIDROCOLOIDES EN AGUA DESIONIZADA

Los biopolímeros se dispersaron en agua desionizada a temperatura ambiente en una parrilla con agitación magnética. Se adicionaron lentamente para así evitar la formación de grumos y las dispersiones se mantuvieron en agitación hasta obtener una disolución homogénea la solución. Dependiendo del caso se siguieron los siguientes órdenes de adición:

a) Gelana: La gelana se adicionó en primer lugar en el agua desionizada con el fin de lograr su completa hidratación y dispersión, debido a que 2% p/p de la misma es una gran cantidad, se dejó agitando 24 h con el fin de asegurar la dispersión e hidratación homogénea del hidrocoloide.

b) Quitosano: El quitosano se adicionó en primer lugar y posteriormente se agregó el ácido acético glacial concentrado (1% en relación con el peso final) con el fin de que sea soluble en medio ácido por protonación de los grupos amino ($-\text{NH}_2 \rightarrow -\text{NH}_3^+$), por último se deja en agitación 24 h asegurando con esto su dispersión.

c) Mezcla (gelana-quitosano): Primero se adicionó el quitosano 0.05% p/p al agua desionizada, posteriormente el ácido acético glacial concentrado y por último la gelana 1 y 2% p/p (debido a su estabilidad a pH de entre 3.5 y 8), dejando en agitación constante 24 h para completar la hidratación y dispersión de la mezcla.

III.5 CALENTAMIENTO DE LAS DISOLUCIONES Y ADICIÓN DE PLASTIFICANTE (GLICEROL)

Las mezclas acuosas se calientan hasta 90 °C, manteniendo una agitación constante, con el fin de que se disuelvan por completo los hidrocólidos. El calentamiento es gradual

y controlado. Se añade una cantidad de glicerol (previamente calculado) una vez que la disolución se hace clara.

Para poder saber la cantidad de glicerol necesaria para la elaboración de las películas se ocupó la siguiente fórmula:

$$m = \frac{x * mg}{(1 - x)}$$

Donde: **m** = Masa de glicerol
x = Fracción de glicerol = (% de glicerol / 100)
mg = Masa de la mezcla ya sea gelana o quitosano

III.6 VACIADO DE LA MEZCLA EN MOLDES, ENFRIAMIENTO Y SECADO

Las disoluciones inmediatamente se vertieron en cajas Petri de vidrio y se distribuyó la disolución homogéneamente con un movimiento circular, se dejó reposar hasta que la disolución tuvo una apariencia firme, casi sólida. Por último las cajas se colocaron en una estufa de 40 a 45 °C durante 24 h. Después de ese tiempo las películas intactas terminadas se retiradas o peladas de los recipientes de vidrio.

III.7 ACONDICIONAMIENTO

Todas las muestras de biopelícula fueron acondicionadas en un desecador a 22 ± 1 °C y $41 \pm 1\%$ de humedad relativa por tres días con una disolución saturada de $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (250 g de $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ en 100 mL de agua). Todos los tratamientos se hicieron por triplicado.

III.8 PRUEBAS MECÁNICAS

Se determinaron las fuerzas de punción y de extensión en una máquina de pruebas mecánicas SINTECH 1/S (MTS, EUA) con una celda de carga de 500 N. Las propiedades

mecánicas se determinaron siguiendo procedimientos estándar para este tipo de materiales (ASTM, 2002).

Se seleccionaron nueve empaques comerciales buscando una gama diferente de materiales con propiedades mecánicas de diversa aplicación en la industria alimentaria, para comparaciones y posibles aplicaciones de las diferentes biopelículas a desarrollar en este estudio. Los nueve empaques comerciales examinados fueron los siguientes: Envoltura de polipropileno metalizado (Nutri grain), Envoltura de polipropileno metalizado (Cheetos), Envoltura de celofán (Tía rosa), Envoltura de copolímero cloruro de Polivinilideno para queso (Marca libre), Envoltura de polietileno de baja densidad (UCIRI café), Empaque de cartón (Sopa Maruchan), Envoltura de celofán (Galletas caseras), Película comestible para embutido (funda natural) y Polímero sintético para embutido (funda sintética).

El espesor de cada película y empaque comercial se midió con un micrómetro (Mitutoyo, Japón) con una precisión de $\pm 1\mu\text{m}$. Se midieron, como mínimo, tres valores aleatorios en diferentes partes de cada película y/o empaque comercial y se hizo un promedio. Estos valores se muestran en los anexos A y B.

III.8.1 Fuerza de fractura por punción

Cada película de gelana, quitosano, mezcla (gelana-quitosano) y algunos empaques comerciales, se sujetó entre dos placas circulares con un orificio central y una punta de 0.0119 m de diámetro y de superficie lisa se hizo descender verticalmente a una velocidad de 50 mm/min hasta penetrar la película y/o empaque. Las determinaciones se hicieron al menos por triplicado, midiendo en tiempo real la fuerza requerida para penetrar cada película examinada.

III.8.2 Fuerza de fractura por tensión

Cada película de gelana, quitosano, mezcla (gelana-quitosano) y algunos empaques comerciales, se sujetó entre dos mordazas fabricadas *ex profeso* para medir su resistencia a la tensión o estiramiento. Cada película se cortó en tiras de 1 cm de ancho por 8 cm de largo y se sujetó por sus extremos por medio de las mordazas. El espécimen fue estirado a una velocidad de 500 mm/min hasta romperlo. Las determinaciones se hicieron al menos por triplicado. Se midió en tiempo real la fuerza de fractura en la tensión.

III.8.3 Tratamiento de datos

Los datos primarios obtenidos del equipo de pruebas mecánicas son fuerza (N) y tiempo (min). Con estos datos se calculó el esfuerzo normal verdadero, σ_v , en pascales y la deformación relativa de Hencky, ϵ_H , que es adimensional (Bourne, 1982; Yang & Paulson, 2000). Para ello la fuerza (F) o carga aplicada a cierto espécimen se dividió entre el área transversal inicial (A) como se muestra en la ecuación (1). Es importante señalar que en el caso de la extensión, el área se obtiene multiplicando el espesor (ϕ) de la muestra por su ancho, ver ecuación (2). El espécimen sufre una deformación normal absoluta que se expresa en la relación con su longitud inicial (ΔL) por medio de la ecuación (3).

$$\sigma = \frac{F}{A} \quad (1)$$

$$A = w * \phi \quad (2)$$

$$\Delta L = L - L_0 \quad (3)$$

Donde L_0 es la longitud inicial del espécimen y L es la longitud del espécimen al tiempo t durante o en cualquier instante de la deformación. El esfuerzo normal nominal (σ) se calculó con la ecuación (4) y la deformación relativa nominal (ε) con la ecuación (5).

$$\sigma = \frac{F}{\pi R^2} \quad (4)$$

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

Donde R es el radio de la punta empleada. La deformación dada por la ecuación (5) es la deformación de Cauchy. El esfuerzo normal verdadero (σ_v) se calculó con la ecuación (7) y la deformación relativa normal de Hencky (ε_H) con la ecuación (9).

$$\sigma_v = \frac{\sigma(L_0 + \Delta L)}{L_0} = \sigma \left[1 + \frac{\Delta L}{L_0} \right] \quad (6)$$

$$\sigma_v = \sigma(1 + \varepsilon) \quad (7)$$

$$\varepsilon_H = \ln \left[1 + \frac{\Delta L}{L_0} \right] \quad (8)$$

$$\varepsilon_H = \ln(1 + \varepsilon) \quad (9)$$

La deformación de Hencky (ecuación 9) es una medida más conveniente de la deformación porque toma en cuenta el cambio de área transversal durante la compresión. Sin embargo, está basada en la consideración de que el volumen del espécimen permanece constante durante la compresión.

III.8.4 Representaciones gráficas

Con los datos expresados como esfuerzo normal verdadero y deformación relativa normal de Hencky, se construyeron gráficas σ_v vs ϵ_H para cada espécimen de cada mezcla y posteriormente se determinaron los máximos de ruptura, así como los valores del módulo de Young como se describe más adelante. Cabe mencionar que los datos mostrados en la gráfica de deformación de fractura son mayores al 100% al transformarlos en porcentaje debido a la diferencia de longitudes, como se muestra en la siguiente ecuación:

$$\Delta L = \frac{L}{L_0} > 1 \quad (10)$$

Para fines de nuestro estudio, los datos considerados fueron hasta justo después de ocurrida la ruptura de las películas y/o empaques. Los datos registrados después de ocurrida la ruptura de las películas no proporcionan información útil con respecto a los objetivos del presente trabajo, por lo que no fueron tomados en consideración.

III.8.5 Determinación de valores de fractura

Para la determinación del esfuerzo máximo se tomó directamente el punto máximo de la correspondiente gráfica σ_v vs ϵ_H . Para la determinación del módulo de Young se determinó la pendiente de la porción inicial de la curva de esfuerzo verdadero vs deformación de Hencky. Se determinó el coeficiente de variación y la desviación estándar tanto para los valores máximos de la ruptura como para los valores del módulo de Young.

Por su parte para calcular la energía requerida (J) para fracturar las películas o empaques, se empleó la sumatoria de la ecuación (11) donde X_b es la longitud final y X_a es la longitud inicial en metros, Y_a es la fuerza correspondiente a X_a y Y_b es la fuerza correspondiente a X_b en Newtons.

$$\text{Energía requerida}(J) = \sum_{x=1}^n \left[(X_b - X_a) \left(\frac{Y_a + Y_b}{2} \right) \right] \quad (11)$$

III.8.6 Efecto del plastificante y futuras aplicaciones

Obtenidos los valores máximos, se construyeron gráficas de concentración de glicerol en gelana, quitosano y gelana-quitosano vs esfuerzo máximo de fractura y deformación máxima de fractura. Se construyeron gráficas que incluyen los resultados obtenidos tanto para las películas de gelana, quitosano, gelana-quitosano y empaques comerciales, para así comparar y observar el efecto del plastificante (glicerol) y poder proponer algunas aplicaciones de las biopelículas.

III.9 PERMEABILIDAD AL VAPOR DE AGUA

Las permeabilidades al vapor de agua se determinaron siguiendo procedimientos estándar para este tipo de materiales (ASTM, 2002). El espesor de cada película se midió con un micrómetro (Mitutoyo, Japón) con una precisión de $\pm 1\mu\text{m}$. Se midieron, como mínimo, tres valores aleatorios en diferentes partes de cada película y se hizo un promedio. Estos valores se muestran en el anexo C.

III.9.1 Acondicionamiento de la cámara

Dentro de un desecador se colocó $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y posteriormente como se muestra en la Figura III.2 cada película de gelana, quitosano, mezcla (gelana-quitosano)

con diferentes concentraciones de glicerol, se sujetó entre el anillo y la boca de celdas fabricadas *ex profeso* (hechas a base de acrílico, con diámetro externo de 8 ± 0.1 cm; diámetro interno de 5.6 ± 0.1 cm; altura externa de 4 ± 0.1 cm y altura interna de 3.4 ± 0.1 cm) y puestas a peso constante para medir su permeabilidad al vapor de agua, éstas celdas contenían una cantidad conocida de CaCl_2 anhidro (≈ 30 g). Las celdas con las películas se colocaron dentro del desecador junto con un higrómetro (Oakton, Japón), la prueba se efectuó durante 14 días (335 ± 1 h) haciendo mediciones cada 24 h, registrando el aumento de peso de cada celda, la humedad relativa ($41 \pm 1\%$) y la temperatura (22 ± 1 °C). Las determinaciones se hicieron al menos por triplicado.

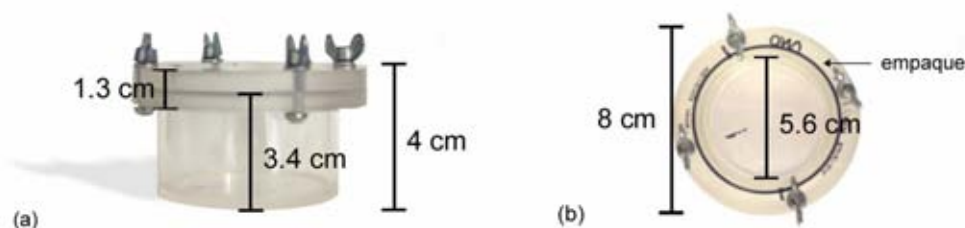


Figura III.2 Esquemas de celda para medir permeabilidad con dimensiones, (a) vista frontal y (b) vista desde arriba

III.9.2 Tratamiento de datos

Para obtener la permeabilidad al vapor de agua, es necesario hacer el siguiente tratamiento de datos:

$$TVA = \frac{G}{tA} = \frac{\left(\frac{G}{t}\right)}{A} \quad (12)$$

Donde G es el cambio en el peso de la celda (g); t es el tiempo de la medición (h); A es el área de prueba o diámetro de la boca de la celda (m^2) y TVA es la velocidad de transmisión de vapor de agua ($\text{g/h}\cdot\text{m}^2$). Una vez calculado TVA se obtuvo la permeancia usando la ecuación (13)

$$Permeanza = \frac{TVA}{S(R_1 - R_2)} \quad (13)$$

Donde S es la presión de saturación de vapor de agua a la temperatura de prueba, mmHg (1.333×10^2 Pa); R_1 es la humedad relativa inicial expresada como fracción y R_2 es la humedad relativa de la precipitación del vapor de agua expresada como fracción. Para obtener la permeabilidad al vapor de agua se usó la ecuación (14); donde ϕ es el espesor de las películas analizadas.

$$Permeabilidad = permeanza * \phi \quad (14)$$

Cabe señalar que la permeabilidad al vapor de agua, es el intervalo de tiempo que tarda la transmisión del vapor de agua en atravesar la unidad de área de material plano con cierto grosor inducido por unidad de presión del vapor y la diferencia entre dos superficies específicas, bajo condiciones controladas de temperatura y humedad.

III.9.3 Representaciones gráficas y futuras aplicaciones

Se construyeron gráficas de permeabilidad vs formulación para cada espécimen (gelana, quitosano, gelana-quitosano). Obtenidos los valores máximos, se construyó una gráfica que incluye todas las formulaciones realizadas en esta prueba, con el fin de comparar y observar el efecto del plastificante (glicerol) y poder proponer algunas aplicaciones para las biopelículas.

III.10 RECOMENDACIONES

Adición del Glicerol: Debido a su viscosidad se recomienda adicionarlo con una pipeta.

Espesor: Se recomienda verificar el nivel horizontal del equipo de secado y de las charolas dentro de la estufa para evitar variaciones en el espesor de las películas, esto se hace midiendo como mínimo tres valores aleatorios en la orilla y el centro de las mismas.

Formación de burbujas: Se debe de verter la disolución en la caja Petri con mucho cuidado para evitar la formación de burbujas. Se recomienda reventarlas o hacerlas a la orilla antes de que se forme la película.

Desprendimiento o pelado: Debe hacerse con mucho cuidado ya que la película puede desgarrarse. Es recomendable cortar primero el borde de la película y luego arrancarla moviendo en forma circular la caja de Petri al mismo tiempo que se arranca la película.

Humedad relativa: Las películas deben tener la misma humedad relativa antes de efectuar las pruebas, ya que pueden variar las características cualitativas y cuantitativas de las mismas.

Adición del CaCl_2 anhidro: El CaCl_2 anhidro incrementa su volumen conforme se va hidratando, si no se controla la cantidad adicionada ésta puede incrementarse de tal manera que antes del término de la prueba (14 a 15 días) llegue a tocar las películas, deshidratándolas y perforándolas, volviendo inútil la prueba.

CAPITULO IV

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

IV.1 SEÑAL PRIMARIA DE CARGA-TIEMPO

Los valores primarios registrados por el equipo de pruebas mecánicas son fuerza (N) y tiempo (min). Las señales típicas son como la mostrada en la Figura IV.1, observándose el comportamiento de una película durante la prueba de fractura por punción.

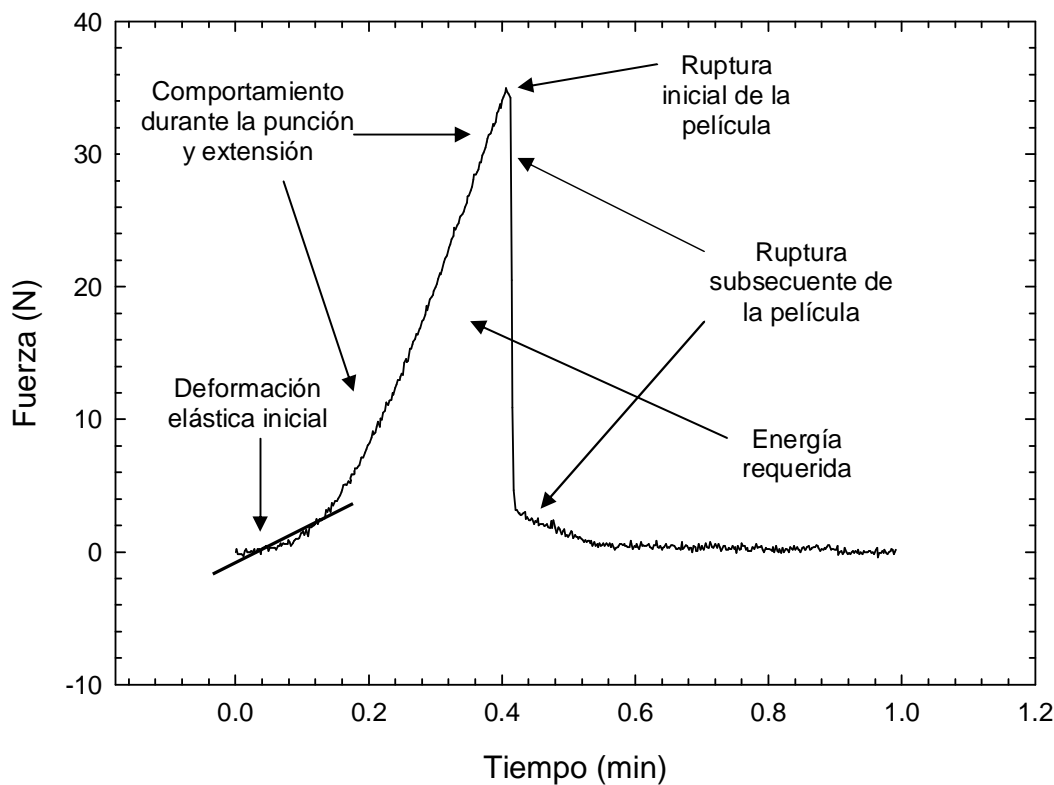


Figura IV.1 Señal típica carga-tiempo durante la fuerza de fractura en la punción y en la extensión, corresponde a una película de gelana 2% - glicerol 5%

La zona inicial de la señal corresponde a la deformación elástica lineal de la película; es en esta zona donde el esfuerzo y la deformación relativa son proporcionales, la pendiente de la gráfica de esfuerzo vs deformación relativa es el módulo de elasticidad o módulo de Young. La segunda zona de la señal corresponde al comportamiento de la película

durante la compresión; una vez que se ha excedido la zona donde el esfuerzo y la deformación relativa tienen una relación lineal, el material continúa deformándose, en general de una forma no lineal, hasta alcanzar su límite máximo de elasticidad. En teoría, si se suspende el esfuerzo antes de alcanzar dicho máximo el material recuperará su forma inicial si es perfectamente elástico. En la práctica, esto no necesariamente ocurre debido a que ha ido ocurriendo una disipación de energía durante la compresión, así que el material puede recuperar sólo parcialmente su forma original. En la tercera zona el punto máximo de la señal correspondiente al momento de la ruptura de la película y la caída que se observa en la señal corresponde a la ruptura subsecuente del mismo. El material se encuentra en un punto en donde su estructura ha cedido y se ha colapsado de tal manera que incluso es posible apreciar el colapso a simple vista. En este punto ya no es posible que el material recupere su forma puesto que, de hecho, la ha perdido por completo.

IV.2 PROPIEDADES MECÁNICAS DE LAS PELÍCULAS

IV.2.1 ESFUERZO DE FRACTURA

Estos valores fueron calculados conforme a la ecuación (7) y sus valores con coeficiente de variación y desviación estándar se muestran en las tablas de los Anexos A y B. En la Figura IV.2, apreciamos que en el esfuerzo requerido para fracturar los materiales empleados es mayor en tensión que en punción. La escala logarítmica en las coordenadas muestra el amplio intervalo de esfuerzos de fractura de las películas y empaques comerciales examinados. Las que mostraron el mayor esfuerzo de fractura en tensión fueron prácticamente todos los empaques comerciales con excepción del empaque de cartón (sopa Maruchan) y la película comestible para embutido (tripa natural). El empaque de cartón requirió menor esfuerzo de fractura en tensión de todos

los empaques comerciales pero en punción requirió de un esfuerzo similar a sus contrapartes, debido a su composición, ya que el cartón en la prueba de tensión se desgarró en las orillas con cierta facilidad, suponemos que la porosidad lo hace más vulnerable. Por su parte, en punción, observamos que en el área de contacto de la punta al momento de penetrar el empaque éste se compactó debido a la porosidad y por ello fue un poco más resistente y por lo tanto fue uno de los que más esfuerzo requirieron en esta prueba. La película comestible para embutido (tripa natural) resultó el empaque que menor esfuerzo de fractura en punción requirió para su fractura, esto es debido a que al ser un material de origen natural sus paredes pueden ser porosas que lo hacen más vulnerable que otros empaque de origen comercial.

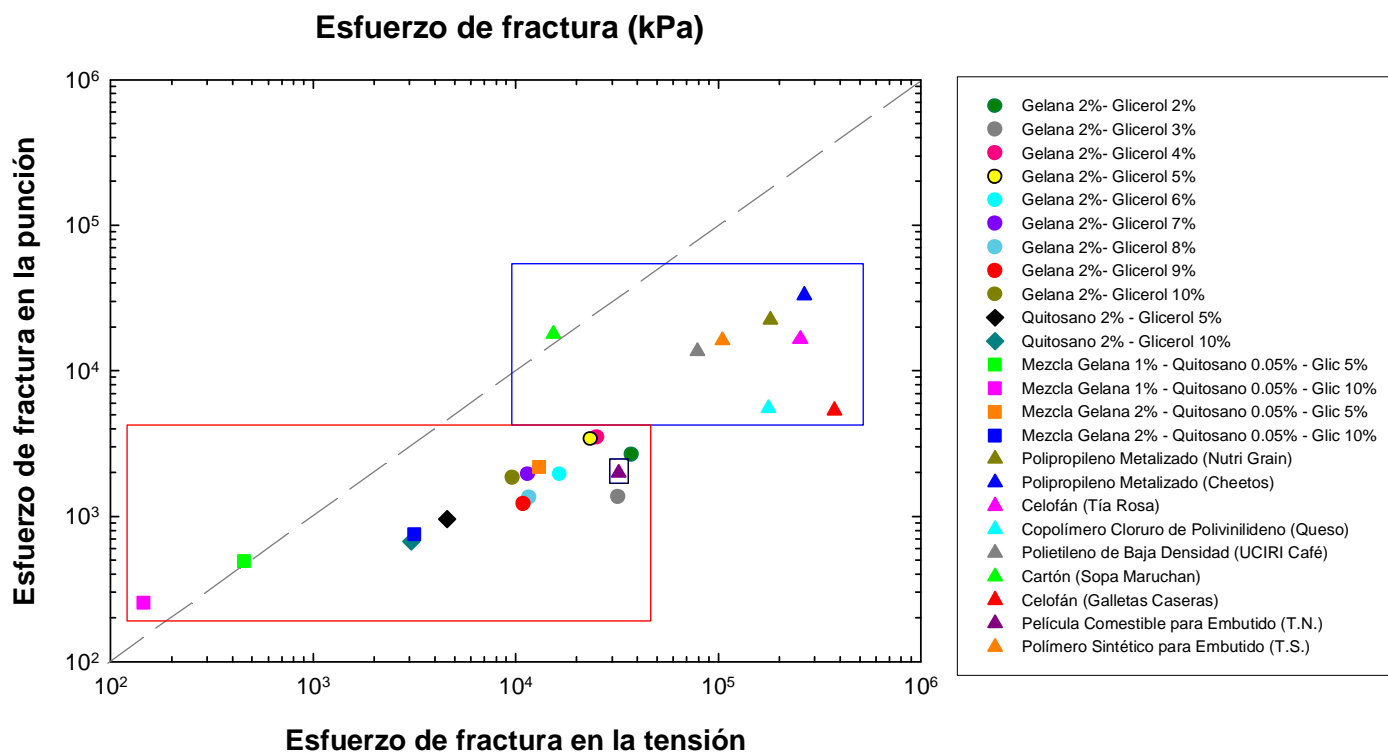


Figura. IV.2 Comparación entre el esfuerzo de fractura (kPa) por punción y por tensión de las películas de gelana, quitosano y mezclas gelana – quitosano y algunos empaques comerciales.

Por otra parte, las películas que requirieron mayor esfuerzo en tensión fueron las de gelana 2% con glicerol 2%, 3%, 4% y 5%, observando cuatro películas con valores

similares a la funda para embutido de tipo natural, lo que sugiere que podrían sustituir a la película comestible para embutido (tripa natural) siempre y cuando sea necesario un esfuerzo de fractura similar. En cuanto al esfuerzo de fractura por punción, gelana 2% - glicerol 4% y gelana 2% - glicerol 5% son las que mayor esfuerzo requirieron para mostrar fractura alguna. Las biopelículas de quitosano mostraron menor resistencia tanto en punción como en tensión en comparación con todas las biopelículas hechas a base de gelana. Las dos mezclas con 1% de gelana fueron las que menor esfuerzo requirieron para fracturarse tanto en punción como en tensión y aún menos la mezcla de gelana 1% - quitosano 0.05% y glicerol 10%, sugiriendo que la influencia del plastificante (tanto para la gelana, como para el quitosano y las mezclas gelana - quitosano) y la concentración del biopolímero (en el caso de las mezclas) son factores importantes para que una película según sea su utilidad, requiera mayor o menor esfuerzo de fractura.

IV.2.2 DEFORMACIÓN DE FRACTURA

Los valores de la deformación de fractura fueron obtenidos conforme a la ecuación (9) y son presentados en los Anexos A y B. En la Figura IV.3, apreciamos que la deformación de fractura requerida es mayor en punción que en tensión. Las que muestran una mayor deformación de fractura en punción son los empaques comerciales, siendo la envoltura de polipropileno metalizado (Cheetos) y la envoltura de polietileno de baja densidad (UCIRI café) las que mostraron una mayor capacidad de deformación, debido a que la envoltura de polipropileno metalizado (Cheetos) está reforzada por varias capas de diferentes materiales, mientras que la envoltura de polietileno de baja densidad (UCIRI café) está elaborada de un material rígido que requiere un mayor esfuerzo para ser deformado. De este tipo de empaques, la envoltura de celofán de galletas caseras fue la que más se deformó en tensión. La película comestible para embutido (tripa natural) es el único empaque comercial cuya deformación de fractura es similar a la de las biopelículas tanto

en punción como en tensión. Dependiendo del objetivo funcional del producto podría substituirse el uso de tripa natural por el de películas de biopolímeros con deformación de fractura similar.

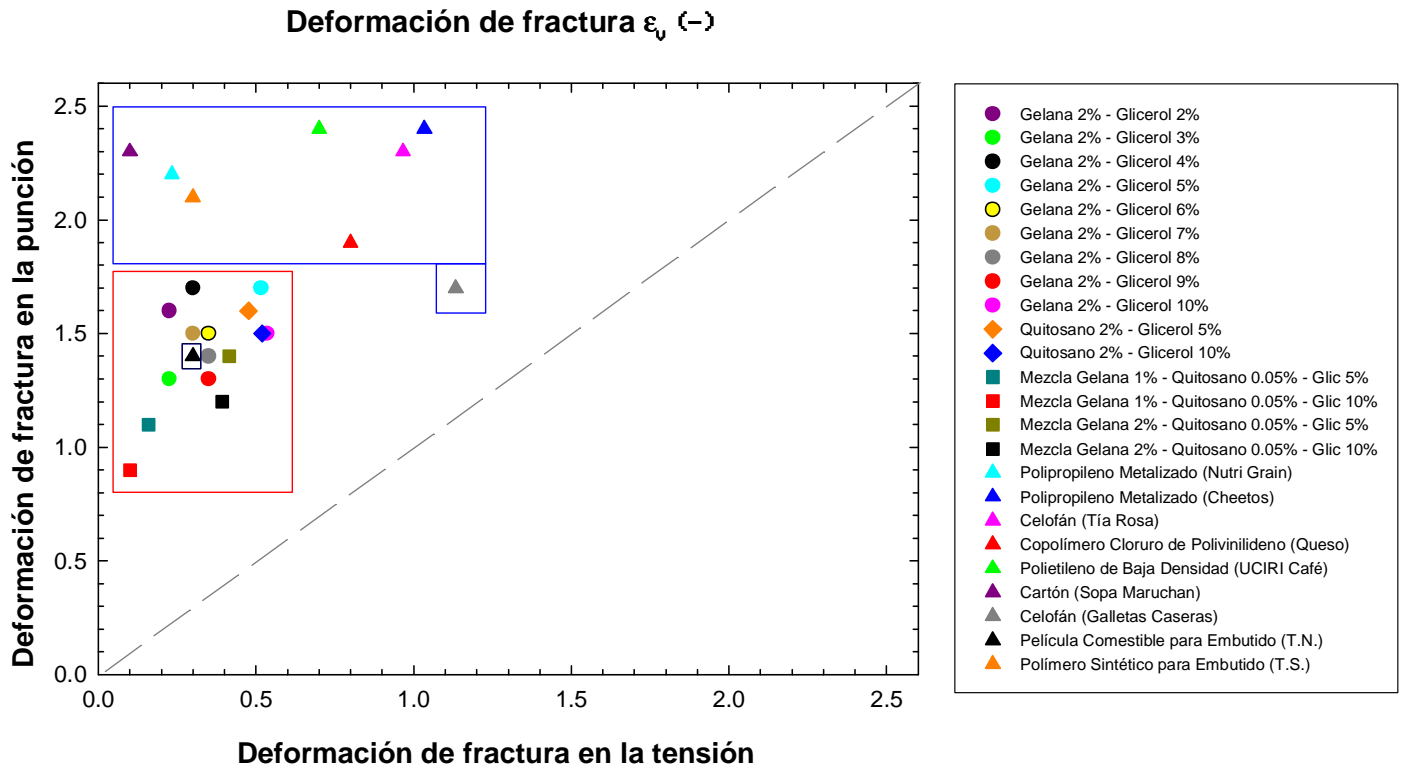


Figura. IV.3 Comparación entre la deformación de fractura en la punción y en la tensión de las películas de gelana, quitosano y mezclas gelana – quitosano y algunos empaques comerciales.

De las biopelículas elaboradas, las que mostraron mayor resistencia a la punción fueron gelana 2% - glicerol 4% y gelana 2% - glicerol 5%, mientras que en tensión las más resistentes fueron aquellas con mayor plastificante tanto para gelana como para quitosano (10% de glicerol). Sin embargo, gelana 2% - glicerol 5% también mostró mayor resistencia a la tensión que el resto de las biopelículas. La mezcla gelana 1% - quitosano 0.05% con 10% de glicerol fue la biopelícula con menor deformación de fractura en ambas pruebas, seguida de la mezcla gelana 1% - quitosano 0.05% con 5% de glicerol. Las mezclas con 2% de gelana tuvieron una mayor deformación de fractura que las de 1% de gelana, este

comportamiento en las mezclas, sugiere que a mayor concentración de gelana y a menor concentración de plastificante aumenta la deformación de fractura.

IV.2.3 MÓDULO DE YOUNG

Los valores del módulo de Young fueron calculados a partir de la pendiente de la porción inicial de la curva de esfuerzo verdadero contra la deformación de Hencky. Estos valores se muestran en los Anexos A y B. En la Figura IV.4, apreciamos que para el módulo de Young en tensión es mucho mayor que en punción para todos los empaques y biopelículas, lo que muestra una tendencia similar para todas las películas. La escala logarítmica en las coordenadas muestra el amplio intervalo de módulos de Young de las películas y empaques comerciales examinados.

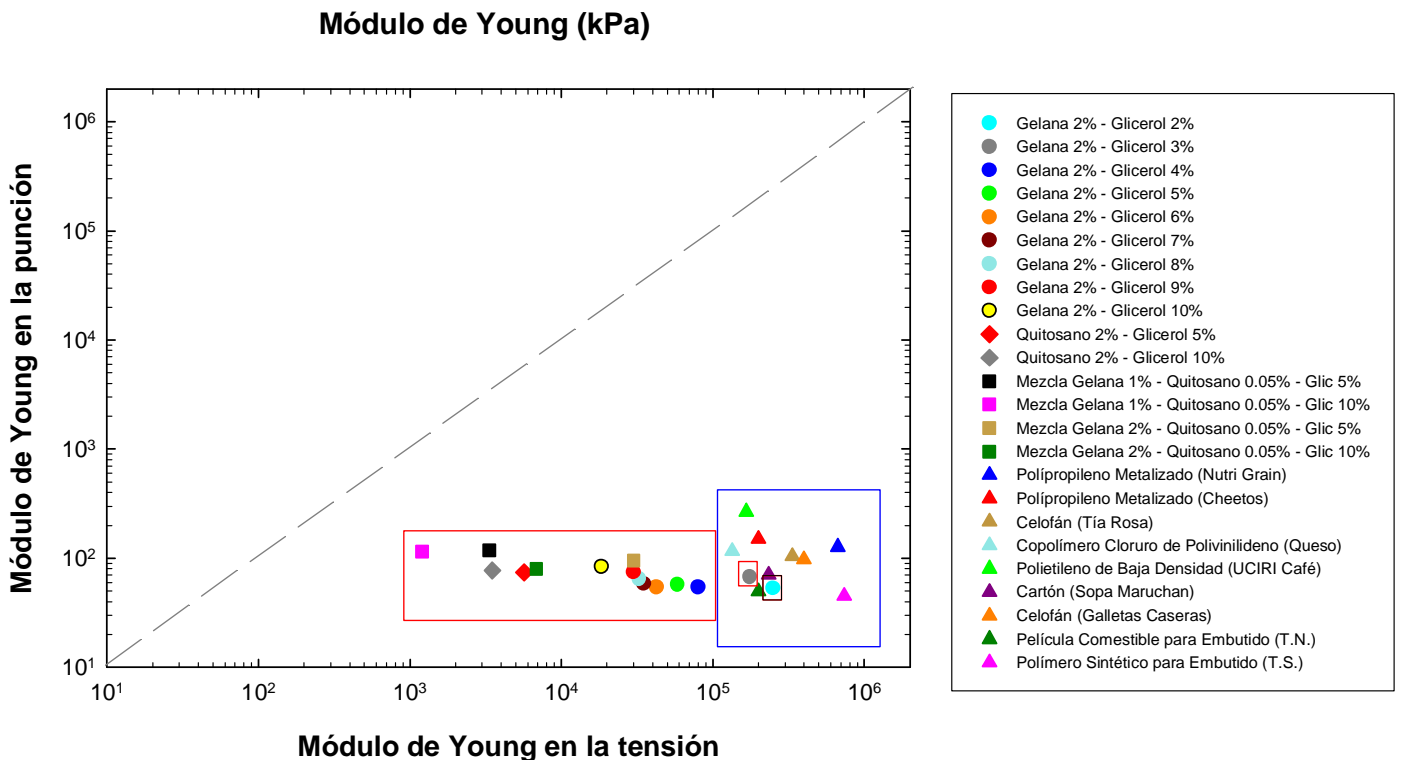


Figura. IV.4 Comparación entre el módulo de Young (kPa) en la punción y en la tensión de las películas de gelana, quitosano y mezclas gelana – quitosano y algunos empaques comerciales.

La mezcla gelana 2% - quitosano 0.05% - glicerol 5% mostró el mayor módulo de Young en tensión en comparación con las otras tres mezclas, por lo tanto, es importante señalar que dependiendo de las necesidades del producto con respecto a la elasticidad, se deberá modificar la concentración de la mezcla de los biopolímeros. La película quitosano 2% - glicerol 5% mostró un módulo de Young en tensión mucho mayor que la otra película de quitosano 2% - glicerol 10%. En cuanto a las biopelículas de gelana se observa un comportamiento de claro incremento del módulo de Young en tensión y menor en punción conforme la concentración del plastificante (glicerol) disminuye, con lo cual podemos decir que a mayor concentración de plastificante las películas de quitosano y gelana son menos elásticas en tensión, debido a que a mayor concentración de plastificante se reducen las fuerzas intermoleculares entre las cadenas de polímero y por lo tanto hay un incremento del volumen libre. En consecuencia existe más espacio para que las moléculas de agua migren, provocando un decremento en la elasticidad en el caso de la tensión y para la punción por el contrario, si se incrementa la concentración de plastificante éste ayuda a que se obtenga un módulo de Young mayor.

IV.2.4 ENERGÍA REQUERIDA

Conforme a la ecuación (11) se calcularon los valores de la energía requerida, mismos que se presentan en los Anexos A y B. En la Figura IV.5, apreciamos que en la energía requerida en la punción es mayor que en la tensión para prácticamente todos los empaques y biopelículas utilizadas. La escala logarítmica en las coordenadas muestra el amplio intervalo de las energías requeridas para la fractura de las películas y empaques comerciales examinados. Una vez más, los empaques comerciales requieren mayor energía para la punción y la tensión, gracias a que están reforzadas por capas de diferentes materiales (aluminio y plástico), que les dan dichas características, siendo el empaque de polipropileno metalizado de Cheetos el que muestra una mayor energía de

fractura tanto en punción como en tensión de todas las películas y empaques evaluados. Todas las películas de gelana mostraron comportamientos muy similares en la energía requerida, sin embargo destaca un poco la película gelana 2% - glicerol 5% mostrando mayor energía de fractura en tensión.

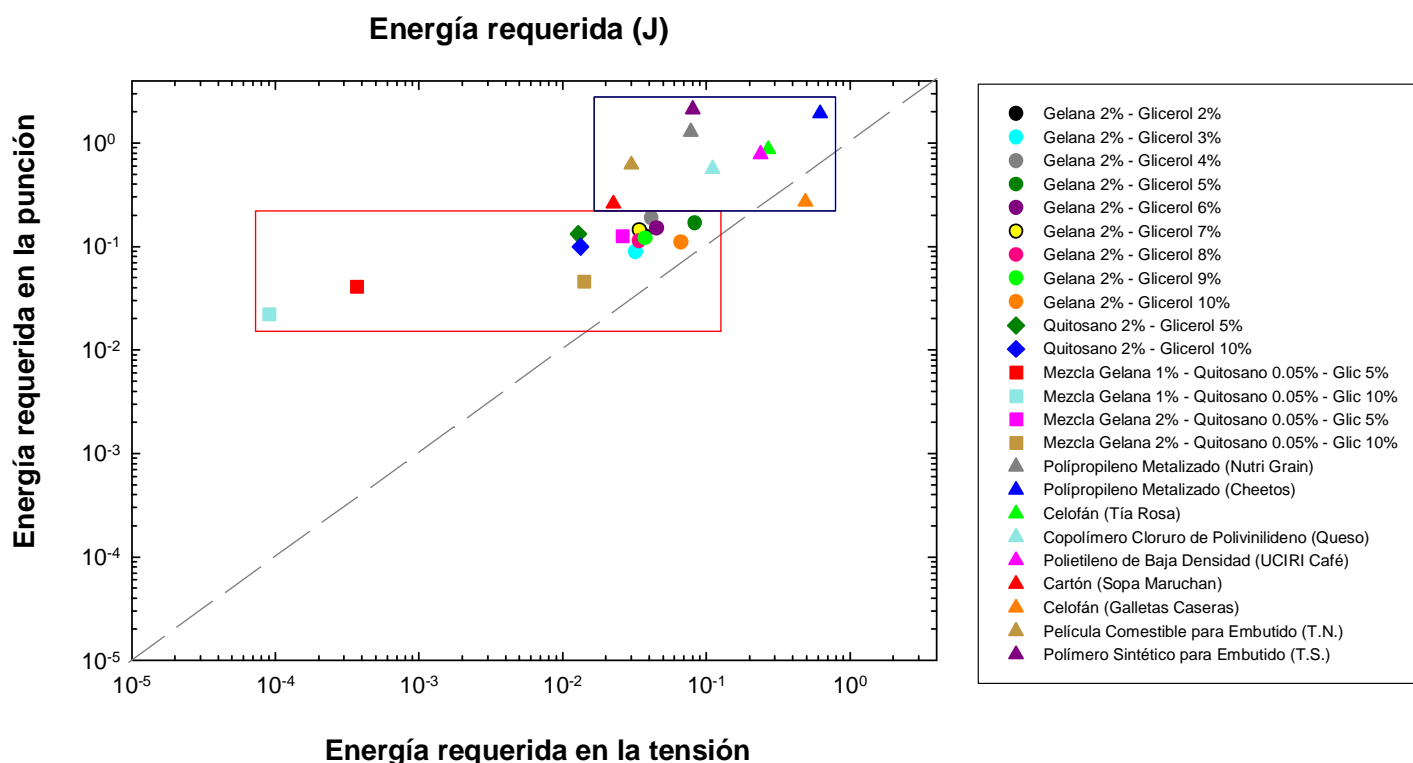


Figura. IV.5 Comparación entre la energía requerida (J) en la punción y en la tensión de las películas de gelana, quitosano y mezclas gelana – quitosano y algunos empaques comerciales.

Por su parte las películas de quitosano se comportan de forma similar entre ellas, con menor energía de fractura en punción y en tensión que todas las películas de gelana. En el caso de las mezclas, las dos mezclas de gelana 1% son las que requieren menor energía en tensión y en punción en comparación con sus contrapartes de gelana 2%. Es importante señalar que la concentración del biopolímero en la mezcla influye directamente en la energía requerida para fracturarlo; si se observa la mezcla de 2% de gelana – 0.05% quitosano y 5% de glicerol, muestra atributos parecidos a las películas de gelana, por lo tanto, si un producto necesita una mayor energía para ser fracturado es recomendable

aumentar la concentración del biopolímero (en este caso particular, gelana) y disminuir la concentración del plastificante, o bien, el caso contrario si es que se requiere de una menor energía de fractura.

IV.3 PROPIEDAD DE BARRERA: PERMEABILIDAD AL VAPOR DE AGUA

La permeabilidad al vapor de agua fue evaluada en películas de gelana, quitosano y mezcla gelana-quitosano con diferentes concentraciones (5 y 10%) de plastificante (glicerol), a una HR de $41 \pm 1\%$ y calculada con la ecuación (14). Los valores de coeficiente de variación y desviación estándar se incluyen en el Anexo C. Como se observa en la Figura IV.6, independientemente del biopolímero, a mayor concentración de plastificante, la permeabilidad incrementa, lo cual ha sido reportado en estudios similares (Gontard et al., 1993; McHugh et al., 1994 y Yang et al., 2000).

Este incremento en la permeabilidad es debido a que el espacio entre cadenas aumenta por la inclusión de moléculas de glicerol entre las cadenas del polímero, lo cual promueve la difusión del vapor de agua a través de las películas hidrofílicas. Esto ocurre en tres etapas: la primera se define a través del índice de difusión en donde el agua es adsorbida de la zona de más alta humedad relativa externa difundándose hacia la película; la segunda sucede al integrarse a ésta, generando una diferencia de presiones parciales en la estructura de la matriz con la principal influencia en el espesor y el área de la película; en la tercera fase ocurre la desorción, considerando el área de la película en donde se presenta la menor humedad relativa interna. También es importante recordar que las moléculas del glicerol son altamente hidrofílicas, lo cual es favorable a la adsorción y acelera la transmisión del vapor de agua. Además a altas concentraciones de glicerol, éste puede agruparse abriendo la estructura del polímero, permitiendo la permeabilidad de la película, por tanto, entre más glicerol se adicione más fácil puede permear el vapor de agua a través de las películas.

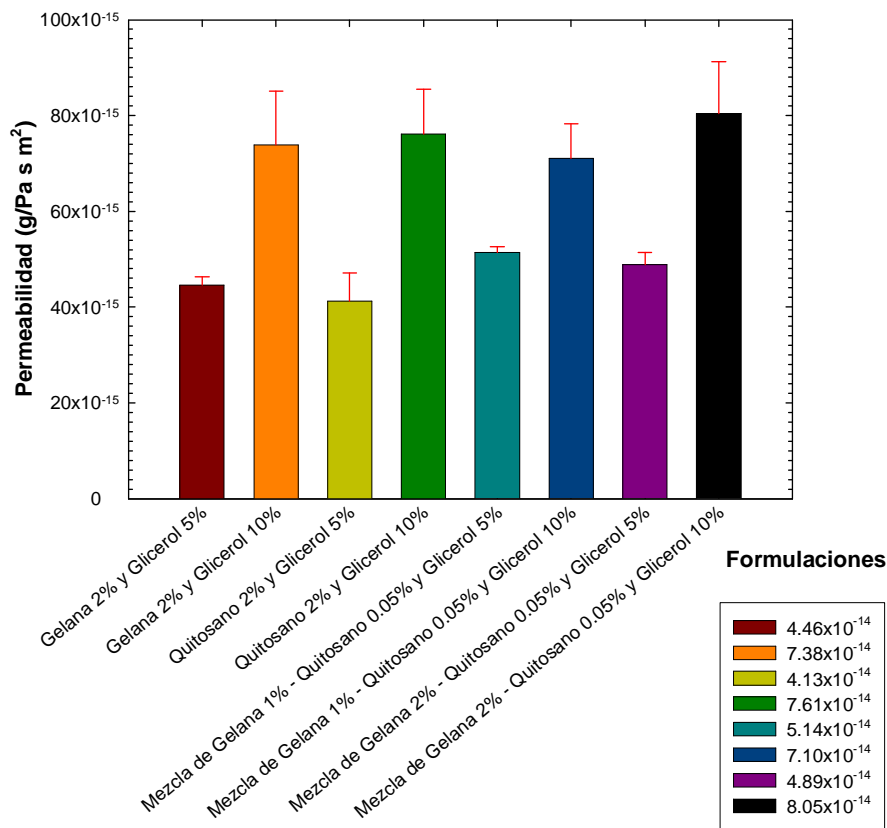


Figura IV.6 Permeabilidad (g/Pa s m²) a 335 ± 1 h y 41 ± 1% de HR de las diferentes películas.

La película menos permeable al vapor de agua es la de quitosano 2% con 5% de glicerol con un valor de 4.13×10^{-14} (g/Pa·s·m²), y en segundo lugar la película de gelana 2% y glicerol 5% con un valor de 4.46×10^{-14} (g/Pa·s·m²). Todas las películas con concentración de glicerol 10% presentaron permeabilidades arriba de 7.10×10^{-14} (g/Pa·s·m²).

IV.4 EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DEL PLASTIFICANTE (GLICEROL): ESPESOR

El efecto de la concentración del plastificante sobre el espesor está descrito por una relación lineal de pendiente positiva, es decir, mientras más aumenta la concentración del plastificante (glicerol), el espesor de las películas aumenta, tal y como se observa en la Figura IV.7.

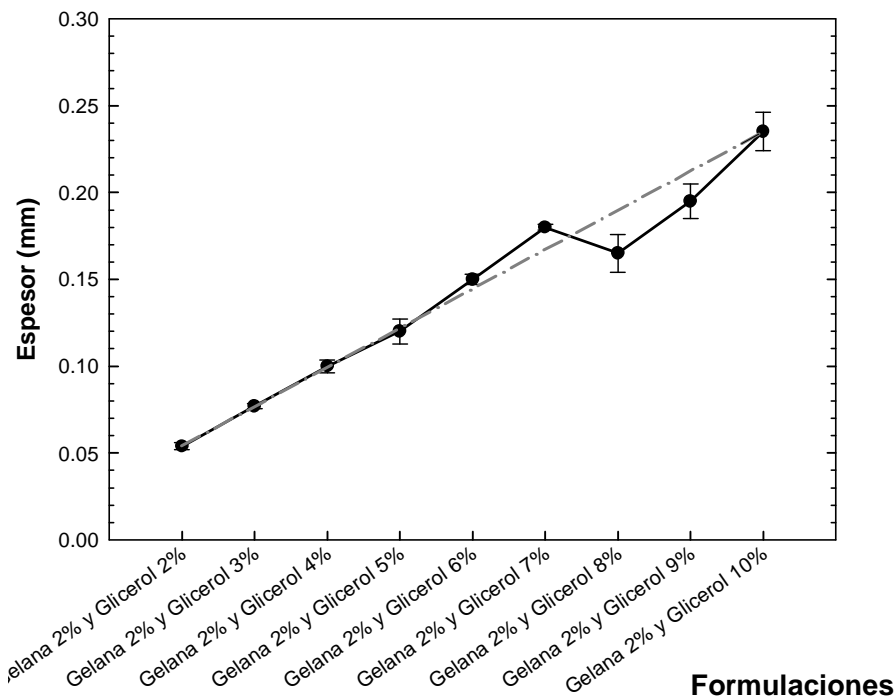


Figura IV.7 Efecto del aumento del espesor (mm) con respecto al aumento de la concentración de plastificante (glicerol).

Mientras que se ve claramente un incremento en el espesor, directamente proporcional al aumento de la concentración del plastificante (glicerol) en las muestras de gelana 2% - glicerol 2% hasta gelana 2% - glicerol 7%, a partir del siguiente incremento de glicerol se observa mayor dispersión en los resultados tanto para las concentraciones de 8%, 9% y 10% de glicerol, lo cual hace que cambie la pendiente de la recta. El aumento del espesor podría ser consecuencia de la dificultad para evaporar el agua de las películas cuando la concentración de glicerol fue mayor de 7%, debido a que el glicerol al ser muy hidrofílico se encuentra muy solvatado y la temperatura de secado no fue lo suficientemente alta para provocar la movilidad molecular necesaria para la migración del agua hacia la fase gaseosa.

CONCLUSIONES

Los ensayos de esfuerzo de punción y esfuerzo de tensión permitieron conocer el comportamiento mecánico y las propiedades de fractura de las películas de gelana, quitosano y la mezcla gelana-quitosano. La mezcla de los biopolímeros modifica las propiedades mecánicas de cada uno de ellos por separado. Por otra parte la concentración de plastificante (glicerol) influye de una forma directa sobre las propiedades mecánicas, ya que las películas aumentan su esfuerzo de punción y de tensión requerido para fracturarse al disminuir la concentración del plastificante, dando con esto un efecto significativo en la obtención de una amplia variedad de texturas en las películas.

Los ensayos de permeabilidad al vapor de agua permitieron estudiar el comportamiento de las propiedades de barrera de las películas de gelana, quitosano y su mezcla. La concentración de plastificante (glicerol) es un factor importante, ya que al aumentar su concentración, las películas tienden a ser más permeables al vapor de agua que las películas con una menor concentración del mismo.

Las películas de gelana presentaron mayor energía para poder ser fracturadas en las pruebas de punción y de tensión que las de quitosano y las mezclas, más aún las de menor concentración de plastificante (gelana 2% - glicerol 2 a 5%). Se observó que pueden sustituir a las fundas para embutidos de tripa natural. Así mismo, la película de gelana 2% - glicerol 5% fue de las menos permeables al vapor de agua.

Las películas de quitosano presentan mayor deformación pero requieren menor esfuerzo y energía para fracturarse que las películas de gelana e inclusive que la mezcla de gelana 2% - quitosano 0.05% y glicerol 5%, destaca que la película de quitosano 2% - glicerol 5% es la menos permeable al vapor de agua.

En las películas de mezcla gelana-quitosano existió influencia de la concentración de los biopolímeros y la concentración del plastificante. La concentración de gelana 2% –

quitosano 0.05% y glicerol 5% dio resultados similares a los de la funda para embutidos de tripa natural y, por el contrario, la mezcla de gelana 1% - quitosano 0.05% y glicerol 10% requirió menor esfuerzo tanto en punción como en extensión para poder deformarse y fracturarse, por su parte, todas las mezclas presentan una mayor permeabilidad al vapor de agua.

La aplicación específica en un alimento o tipo de alimento es determinante para la elección del tipo de biopolímero, la concentración del plastificante e inclusive el espesor. Las películas de gelana sola con baja concentración de glicerol podrían usarse en aplicaciones donde se requiera una alta resistencia mecánica y una baja permeabilidad al vapor de agua, por ejemplo en fundas para embutidos o en empaques no rígidos para alimentos muy higroscópicos, e.g. polvos. Las películas de quitosano solo con bajo contenido de glicerol podrían usarse en sistemas que requieran baja permeabilidad al vapor de agua, pero sin requerir de una gran resistencia mecánica, por ejemplo, para recubrir frutos frescos. Las películas de mezclas gelana y quitosano podrían aplicarse en sistemas donde la permeabilidad al vapor de agua no sea un factor que comprometa la conservación del alimento y con una resistencia mecánica intermedia, por ejemplo, para recubrir productos del mar congelados. En estos alimentos una relativamente baja resistencia mecánica haría menos difícil la descongelación y reduciría la desecación.

BIBLIOGRAFÍA

- Argüelles, W., Goycoolea, F.M., Tapia, C., Peniche, C., et al (2004). Solubilidad del quitosano, caracterización funcional en **Quitina y Quitosano. Obtención, Caracterización y Aplicaciones**, Pontificia Universidad Católica del Perú (ed.), Lima, Perú, 41-42,187-190.
- Arvanitoyannis I.S., Nakayama A. & Aiba S. (1998). Chitosan and Gelatin Based Edible Films: State Diagrams, Mechanical and Permeation Properties. *Carbohydrate Polymers*, 37, 371-382.
- ASTM E 96-95 (2002). Standard Test Method for Water Vapor Transmission of Materials, en *1995 Annual Book of ASTM Standards*, ASTM International (EUA). Vol. 04.06, 868-876.
- ASTM D 882 (2002). Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting, en *1997 Annual Book of ASTM Standards*, ASTM International (EUA). Vol. 14.02, 161-170.
- Badui, S. (1999). Hidratos de Carbono en **Química de los Alimentos**, Pearson Educación (ed), México.
- Barrientos Ramírez, S. (1999). Quitosán Aplicaciones y Aspectos Económicos (Estudios Monográficos). Tesis de Licenciatura, FQ-UNAM, pp. 13-14.
- Becerra Sen, S. (2001). Envase y Embalaje de Alimentos: Bioenvases y Películas Comestibles de Quitosán en Tomate (*Lycopersicon esculentum mill*). Tesis de Licenciatura, FQ-UNAM, pp. 40.
- Bertuzzi, M.A., Armada, M., Gottifredi, J.C., Aparicio, A.R. & Jiménez, P. (2002) Estudio de la Permeabilidad al Vapor de Agua en Films Comestibles para Recubrir Alimentos. *Universidad Nacional de Catamarca*.

- Bourne M. C. (1982). Puncture Test, Tensile Test, Fracturability, en ***Food Texture and Viscosity: Concept and Measurement***, Academic Press (ed.), Food Science and Technology, Estados Unidos.
- Butler, B. L., Vergano, P.J., Testin, R.F. & Wiles, J.L. (1996) Mechanical and Barrier Properties of Edible Chitosan Films as Affected by Composition and Storage. *Journal of Food Science*, 61, 953-955.
- Escamilla Loeza, G.M. (2006). Propiedades Mecánicas y Estructura de Geles de Gelana y Almidón de Maíz Ceroso no Modificado. Tesis de Licenciatura, FQ-UNAM, pp. 7, 17-23.
- Gontard N., Guilbert S. & Cuq J.L. (1993). Water and Glycerol as Plasticizer Affect Mechanical and Water Vapor Barrier Properties of an Edible Wheat Gluten Film *Journal of Food Science*, 58, 206-211.
- Guilbert, S. (1986). Technology and Application of Edible Protective Films. en ***Food Packaging and Preservation Theory and Practice***, Mathlouthi, M (ed.), Elsevier Applied Science Publishers, Estados Unidos.
- Guzmán Manjarrez, S.P. (2001). Compresión Uniaxial Lubricada de Geles de Gelana: Efecto de la Adición de Iota-carragenina y Xantana. Tesis de Licenciatura, FQ-UNAM, pp. 9, 25, 37-41, 66-67.
- Guzmán Venegas G. (2003). Efecto del Tipo de Agente Plastificante en Películas de Quitosano. Tesis de Licenciatura, Escuela de Ingeniería-UDLA, 4, 6, 8, 13, 21-25.
- Hatakeyama, H. & Hatakeyama, T. (1998). Interaction Between Water and Hydrophilic Polymers. *Thermochimica Acta*, 308, 3-22.
- Krochta, J., Baldwin, E. & Nisperos-Carriedo, M. (1994). ***Edible Coatings and Films to Improve Food Quality***. Technomic Publishing Co (ed). Estados Unidos.

- McHuhg, T.H., Aujard, J.F., & Krochta, J.M. (1994). Plasticizer Whey Protein Edible Films: Water Vapor Permeability Properties. *Journal of Food Science*, 59, 416-419.
- Miyoshi, E., Takaya, T. & Nishinari, K. (1996). *Rheological and Thermal Studies of Gel-Sol Transition in Gellan Gum Aqueous Solutions*. *Carbohydrate Polymers*, 30,109-119.
- Monreal, J. L. (1988). Alcoholes en ***El Mundo de la Química***, Océano Grupo Editorial, España.
- Nakajima, K., Ikehara, T. & Nishi, T., (1996). *Observation of gellan gum scanning tunnelling microscopy*. *Carbohydrate Polymers*, 30.
- Olabarrieta, I. (2005). Strategies to Improve the Aging, Barrier and Mechanical Properties of Chitosan, Whey and Wheat Gluten Protein Films. Tesis de Doctorado. Kungliga Tekniska Högskolan (KTH), Estocolmo, Suecia, 15, 23.
- Park, S.Y, Lee, B.I., Jung, S.T. & Park, H.J. (2001). Biopolymer Composite Films Based in κ -carrageenan and Chitosan. *Material Research Bulletin*, 36, 511-519.
- Phillips, G.O. & Williams, P.A. (2000). Gellan gum, Gums for Coatings and Adhesives, Chitosan, en ***Handbook of Hydrocolloids***. Woodhead Publishing Limited. Cambridge, England, 118-120,134, 379,
- Srinivasa, P.C., Armes, M.N., Kumar, K.R. & Tharanathan, R.N. (2004). Properties of Chitosan Films Prepared under Different Drying Conditions. *Journal of Food Engineering*, 63, 79-85.
- Tang, Y.-F., Du, Y.-M., Hu, X.-W., Shi, X.-W., Kennedy, J.F. (2007). Rheological Characterisation of a Novel Thermosensitive Chitosan/poly(vinyl alcohol) Blend Hydrogel. *Carbohydrate Polymers*, 67, 491-499.
- Yang, L. & Paulson, A.T. (2000). Effects of Lipids on Mechanical and Moisture Barrier Properties of Edible Gellan Film. *Food Research International* , 33, 571-578.

- Yang, L. & Paulson, A.T. (2000). Mechanical and Water Vapour Barrier Properties of Edible Gellan Films. *Food Research International*, 33, 563-570.

- Yu Hernández, P. (2004). Efecto de la Mezcla de Plastificantes en las Propiedades Físicas, Mecánicas y de Transporte de Películas de Quitosano. Tesis de Licenciatura, Escuela de Ingeniería-UDLA, 6-26.

- Zaldo, C., Albella, J. M., Cintas, A. M., Miranda, T. & Serratosa, J. M. (1993). *Propiedades mecánicas de los sólidos* en **Introducción a la Ciencia de Materiales. Técnicas de Preparación y Caracterización**, CSIC, Madrid, 233-258.

ANEXO A

Cuadro A.1 Esfuerzos de fractura σ_v (kPa), deformación de fractura ε_H (-), módulo de Young (kPa), energía requerida (J), promedio de películas de gelana sola y diferentes concentraciones de plastificante (glicerol), en la prueba de fractura en punción.

	Esfuerzo de fractura	Deformación de fractura	Módulo de Young	Energía requerida	Espesor
	gelana 2%	Gelana 2%	Gelana 2%	Gelana 2%	Gelana 2%
	σ_v (kPa)	ε_v (-)	(kPa)	(J)	(m)
2.0	2651.4 ± 16.43 C.V.= 0.62%	1.6 ± 0.07 C.V.= 4.56%	53.1 ± 1.20 C.V.= 2.26%	0.13 ± 0.01 C.V.= 7.27%	5.2E-5 ± 0.0 C.V.= 0.0%
3.0	1359.0 ± 326.65 C.V.= 24.04%	1.3 ± 0.21 C.V.= 16.97%	67.5 ± 1.60 C.V.= 2.38%	0.09 ± 0.01 C.V.= 11.25%	7.5E-5 ± 6.0E-7 C.V.= 0.79%
4.0	3473.6 ± 309.98 C.V.= 8.92%	1.7 ± 0.07 C.V.= 4.29%	54.3 ± 1.36 C.V.= 2.50%	0.19 ± 0.0 C.V.= 1.14%	1.0E-4 ± 4.8E-6 C.V.= 4.71%
5.0	3408.0 ± 255.28 C.V.= 7.49%	1.7 ± 0.05 C.V.= 3.30%	57.0 ± 8.53 C.V.= 14.96%	0.17 ± 0.02 C.V.= 10.71%	1.2E-4 ± 8.3E-6 C.V.= 7.2%
6.0	1949.7 ± 362.25 C.V.= 18.58%	1.5 ± 0.14 C.V.= 9.43%	54.2 ± 0.90 C.V.= 1.67%	0.15 ± 0.02 C.V.= 15.08%	1.5E-4 ± 3.6E-6 C.V.= 2.41%
7.0	1949.8 ± 353.46 C.V.= 18.13%	1.5 ± 0.21 C.V.= 14.63%	58.4 ± 2.90 C.V.= 4.96%	0.14 ± 0.0 C.V.= 3.45%	1.8E-4 ± 0.0 C.V.= 0.0%
8.0	1352.8 ± 188.22 C.V.= 13.91%	1.4 ± 0.07 C.V.= 5.24%	64.7 ± 0.41 C.V.= 0.63%	0.11 ± 0.01 C.V.= 11.94%	1.6E-4 ± 9.6E-6 C.V.= 5.86%
9.0	1217.2 ± 161.07 C.V.= 13.23%	1.3 ± 0.14 C.V.= 10.88%	74.8 ± 1.42 C.V.= 1.90%	0.12 ± 0.01 C.V.= 5.89%	1.9E-4 ± 4.8E-6 C.V.= 2.63%
10.0	1842.2 ± 410.78 C.V.= 22.30%	1.5 ± 0.16 C.V.= 10.81%	83.9 ± 20.10 C.V.= 23.97%	0.11 ± 0.01 C.V.= 8.13%	2.2E-4 ± 9.1E-6 C.V.= 4.17%

Cuadro A.2 Esfuerzos de fractura σ_v (kPa), deformación de fractura ε_H (-), módulo de Young (kPa), energía requerida (J), promedio de películas de quitosano solo y diferentes concentraciones de plastificante (glicerol), en la prueba de fractura en punción.

	Esfuerzo de fractura	Deformación de fractura	Módulo de Young	Energía requerida	Espesor
	Quitosano 2%	Quitosano 2%	Quitosano 2%	Quitosano 2%	Quitosano 2%
	σ_v (kPa)	ε_v (-)	(kPa)	(J)	(m)
5.0	956.1 ± 190.81 C.V.= 19.96%	1.6 ± 0.10 C.V.= 6.08%	74.1 ± 12.69 C.V.= 17.13%	0.13 ± 0.02 C.V.= 14.57%	1.2E-4 ± 2.5E-5 C.V.= 21.81%
10.0	668.9 ± 171.64 C.V.= 25.66%	1.5 ± 0.18 C.V.= 11.94%	77.0 ± 13.78 C.V.= 17.89%	0.10 ± 0.02 C.V.= 17.0%	2.0E-4 ± 2.0E-5 C.V.= 10.17%

Cuadro A.3 Esfuerzos de fractura σ_v (kPa), deformación de fractura ε_v (-), módulo de Young (kPa), energía requerida (J), promedio de películas de gelana-quitosano y diferentes concentraciones de plastificante (glicerol), en la prueba de fractura en punción.

	Esfuerzo de fractura	Deformación de fractura	Módulo de Young	Energía requerida	Espesor
	Gelana 1%- Quitosano 0.05%	Gelana 1%- Quitosano 0.05%	Gelana 1%- Quitosano 0.05%	Gelana 1%- Quitosano 0.05%	Gelana 1%- Quitosano 0.05%
	σ_v (kPa)	ε_v (-)	(kPa)	(J)	(m)
5.0	494.4 ± 66.03 C.V.= 13.35%	1.1 ± 0.11 C.V.= 10.76%	117.9 ± 30.07 C.V.= 25.50%	0.04 ± 0.0 C.V.= 11.31%	1.1E-4 ± 6.4E-6 C.V.= 5.87%
10.0	254.5 ± 101.80 C.V.= 40.0%	0.9 ± 0.19 C.V.= 20.46%	115.0 ± 25.69 C.V.= 22.34%	0.02 ± 0.01 C.V.= 24.99%	1.9E-4 ± 1.5E-5 C.V.= 7.98%
	Gelana 2%- Quitosano 0.05%	Gelana 2%- Quitosano 0.05%	Gelana 2%- Quitosano 0.05%	Gelana 2%- Quitosano 0.05%	Gelana 2%- Quitosano 0.05%
	σ_v (kPa)	ε_v (-)	(kPa)	(J)	(m)
5.0	2188.5 ± 245.41 C.V.= 11.21%	1.4 ± 0.08 C.V.= 5.44%	94.7 ± 17.60 C.V.= 18.58%	0.13 ± 0.01 C.V.= 7.42%	1.4E-4 ± 2.0E-5 C.V.= 14.55%
10.0	751.1 ± 138.23 C.V.= 18.40%	1.2 ± 0.16 C.V.= 13.24%	79.3 ± 11.61 C.V.= 14.64%	0.05 ± 0.0 C.V.= 4.73%	2.2E-4 ± 3.1E-5 C.V.= 14.48%

Cuadro A.4 Esfuerzos de fractura σ_v (kPa), deformación de fractura ε_v (-), módulo de Young (kPa), energía requerida (J), promedio de películas de diferentes empaques comerciales, en la prueba de fractura en punción.

Empaque	Esfuerzo de fractura σ_v (kPa)	Deformación de fractura ε_v (-)	Módulo de Young (kPa)	Energía requerida (J)	Espesor (m)
Envoltura de Aluminio (Nutri grain)	22257.6 ± 12287.5 C.V.= 55.2%	2.2 ± 0.49 C.V.= 23.0%	127.3 ± 29.14 C.V.= 22.9%	1.29 ± 0.18 C.V.= 13.8%	3.8E-5 ± 1.8E-6 C.V.= 4.76%
Envoltura de Aluminio (Cheetos)	33023.1 ± 3070.5 C.V.= 9.30%	2.4 ± 0.07 C.V.= 3.01%	150.2 ± 51.64 C.V.= 34.4%	1.93 ± 0.19 C.V.= 9.80%	5.3E-5 ± 2.4E-6 C.V.= 4.48%
Envoltura tipo Celofán (Tía Rosa)	16539.7 ± 2777.8 C.V.= 16.8%	2.3 ± 0.14 C.V.= 6.15%	104.8 ± 5.79 C.V.= 5.52%	0.87 ± 0.02 C.V.= 2.03%	2.5E-5 ± 6.0E-6 C.V.= 23.6%
Envoltura de Plástico para Queso (Marca Libre)	5528.1 ± 2770.9 C.V.= 50.1%	1.9 ± 0.57 C.V.= 29.8%	116.4 ± 7.24 C.V.= 6.22%	0.57 ± 0.04 C.V.= 7.01%	1.8E-5 ± 6.0E-7 C.V.= 3.28%
Envoltura de Plástico (UCIRI café)	13586.1 ± 1772.1 C.V.= 13.0%	2.4 ± 0.07 C.V.= 3.01%	267.2 ± 55.01 C.V.= 20.6%	0.78 ± 0.0 C.V.= 0.36%	8.1E-5 ± 1.8E-6 C.V.= 2.22%
Empaque de Cartón (Sopa Maruchan)	17923.1 ± 5494.7 C.V.= 30.7%	2.3 ± 0.28 C.V.= 12.3%	70.4 ± 9.77 C.V.= 13.9%	0.26 ± 0.0 C.V.= 0.82%	3.5E-4 ± 3.0E-6 C.V.= 0.86%
Envoltura de Celofán (Galletas Caseras)	5337.7 ± 1169.6 C.V.= 21.9%	1.7 ± 0.21 C.V.= 12.9%	98.2 ± 19.30 C.V.= 19.7%	0.27 ± 0.01 C.V.= 2.09%	2.8E-5 ± 6.0E-7 C.V.= 2.17%
Funda para Embutidos (Tripa Natural)	1989.1 ± 131.9 C.V.= 6.6%	1.4 ± 0.06 C.V.= 4.22%	49.7 ± 8.01 C.V.= 16.1%	0.62 ± 0.06 C.V.= 9.67%	2.9E-5 ± 1.8E-6 C.V.= 6.00%
Funda para Embutidos (Tripa Sintética)	16185.3 ± 7143.5 C.V.= 44.1%	2.1 ± 0.42 C.V.= 19.5%	45.1 ± 3.82 C.V.= 8.47%	2.12 ± 0.21 C.V.= 9.95%	5.5E-5 ± 6.2E-6 C.V.= 11.4%

ANEXO B

Cuadro B.1 Esfuerzos de fractura σ_v (kPa), deformación de fractura ε_v (-), módulo de Young (kPa), energía requerida (J), promedio de películas de gelana sola y diferentes concentraciones de plastificante (glicerol), en la prueba de fractura en tensión.

	Esfuerzo de fractura	Deformación de fractura	Módulo de Young	Energía requerida	Espesor
	Gelana 2%	Gelana 2%	Gelana 2%	Gelana 2%	Gelana 2%
	σ_v (kPa)	ε_v (-)	(kPa)	(J)	(m)
2.0	37312.6 ± 21354.2 C.V.= 57.23%	0.2 ± 0.1 C.V.= 42.55%	250000.0 ± 57735.0 C.V.= 23.09%	0.04 ± 0.02 C.V.= 45.91%	5.7E-5 ± 3.7E-6 C.V.= 6.45%
3.0	31964.4 ± 2300.5 C.V.= 7.20%	0.2 ± 0.1 C.V.= 42.55%	175000.0 ± 50000.0 C.V.= 28.57%	0.03 ± 0.02 C.V.= 46.93%	7.9E-5 ± 2.5E-6 C.V.= 3.16%
4.0	25169.8 ± 1035.6 C.V.= 4.11%	0.3 ± 0.0 C.V.= 0.0%	80000.0 ± 0.0 C.V.= 0.0%	0.04 ± 0.01 C.V.= 18.19%	1.0E-4 ± 2.5E-6 C.V.= 2.49%
5.0	23469.6 ± 10521.4 C.V.= 44.83%	0.5 ± 0.08 C.V.= 14.57%	58333.3 ± 14719.6 C.V.= 25.23%	0.08 ± 0.02 C.V.= 21.06%	1.2E-4 ± 6.2E-6 C.V.= 5.36%
6.0	16445.5 ± 2266.5 C.V.= 13.78%	0.4 ± 0.06 C.V.= 16.50%	42500.0 ± 5000.0 C.V.= 11.76%	0.05 ± 0.01 C.V.= 21.28%	1.5E-4 ± 2.4E-6 C.V.= 1.59%
7.0	11473.1 ± 1565.7 C.V.= 13.65%	0.3 ± 0.0 C.V.= 0.0%	35000.0 ± 5773.5 C.V.= 16.50%	0.03 ± 0.01 C.V.= 16.68%	1.8E-4 ± 3.5E-6 C.V.= 1.86%
8.0	11618.6 ± 1645.8 C.V.= 14.16%	0.4 ± 0.06 C.V.= 16.50%	32500.0 ± 9574.3 C.V.= 29.46%	0.03 ± 0.01 C.V.= 21.68%	1.7E-4 ± 1.2E-5 C.V.= 7.30%
9.0	10912.6 ± 2114.7 C.V.= 19.38%	0.4 ± 0.06 C.V.= 16.50%	30000.0 ± 0.0 C.V.= 0.0%	0.04 ± 0.01 C.V.= 19.75%	2.0E-4 ± 1.5E-5 C.V.= 7.94%
10.0	9614.9 ± 1669.1 C.V.= 17.36%	0.5 ± 0.11 C.V.= 20.81%	18333.3 ± 4082.5 C.V.= 22.27%	0.07 ± 0.02 C.V.= 33.22%	2.5E-4 ± 1.3E-5 C.V.= 5.07%

Cuadro B.2 Esfuerzos de fractura σ_v (kPa), deformación de fractura ε_v (-), módulo de Young (kPa), energía requerida (J), promedio de películas de quitosano solo y diferentes concentraciones de plastificante (glicerol), en la prueba de fractura en tensión.

	Esfuerzo de fractura	Deformación de fractura	Módulo de Young	Energía requerida	Espesor
	Quitosano 2%	Quitosano 2%	Quitosano 2%	Quitosano 2%	Quitosano 2%
	σ_v (kPa)	ε_v (-)	(kPa)	(J)	(m)
5.0	4586.9 ± 408.98 C.V.= 8.92%	0.5 ± 0.02 C.V.= 4.84%	5666.7 ± 516.40 C.V.= 9.11%	0.01 ± 0.0 C.V.= 8.79%	1.4E-4 ± 9.3E-6 C.V.= 6.6%
10.0	3051.5 ± 468.97 C.V.= 15.37%	0.5 ± 0.07 C.V.= 13.64%	3500.0 ± 547.72 C.V.= 15.65%	0.01 ± 0.0 C.V.= 20.77%	2.1E-4 ± 4.3E-5 C.V.= 20.93%

Cuadro B.3 Esfuerzos de fractura σ_v (kPa), deformación de fractura ε_v (-), módulo de Young (kPa), energía requerida (J), promedio de películas de gelana-quitosano y diferentes concentraciones de plastificante (glicerol), en la prueba de fractura en tensión.

	Esfuerzo de fractura	Deformación de fractura	Módulo de Young	Energía requerida	Espesor
	Gelana 1%-Quitosano 0.05%	Gelana 1%-Quitosano 0.05%	Gelana 1%-Quitosano 0.05%	Gelana 1%-Quitosano 0.05%	Gelana 1%-Quitosano 0.05%
	σ_v (kPa)	ε_v (-)	(kPa)	(J)	(m)
5.0	455.0 ± 118.71 C.V.= 26.09%	0.2 ± 0.04 C.V.= 23.55%	3333.3 ± 1366.26 C.V.= 40.99%	3.7E-4 ± 1.5E-4 C.V.= 41.87%	1.2E-4 ± 7.7E-6 C.V.= 6.4%
10.0	145.6 ± 35.36 C.V.= 24.29%	0.1 ± 0.02 C.V.= 23.70%	1200.0 ± 447.21 C.V.= 37.27%	9.1E-5 ± 4.5E-5 C.V.= 49.51%	1.7E-4 ± 2.8E-5 C.V.= 17.13%
	Gelana 2%-Quitosano 0.05%	Gelana 2%-Quitosano 0.05%	Gelana 2%-Quitosano 0.05%	Gelana 2%-Quitosano 0.05%	Gelana 2%-Quitosano 0.05%
	σ_v (kPa)	ε_v (-)	(kPa)	(J)	(m)
5.0	13040.2 ± 935.52 C.V.= 7.17%	0.4 ± 0.03 C.V.= 6.79%	30000.0 ± 0.0 C.V.= 0.0%	0.026 ± 0.003 C.V.= 11.51%	1.0E-4 ± 9.6E-6 C.V.= 9.98%
10.0	3162.8 ± 365.97 C.V.= 11.57%	0.4 ± 0.06 C.V.= 16.31%	6833.3 ± 752.77 C.V.= 11.02%	0.01 ± 0.004 C.V.= 30.43%	2.3E-4 ± 8.4E-6 C.V.= 3.66%

Cuadro B.4 Esfuerzos de fractura σ_v (kPa), deformación de fractura ε_v (-), módulo de Young (kPa), energía requerida (J), promedio de películas de diferentes empaques comerciales, en la prueba de fractura en tensión.

Empaque	Esfuerzo de fractura σ_v (kPa)	Deformación de fractura ε_v (-)	Módulo de Young (kPa)	Energía requerida (J)	Espesor (m)
Envoltura de Aluminio (Nutri grain)	181257.7 ± 28757.9 C.V.= 15.9%	0.2 ± 0.06 C.V.= 24.7%	666666.7 ± 115470.05 C.V.= 17.3%	0.08 ± 0.02 C.V.= 22.6%	3.8E-5 ± 1.5E-6 C.V.= 3.84%
Envoltura de Aluminio (Cheetos)	265745.4 ± 26203.3 C.V.= 9.9%	1.03 ± 0.06 C.V.= 5.6%	200000.0 ± 0.0 C.V.= 0.0%	0.62 ± 0.06 C.V.= 9.42%	5.3E-5 ± 1.8E-6 C.V.= 3.32%
Envoltura tipo Celofán (Tía Rosa)	254020.9 ± 56487.57 C.V.= 22.2%	1.0 ± 0.06 C.V.= 5.97%	333333.3 ± 152752.52 C.V.= 45.8%	0.27 ± 0.04 C.V.= 14.5%	2.5E-5 ± 4.3E-6 C.V.= 17.5%
Envoltura de Plástico para Queso (Marca Libre)	177150.7 ± 8155.49 C.V.= 4.60%	0.8 ± 0.0 C.V.= 0.0%	133333.3 ± 57735.03 C.V.= 43.3%	0.11 ± 0.01 C.V.= 7.73%	1.9E-5 ± 1.3E-6 C.V.= 6.83%
Envoltura de Plástico (UCIRI café)	78835.4 ± 8185.46 C.V.= 10.4%	0.7 ± 0.17 C.V.= 24.7%	166666.7 ± 57735.03 C.V.= 34.6%	0.24 ± 0.07 C.V.= 30.3%	8.1E-5 ± 1.3E-6 C.V.= 1.59%
Empaque de Cartón (Sopa Maruchan)	15418.5 ± 218.32 C.V.= 1.42%	0.1 ± 0.0 C.V.= 0.0%	233333.3 ± 57735.03 C.V.= 24.7%	0.02 ± 3.7E-3 C.V.= 16.8%	3.5E-4 ± 2.7E-6 C.V.= 0.78%
Envoltura de Celofán (Galletas Caseras)	375663.5 ± 65428.84 C.V.= 17.4%	1.1 ± 0.15 C.V.= 13.5%	400000.0 ± 0.0 C.V.= 0.0%	0.49 ± 0.12 C.V.= 25.6%	2.7E-5 ± 4.9E-7 C.V.= 1.78%
Funda para Embutidos (Tripa Natural)	32320.3 ± 4362.60 C.V.= 13.5%	0.3 ± 0.06 C.V.= 21.6%	200000.0 ± 0.0 C.V.= 0.0%	0.03 ± 6.9E-3 C.V.= 26.6%	6.5E-5 ± 6.4E-6 C.V.= 9.8%
Funda para Embutidos (Tripa Sintética)	105262.7 ± 9025.33 C.V.= 8.6%	0.3 ± 0.06 C.V.= 21.6%	733333.3 ± 152752.52 C.V.= 20.8%	0.08 ± 0.03 C.V.= 37.2%	4.7E-5 ± 1.5E-6 C.V.= 3.14%

ANEXO C

Cuadro C.1 Permeabilidad al vapor de agua, promedio de películas de gelana sola y diferentes concentraciones de plastificante (glicerol).

	Gelana 2%			
	Permeabilidad (g/Pa·s·m ²)	Tiempo (min)	Humedad Relativa	Espesor (m)
5.0	4.46E-14 ± 1.69E-15 C.V.= 3.79%	20040	41±1%	1.3E-4 ± 1.47E-6 C.V.= 1.07%
10.0	7.38E-14 ± 1.13E-14 C.V.= 15.30%	20040	41±1%	2.5E-4 ± 8.07E-6 C.V.= 3.17%

Cuadro C.2 Permeabilidad al vapor de agua, promedio de películas de Quitosano solo y diferentes concentraciones de plastificante (glicerol).

	Quitosano 2%			
	Permeabilidad (g/Pa·s·m ²)	Tiempo (min)	Humedad Relativa	Espesor (m)
5.0	4.13E-14 ± 5.83E-15 C.V.= 14.14%	20040	40±1%	1.6E-4 ± 2.37E-5 C.V.= 14.96%
10.0	7.61E-14 ± 9.41E-15 C.V.= 12.36%	20160	41±1%	2.4E-4 ± 2.40E-5 C.V.= 9.85%

Cuadro C.3 Permeabilidad al vapor de agua, promedio de películas de Gelana-Quitosano y diferentes concentraciones de plastificante (glicerol).

	Gelana 1%-Quitosano 0.05%			
	Permeabilidad (g/Pa·s·m ²)	Tiempo (min)	Humedad Relativa	Espesor (m)
5.0	5.14E-14 ± 1.31E-15 C.V.= 2.54%	20160	41±1%	1.3E-4 ± 3.13E-6 C.V.= 2.33%
10.0	7.10E-14 ± 7.23E-15 C.V.= 10.18%	20040	41±1%	2.4E-4 ± 4.81E-6 C.V.= 1.99%
	Gelana 2%-Quitosano 0.05%			
	Permeabilidad (g/Pa·s·m ²)	Tiempo (min)	Humedad Relativa	Espesor (m)
5.0	4.89E-14 ± 2.57E-15 C.V.= 5.26%	20040	40±1%	1.4E-4 ± 7.02E-6 C.V.= 4.89%
10.0	8.05E-14 ± 1.07E-14 C.V.= 13.36%	20040	40±1%	2.7E-4 ± 9.56E-6 C.V.= 3.54%