



UNIVERSIDAD NACIONAL
AVENIDA DE
MEXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN
INGENIERÍA**

FACULTAD DE QUÍMICA

“PROPIEDADES DE FORMACIÓN DE PELÍCULAS DE
MEZCLAS λ -CARRAGENINA-QUITOSANO EN
RELACIÓN CON SUS PROPIEDADES
VISCOELÁSTICAS”

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRA EN INGENIERÍA

INGENIERÍA QUÍMICA – BIOINGENIERÍA

P R E S E N T A :

I. A. IXCHEL GIJÓN ARREORTÚA

TUTOR:

DR. ALBERTO TECANTE CORONEL



MÉXICO, D. F.

2011



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:	Dr. Javier Solorza Feria	CEPROBI – IPN
Secretario:	Dr. Míquel Gimeno Seco	FQ – UNAM
Vocal:	Dra. Verónica M. Hernández Izquierdo	FQ – UNAM
1er. Suplente:	Dra. Adriana I. Rodríguez Hernández	UAEH
2do. Suplente:	Dr. Alberto Tecante Coronel	FQ – UNAM

Sitio donde se desarrolló el tema:

Departamento de Alimentos y Biotecnología. Laboratorio 313, Edificio E.
Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México.

Dr. Alberto Tecante Coronel
Asesor del tema

AGRADECIMIENTOS

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca otorgada para la realización de este trabajo de maestría.

A la Universidad Nacional Autónoma de México y a su Facultad de Química por la oportunidad de formarme dentro de su programa de Maestría y Doctorado en Ingeniería.

A la Coordinación de Estudios de Posgrado por el apoyo brindado para la impresión de este trabajo.

A la I.A. Mariana Ramírez Gilly por su disposición y apoyo técnico durante las pruebas reológicas de los materiales.

A la Dra. Adriana Inés Rodríguez Hernández de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo (UAEH) por el acceso al equipo de medición de permeabilidad de gases. Así como a la I.A. Mayra López Ortega por el apoyo técnico brindado en estas pruebas.

Al Dr. Alberto Tecante Coronel por su confianza, apoyo, tiempo, pero sobre todo por su dedicación incondicional para la realización de esta tesis.

Finalmente de forma especial agradezco a los miembros del jurado:

Dr. Javier Solorza Feria

Dr. Míquel Gimeno Seco

Dra. Verónica M. Hernández Izquierdo

Dra. Adriana I. Rodríguez Hernández

Por sus valiosas sugerencias durante la revisión de este trabajo, ya que todas contribuyeron a su mejoramiento.

CONTENIDO

Agradecimientos	i
Índice de cuadros	iv
Índice de figuras	v
Resumen	1
Abstract	2
Introducción	3
Objetivos	4
General	4
Particulares	4
Hipótesis	5
Capítulo 1. GENERALIDADES	6
1.1 Películas comestibles	6
1.2 Métodos de preparación de películas comestibles	10
1.3 Quitosano	11
1.3.1 Estructura	11
1.3.2 Propiedades	12
1.4 Carrageninas	13
1.4.1 Estructura	14
1.4.2 Aplicaciones	16
1.5 Coacervación	17
1.6 Propiedades mecánicas	17
1.7 Propiedades de barrera	18
1.7.1 Difusión molecular en sólidos	19
1.7.2 Propiedades de transporte de masa de las películas poliméricas	20
1.7.3 Ecuaciones de permeabilidad para la difusión en sólidos	21
1.8 Reología	22
1.8.1 Viscoelasticidad	22
1.8.2 Cizalla oscilatoria	22
1.8.3 Caracterización del comportamiento viscoelástico de disoluciones precursoras de películas	24
Capítulo 2. ESTUDIOS PREVIOS	27
2.1 Películas de carragenina	27
2.2 Películas de quitosano	28
Capítulo 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL	31

3.1 Materiales	31
3.2 Metodología	31
3.2.1 Formulaciones iniciales de películas de λ -carragenina y quitosano	31
3.2.2 Formulaciones de películas de mezclas quitosano/ λ -carragenina	31
3.2.3 Disolución de los hidrocoloides	32
3.2.4 Adición de plastificante, vaciado y secado	33
3.2.5 Propiedades mecánicas	33
3.2.6 Propiedades de barrera: Permeabilidad al vapor de agua y al oxígeno	35
3.2.7 Determinaciones reológicas	37
3.2.8 Análisis estadístico	38
Capítulo 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	39
4.1 Efecto de la concentración de glicerol sobre las características cualitativas de las películas	39
4.2 Efecto de la relación de mezcla entre los polímeros	39
4.3 Propiedades mecánicas	40
4.3.1 Fuerza de fractura en punción	40
4.3.2 Fuerza de fractura en tracción	42
4.4 Propiedades de barrera	46
4.4.1 Permeabilidad al vapor de agua	46
4.4.2 Permeabilidad al oxígeno	50
4.5 Comportamiento al flujo	54
4.6 Comportamiento viscoelástico	60
Conclusiones	65
Referencias	67
Apéndice 1. Cálculos Estequiométricos	73
Apéndice 2. Tratamiento de Datos	74
Apéndice 3. Análisis Estadístico	77
Apéndice 4. Zonas de Viscoelasticidad Lineal	80
Apéndice 5. Películas de las Formulaciones Evaluadas	82
Apéndice 6. Propiedades de Barrera y de Esfuerzo en Tracción de Películas Naturales	84
Apéndice 7. Modelo de Maxwell	87

ÍNDICE DE CUADROS

Cuadro 1. Propiedades funcionales de películas comestibles.	7
Cuadro 2. Aplicaciones de películas comestibles en alimentos.	8
Cuadro 3. Características cualitativas de las películas individuales de quitosano y λ -carragenina.	39
Cuadro 4. Características cualitativas de las películas de las mezclas.	40
Cuadro 5. Esfuerzo de fractura promedio en punción.	41
Cuadro 6. Esfuerzo de fractura promedio en tracción.	43
Cuadro 7. Permeabilidad al vapor de agua promedio.	49
Cuadro 8. Permeabilidad promedio al oxígeno.	51
Cuadro 9. Propiedades mecánicas y de barrera.	54
Cuadro 10. Parámetros del modelo de Ley de la Potencia	59
Cuadro 11. Parámetros del modelo de Carreau–Yasuda.	59
Cuadro 12. Parámetros del modelo de Cross.	59
Cuadro 13. Análisis de varianza para el esfuerzo de fractura en la punción.	77
Cuadro 14. Análisis de varianza para el esfuerzo de fractura en la extensión.	77
Cuadro 15. Análisis de varianza para la permeabilidad del vapor de agua.	78
Cuadro 16. Análisis de varianza para la permeabilidad al oxígeno.	78
Cuadro 17. Análisis de varianza para la viscosidad muestras λ -carragenina.	78
Cuadro 18. Análisis de varianza para G' , muestras λ -carragenina.	79
Cuadro 19. Análisis de varianza para G'' , muestras λ -carragenina.	79
Cuadro 20. Análisis de varianza para $\tan \delta$, muestras λ -carragenina.	79
Cuadro 21. Permeabilidad al vapor de agua, permeabilidad al oxígeno y esfuerzo en tracción de varios plastificantes usados en películas a base de polisacáridos.	84
Cuadro 22. Permeabilidad al vapor de agua, permeabilidad al oxígeno y esfuerzo en tracción de varios plastificantes usados en películas a base de proteínas.	85
Cuadro 23. Parámetros del Modelo de Maxwell para soluciones de λ -carragenina/quitosano.	87

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Estructura química del quitosano.	12
Figura 2. Carrabiosa: unidad básica de las fracciones de carragenina.	14
Figura 3. Representación esquemática de las diferentes unidades repetitivas de las fracciones de carragenina.	15
Figura 4. Conformación molecular de las carrageninas κ , ι y λ .	16
Figura 5. Señal típica obtenida del equipo de pruebas SINTECH 1/S durante la punción o extensión de una película.	18
Figura 6. Fenómenos de transferencia de masa y sus coeficientes característicos.	19
Figura 7. Proceso de activación.	21
Figura 8. Respuesta del esfuerzo de un sólido ideal, un líquido newtoniano y un fluido viscoelástico.	23
Figura 9. Curva maestra para la respuesta mecánica oscilatoria.	25
Figura 10. Máquina de pruebas mecánicas SINTECH 1/S.	34
Figura 11. a) Soporte metálico para determinar la fuerza de fractura en punción. b) Punta cilíndrica.	34
Figura 12. a) Dimensiones de la celda de prueba de doble fondo. b) Diagrama de celda de doble fondo para evaluar el coeficiente de transmisión de vapor de agua.	36
Figura 13. Celda manométrica utilizada en la determinación de permeabilidad al oxígeno.	37
Figura 14. Esfuerzo de fractura promedio en punción.	43
Figura 15. Esfuerzo de fractura promedio en tracción.	46
Figura 16. Relación entre el esfuerzo de fractura en la punción y el esfuerzo de fractura en la extensión de las películas.	47
Figura 17. Permeabilidad promedio al vapor de agua.	50
Figura 18. Permeabilidad promedio al oxígeno.	52
Figura 19. Relación entre la permeabilidad al vapor de agua y la permeabilidad al oxígeno de las películas.	53
Figura 20. Curvas de viscosidad para soluciones de λ -carragenina.	55
Figura 21. Curvas de viscosidad para soluciones de λ -carragenina/quitosano.	56
Figura 22. Curvas de viscosidad para soluciones de quitosano.	56

Figura 23. Correlación de los modelos reológicos con la viscosidad de soluciones de λ -carragenina.	58
Figura 24. Correlación de los modelos reológicos con la viscosidad de soluciones de λ -carragenina/quitosano.	58
Figura 25. Espectros dinámicos de soluciones con 2% de λ -carragenina.	61
Figura 26. Espectros dinámicos de soluciones con 0.5% de quitosano.	62
Figura 27. Espectros dinámicos de soluciones de λ -carragenina/quitosano.	62
Figura 28. Variación de la tangente del ángulo de desfase con la frecuencia de soluciones de λ -carragenina a diferentes concentraciones de glicerol.	63
Figura 29. Variación de la tangente del ángulo de desfase con la frecuencia de soluciones con 0.5% de quitosano a diferentes concentraciones de glicerol.	64
Figura 30. Variación de la tangente del ángulo de desfase con la frecuencia angular de soluciones de λ -carragenina/quitosano.	64
Figura 31. Barrido de deformación a 25 °C de soluciones de λ -carragenina.	80
Figura 32. Barrido de deformación a 25 °C de soluciones de quitosano.	80
Figura 33. Barrido de deformación a 25 °C de soluciones de λ -carragenina/quitosano.	81
Figura 34. Espectros dinámicos de soluciones de λ -carragenina/quitosano.	88

RESUMEN

Se evaluaron las propiedades mecánicas y de barrera de películas de λ -carragenina, quitosano y sus mezclas, así como el comportamiento de flujo y viscoelástico de las soluciones precursoras por medio de ensayos de fuerza de fractura en punción y en tracción y de permeabilidad al vapor de agua y al oxígeno. Los comportamientos de flujo y viscoelástico a 25 °C se determinaron mediante la variación de la viscosidad con la velocidad de deformación en cizalla y la variación de G' , G'' y $\tan \delta$ con la frecuencia angular, respectivamente, de soluciones precursoras de λ -carragenina y quitosano con diferentes concentraciones de glicerol como plastificante y de soluciones de λ -carragenina/quitosano en proporciones de 92:08, 80:20 y 57:43, respectivamente.

Las películas se elaboraron por vaciado sobre una superficie plana y evaporación de la fase acuosa a 40 °C durante 18 horas. Las películas de quitosano y de λ -carragenina fueron homogéneas, flexibles y fácilmente manipulables. Las películas de quitosano fueron translúcidas y brillantes y las de λ -carragenina fueron opacas. Las películas compuestas tuvieron una superficie rugosa debido a la sedimentación de coacervados de λ -carragenina-quitosano durante el vaciado. La flexibilidad y la permeabilidad al vapor de agua y al oxígeno de las películas de quitosano, aumentaron con el incremento de la concentración de glicerol. La permeabilidad al oxígeno de las películas de λ -carragenina disminuyó con el incremento de concentración de glicerol. Asimismo, sus correspondientes esfuerzos de fractura en punción y en tracción disminuyeron al aumentar la concentración de plastificante. La proporción de componentes y la concentración total de biopolímero afectaron las propiedades mecánicas y de barrera de las películas compuestas preparadas con una concentración constante de glicerol. Las soluciones formadoras de película mostraron un comportamiento no newtoniano fluidificado por cizalla correlacionado por los modelos de ley de potencia, Cross y Carreau-Yasuda. La viscosidad de las soluciones de quitosano aumentó con el aumento de la concentración de glicerol. El módulo de pérdida, G'' , de las soluciones precursoras fue mayor que el módulo de almacenamiento, G' , excepto para las mezclas con 57:43 y 80:20, λ -carragenina-quitosano, respectivamente. Las películas de quitosano con 0.175 y 0.225% de glicerol, tuvieron la menor permeabilidad al vapor de agua y aquellas de λ -carragenina la menor permeabilidad al oxígeno. Las películas de λ -carragenina con 1.5% de glicerol tuvieron las mejores propiedades mecánicas.

ABSTRACT

The mechanical and barrier properties of films of λ -carrageenan, chitosan and their mixtures and the flow and viscoelastic behavior of the film-forming solutions were assessed by means of fracture force in puncture and tension as well as water vapor and oxygen permeability tests. The flow and viscoelastic behaviors at 25 °C were determined by the variation of viscosity with shear rate and the variation of G' , G'' and $\tan \delta$ with angular frequency, respectively, of film-forming solutions of λ -carrageenan and chitosan with different concentrations of glycerol as plasticizer and λ -carrageenan/chitosan with 92:08, 80:20 and 57:43 ratios, respectively.

Films were prepared by casting onto a flat surface and evaporation of the aqueous phase at 40 °C for 18 hours. Chitosan and λ -carrageenan films were homogeneous, flexible and easy to handle. Chitosan films were translucent and glossy and those of λ -carrageenan were opaque. Two-component films had a rough surface because of sedimentation of λ -carrageenan-chitosan coacervates during casting. The flexibility and water vapor and oxygen permeability of chitosan films increased with the increase in glycerol concentration. Oxygen permeability of λ -carrageenan films decreased with the increase in glycerol concentration. Likewise, their corresponding fracture stresses in puncture and extension decreased with the increase in plasticizer concentration. The proportion of both biopolymers and the total biopolymer concentration modified the mechanical and barrier properties of two-component films prepared with a constant glycerol concentration. Film-forming solutions exhibited a shear-thinning non-Newtonian behavior correlated by the power law, Cross and Carreau-Yasuda models. The viscosity of chitosan solutions increased with the increase in glycerol concentration. The loss modulus, G'' , of the film-forming solutions was greater than the storage modulus, G' , except for the mixtures with 57:43 and 80:20, λ -carrageenan-chitosan, respectively. Chitosan films with 0.175 and 0.225% glycerol, had the lowest water vapor permeability and λ -carrageenan films the lowest oxygen permeability. λ -carrageenan films with 1.5% glycerol had the best mechanical properties.

INTRODUCCIÓN

El empaque es uno de los procesos más importantes para mantener la calidad de los alimentos durante su almacenamiento, transporte y uso final. La mayoría de los materiales de empaque son fabricados a partir de plásticos sintéticos muchos de los cuales no son reciclables o biodegradables. Por tal situación en la actualidad se ha observado un creciente interés en la búsqueda y desarrollo de películas y recubrimientos comestibles con buenas propiedades funcionales de empaque y hechos con materiales biodegradables. Para la fabricación de tales películas y recubrimientos se necesita de un componente capaz de formar una matriz estructural con suficiente cohesión. Entre los polímeros naturales más utilizados para desarrollar películas y recubrimientos comestibles se encuentran los polisacáridos y entre ellos el quitosano y la carragenina, los cuales son utilizados en el presente trabajo.

El quitosano es el único polisacárido natural que contiene grupos catiónicos. Se obtiene generalmente por desacetilación alcalina de la quitina. Su uso en el caso de películas comestibles se ha investigado debido a que representa una gran fuente biodegradable, no tóxica, renovable y natural. Debido a su naturaleza policationica forma compuestos polielectrolíticos con polianiones de origen natural y sintético.

Las carrageninas son un grupo complejo de polisacáridos sulfatados extraídos de distintas especies de algas rojas de la clase rodofícea. Las fracciones más importantes de carragenina se denominan kappa (κ), iota (ι) y lambda (λ), y difieren entre sí en el número y posición de los grupos éster sulfato, así como por la presencia o ausencia de moléculas 3,6-anhidro-D-galactosa. La λ -carragenina no forma geles, pero tiene propiedades espesantes, de suspensión y solubilidad en agua fría.

En este trabajo se fabricaron películas de quitosano, λ -carragenina y mezclas de ambos, con el objetivo de estudiar y comparar sus propiedades de barrera y mecánicas para determinar si existe un efecto de sinergia debido a la interacción entre los dos polímeros con la idea de mejorar las propiedades de las películas a base de mezclas en relación con aquellas preparadas con los polímeros individuales. También se examinaron las propiedades viscoelásticas de las soluciones precursoras de películas debido a que es importante conocerlas para diseñar procesos así como para aplicarlas como recubrimiento en forma líquida sobre el alimento o por inmersión, aspersión o goteo.

OBJETIVOS

General

Determinar las propiedades de películas de λ -carragenina, quitosano y mezclas de ambos, mediante pruebas mecánicas y de permeabilidad, así como el comportamiento viscoelástico de las soluciones precursoras, para caracterizarlas como materiales de recubrimiento o películas con uso potencial en alimentos.

Particulares

1. Encontrar las formulaciones que permitan obtener películas de λ -carragenina y quitosano con las propiedades mecánicas y de barrera más adecuadas para su uso como materiales de barrera y protección.
2. Determinar las condiciones que permitan la formación de complejos de λ -carragenina y quitosano para preparar películas de sus mezclas, evaluar sus propiedades mecánicas y de barrera para compararlas con las de los componentes individuales.
3. Medir la fuerza de fractura en punción y en tracción de películas de λ -carragenina, quitosano y sus mezclas para determinar, comparar y evaluar sus propiedades mecánicas.
4. Determinar la permeabilidad al vapor de agua y al oxígeno de películas de λ -carragenina, quitosano y sus mezclas para determinar, comparar y evaluar su capacidad de transmisión de agua y de oxígeno.
5. Determinar el comportamiento de flujo estacionario y viscoelástico de las soluciones precursoras de películas de λ -carragenina, quitosano y sus mezclas, para determinar su viscosidad, módulos dinámicos, comparar y evaluar las propiedades en solución de los componentes macromoleculares.

HIPÓTESIS

La combinación de un polianión, λ -carragenina, con un polication, quitosano, producirá películas con mayor resistencia mecánica y menor permeabilidad con respecto a las elaboradas con los polímeros individuales. En el caso de las soluciones precursoras, también se espera un efecto de sinergia entre los componentes mezclados en relación con los componentes individuales.

CAPÍTULO 1. GENERALIDADES

1.1 Películas comestibles

Una película comestible es definida como una estructura formada por varias capas delgadas y continuas constituidas de materiales que pueden ser ingeridos por los seres vivos, las cuales actúan como barrera a la transferencia de humedad, oxígeno, dióxido de carbono, aromas y lípidos, principalmente, que proveen un medio para transportar aditivos, e.g. antioxidantes, antimicrobianos, sabores, colores, y mejorar las características de manipulación o integridad estructural del alimento (Krochta & De Mulder-Johnston, 1997; Robertson, 2006). Las películas son elaboradas a partir de polímeros naturales que se pueden consumir sin ningún riesgo y que en ocasiones pueden llegar a aportar algunos nutrientes. Los recubrimientos comestibles son una capa delgada de un material no tóxico y fácil de ingerir que se forma directamente sobre un alimento. Estos materiales son aplicados en forma líquida sobre el alimento por inmersión, aspersion o goteo, mientras que las películas son estructuras preformadas que se colocan posteriormente sobre el alimento o entre los componentes de este a manera de empaque (Vázquez-Gil, 2008).

El empaque de alimentos se refiere a la conservación y protección de todos los tipos de alimentos y sus materias primas, en particular contra el deterioro por oxidación y por crecimiento microbiano, para ampliar su vida de anaquel. El uso intensivo de materiales sintéticos como componentes de empaques para alimentos ha dado lugar a graves problemas ecológicos debido a su falta total de biodegradabilidad (Tharanathan, 2003), produciendo a nivel mundial un problema serio debido a la acumulación de residuos sólidos. Con el propósito de reducir el impacto en la contaminación ambiental que esto genera, las películas o recubrimientos comestibles ofrecen una alternativa de empaque sin costo ambiental. Asimismo, resultan ser una opción innovadora que puede ofrecer varias ventajas en la protección y conservación de alimentos (Krochta & De Mulder-Johnston, 1997). Las películas comestibles no están diseñadas para reemplazar a los empaques sintéticos. Su importancia radica en su capacidad para mejorar la calidad del alimento en general, extender el tiempo de vida de anaquel y mejorar la eficiencia económica de los materiales para empaque. Las propiedades funcionales que ofrecen las películas comestibles dependen de los componentes de los cuales estén fabricadas. En el Cuadro 1 se

presentan algunas de las propiedades funcionales de las películas comestibles cuando son aplicadas en alimentos (Kester & Fennema, 1986).

Cuadro 1. Propiedades funcionales de películas comestibles.

Reducción de la pérdida de humedad.
Reducción del transporte de gases (CO₂ y O₂).
Reducción de la migración de aceites y grasas.
Reducción del transporte de solutos.
Mejora de las propiedades mecánicas y de manejo de alimentos.
Proveimiento de integridad estructural a los alimentos.
Retención de componentes volátiles.
Contención de aditivos.

Para muchas aplicaciones en alimentos la característica funcional más importante es el control del contenido de humedad y de la actividad de agua (a_w), mediante la reducción del intercambio (pérdida o ganancia) de humedad entre el alimento y el medio circundante, evitando grandes cambios los cuales pueden afectar el color y la textura. El mecanismo principal de transporte de agua es por difusión de la fase vapor, la cual es impulsada por un gradiente de potencial químico del agua en diferentes locaciones. La humedad puede migrar por otros mecanismos, como el movimiento del líquido causado por fuerzas capilares y la desorción en la superficie del agua adsorbida en la interface sólida (Kester & Fennema, 1986). La naturaleza de la película o recubrimiento es de gran importancia ya que mientras mayor sea la hidrofiliidad del material con el que es elaborada la película, mayor será su permeabilidad al vapor de agua y menor será el control de humedad. Por el contrario si el material utilizado es más hidrófobo, e.g. de naturaleza lipídica, se presentan mejores propiedades de barrera ante la migración de humedad (Vázquez-Gil, 2008).

Para determinar la aplicación que se le dará a una determinada película o recubrimiento se deben tomar en cuenta tanto sus propiedades de protección, sensoriales y funcionales, como su compatibilidad desde el punto de vista sensorial, fisicoquímico y de su naturaleza (Biquet & Labuza, 1988). En el Cuadro 2 se resumen algunas de las aplicaciones más importantes en la industria de alimentos.

Cuadro 2. Aplicaciones de películas comestibles en alimentos.

Propósito	Aplicaciones
Proveer protección individual contra humedad y oxígeno	Pescado fresco, quesos, carne y derivados, alimentos secos y de humedad intermedia, botanas
Retardar el crecimiento microbiano externo	Alimentos de humedad intermedia
Controlar el balance de humedad dentro de un alimento que va a ser procesado o es heterogéneo	Pays, pizzas, pasteles, emparedados, alimentos congelados
Mejorar las propiedades mecánicas de un alimento que va a ser procesado	Cacahuates, camarones, jaiba, botanas
Mejorar la integridad estructural para reforzar la estructura del alimento	Carne reestructurada, alimentos liofilizados, pescado
Restringir la migración de humedad	Alimentos batidos, horneados y congelados, frutas
Mejorar la apariencia del alimento añadiendo brillo	Productos de confitería, nueces, frutas de humedad intermedia, botana, productos de panificación
Impartir o mejorar color, sabor y Palatabilidad	Alimentos diversos
Contener porciones para disolver después y proteger las piezas que estarán dentro de tazas o bolsas	Nutrientes, aditivos, enzimas, sopas deshidratadas, té o café instantáneo, sazónadores y edulcorantes.

Fuente: Vázquez-Gil, 2008.

Los componentes con los que se fabrican las películas comestibles se pueden dividir en tres categorías: hidrocoloides (proteínas y polisacáridos), lípidos y mezclas también llamadas películas de componentes compuestos. Las películas que son elaboradas a partir de hidrocoloides pueden ser usadas en aplicaciones donde el control de la migración del vapor de agua no es el objetivo; presentan buenas propiedades de barrera a gases y lípidos, poseen propiedades mecánicas deseables (Greener & Fennema, 1994). Generalmente, los recubrimientos formados con polisacáridos exhiben una elevada permeabilidad al vapor de agua, debido a su naturaleza hidrofílica. Los polisacáridos son cadenas largas lineales o ramificadas formadas por unidades glucosídicas, aunque también pueden tener unidades de

fructano, entre otras y que, en promedio, poseen dos, e.g. quitina, o tres, e.g. celulosa, grupos hidroxilo por cada unidad de repetición. Por ello, son capaces de formar puentes de hidrógeno con el agua y en consecuencia hidratarse y disolverse total o parcialmente haciendo que la viscosidad de la fase acuosa aumente o incluso que dicha fase forme geles (Ruiz-Ramos, 2004). Las proteínas son buenas para formar películas que en la mayoría de los casos tienen una pobre permeabilidad al vapor de agua. Las principales proteínas empleadas para preparar películas compuestas comestibles son: colágeno, gelatina, proteínas de la leche, proteínas derivadas de los cereales y proteínas oleosas, entre otras.

Los lípidos otorgan a las películas propiedades de barrera excelentes, principalmente al vapor de agua debido su naturaleza hidrofóbica, baja polaridad y capacidad de formar una red molecular densa y ordenada, sin embargo, carecen de integridad y estabilidad estructural. La permeabilidad al vapor de agua de películas de lípidos incrementa con el aumento de la polaridad, ramificación e insaturación (Baldwin et al. 1997). Las películas pueden ser formuladas para combinar las ventajas de los hidrocoloides y de los lípidos, con el propósito de mejorar, complementar y aumentar sus propiedades funcionales disminuyendo las desventajas que presenta cada componente por separado (Greener & Fennema, 1994). Varios materiales pueden ser incorporados en las películas con dos propósitos: impartirles diferentes propiedades, e.g. mecánicas, nutricionales, sensoriales, y hacerlas vehículos de aditivos que llevan a cabo una función específica.

Los plastificantes pueden definirse como compuestos de baja volatilidad que se añaden a las soluciones precursoras con la finalidad de formar las películas y recubrimientos modificando ciertas propiedades mecánicas y de permeabilidad. Reducen la fragilidad, imparten flexibilidad e incrementan la dureza y resistencia al corte de la película, ya que estos compuestos disminuyen las fuerzas intramoleculares de las cadenas adyacentes de polímero haciendo que disminuyan las fuerzas de cohesión y tensión, la temperatura de transición vítrea y las propiedades de barrera a gases, solutos y vapor de agua. La influencia del plastificante depende de su concentración, estructura química, grado de dispersión en la película y del grado de interacción con el polímero. Existen dos tipos de efecto plastificante: la plastificación interna debida a la modificación de la estructura química del polímero y la plastificación externa por adición de un agente que modifica la organización en la estructura tridimensional del polímero; el segundo tipo es el que se emplea en el caso

de películas y recubrimientos comestibles. Entre los plastificantes más usados en la industria de alimentos están (Vázquez-Gil, 2008; Orendain-Calderón 2008):

- Mono, di y oligosacáridos, e.g. glucosa, jarabes de fructosa o glucosa, miel.
- Polioles, e.g. sorbitol, glicerol, polietilenglicol y los derivados de glicerol.
- Lípidos y derivados como ácidos grasos, monoacilgliceroles, derivados éster, fosfolípidos, aceites, acetogliceridos, lecitina y ceras.

Cuando un polímero se aplica sobre una superficie o matriz, operan fuerzas de cohesión y de adhesión. El grado de cohesión afecta las propiedades de la película así como la densidad, la porosidad, permeabilidad, flexibilidad y fragilidad. Se han desarrollado muchas técnicas para formar películas directamente sobre la superficie del alimento o como estructuras preformadas.

1.2 Métodos de preparación de películas comestibles

Para materiales precursores de películas, dispersos en soluciones acuosas, es necesaria la remoción del disolvente para formar la película sólida. La solidificación de la masa fundida por congelación es una técnica común para preparar películas elaboradas a base de lípidos. De manera similar a la velocidad de remoción del disolvente, la velocidad de enfriamiento juega un papel importante sobre las propiedades físicas de las películas, influenciando de manera predominante el estado polimórfico, así como el grado de recristalización en la película solidificada.

La inmersión es un método adecuado para alimentos que requieren varias aplicaciones de recubrimiento o necesitan una cobertura sobre una superficie irregular. Después de la inmersión el exceso de material es retirado del producto, entonces es secado para permitir la solidificación del recubrimiento. Este método es utilizado para aplicarlo a películas de mono glicéridos acetilados, a carnes, pescados y para la aplicación de recubrimientos de cera a frutas y vegetales.

La aspersion es utilizada para recubrimientos más finos y uniformes, es un método más adecuado para aplicarlo sobre un lado de la superficie del alimento, por ejemplo, cuando la

costra de la pizza es expuesta a una salsa húmeda; también puede ser usado para aplicar como una segunda capa.

El casting o vaciado en una superficie plana es una técnica útil para formar películas independientes. La solución se esparce sobre una superficie plana, se seca y la evaporación del disolvente permite que se forme la película (Greener & Fennema, 1994).

1.3 Quitosano

El quitosano es un polímero catiónico generalmente obtenido por desacetilación alcalina de la quitina, componente principal del exoesqueleto de los crustáceos tales como camarones. Las características del quitosano son afectadas principalmente por su peso molecular y su grado de desacetilación (Berger et al. 2004). Es el segundo polisacárido más abundante después de la celulosa cuya estructura es menos acetilada que la quitina. Aunque se presenta de forma natural en ciertos hongos, su contenido es en bajas concentraciones, por lo tanto su producción está basada principalmente en el procesado de su precursor, la quitina, la cual se encuentra extensamente distribuida en la naturaleza.

La quitina (del griego *tunic*, envoltura) es uno de los polisacáridos más abundantes sobre la tierra, se encuentra en una gran variedad de animales marinos, insectos, algas, hongos y levaduras. Forma parte principalmente de la pared celular de los hongos, levaduras y algas verdes, cafés y rojas, del exoesqueleto de crustáceos e insectos; se la ha encontrado en los caparazones y cáscaras de crustáceos como camarones, jaibas, cangrejos, almejas, ostras, calamares y langostas, así como en las alas de algunos insectos. La función principal de la quitina en dichos organismos es actuar como material estructural y de defensa, mejorando la rigidez mecánica para el mantenimiento de la morfología (Pastor & Higuera, 2004).

1.3.1 Estructura

El quitosano, considerado una amina primaria, es un copolímero binario lineal constituido mayoritariamente por unidades repetidas de D-glucosamina (2-amino-2-desoxi-D-glucopiranosas) y una baja cantidad de residuos N-acetilglucosamina (2-acetamido-2-desoxi-D-glucopiranosas) unidos por enlaces glucosídicos β (1,4), como se muestra en la Figura 1 (Harish-Prashanth & Tharanathan, 2007).

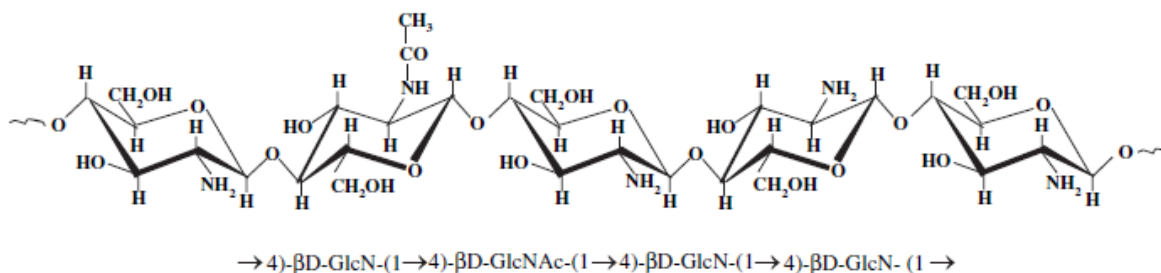
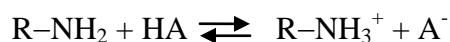


Figura 1. Estructura química del quitosano.

1.3.2 Propiedades

La solubilidad a pH ácido e insolubilidad a pH básico es una propiedad característica del quitosano comercial. Generalmente su solubilidad está determinada por el pH, la fuerza iónica del disolvente y su contenido de iones (Smidsrod et al. 1994). El pH está relacionado con la carga de las unidades de D-glucosamina; una mayor cantidad de grupos amino libres resulta en una más fácil disolución a bajo pH. La presencia de grupos amino a lo largo de la cadena de quitosano permite su disolución en ácidos diluidos, por medio de la protonación de esos grupos, mediante el siguiente equilibrio:



La densidad de carga del quitosano depende del grado de acetilación de su cadena; un bajo grado de acetilación significa un poli-ión altamente cargado en solución ácida. El quitosano es un polímero catiónico sensible al pH; cuando el pH del disolvente es mayor que su pKa (= 6.5) este es insoluble, mientras que a menor pH está cargado positivamente y es soluble en agua aunque es considerado un ácido débil. Se disuelve en ácido clorhídrico y ácidos orgánicos acuosos como el fórmico, acético, oxálico y láctico. El grado de solubilidad depende de la concentración y del tipo de ácido. Las soluciones acuosas de algunos ácidos como el fosfórico, sulfúrico y cítrico, no son buenos disolventes. La viscosidad de soluciones de quitosano es afectada notablemente por su grado de acetilación y su peso molecular. Este polisacárido produce en general soluciones altamente viscosas (Rosca et al. 2005; Vázquez-Gil, 2008).

El quitosano tiene baja toxicidad, es biodegradable, biocompatible, tiene actividad terapéutica, es hemostático, hipocolesterolémico, bacteriostático, posee propiedades antitumorales, de formación de películas, de adsorción de metales y capacidad de formar

geles, de interacción con péptidos o proteínas, es floculante y quelante (Rosca et al. 2005). Debido a sus propiedades fisicoquímicas y funcionales el interés por el quitosano va en aumento. Dicho interés está particularmente enfocado en la gran variedad de aplicaciones y formas de uso que puede tener, las cuales han llegado a abarcar campos como el tratamiento de aguas, la medicina, la biotecnología, los cosméticos y productos de cuidado personal, la industria papelera y textil (Pastor & Higuera, 2004).

El quitosano reúne una serie de características físicas, químicas y biológicas que justifican su introducción en la formulación de alimentos, ya que pueden mejorar sus características nutricionales, higiénicas o sensoriales. Tiene varias aplicaciones ya sea como aditivo en varios productos debido a sus propiedades como espesante, emulsificante y gelificante, así como mejorador de textura ya que fija agua y grasa. Es también utilizado como estabilizante del color, antioxidante debido a su habilidad de quelar iones metálicos involucrados en la catálisis de reacciones oxidativas y agente coadyuvante para extender la vida de anaquel de encurtidos. En bebidas es usado como agente floculante de taninos y proteínas, principalmente en la clarificación de vinos y zumos, a la vez retarda el obscurecimiento enzimático de jugos y se emplea como conservante. Tiene además usos como liberador de ingredientes funcionales, desacidificante del extracto de café, coagulante de suero de quesería, regulador de la formación de cristales de hielo en alimentos congelados, es adicionado como fibra dietética y como agente purificador de azúcar. Además, tienen la capacidad de formar películas biodegradables las cuales han sido extensamente estudiadas y se han llegado a considerar una opción innovadora para su aplicación en envases de alimentos ya que presentan buenas propiedades mecánicas y de barrera (Pastor & Higuera, 2004; Vázquez-Gil, 2008).

1.4 Carrageninas

Las carrageninas son una familia de galactanas sulfatadas extraídas de las algas rojas de la clase rodofícea, géneros *Chondrus*, *Gigartina*, *Hypnea*, *Euchema* y *Furcellaria*, con una estructura a base de uniones glucosídicas alternadas β -(1→3) y α -(1→4) que se caracterizan por tener un contenido de ésteres sulfato entre 15 a 41% masa dotando al polisacárido de una carga neta negativa por lo cual se le considera como un polielectrolito. Dentro de las carrageninas de importancia comercial se encuentran las fracciones iota (ι),

kappa (κ) y lambda (λ) así como las minoritarias mu (μ), nu (ν), theta (θ) y xi (ξ). Estas fracciones son extraídas en diferente proporción de varias algas marinas pertenecientes principalmente a las familias *Gigartinaceae*, *Hypneaceae* y *Solieriaceae*, encontrándose como forma predominante la producción de carragenina a través de la especie *Chondrus crispus* también llamado musgo irlandés y en menor proporción en la actualidad se extrae a partir de numerosas especies de los géneros *Iridaea*, *Gigartina*, *Hypnea* y *Eucheuma* (Flores-Serralde, 2006).

1.4.1 Estructura

Las carrageninas son polisacáridos lineales de galactanas sulfatadas cuya estructura base es una secuencia repetitiva de un disacárido, mientras que la extensión, la posición de la sulfatación y la presencia o ausencia del anillo anhidro, dan como resultado las diferencias estructurales prevaecientes en las diferentes fracciones de carragenina, cuyas estructuras se muestran en la Figura 2 (Van de Velde & De Ruiter, 2002).

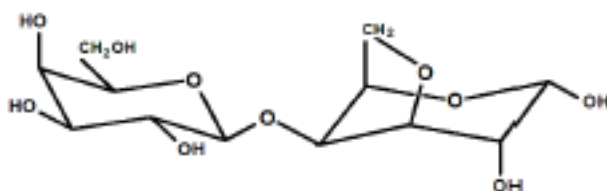


Figura 2. Carrabiosa: unidad básica de las fracciones de carragenina.

Las carrageninas μ y ν son precursores biológicos de las carrageninas κ y ι , respectivamente. Para transformar las carrageninas κ y ι a partir de sus precursores biológicos μ y ν se utilizan algas de la especie *Eucheuma cottoni* que mediante la utilización de un álcali y elevadas temperaturas favorecen dicha transformación. Las cuatro carrageninas μ , ν , κ y ι y sus híbridos se caracterizan por formar soluciones que gelifican en presencia de iones. Por otro lado, las carrageninas λ , θ y ξ no tienen la propiedad de gelificar, la carragenina λ en medios acuosos produce soluciones muy viscosas (Flores-Serralde, 2006). Como se muestra en la Figura 3 la diferencia estructural entre la κ y la ι es que la primera únicamente tiene un grupo sulfato en el carbono 4 de la D-galactosa y la segunda tiene 2 sustituyentes sulfato con el segundo localizado en la 3,6 anhidro galactosa, mientras que la fracción λ difiere de las dos anteriores porque no posee el anillo anhidro lo que origina cambios en la conformación molecular generando plegamientos a lo largo de la

cadena. Se conoce que las fracciones de carragenina forman dobles hélices y su análisis de difracción de rayos X muestra tres residuos de sacáridos en cada vuelta completa de la cadena; con este modelo se establece que los grupos sulfato se localizan en la parte externa de las cadenas y que la doble hélice se estabiliza por puentes de hidrógeno intermoleculares como se muestra en la Figura 4 (Flores-Serralde, 2006).

La λ -carragenina es una galactana cuya estructura es una cadena alternada de O-sulfato- β -D-galactosa-(1 \rightarrow 4)-O-2,6-disulfato- α -D-galactosa. La preparación de grado alimenticio puede llegar a contener aproximadamente 35% de grupos éster sulfato en peso, pero ausencia del anillo anhidro. Con este grado de sulfatación el polisacárido muestra un comportamiento típico de un polielectrolito fuerte. En la λ -carragenina la hidrofobicidad es débil y la repulsión debida a la densidad de carga previene la gelificación (Zhou et al. 2006).

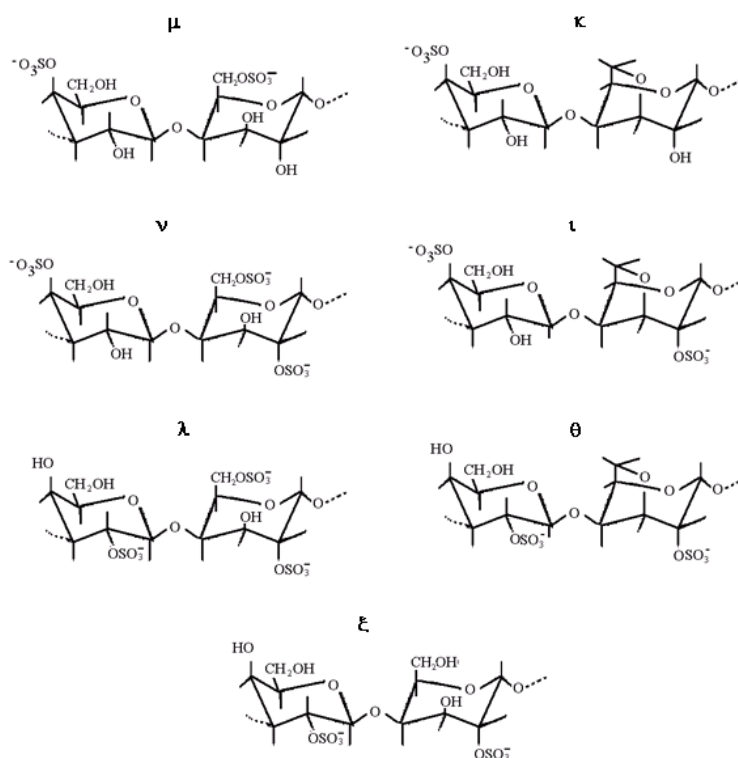


Figura 3. Representación esquemática de las diferentes unidades repetitivas de las fracciones de carragenina.

Las diferencias estructurales entre las fracciones de carragenina, los factores ambientales y las variaciones en la fuente y en los métodos de extracción, permiten obtener una gran diversidad de propiedades fisicoquímicas y funcionales a partir de este polisacárido (Badui,

1994; Rangel-Álvarez, 2000). Las carrageninas son solubles en disolventes muy polares y cuando se disuelven en agua dan lugar a soluciones muy viscosas, debido a la estructura lineal de la molécula y a su naturaleza polielectrolítica. La repulsión mutua de los grupos éster sulfato cargados negativamente a lo largo de la cadena del polímero causa que la molécula esté altamente extendida, mientras que su naturaleza hidrofílica hace que se rodee de moléculas de agua. La viscosidad de las soluciones de carragenina depende de la concentración, del tipo de carragenina, del peso molecular, del pH y de la presencia de otros solutos. Datos experimentales han corroborado el comportamiento reológico de soluciones de carragenina, reportando que la viscosidad se incrementa con la concentración y peso molecular de las fracciones de carragenina y disminuye al aumentar la temperatura de la solución (Rangel-Álvarez, 2000).

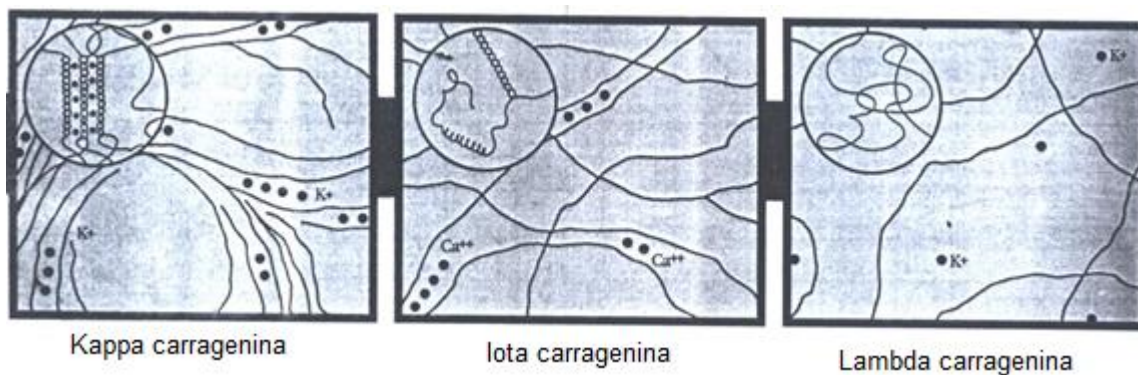


Figura 4. Conformación molecular de las carrageninas κ , ι y λ (Thomas, 1999).

1.4.2 Aplicaciones

Las carrageninas tienen un amplio campo de aplicaciones no sólo en la industria de alimentos, sino también en la industria farmacéutica, agricultura, cosméticos y aplicaciones industriales como la explotación minera. En alimentos la carragenina se utiliza como agente gelificante, para incrementar la viscosidad, como espesante y estabilizante, proporciona atributos organolépticos como suavidad, cuerpo, carácter cremoso, palatabilidad y una mejor apariencia. Debido a la alta capacidad de las carrageninas de interactuar con las proteínas de la leche, se emplea en distintos productos lácteos, como postres congelados, queso cottage, crema, leche de chocolate, yogurt, helados y en productos instantáneos. Además de aplicaciones en leche, la carragenina se utiliza en agua principalmente en postres que no requieren refrigeración. Se adiciona como mezcla seca en productos que son reconstituidos por el consumidor o formulados para preparaciones en agua caliente o fría.

También en algunos productos cárnicos se adiciona buscando texturas y propiedades reológicas adecuadas y como recubrimiento en pescado congelado para protegerlo de quemaduras por la congelación o desintegración mecánica durante su manejo. Otras aplicaciones más recientes de las carrageninas en alimentos son en la estabilización de otras proteínas como la de soya y las del cacahuete, también con base en su capacidad de interactuar con proteínas se utilizan en la clarificación de bebidas como cerveza y algunos vinos. La λ -carragenina, al no formar geles, se utiliza para aumentar la viscosidad de jarabes, miel y algunos aderezos (Stanley, 1990; Van de Velde & De Ruiter, 2002).

1.5 Coacervación

La coacervación involucra la separación de un material de recubrimiento polimérico de una solución por calentamiento, alteración de pH, adición de disolventes o alteración de la carga del polímero involucrado. En la coacervación simple solamente un polímero está involucrado. En la coacervación compleja, al menos dos macromoléculas se combinan para generar una mezcla polimérica insoluble por un mecanismo de neutralización de carga. La coacervación también puede ser clasificada de acuerdo al tipo de separación de fase: acuosa o no acuosa. La separación de la fase acuosa requiere un recubrimiento hidrofílico que se deposita sobre la partícula núcleo insoluble en agua. La separación de la fase no acuosa usualmente involucra un recubrimiento hidrofóbico que es depositado sobre un núcleo el cual puede ser soluble o insoluble en agua (Greener & Fennema, 1994).

1.6 Propiedades mecánicas

El comportamiento mecánico de un material refleja la relación entre la fuerza aplicada y su respuesta, es decir, su deformación. Las propiedades mecánicas son muy relevantes cuando se usan para fines prácticos. El método más común para determinar las propiedades mecánicas de un material es controlar su deformación bajo la acción de una fuerza determinada (Zaldo, 1993). La Figura 5 muestra una señal típica obtenida a partir del equipo de pruebas mecánicas SINTECH 1/S en la cual se observan las principales zonas de la curva, así como los datos que se registran en tiempo real; fuerza y tiempo ya sea durante la evaluación del comportamiento de una película sometida a punción o extensión.

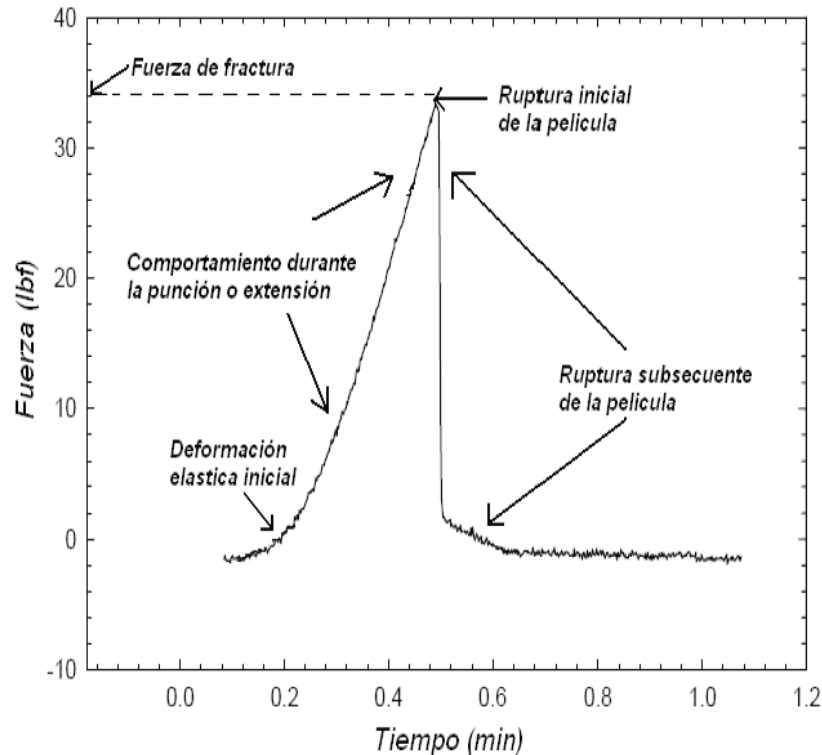


Figura 5. Señal típica obtenida del equipo de pruebas SINTECH 1/S durante la punción o extensión de una película.

En la zona de deformación elástica inicial se observa una región lineal que indica una relación proporcional entre el esfuerzo y la deformación, es decir en esta zona el material se comporta según la ley de Hooke y la película exhibe su comportamiento elástico. Una vez superado un punto límite de proporcionalidad, la película presenta aun elasticidad pero ya no obedece la ley de Hooke ya que su deformación es no lineal hasta un límite elástico; este caso corresponde a la zona donde se observa el comportamiento de la película durante la punción o tracción. Si el material fuera perfectamente elástico y la fuerza aplicada sobre él se suspendiera en esta zona, recuperaría su forma inicial, sin embargo, en la práctica gran parte de los materiales solo llegan a recuperar parcialmente su forma original. Finalmente, el punto máximo corresponde a la ruptura inicial de la película y la pendiente a la ruptura subsecuente (Vázquez-Gil, 2008; Orendain-Calderón 2008).

1.7 Propiedades de barrera

Existen muchas aplicaciones en el área de empaque de alimentos en las cuales está presente el fenómeno de transferencia de masa. Por ejemplo, la selección del material de empaque

para predecir y extender la vida de anaquel y el control de la atmósfera en el empaque. La permeación, absorción y la difusión son fenómenos típicos de transferencia de masa que ocurren en los sistemas de empaque como se muestra en la Figura 6 (Han & Scalon, 2005; Miller & Krochta, 1997).

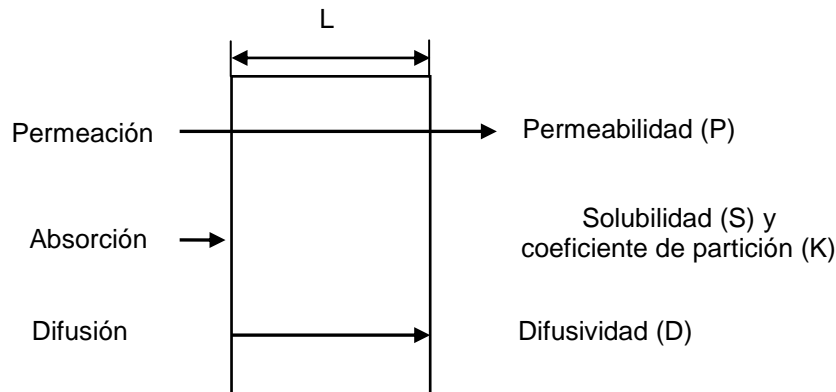


Figura 6. Fenómenos de transferencia de masa y sus coeficientes característicos (Han & Scalon, 2005).

1.7.1 Difusión molecular en sólidos

La transferencia de masa en los sólidos es muy importante en los procesos químicos y biológicos. Un ejemplo de este fenómeno es la difusión de gases a través de las películas de polímeros en los empaques. El transporte en sólidos puede clasificarse en dos tipos de difusión: la difusión que sigue la primera ley de Fick que no depende primordialmente de la estructura del sólido, y la difusión en sólidos porosos, en la que la estructura real y los canales vacíos es de importancia.

La difusión en sólidos que obedece la ley de Fick no depende de la estructura real del sólido. La difusión se verifica cuando el fluido o soluto que se difunde, se disuelve en el sólido para formar una solución más o menos homogénea. En general, se emplean ecuaciones simplificadas. La expresión para la difusión en sólidos es:

$$N_A = -D_{AB} \frac{dc_A}{dz} \quad (1)$$

Donde D_{AB} es el coeficiente de difusión (m^2/s) del componente A a través del componente B y casi siempre se considera constante e independiente de la presión para los sólidos, C_A es la concentración de A ($kmol/m^3$), N_A es el flujo específico total del componente A ($kmol$

A/s·m²). La integración de la ecuación (1) para una placa sólida en estado estacionario produce la expresión

$$N_{AB} = \frac{D_{AB}(c_{A1}-c_{A2})}{z_2-z_1} \quad (2)$$

El coeficiente de difusión D_{AB} en el sólido no depende de la presión del gas o del líquido en la superficie del sólido. Sin embargo, la solubilidad del gas (A) en el sólido (B) es directamente proporcional a la presión parcial del gas P_A . Esto es similar al caso de la solubilidad del gas en el líquido, que es directamente proporcional a la presión parcial del gas en el gas de acuerdo a la ley de Henry. La solubilidad de un soluto gas (A) en un sólido (B), por lo general se expresa como S y está dada en m³ de A (a TPE de 0 °C y 1 atm) por m³ de B por atm de presión parcial de A. Además, S se expresa en m³ de A (TPE)/atm·cm³ de B. Para expresarla en función de la concentración C_A en el sólido en unidades de kmol A/m³ de B (Geankoplis, 2002) se tiene que:

$$C_A = \left[\frac{S \text{ m}^3 \text{ A (TPE)}}{\text{m}^3 \text{ B} \cdot \text{atm}} \right] \left[\frac{\text{kmol A}}{22.414 \text{ m}^3 \text{ A (TPE)}} \right] p_A \text{ atm}$$

$$C_A = \frac{Sp_A}{22.414} \frac{\text{kmol A}}{\text{m}^3 \text{ B}} \quad (3)$$

1.7.2 Propiedades de transporte de masa de las películas poliméricas

El coeficiente de difusión describe el movimiento de las moléculas a través de un polímero y representa una propiedad cinética del sistema polímero-permeante. La Figura 7 muestra el proceso de difusión activa usado para describir este movimiento. La difusión activa se describe como la apertura de un espacio vacío entre una serie de segmentos de una cadena polimérica, debido a oscilaciones del segmento (estado activado), seguido por un movimiento de traslación del permeante en el espacio vacío antes de que los segmentos retornen a su “estado normal”. La primera ley de Fick (ecuación 1) define el coeficiente de difusión. El coeficiente de solubilidad describe la disolución de un permeante en un polímero. Es una propiedad termodinámica del sistema polímero-polímero. El coeficiente de solubilidad puede ser definido por la ecuación 3. El coeficiente de permeabilidad incorpora las propiedades cinéticas y termodinámicas del sistema polímero-permeante,

comúnmente es relacionado con el coeficiente de difusión y la solubilidad como $P = D \cdot S$ (Miller & Krochta, 1997):

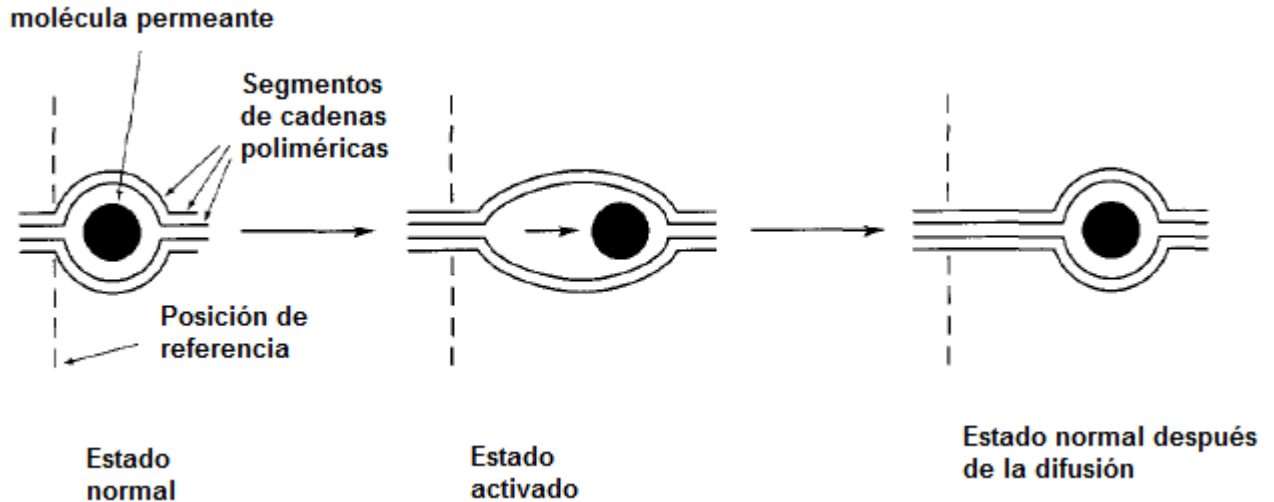


Figura 7. Proceso de activación (Miller & Krochta, 1997).

1.7.3 Ecuaciones de permeabilidad para la difusión en sólidos

En muchos casos, los datos experimentales de difusión de gases en sólidos no se dan como difusividades y solubilidades, sino como permeabilidades, P_M , y se expresan en m^3 de soluto gas A a TPE ($0^\circ C$ y 1 atm) que difunde por segundo por $1 m^2$ de área transversal, a través de un sólido de 1 m de espesor con una diferencia de presión de 1 atm. Esto puede relacionarse con la ecuación (2) como sigue (Geankoplis, 2002):

$$N_{AB} = \frac{D_{AB}(c_{A1} - c_{A2})}{z_2 - z_1} \quad (2)$$

Con la ecuación (3)

$$c_{A1} = \frac{S(p_{A1})}{22.414} \quad c_{A2} = \frac{S(p_{A2})}{22.414} \quad (4)$$

Sustituyendo la ecuación (4) en (2)

$$N_{AB} = \frac{D_{AB}S(p_{A1} - p_{A2})}{22.414(z_2 - z_1)} = \frac{P_M(p_{A1} - p_{A2})}{22.414(z_2 - z_1)} \text{ kmol/s} \cdot m^2 \quad (5)$$

Donde la permeabilidad P_M es

$$P_M = D_{AB}S \frac{m^3 A (TPE)}{s \cdot m^2 B \cdot atm/m} \quad (6)$$

1.8 Reología

La reología se define como la ciencia que estudia la deformación y el flujo de la materia. Esto es, de qué manera los materiales responden ante la aplicación de esfuerzos o deformaciones, apoyándose en los principios de la mecánica de medios continuos (Tecante, 2005).

1.8.1 Viscoelasticidad

Además de los comportamientos elástico y viscoso, la reología estudia también sustancias viscoelásticas, en ellas los componentes elástico y viscoso se manifiestan simultáneamente bajo las condiciones de operación y sus características varían desde líquidos viscosos con propiedades elásticas hasta las de los sólidos elásticos con propiedades viscosas. La viscoelasticidad lineal ocurre cuando la deformación que sufren los materiales es suficientemente pequeña como para que estos no modifiquen significativamente su estructura. Una característica del comportamiento lineal es que las propiedades reológicas evaluadas son independientes de la magnitud de la deformación o el esfuerzo aplicado y las relaciones entre el esfuerzo, la deformación y su dependencia con el tiempo están descritas por ecuaciones diferenciales lineales. Estas constantes representan funciones materiales propias de cada sustancia tal como la viscosidad y el módulo elástico y no se modifican cuando cambian variables como la deformación o la velocidad de cizalla (Reyes-Sánchez, 2008; Tecante, 2005).

1.8.2 Cizalla oscilatoria

En los métodos dinámicos el material se somete a un esfuerzo o una deformación oscilatoria sinusoidal a una frecuencia angular, ω (rad/s), y una amplitud de onda determinada, γ_0 , que son transmitidas a través del material. La magnitud y el tiempo de movimiento de la transmisión dependen de la naturaleza de la sustancia estudiada, generalmente se emplean geometrías de platos paralelos, cono-plato o cilindros concéntricos para examinar los materiales. Son llamadas pruebas oscilatorias de baja amplitud, debido a que se emplean pequeñas deformaciones con el fin de mantener un comportamiento viscoelástico lineal y proporcionan información para tiempos cortos de observación (0.1 a 100 s). Las dos variables que se controlan en este tipo de mediciones son

la frecuencia angular, ω , y la máxima amplitud de la deformación γ_0 . Las respuestas que se miden son el esfuerzo sinusoidal, σ , el cual es correlacionado con la deformación resultante, y la viscosidad y las propiedades elásticas de la muestra son determinadas simultáneamente por la mayoría de los reómetros. Este experimento también se realiza de manera inversa, es decir, se aplica un esfuerzo sinusoidal y se mide la deformación. El esfuerzo de cizalla producido por la deformación sinusoidal puede ser escrito como

$$\sigma = G' \gamma + (G'' / \omega) \dot{\gamma} \quad (7)$$

En esta ecuación están incluidas las funciones materiales módulo de almacenamiento, G' , y módulo de pérdida, G'' . Ambos módulos son función de la frecuencia angular y pueden ser expresados en términos del cociente entre la amplitud en fase y aquella fuera de fase:

$$G' = [\sigma_0 / \gamma_0] \cos(\delta) \quad \text{y} \quad G'' = [\sigma_0 / \gamma_0] \sin(\delta) \quad (8)$$

Para un sólido perfectamente elástico, toda la energía es almacenada, $G'' = 0$, y el esfuerzo y la deformación están en fase. En contraste, para un líquido puramente viscoso toda la energía es disipada en forma de calor, $G' = 0$, y el esfuerzo y la deformación se encuentran fuera de fase exactamente 90° (Figura 8).

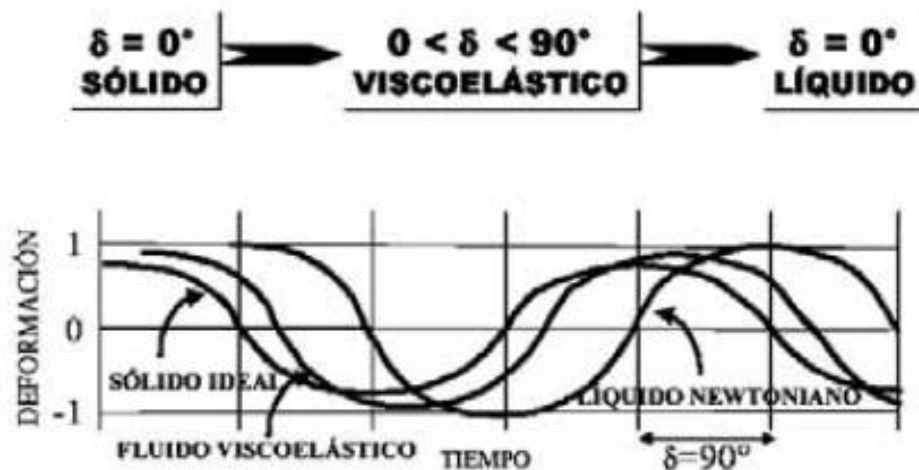


Figura 8. Respuesta del esfuerzo de un sólido ideal, un líquido newtoniano y un fluido viscoelástico (Reyez-Sanchez, 2008).

Otra función importante empleada para describir el comportamiento viscoelástico es la tangente del ángulo de fase, $\tan \delta$, la cual es también una función de la frecuencia:

$$\tan \delta = G'' / G' \quad (9)$$

Este parámetro adimensional es una relación entre la energía disipada y la energía almacenada en cada ciclo de deformación. El valor de delta indica la tendencia del comportamiento del material. Para un comportamiento completamente elástico el valor de delta es cero y para un comportamiento completamente viscoso, delta es 90°. Por lo tanto, materiales con tangentes de delta con tendencia a cero tendrán un comportamiento reológico donde predomina el componente elástico y viceversa (Tecante, 2005; Sosa-Herrera, 2002).

1.8.3 Caracterización del comportamiento viscoelástico de disoluciones precursoras de películas

El comportamiento de flujo de soluciones precursoras de películas (SSP) es una propiedad importante para el diseño de procesos y para su aplicación como recubrimiento en su forma líquida sobre el alimento por inmersión, aspersion o goteo. Algunos investigadores han reportado alta viscosidad o estructuras tipo gel de SPP que hacen difícil eliminar burbujas de aire e impiden su aplicación en capas delgadas (Cuq et al., 1995). La superficie del recubrimiento está influenciada por el comportamiento reológico del material en el bulto, el método y el mecanismo de aplicación, además de los cambios en las propiedades con la transición del estado líquido al sólido. Para comprender mejor las características mecánicas de las películas comestibles y la deformación en función del tiempo tienen que ser investigadas las propiedades viscoelásticas (Bravin et al.; Chien-Hsien et al., 2009).

Las proteínas y los polisacáridos son los dos principales polímeros naturales usados en la industria de alimentos, de los cuales las carrageninas son unas de las más populares. Los polímeros naturales son usados generalmente como agentes espesantes o gelificantes y proporcionan características sensoriales deseables. Las características reológicas de los sistemas en los cuales están presentes los polímeros naturales, ya sea como componentes originales o añadidos, son influenciadas por su estructura, tamaño, forma molecular, conformaciones adoptadas en solución, interacción con otros constituyentes y el medio químico y físico. En general, las disoluciones diluidas de polímeros naturales muestran un comportamiento newtoniano, mientras que las soluciones semidiluidas exhiben un comportamiento no newtoniano. En las soluciones diluidas, la concentración de polímero es tan baja que las interacciones polímero-disolvente prevalecen sobre las interacciones

polímero-polímero; el comportamiento reológico depende en gran medida de un rearrreglo de las moléculas de polímero y disolvente. Conforme la concentración de polímero se incrementa, las cadenas macromoleculares comienzan a interactuar y los contactos polímero-polímero se vuelven más importantes. Cuando las cadenas de polímero en solución se pliegan, la viscosidad se incrementa y aparece el comportamiento no newtoniano. Las conformaciones están controladas por todos los factores físicos y químicos capaces de alterar la tendencia de los polímeros a adoptar un estado de orden o de desorden. Normalmente, las soluciones de polímeros se examinan en un régimen de deformación oscilatoria armónica simple de baja amplitud a una deformación constante, evaluando la dependencia con la frecuencia angular de los módulos de pérdida (G'') y de almacenamiento (G') de energía, así como el ángulo de desfase ($\tan \delta = G''/G'$) que brinda información sobre el predominio de uno sobre el otro. En general, las soluciones de polímeros naturales se caracterizan por la presencia, a una frecuencia de oscilación dada, de un punto en el cual $G' = G''$ (i.e. $\tan \delta = 1$). Este punto divide la dependencia de los módulos con la frecuencia en dos regiones (Figura 9).

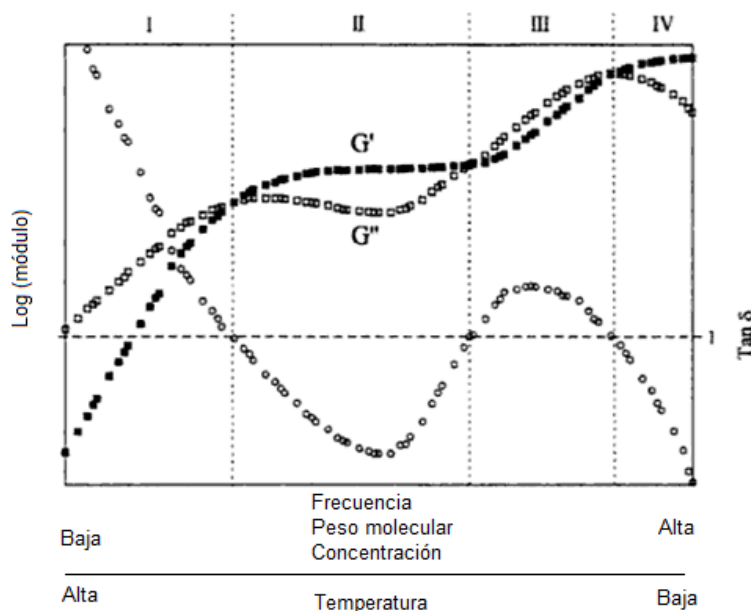


Figura 9. Curva maestra para la respuesta mecánica oscilatoria (Kasapis, 1998).

La zona terminal (parte I), que ocurre antes de que $G' = G''$, donde las soluciones fluyen como líquidos de viscosidad alta con $G'' \propto \omega$ y usualmente mayor que G' . Aquí, el comportamiento está controlado por el movimiento de translación de las macromoléculas.

La zona de “plateau” o meseta (parte II), que ocurre más allá del punto donde $G' = G''$, donde los sistemas despliegan su carácter elástico con G' mayor que G'' y ambos prácticamente independientes de la frecuencia. En el lado de la zona terminal, cerca del punto donde $G' = G''$, G' se incrementa debido a una distorsión macromolecular y se aproxima a G'' . En la zona de “plateau”, cerca del mismo punto pero en la región de las altas frecuencias angulares, el tiempo del periodo de oscilación es lo suficientemente bajo para prevenir que se deshaga el entrecruzamiento y G' predomina sobre G'' mostrando un pequeño cambio con la frecuencia angular (Ocampo-Alaffita, 2007; Tecante, 2005; Kasapis, 1998).

CAPÍTULO 2. ESTUDIOS PREVIOS

2.1 Películas de carragenina

Existen pocos trabajos que reportan el uso de carrageninas para la elaboración de películas y en ellos se ha estudiado principalmente la κ y la ι -carragenina.

Briones et al. (2004) investigaron las propiedades de resistencia a la tensión y a la ruptura de películas de κ -carragenina y ι -carragenina, mezcladas con glicerol en diferentes relaciones (1:4, 1:1, 1:0.5). Cuando estudiaron la estructura de la superficie en las películas de carragenina demostraron la existencia de conjuntos de poros distribuidos al azar en diferentes lugares, que actúan como puntos débiles al inicio de la fractura. La superficie de fractura mostró componentes más fibrosos en comparación con películas de polietileno de baja densidad. Las películas con glicerol exhibieron menor resistencia a la tensión que aquellas sin glicerol. La κ -carragenina (1:1) exhibe mayor resistencia a la tensión (12.7 MPa), que la ι -carragenina (1:0.5) (8.1MPa). El glicerol tiende a incrementar el porcentaje de elongación de las películas de carragenina. El módulo elástico fue menor en las películas con glicerol, lo que indica que son más flexibles, las películas de ι -carragenina fueron más flexibles que las películas de κ -carragenina.

Choi et al. (2005) demostraron la posibilidad de utilizar las películas de κ -carragenina como empaques antimicrobianos con la adición de sorbato de potasio.

Karbowiak et al. (2006) midieron las propiedades de humectación en la superficie de películas compuestas por ι -carragenina en asociación con materiales hidrofóbicos, para evaluar su eficiencia de barrera al vapor de agua. La comparación de las películas de ι -carragenina con películas que contienen cantidades conocidas de aditivos les permitió comprender y correlacionar los cambios de las propiedades de superficie con la naturaleza de los aditivos utilizados, así como su influencia en la orientación de las cadenas del polímero en la superficie durante la formación de la película.

Fabra et al. (2008) evaluaron los efectos de la incorporación de alginato y λ -carragenina sobre las propiedades de extensión y permeabilidad al vapor de agua de películas de caseinato de sodio y lípidos (ácido oleico y cera de abeja). Las películas libres de lípidos, pero con plastificante y polisacárido tienen mejores propiedades de extensión, aunque las permeabilidades se incrementan. Este efecto es más notable para la λ -carragenina y

depende de la concentración de polisacárido. Cuando los lípidos se mezclaron y se incorporaron a la película, mejoraron su flexibilidad. En ausencia de plastificante la λ -carragenina promueve la rigidez y la resistencia a la elongación de las películas de caseinato de sodio y reduce su permeabilidad al vapor de agua a bajas concentraciones de cera de abeja en la mezcla de lípidos (por debajo de 50%), mostrando el efecto contrario al aumentar la relación.

Hambleton et al. (2009) estudiaron la influencia de la microestructura, la composición, las propiedades de superficie y las interacciones entre los componentes de películas de emulsiones de ι -carragenina sobre las propiedades de barrera del aroma. Ellos mostraron que las interacciones entre los componentes aromáticos/ ι -carragenina y componentes aromáticos/grasas modifican la estructura en ambos lados de la película y por lo tanto su permeabilidad.

Fabra et al. (2009) investigaron las propiedades de barrera a aromas y al vapor de agua de películas obtenidas de ι -carragenina con glicerol, mezclas de lípidos de ácido oleico y cera de abeja utilizados para la encapsulación de componentes activos. Ellos observaron que la permeabilidad al vapor de agua es influenciada fuertemente por la composición del lípido, los componentes del aroma encapsulado y la humedad relativa.

2.2 Películas de quitosano

Existen un gran número de investigaciones sobre las películas a base de quitosano, en las que se estudian variaciones en la formulación de películas y recubrimientos, métodos de preparación, adición de plastificantes u otros aditivos, propiedades mecánicas y de barrera, efecto en la vida de anaquel de productos frescos y su efectividad como agente antimicrobiano.

Park et al. (2000) estudiaron la relación entre la estructura molecular del quitosano en soluciones acuosas de los ácidos acético, cítrico, málico y láctico y las propiedades físicas de las películas del polímero. Las soluciones ácidas variaron dependiendo del peso molecular (PM) del quitosano (11.9×10^5 Da, 5.64×10^5 Da, 6.1×10^5 Da y 5.45×10^5 Da fueron disueltos en ácido acético, cítrico, láctico y málico, respectivamente). El radio de giro se incrementa proporcionalmente con el incremento de peso molecular. El ácido acético mostró la mayor resistencia a la tensión (40.05 MPa), el ácido cítrico exhibe el

mayor valor de elongación (137%). En las soluciones de ácido acético el quitosano forma dímeros, indicando que la interacción intermolecular es relativamente fuerte. La permeabilidad de las películas disueltas en ácido málico ($1.02 \text{ ng}\cdot\text{m}/\text{m}^2\cdot\text{s}\cdot\text{Pa}$) fue la más baja respecto a los otros ácidos utilizados.

Hwang et al. (2003) despolimerizaron y reacetilaron muestras de quitosano, obteniendo diferentes pesos moleculares (PM) y grados de desacetilación (GDD) (PM = 880,000 y GDD = 89.3%, PM = 580,000 y GDD = 87.3%, PM = 240,000 y 84.7%, PM = 90,000 y GDD = 86.3%), para comprender el efecto del PM y GDD sobre las películas. Las propiedades mecánicas de resistencia a la tensión y a la elongación, así como la permeabilidad al vapor del agua fueron medidas en las películas de quitosano usando ácido fórmico para disolverlo. La aplicación del quitosano dependió de su PM y GDD. El aumento del PM aumentó la tensión (22 a 61 MPa). Sin embargo, la elongación de las películas, no depende del PM. En cuanto al efecto del GDD, la tensión decrece con la reacetilación y la elongación no depende de la GDD. Un aumento del PM del quitosano incrementó los valores de permeabilidad al vapor de agua aunque no de manera significativa. Cuando el GDD varió, la permeabilidad no mostró diferencia alguna.

Kim et al. (2006) determinaron el efecto de la disolución de quitosano en diferentes ácidos orgánicos, fórmico, acético, láctico y propiónico, y el grado de deacetilación, sobre la permeabilidad al vapor de agua, la resistencia a la tensión, la elongación y la materia soluble total de las películas de quitosano. Los valores de pH de las soluciones precursoras de película fueron ajustados a 3, 4 y 5. Una baja desacetilación tiende a disminuir la permeabilidad al vapor de agua, la materia soluble total y aumenta la resistencia a la tensión comparada con la alta desacetilación de quitosano. La elongación no es afectada por la desacetilación. El incremento de pH aumentó la permeabilidad y la materia soluble, mientras que la tensión decrece significativamente. Películas de quitosano disueltas en ácido acético muestran baja permeabilidad al vapor de agua, bajos valores de tensión, elongación y materia soluble comparados con los otros ácidos orgánicos.

Srinivasa et al. (2007) estudiaron las propiedades mecánicas y de barrera de películas de quitosano mezcladas con polioles como glicerol, sorbitol y polietilenglicol (PEG) y ácidos grasos como esteárico y palmítico. Observaron que el valor de resistencia a la tensión de las películas mezcladas decrece con la adición de polioles y ácidos grasos, mientras que el

porcentaje de elongación se incrementa en la mezcla de polioles aunque no hubo diferencias significativas con las películas mezcladas con ácidos grasos. Las películas con glicerol presentan menor permeabilidad al vapor de agua, sin embargo, las mezclas de sorbitol y PEG son más permeables, pero no se observaron diferencias considerables con las mezclas de ácidos grasos. La adición de glicerol y sorbitol a las películas de quitosano aumenta la velocidad de transmisión de oxígeno, mientras que la adición de PEG la disminuye. Los ácidos grasos muestran un descenso de esta propiedad de barrera, pero no existen diferencias significativas entre ellos.

CAPÍTULO 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.1 Materiales

Las películas se prepararon usando quitosano en polvo de alto peso molecular (Sigma-Aldrich, México) viscosidad de 800 Pa·s, λ -carragenina (Viscarin GP 109, FMC, México), agua desionizada, ácido cítrico monohidratado granular (Reactivo, Baker Analyzed, México), glicerol (Reactivo, Merck Analyzed, México). Se utilizaron como reactivos nitrato de magnesio hexahidratado (Mallinckrodt, México) y cloruro de calcio anhidro (Grado desecante, Mallinckrodt, México).

3.2 Metodología

3.2.1 Formulaciones iniciales de películas de λ -carragenina y quitosano

Se elaboraron películas de λ -carragenina y de quitosano con concentraciones de glicerol de 0, 1.5, 2.0, 2.5, 5.0, 10% y 0, 0.125, 0.175, 0.225, 0.25, 0.275% masa con respecto a la película húmeda, respectivamente, con el propósito de conocer el efecto de la concentración de plastificante sobre la formación y características de las películas y determinar así la cantidad de glicerol para obtener películas de fácil manipulación. En el caso de la λ -carragenina la concentración total fue 2.0% masa de la película en base húmeda, mientras que para el quitosano la concentración fue de 0.5%. El quitosano se dispersó en una solución con 1% de ácido cítrico (pH = 2.76) para obtener películas con buenas características cualitativas.

3.2.2 Formulaciones de películas de mezclas quitosano/ λ -carragenina

Para la elaboración de películas a base de mezclas quitosano/ λ -carragenina se calculó (Apéndice 1) la relación estequiométrica entre ambos polímeros considerando la interacción entre el quitosano y polielectrolitos aniónicos (Rosca et al. 2005). Dicha relación carragenina:quitosano fue 91:9. Por razones prácticas, esta relación fue ajustada a 92:8. También se elaboraron películas con relaciones carragenina:quitosano de 80:20 y 57:43, con el objetivo de aumentar el porcentaje de quitosano en la mezcla. Se realizaron diversos ensayos para obtener sistemas en los que no se formaran coacervados complejos con separación de fases, sino precipitados incipientes de aspecto fibroso que pudiesen

servir para reforzar las películas de manera análoga al reforzamiento de películas de polímeros sintéticos con compuestos insolubles, llamados cargas, como carbón activado, arcillas, fibras de celulosa y otros. Por este motivo la concentración total de polímero no fue constante. Para la relación estequiométrica 92:8 la concentración total de polímero fue 1.62%, para 80:20, 1.25% y para 57:43, 0.87%. La cantidad de glicerol adicionado a las mezclas fue 0.95%, seleccionado con base en la obtención de películas de fácil manipulación.

3.2.3 Disolución de los hidrocoloides

Las soluciones se prepararon tomando en cuenta la humedad del quitosano (9.80%) y de la λ -carragenina (10.4%). El quitosano se dispersó a temperatura ambiente (20 a 25 °C) en una solución con 1% de ácido cítrico, adicionándolo lentamente con la finalidad de evitar la formación de grumos para hidratarlo de manera uniforme. Una vez hidratado, la dispersión fue calentada a 80 °C por 20 min, con agitación constante por 24 horas en un agitador magnético (Barnstead/ Thermolyne, modelo PMC-502C) para disolverlo. Se usó ácido cítrico para disolver el quitosano para poder obtener películas sin el olor característico del ácido acético. La concentración de 1% de ácido (pH 2.76) permite protonar una cantidad superior de grupos amino del quitosano para adquirir una carga positiva, aumentar su densidad de carga, incrementar su carácter hidrofílico, su solubilidad y facilitar su disolución. Al estar protonadas las cadenas se despliegan favoreciendo su interacción con el disolvente.

La λ -carragenina se dispersó lentamente en agua desionizada (pH=6.90) a temperatura ambiente (20 a 25 °C) durante 3 h en una parrilla con agitación magnética (Barnstead/ Thermolyne, modelo PMC- 502C) para disolver el polisacárido. En el caso de la solución para elaborar películas a base de mezclas de estos polímeros, los componentes se disolvieron por separado como se describió anteriormente. Posteriormente la solución de quitosano fue adicionada gota a gota a la solución de λ -carragenina bajo agitación magnética vigorosa en una parrilla (Barnstead/ Thermolyne, modelo PMC- 502C), para evitar la formación de coacervados complejos y generar los precipitados de aspecto fibroso ya referidos en la solución.

3.2.4 Adición de plastificante, vaciado y secado

Una vez disueltos completamente los polímeros, se agregó la cantidad de glicerol correspondiente con base en las formulaciones. Después de adicionar el plastificante se mantuvo una agitación constante por 1 h con un agitador magnético. Para obtener la película se vertieron en cajas Petri de plástico 15 g de solución de λ -carragenina, 30 g de solución de quitosano y 20 g de solución con la mezcla de ambos, buscando obtener dimensiones homogéneas y variaciones menores en el espesor de las películas. Posteriormente las mezclas se secaron en estufa (BG, modelo HCF-45) a 40 °C durante 15 horas.

Las películas se desprendieron de forma cuidadosa de las cajas Petri con ayuda de una navaja. Posteriormente se colocaron en un desecador para acondicionarlas según lo establecido en la norma ASTM D618-00 (ASTM D618, 2003), es decir, en ambientes de humedad relativa y temperatura constantes (23 ± 2.0 °C, $50 \pm 5.0\%$ HR) obtenidos con disoluciones saturadas de $Mg(NO_3)_2$, manteniendo las películas en estas condiciones durante al menos 48 horas antes de las determinaciones de las propiedades mecánicas y de barrera.

El espesor de las películas fue medido después de acondicionarlas con un micrómetro (Cole-Parmer Modelo 08204-80) en 5 posiciones aleatorias para cada película, cuatro en el perímetro y una en el centro. Las propiedades mecánicas y de barrera fueron calculadas considerando un valor de espesor promedio.

3.2.5 Propiedades mecánicas

Se midió la fuerza de fractura en punción y la fuerza de fractura en tracción en una máquina de pruebas mecánicas (SINTECH 1/S, MTS, USA) usando una celda de carga de 100 N (Figura 10). La fuerza de fractura en punción fue determinada con el método descrito por Gontard et al. (1993). Las películas previamente acondicionadas fueron cortadas en círculos de 8 cm de diámetro y fijadas entre un soporte metálico (Figura 11a). Posteriormente, las películas fueron penetradas de manera uniaxial con una punta cilíndrica de 1.3 cm de diámetro (Figura 11b) a una velocidad constante de 50 mm/min. Se registró la resistencia a la penetración de ocho muestras para cada formulación. El tratamiento de datos se presenta en el Apéndice 2.



Figura 10. Máquina de pruebas mecánicas SINTECH 1/S.

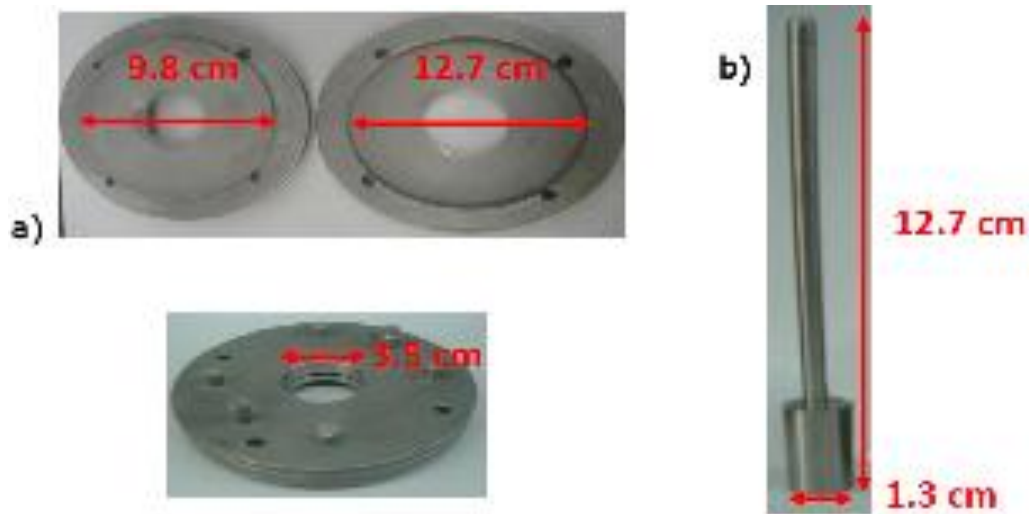


Figura 11. a) Soporte metálico para determinar la fuerza de fractura en punción. b) Punta cilíndrica (Vázquez-Gil, 2008).

La fuerza de fractura en tracción se determinó a temperatura ambiente (25 °C) con el método estándar de la ASTM D882-97 (ASTM D882, 2003). Las películas previamente acondicionadas se cortaron en listones de 1 cm de ancho por 8 cm de largo. Los listones fueron sujetos por mordazas con una separación inicial de 5 cm (Figura 12). La velocidad

de tracción fue 150 mm/min y se registró la resistencia al estiramiento. Se probaron 15 muestras por formulación y el tratamiento de datos se presenta en el Apéndice 2.

3.2.6 Propiedades de barrera: Permeabilidad al vapor de agua y al oxígeno

La permeabilidad al vapor de agua se determinó de acuerdo con el método desecante de la técnica gravimétrica ASTM E96-00 (ASTM E96, 2003). Esta técnica permite obtener la permeabilidad a partir de la determinación del coeficiente de transmisión de vapor de agua, mediante el seguimiento del cambio con el tiempo del peso generado por la transferencia de humedad a través de la película. Las películas previamente acondicionadas y cortadas en forma circular fueron colocadas en celdas de prueba cuyas dimensiones se muestran en la Figura 12. Las celdas se llenaron con cloruro de calcio anhidro (CaCl_2) secado a peso constante a 200 °C, para mantener una humedad relativa de 0%. El desecante se colocó dentro de las celdas dejando un espacio de aire de 1 cm sobre su superficie, medido con un vernier (Scala Metro Mex). Las películas se sujetaron a la celda de prueba con ayuda de un anillo usando cuatro tornillos localizados simétricamente a su alrededor y selladas con una capa de silicón para mantener condiciones de hermeticidad. Una vez ensamblada la celda con la película, se determinó el peso inicial y posteriormente las celdas fueron colocadas en un desecador pre-equilibrado durante al menos 48 horas antes de las condiciones de humedad relativa y temperatura de prueba (55% de HR y 22 °C) para que la diferencia de presión parcial de vapor de agua existente en ambos lados de la película proporcione la fuerza impulsora para el flujo de vapor a través de la misma. Finalmente, las celdas fueron extraídas periódica y rápidamente del desecador para medir la ganancia de peso con el tiempo, pesando las celdas en una balanza analítica (OHAUS, Modelo GA200, Alemania) con una precisión de 0.0001 g, a intervalos de 24 horas entre pesadas. De forma simultánea se supervisó la temperatura y la humedad relativa de prueba con un termo higrómetro (OAKTON, Modelo 35700-10, USA).

Para determinar la permeabilidad al vapor de agua de las películas tanto de λ -carragenina como de quitosano se realizaron tres réplicas por cada formulación. En el caso de las películas de mezclas se realizaron cuatro réplicas por cada formulación, variando la superficie de la película expuesta al flujo del vapor de agua como se establece en el ASTM E96-00 (ASTM E96, 2003). Los datos fueron tratados con las ecuaciones descritas en la

técnica ASTM y se hicieron las correcciones para películas hidrofílicas establecidas por Gennadios et al. (1994). El tratamiento de datos se muestra en el Apéndice 2.

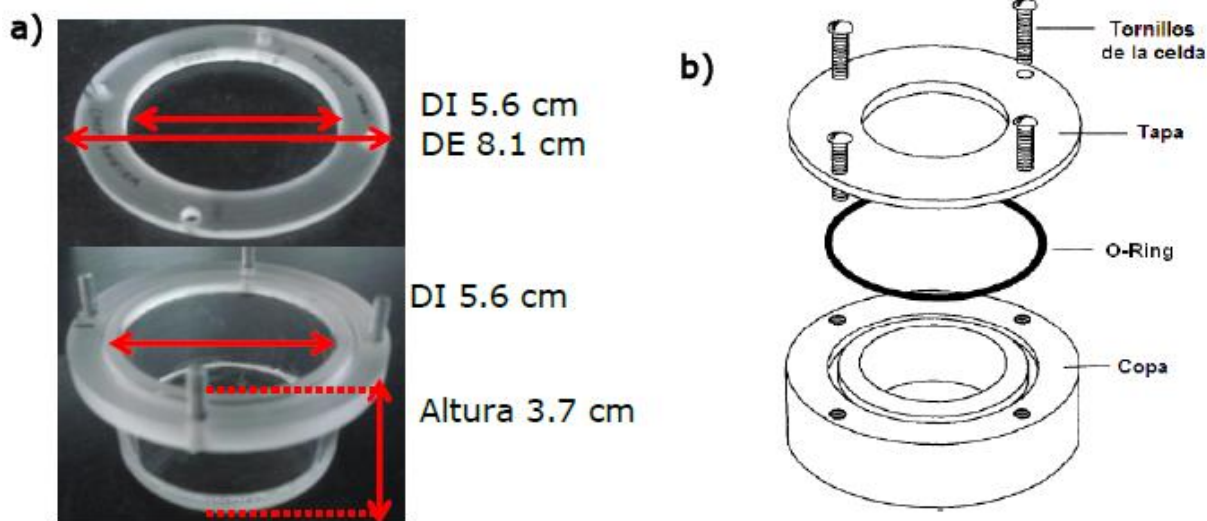


Figura 12. a) Dimensiones de la celda de prueba de doble fondo (Vázquez-Gil, 2008). b) Diagrama de celda de doble fondo para evaluar el coeficiente de transmisión de vapor de agua (Gennadios et al. 1994).

La permeabilidad al oxígeno de las películas se determinó de acuerdo con el método ASTM D1434, siguiendo el procedimiento manométrico. El método requiere que se genere vacío en ambos lados de la membrana. Un gas a presión constante se introduce en un lado de la membrana y el incremento en la presión del gas permeante es medido en el lado opuesto de la membrana. Para su determinación se utilizó un instrumento de permeabilidad al aire del método de presión diferencial (Labthink, Modelo VAC-V2, China) Figura 13. Las películas de prueba previamente acondicionadas (22 °C y 50% HR) fueron cortadas en círculos de 8.5 cm de diámetro y colocadas entre la cámara de baja presión y la cámara de alta presión. Una pieza de papel filtro se colocó sobre la película de prueba y ambas se sujetaron fuertemente con una abrazadera. Se aplicó vacío durante un minuto a la cámara de baja presión. Cuando el grado de vacío especificado fue alcanzado se desconectó la cámara de baja presión y el oxígeno fue alimentado a la cámara de alta presión a una presión dada. Bajo un gradiente de presión diferencial el gas de prueba permea desde el lado de alta presión al lado de baja presión. Por el seguimiento y la medición de la presión en el lado de baja presión se obtiene la permeabilidad de la película. Los datos fueron obtenidos por medio del software del equipo.



Figura 13. Celda manométrica utilizada en la determinación de permeabilidad al oxígeno.

3.2.7 Determinaciones reológicas

Las propiedades reológicas se determinaron empleando un reómetro de deformación controlada ARES-RFS III (Advanced Rheometric Expansion System-Rheometric Fluids Spectrometer, TA Instruments, EUA), utilizando una geometría de cono y placa (CP, Cono 50 mm diámetro y ángulo de 2.3° , equivalente a 0.04 radianes) para las soluciones de quitosano, cono y placa (CP, Cono 25 mm diámetro y ángulo de 5.7° , equivalente a 0.1 radianes) en soluciones de λ -carragenina y placas paralelas (PP, 50 mm de diámetro y 1 mm de espacio entre las placas) para las soluciones con la mezcla de polímeros. Las propiedades de flujo se examinaron a 25°C empleando una velocidad de deformación entre 0.01 s^{-1} y 300 s^{-1} , cada una de ellas se realizó por duplicado. De lo anterior se obtuvieron datos que permitieron elaborar las curvas de viscosidad a fin de determinar el tipo de comportamiento de flujo que presentan las soluciones precursoras de película, se usaron modelos para correlacionar el comportamiento presentado. Las propiedades dinámicas se analizaron en el reómetro ARES- RFS III usando la geometría ya descrita arriba a 25°C mediante pruebas oscilatorias de baja amplitud. Se hizo primero un barrido de deformación para determinar la zona de viscoelasticidad lineal, con una frecuencia de

oscilación (ω) de 6.28 rad/s y una deformación entre 0.1 y 100%. Una vez determinado el límite de viscoelasticidad lineal se hicieron barridos de frecuencia en la zona lineal con una variación de frecuencia desde 0.1 hasta 100 rad/s, de igual manera las pruebas se realizaron por duplicado.

3.2.8 Análisis estadístico

Los datos de propiedades mecánicas y de barrera fueron examinados por medio de un análisis de varianza (ANOVA) para determinar la existencia de diferencias significativas entre las formulaciones. Se usó una prueba de comparación múltiple (DMS, diferencia mínima significativa) para determinar la diferencia significativa entre las medias con un nivel de significancia de $\alpha = 0.05$.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Efecto de la concentración de glicerol sobre las características cualitativas de las películas

En el Cuadro 3 se muestran las características cualitativas de las películas de quitosano y λ -carragenina con diferentes concentraciones de glicerol, para determinar la cantidad de plastificante que permita obtener películas fácilmente manipulables y con características visuales aceptables. La selección de la cantidad de glicerol en las películas de quitosano está determinada también por la concentración de polímero en solución. Las películas de las formulaciones con glicerol fueron más flexibles, fáciles de desmoldar y de una mayor facilidad de manejo a medida que aumentó la concentración de glicerol. El término flexibilidad se usa aquí para calificar la característica física de doblarse sin dificultad.

Cuadro 3. Características cualitativas de las películas individuales de quitosano y λ -carragenina.

Formulación	Características de las películas
Q 0.5% + G 0.125% en AC 1%	Flexibles, fáciles de desmoldar y manejar. A simple vista sin fracturas, translúcidas y brillantes. Olor característico de quitosano.
Q 0.5% + G 0.175% en AC 1%	Igual que la formulación anterior.
Q 0.5% + G 0.225% en AC 1%	Fáciles de desmoldar y manejar. A simple vista sin fracturas, translúcidas y brillantes. Mayor flexibilidad que las películas con 0.125 y 0.175% de glicerol. Olor característico de quitosano.
C 2.0% + G 1.5%	Ligeramente opacas, fáciles de desmoldar, flexibles, no quebradizas, de fácil manipulación.
C 2.0% + G 2.0%	Igual que la formulación anterior.
C 2.0% + G 2.5%	Ligeramente opacas, fáciles de desmoldar, mayor flexibilidad que las películas con 1.5 y 2.0% de glicerol, no quebradizas, de fácil manipulación.

Q: quitosano, C: λ -carragenina, AC: ácido cítrico, G: glicerol % en relación con el peso de la película en base húmeda.

4.2 Efecto de la relación de mezcla entre los polímeros

El Cuadro 4 muestra las características cualitativas de las películas de mezclas quitosano/ λ -carragenina, en las cuales se varió la relación de los polímeros con dos objetivos; uno

consistió en aumentar la concentración de quitosano, el otro fue obtener precipitados que permitieran reforzar la estructura de la película para mejorar las propiedades mecánicas y de barrera. Para obtener películas con precipitados dispersos de manera uniforme es importante el orden en el que se mezclan los polímeros y la velocidad de agitación. Se mantuvo una concentración de glicerol de 0.950%, que permitió obtener películas fácilmente manipulables. La concentración total de polímero varió según la relación; la máxima concentración fue 1.62%. Las películas de las tres formulaciones de las mezclas presentan una interacción diferente de acuerdo con la proporción de la mezcla. Con la proporción estequiométrica de 92:8 se produjo una mayor cantidad de precipitado debido a la mayor interacción entre los polímeros.

Cuadro 4. Características cualitativas de las películas de las mezclas.

Relación C:Q	C(%) ^a	Q(%) ^{a,b}	G(%) ^a	Características de las películas
57:43	0.50	0.375	0.950	Opacas, flexibles, poco frágiles. Los lados de la película son distinguibles. El lado en contacto con la base de la caja Petri es más rugoso debido a la sedimentación del precipitado. La parte expuesta al aire es lisa.
80:20	1.0	0.250	0.950	Igual que para la formulación anterior.
92:8	1.5	0.125	0.950	Igual que para la formulación anterior. La cantidad de precipitado es mayor para esta relación.

Q: quitosano, C: λ -carragenina, G: glicerol, a: % en relación con el peso de la película en base húmeda, b: quitosano disuelto en una solución con 1% de ácido cítrico.

4.3 Propiedades mecánicas

4.3.1 Fuerza de fractura en punción

En el Cuadro 5 se observa que el esfuerzo requerido para fracturar las películas de quitosano y λ -carragenina en punción varía con el incremento de la concentración de plastificante. En las películas de las mezclas con una concentración de glicerol constante, el esfuerzo varía con la concentración total de polímero. Las películas de λ -carragenina con 1.5% de glicerol requieren un mayor esfuerzo para su ruptura; 19.8 kPa. Le siguen las películas de las mezclas de ambos polisacáridos con un intervalo de 15.4 a 16.6 kPa, las cuales no son estadísticamente diferentes ($p < 0.05$). En tercer lugar están las películas con

2.0% de glicerol; las concentraciones con 2.5%, 0.175% y 0.125% de plastificante presentan diferencia significativa. La concentración con el menor esfuerzo en punción corresponde a la concentración con 0.225% de glicerol con un valor de 4.90 kPa. La adición de glicerol involucra la disminución de las fuerzas intermoleculares a lo largo de las cadenas de los polímeros que forman las películas, reemplazando en este caso las interacciones quitosano-quitosano y λ -carragenina- λ -carragenina por interacciones quitosano-glicerol y λ -carragenina-glicerol, respectivamente, haciendo que disminuya la fuerza mecánica de las películas y por lo tanto disminuyendo el esfuerzo requerido para su ruptura.

Cuadro 5. Esfuerzo de fractura promedio en punción de las películas de quitosano, λ -carragenina y sus mezclas (n = 10).

Formulación *	σ_v (kPa)	CV (%)
Q 0.5% + G 0.125% en AC 1%	9.60 ± 3.45 ^d	35.7
Q 0.5% + G 0.175% en AC 1%	7.60 ± 0.70 ^d	9.45
Q 0.5% + G 0.225% en AC 1%	4.90 ± 1.30 ^e	26.1
C 2.0% + G 1.5%	19.8 ± 5.10 ^a	25.7
C 2.0% + G 2.0%	13.2 ± 2.60 ^c	19.5
C 2.0% + G 2.5%	9.70 ± 0.70 ^d	6.94
57:43 C 0.5% + Q 0.375% + G 0.950%	15.4 ± 1.90 ^b	12.5
80:20 C 1.0% + Q 0.250% + G 0.950%	15.8 ± 3.40 ^b	21.6
92:8 C 1.5% + Q 0.125% + G 0.950%	16.6 ± 3.90 ^b	23.2

Q: quitosano, C: λ -carragenina, G: glicerol, σ_v : esfuerzo normal verdadero, CV: coeficiente de variación, *: % en relación con el peso de la película en base húmeda, superíndices diferentes indican diferencias significativas.

Al comparar los esfuerzos de fractura de las películas de λ -carragenina y quitosano, se observa que las propiedades mecánicas de las películas con 2.0% de λ -carragenina y 2.5% de glicerol no son estadísticamente diferentes de aquellas con 0.5% de quitosano y 0.175 y 0.125% de plastificante. En las películas de las mezclas, la relación de componentes no parece influenciar sus propiedades mecánicas ya que no hay diferencia significativa ($p < 0.05$). En ellas la concentración máxima de polímero es de 1.62% con 0.95% de glicerol, superando los valores de las películas individuales de quitosano y λ -carragenina excepto

para las películas con 1.5% de glicerol. Por ello la interacción entre estos polímeros naturales si presenta un efecto sinérgico para la fuerza de punción.

En la Figura 14 es posible comparar con mayor facilidad el esfuerzo de fractura en punción promedio de las nueve formulaciones estudiadas, permitiendo así determinar cuáles de ellas presentan los esfuerzos de fractura en punción mayores y menores. Los coeficientes de variación (CV) mostrados en el Cuadro 5 para el esfuerzo de fractura en punción, al igual que aquellos para las demás pruebas son muy superiores a 10%, lo que muestra un comportamiento típico para las propiedades mecánicas y de barrera de películas de polímeros naturales. Los grandes valores de CV se deben a la heterogeneidad entre las películas lo que ocasiona la variación en la fractura. Sin embargo, tal variación es aceptable según el análisis estadístico realizado, ya que no se presenta diferencia significativa entre las réplicas para una misma formulación.

Al cotejar los resultados del esfuerzo de fractura en la punción obtenidos con los valores reportados en la bibliografía, se encontró que el efecto del incremento de la concentración de glicerol en la disminución del esfuerzo de fractura observado coincide con lo reportado por Yang et al. (2000) en películas de gelatina (60% de glicerol en base seca 741.4 MPa, 71.4% de glicerol 643.8 MPa y 80% 429.2 MPa). El esfuerzo de fractura en la punción de las películas evaluadas fue menor a la de películas de salvado de arroz (120.3 – 236.3 kPa), preparadas a pH 3 y pH 9.5, respectivamente, con 2% de glicerol (Gnanasanbandam et al. 1997). También fueron menores a las películas de gluten de trigo (con 1% de glicerol 268.8 kPa, 1.5% de glicerol 106.1 kPa y con 1.9 % de glicerol 35.3 kPa) elaboradas por Gontard et al. (1993).

4.3.2 Fuerza de fractura en tracción

El Cuadro 6 muestra que el esfuerzo de fractura en tracción de las películas de quitosano y λ -carragenina, disminuye significativamente con el incremento de la concentración de plastificante. Las películas de λ -carragenina con 1.5% presentan el mayor esfuerzo de ruptura en tracción, sin embargo, no son estadísticamente diferentes de las películas de λ -carragenina con 2.0% de glicerol y quitosano con 0.125% de glicerol. Tal disminución del esfuerzo es resultado de la reducción, provocada por el glicerol, en la formación de enlaces de hidrógeno entre las cadenas de polímero y el reemplazo de estos por interacciones del

mismo tipo entre el polímero y el glicerol. De esta forma, se produce un decremento de la fuerza mecánica de la película y por lo tanto se requiere un menor esfuerzo para su ruptura.

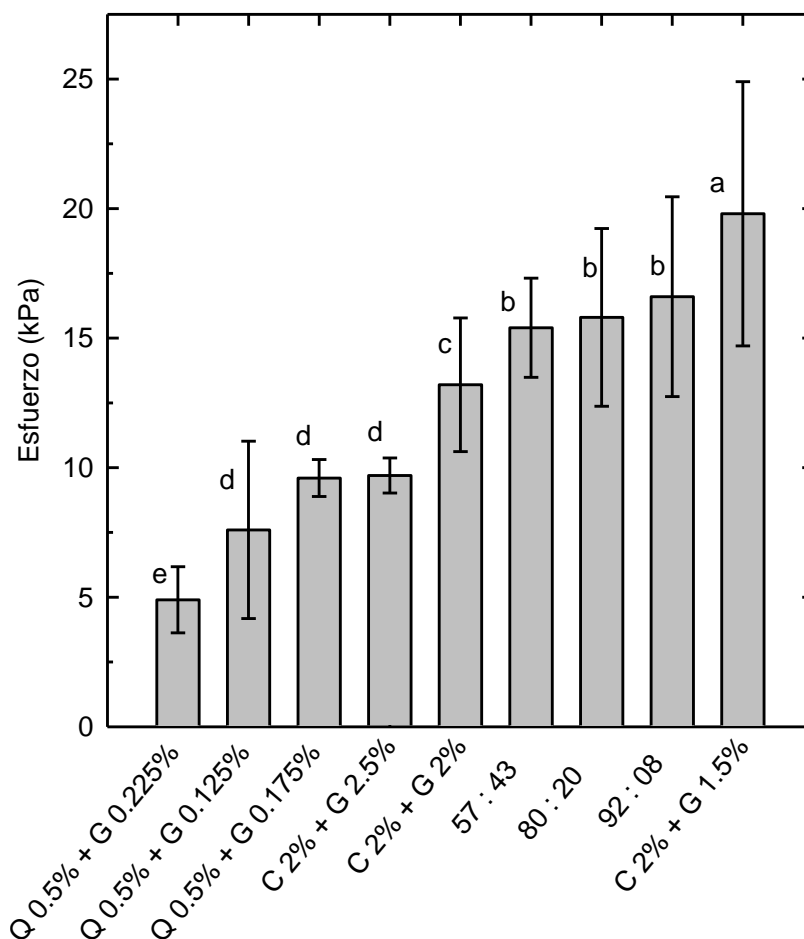


Figura 14. Esfuerzo de fractura promedio en punción. C: carragenina, Q: quitosano, G: glicerol, 57:43, 80:20 y 92:8: proporciones volumen de λ -carragenina:quitosano, respectivamente.

En relación con el efecto del ácido cítrico utilizado para disolver el quitosano durante la elaboración de las películas, se observó un aumento del esfuerzo de fractura en tracción al comparar con valores de la literatura (Park et al. 2000) quienes reportaron 4.0 MPa para películas de quitosano preparadas en una solución de ácido cítrico, cuya concentración no es mencionada. Park et al. (2001) disolvieron el quitosano en ácido acético al 2% y reportaron valores de 3.2 MPa. Valores similares a las películas evaluadas en este trabajo, fueron presentados por Kim et al. (2006), los cuales elaboraron películas de quitosano de 78.9% deacetilación preparadas con diferentes ácidos; fórmico (15.3 MPa), acético (15.9 MPa), láctico (1.2 MPa), propiónico (15.6 MPa), cuya concentración de ácido en todos los casos fue del 2%.

Cuadro 6. Esfuerzo de fractura promedio en tracción de películas de quitosano, λ -carragenina y sus mezclas (n = 15).

Formulación*	σ_v (MPa)	CV (%)
Q 0.5% + G 0.125% en AC 1%	14.6 ± 2.46 ^{ab}	16.8
Q 0.5% + G 0.175% en AC 1%	10.1 ± 1.64 ^{cde}	16.2
Q 0.5% + G 0.225% en AC 1%	8.31 ± 2.78 ^e	33.5
C 2.0% + G 1.5%	16.8 ± 3.84 ^a	22.8
C 2.0% + G 2.0%	14.8 ± 2.33 ^{ab}	15.7
C 2.0% + G 2.5%	12.1 ± 1.77 ^{bcd}	14.6
57:43 C 0.5% + Q 0.375% + G 0.950%	7.53 ± 0.64 ^e	8.56
80:20 C 1.0% + Q 0.250% + G 0.950%	9.76 ± 3.48 ^{de}	35.7
92:8 C 1.5% + Q 0.125% + G 0.950%	12.8 ± 1.85 ^{bc}	14.5

Q: quitosano, C: λ -carragenina, G: glicerol, σ_v : esfuerzo normal verdadero, CV: coeficiente de variación, *: % en relación con el peso de la película en base húmeda, superíndices diferentes indican diferencias significativas.

Al comparar el esfuerzo de fractura en tracción de las películas de las mezclas, se observa en primer lugar que al incrementar la concentración total de polímero el esfuerzo requerido para su fractura en tracción aumenta. Para la proporción de mezcla 92:8 se tiene la cantidad estequiométrica de quitosano y λ -carragenina, lo cual permite la mayor cantidad de interacciones posibles entre ambos aumentando la fuerza de las películas observándose por lo tanto un incremento en el esfuerzo de fractura. El valor de 12.8 MPa no muestra diferencia estadísticamente significativa con las películas de λ -carragenina con 2.0% de glicerol. La relación 80:20 se ubica entre las concentraciones de 0.175 y 0.225% de glicerol de las películas de quitosano, con las cuales no se presentan diferencias significativas. El valor menor de fractura en tracción fue el de la relación 57:43, lo que puede deberse a una menor interacción entre los polímeros, por lo cual para esta propiedad no se observa una mejora en relación con los componentes individuales.

El esfuerzo de fractura en la tracción de las películas de las mezclas es menor (7.5 – 12.8 MPa) con respecto al valor de 15 MPa, presentado por las películas compuestas de κ -carragenina-quitosano con una relación de mezcla 90:10 (quitosano disperso en una solución de ácido cítrico al 2%) elaboradas por Park et al. 2001. También se observó que presentaron valores similares a películas compuestas por almidón kudzu-quitosano, con una

relación de 50:50, preparadas con soluciones de almidón kudzu gelatinizado al 2% (p/v) y quitosano 2% (p/v), disperso en una solución de ácido acético (13.7MPa), málico (5.46MPa) y láctico (10.1MPa) al 1% (Zhong et al. 2010). Películas de gelatina-quitosano (4:1, p/p), fueron elaboradas mezclando una solución de quitosano al 2% con una solución de gelatina al 25%, con glicerol del 15-30% respecto a la masa del sustrato, utilizando transglutaminasa (TGasa) como agente de entrecruzamiento, presentando valores de 15.1 MPa con 15% de glicerol y 1.8MPa para 30% de glicerol (Kołodziejska & Piotrowska, 2007).

Se observo un aumento del esfuerzo de fractura en la tracción en las películas de λ -carragenina al comparar con valores de la literatura (Briones et al. 2004) quienes reportaron 12.7 MPa para películas de κ -carragenina mezcladas con glicerol (1:1) y 8.1MPa en películas de ι -carragenina:glicerol (1:0.5). Valores similares a las películas antes mencionadas fueron presentados por películas de hidroxipropilcelulosa (HPC), almidón altamente carboximetilado (HCMS) (Cuadro 10, Apéndice 6), caseinato de sodio (SC), β -lactoglobulina (β -Lg) y suero de proteína (WPI) (Cuadro 11, Apéndice 6).

La Figura 15 permite comparar el esfuerzo de fractura promedio en tracción de las nueve formulaciones estudiadas, mostrando cuáles de ellas presentan los mayores y menores esfuerzos de fractura en tracción. La relación $\sigma_{\text{tracción}}/\sigma_{\text{punción}}$ de las películas permite tener una idea sobre las condiciones de manejo a las que pueden ser sometidas durante su manipulación y almacenamiento, así como sobre sus posibles aplicaciones. La Figura 16 muestra que en las películas de las nueve formulaciones evaluadas predominan las propiedades de tracción sobre sus propiedades de punción, observándose relaciones $\sigma_{\text{tracción}}/\sigma_{\text{punción}}$ con valores mayores de 1 en todos los casos.

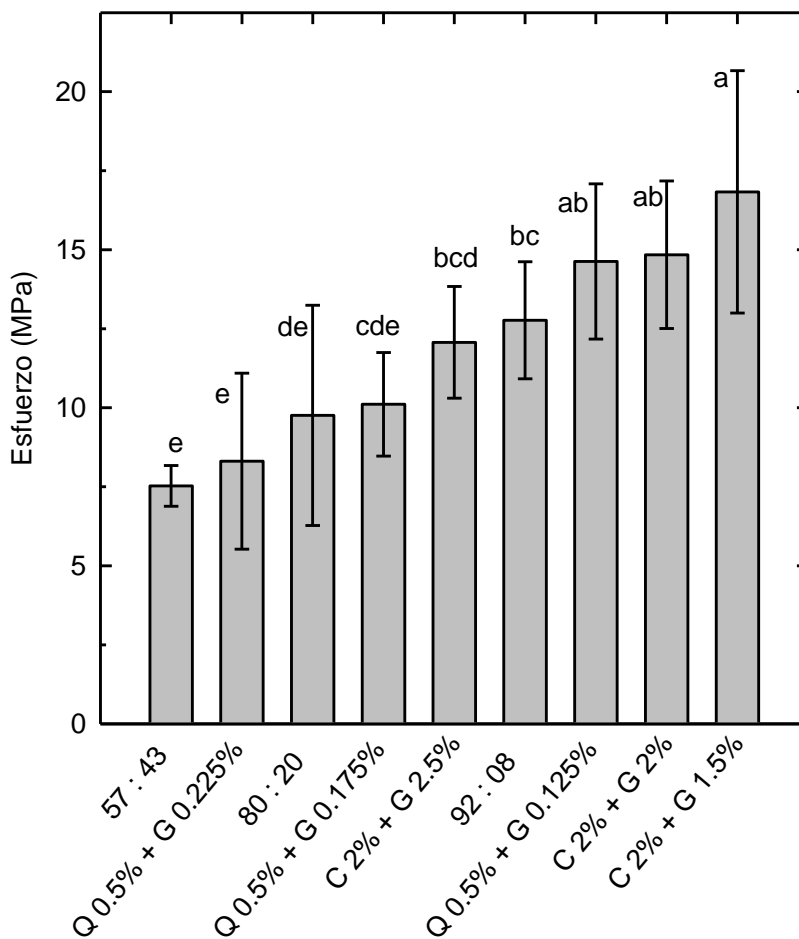


Figura 15. Esfuerzo de fractura promedio en tracción. C: carragenina, Q: quitosano, G: glicerol, 57:43, 80:20 y 92:8, proporciones volumen de λ -carragenina:quitosano, respectivamente.

4.4 Propiedades de barrera

4.4.1 Permeabilidad al vapor de agua

En el Cuadro 7 se observa que los valores de permeabilidad al vapor de agua (WVP) determinados mediante el ASTM E96 (PE-96) de las 9 formulaciones evaluadas fueron inferiores a los valores de permeabilidad obtenidos (P_c : permeabilidad corregida) mediante el método de Gennadios et al. (1994), el cual se usó debido a que a diferencia del método ASTM E96, toma en cuenta para determinar la permeabilidad de las películas la resistencia a la transferencia de vapor de agua que se presenta en la capa de aire estancado entre la superficie inferior de las películas y el desecante, la cual para películas hidrofílicas como es el caso de las evaluadas en este trabajo, es significativa.

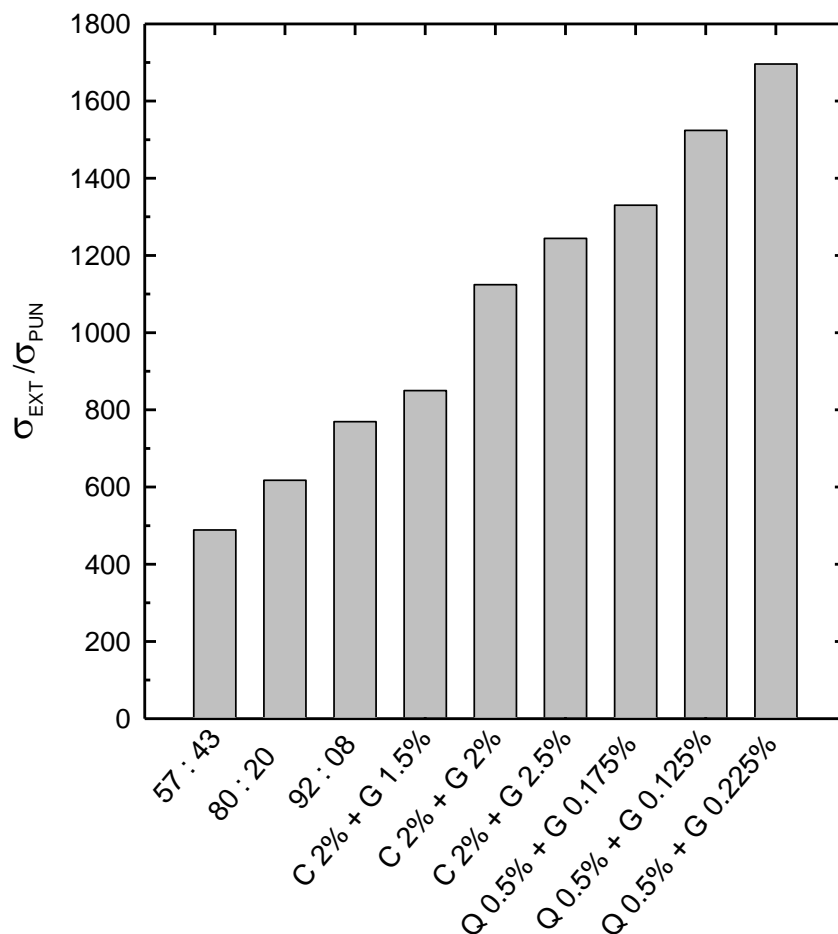


Figura 16. Relación entre el esfuerzo de fractura en la punción y el esfuerzo de fractura en la extensión de las películas.

En el Cuadro 7 también se observa que al igual que en las propiedades mecánicas, la concentración de glicerol en las películas tiene un efecto significativo sobre la permeabilidad al vapor de agua; a medida que se incrementa la concentración de glicerol, la permeabilidad aumenta en las formulaciones de λ -carragenina. Para las formulaciones de quitosano y de las mezclas no se observa estadísticamente ninguna diferencia ($p < 0.05$). Las películas de λ -carragenina contienen el mayor porcentaje de glicerol. Su presencia no solo reduce la superficie hidrofóbica, sino también afecta la estructura y composición de la superficie de la película, reduciendo las interacciones polímero-polímero e incrementando la movilidad de la cadena de carragenina, la cual puede interactuar con el glicerol. Las moléculas de glicerol podrían ubicarse en la superficie de la película, aumentando su capacidad de sorción hacia moléculas polares como el agua. Generalmente la transmisión de vapor de agua a través de una película hidrofílica depende de la difusividad y la

solubilidad de las moléculas de agua en la matriz. Un incremento en el espacio entre las cadenas del polímero, debido a la inclusión de las moléculas de glicerol, puede promover la difusividad del vapor de agua a través de la película y entonces acelerar la transmisión de vapor de agua. La alta hidrofiliicidad de las moléculas de glicerol es favorable para la absorción de moléculas de agua las cuales pueden ayudar a incrementar WVT en la película. Adicionalmente altas concentraciones de glicerol pueden agrupar el glicerol consigo mismo, para abrir la estructura del polímero, mejorando la permeabilidad de la película a la humedad (Yang et al. 2000).

La Figura 17 muestra que la permeabilidad al vapor de agua de las películas de mezclas es menor que aquella de las películas de λ -carragenina, pero no muestran diferencias significativas ($p < 0.05$) con respecto a las películas de quitosano. En esta propiedad si se observa un efecto sinérgico. La figura también muestra que la menor permeabilidad de las nueve formulaciones estudiadas fue la de las películas de quitosano con una concentración de plastificante de 0.175 y 0.225. Estas películas presentaron una resistencia a la transferencia de vapor de agua de $0.11 \text{ g}\cdot\text{mm}/\text{m}^2\cdot\text{d}\cdot\text{kPa}$. Por otro lado las películas que presentaron mayor permeabilidad al vapor de agua fueron las películas de λ -carragenina con 2.5% de glicerol cuyo valor de 1.294 es un orden de magnitud mayor que el de las películas de quitosano. La permeabilidad al vapor de agua de las películas a base de biopolímeros es difícil de comparar debido a la gran cantidad de condiciones de prueba utilizadas en la literatura y a que esta propiedad es altamente influida por factores como la temperatura y humedad relativa, así como también a la cantidad de gradientes de humedad utilizados los cuales pueden afectar las propiedades de barrera. Sin embargo, se pueden observar comportamientos generales como es el incremento de la permeabilidad al vapor de agua como resultado del aumento de concentración de plastificante presentado en este trabajo y el cual coincide con lo reportado en películas de gelana por Yang et al. (2000), quienes obtuvieron valores de $16.8 \text{ g}\cdot\text{mm}/\text{m}^2\cdot\text{d}\cdot\text{kPa}$ para 50% de glicerol (en base seca), $36 \text{ g}\cdot\text{mm}/\text{m}^2\cdot\text{d}\cdot\text{kPa}$ con 67% de glicerol y $61.92 \text{ g}\cdot\text{mm}/\text{m}^2\cdot\text{d}\cdot\text{kPa}$ para 80% de glicerol. Por otro lado, las películas de quitosano, presentan un valor menor WVP en comparación con valores de la literatura (Park et al. 2000) quienes reportaron $4.32 \text{ g}\cdot\text{mm}/\text{m}^2\cdot\text{d}\cdot\text{kPa}$, las películas de Park et al. (2001) presentaron $12.96 \text{ g}\cdot\text{mm}/\text{m}^2\cdot\text{d}\cdot\text{kPa}$. En lo que respecta a las películas mezcladas estas presentan valores inferiores a los presentados por las películas

compuestas de gelatina-quitosano (57.6 g·mm/m²·d·kPa con 20% de glicerol y 78.24 g·mm/m²·d·kPa para 30% de glicerol) Kołodziejska & Piotrowska (2007), a las mezclas de κ-carragenina-quitosano de Park et al. (2001) (8.28 g·mm/m²·d·kPa). Finalmente al comparar la permeabilidad al vapor de agua obtenida de las formulaciones evaluadas con películas elaboradas con otros bipolímeros (Cuadro 21 y 22, Apéndice 6) estas presentan valores similares a las películas de goma garrofín (LBG), metilcelulosa (MC³) y caseinato de sodio:alimidón.

Cuadro 7. Permeabilidad al vapor de agua promedio de películas de quitosano, λ-carragenina y sus mezclas (n =3 y 4).

Formulación *			Permeabilidad (g mm / m ² d kPa)	CV (%)
	Q 0.5% + G 0.125% en AC 1%	P _{E-96}	0.027 ± 0.004	13.02
		P _C	0.126 ± 0.012 ^a	9.65
	Q 0.5% + G 0.175% en AC 1%	P _{E-96}	0.023 ± 0.001	6.34
		P _C	0.112 ± 0.007 ^a	6.60
	Q 0.5% + G 0.225% en AC 1%	P _{E-96}	0.024 ± 0.002	7.18
		P _C	0.117 ± 0.009 ^a	7.34
	C 2.0% + G 1.5%	P _{E-96}	0.091 ± 0.006	6.44
		P _C	0.508 ± 0.042 ^b	8.30
	C 2.0% + G 2.0%	P _{E-96}	0.166 ± 0.017	10.13
		P _C	0.967 ± 0.115 ^c	11.91
	C 2.0% + G 2.5%	P _{E-96}	0.218 ± 0.022	10.27
		P _C	1.294 ± 0.166 ^d	12.85
57:43	C 0.5% + Q 0.375% + G 0.95%	P _{E-96}	0.027 ± 0.005	17.68
		P _C	0.136 ± 0.024 ^a	17.79
80:20	C 1% + Q 0.250% + G 0.95%	P _{E-96}	0.039 ± 0.008	21.50
		P _C	0.178 ± 0.043 ^a	24.32
92:08	C 1.5% + Q 0.125% + G 0.95%	P _{E-96}	0.028 ± 0.009	32.72
		P _C	0.154 ± 0.060 ^a	38.904

Q: quitosano, C: λ-carragenina, G: glicerol, CV: coeficiente de variación, PE-96: Permeabilidad calculada con base en el ASTM E-96, P_C: Permeabilidad corregida con base en Gennadios et al. (1994), *: % en relación al peso de la película en base húmeda, superíndices diferentes indican diferencias significativas.

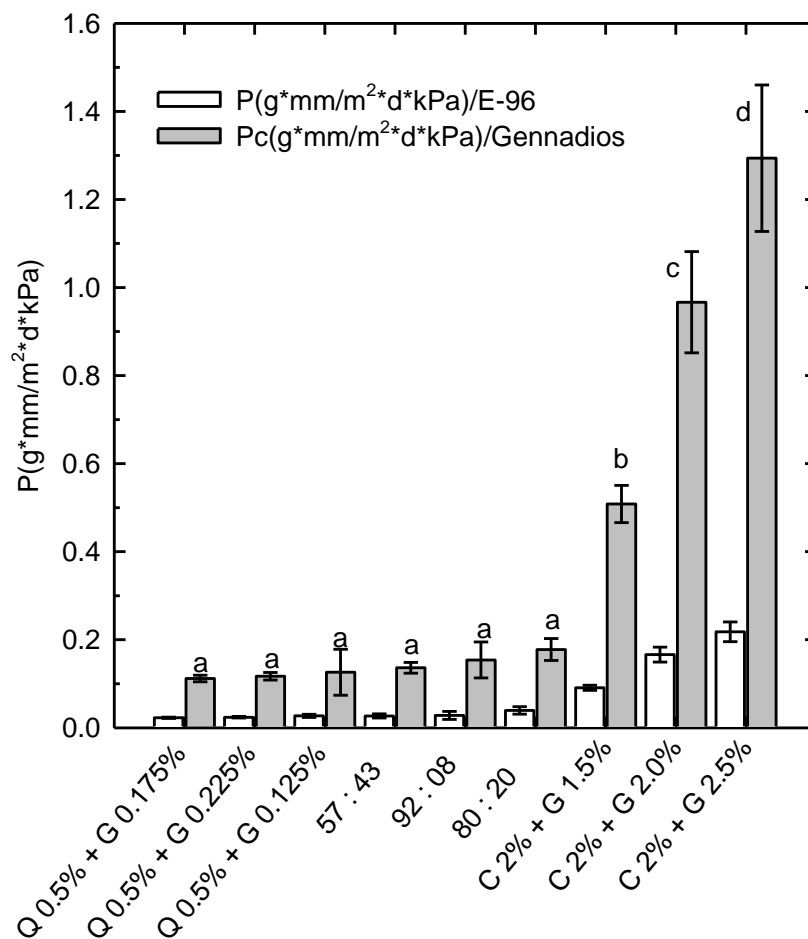


Figura 17. Permeabilidad promedio al vapor de agua. C: carragenina, Q: quitosano, G: glicerol, 57:43, 80:20 y 92:8 son las proporciones de λ -carragenina:quitosano, respectivamente. P: permeabilidad.

4.4.2 Permeabilidad al oxígeno

La permeabilidad al oxígeno de películas de quitosano, Cuadro 8, aumentó con el incremento de la concentración de glicerol debido al incremento del volumen libre entre las cadenas de polímero generado por la reducción de las interacciones polímero-polímero. Esto permite una mayor y fácil migración de moléculas de oxígeno a través de la película. Por ello existió una mayor resistencia a la transmisión de oxígeno en las películas con un contenido de glicerol de 0.125% y una menor resistencia en las películas con un contenido de 0.225% de glicerol. La disminución e interrupción de enlaces de hidrógeno generada por el plastificante crea sitios adicionales que permiten la disolución e incremento de la movilidad de las moléculas de oxígeno a través de la película aumentando así la permeabilidad a este gas (Arvanitoyannis et al. 1994; Miller & Krochta, 1997).

Cuadro 8. Permeabilidad promedio al oxígeno de películas de quitosano, λ -carragenina y películas compuestas (n = 3).

Formulación*	PO ₂ (cm ³ . μ m/m ² .d.kPa)	CV (%)
Q 0.5% + G 0.125% en AC 1%	4.47 \pm 0.67 ^a	14.91
Q 0.5% + G 0.175% en AC 1%	5.23 \pm 0.73 ^{ab}	13.88
Q 0.5% + G 0.225% en AC 1%	6.86 \pm 2.48 ^{ab}	36.13
C 2% + G 1.5%	5.31 \pm 0.92 ^{ab}	17.24
C 2% + G 2.0%	3.51 \pm 1.05 ^a	29.99
C 2% + G 2.5%	3.47 \pm 1.08 ^a	31.06
57:43 C 0.5% + Q 0.375% + G 0.95%	6.13 \pm 0.11 ^{ab}	1.76
80:20 C 1% + Q 0.25% + G 0.95%	5.73 \pm 1.99 ^{ab}	34.7
92:08 C 1.5% + Q 0.125% + G 0.95 %	8.54 \pm 1.46 ^b	17.07

Q: quitosano, C: λ -carragenina, G: glicerol, CV: coeficiente de variación, PO₂: Permeabilidad al oxígeno calculada con base en el ASTM D-1464 Método manométrico, *: % en relación al peso de la película en base húmeda, superíndices diferentes indican diferencias significativas.

La permeabilidad al oxígeno de las películas de λ -carragenina no muestra un comportamiento clásico, es decir, un decremento con el aumento de la concentración de plastificante. Este comportamiento ha sido reportado por Gaudin et al. (2000) quienes estudiaron la permeabilidad al oxígeno de películas de almidón-sorbitol-agua, reportando un decremento del flux de oxígeno (indicado por una caída de diez veces en la permeabilidad del oxígeno) para muestras con 0 a 8.8% de plastificante. El efecto fue atribuido al fenómeno de antiplastificación relacionado con cambios de relajación secundaria del almidón en el sistema almidón-sorbitol. El plastificante puede desarrollar fuertes interacciones con el polímero, lo que a su vez afecta el movimiento macromolecular y limita la permeabilidad del oxígeno, lo cual es explicado por un decremento de la difusividad másica. Además, contenidos superiores de 21% de sorbitol, vuelven a presentar el comportamiento clásico de plastificación incrementando la permeabilidad al oxígeno. Lourdin et al. (1996) reportaron este mismo fenómeno en películas de almidón-glicerol-agua. En este caso el contenido de glicerol fue de 0 a 25%. Estudios conducidos por Jackson et al. (1967), demostraron que los antiplastificantes son generalmente compatibles con polímeros que contienen grupos polares, como los halógenos, nitrógenos, oxígenos o sulfuros. En el caso de la permeabilidad al oxígeno de las películas de las mezclas la

presencia de pequeñas cantidades de quitosano en una red conformada principalmente por λ -carragenina no generó una red menos compacta. Tales películas no exhiben una permeabilidad menor a la observada para las películas de λ -carragenina y quitosano, por lo que se muestra un efecto sinérgico en esta propiedad.

Con base en el Cuadro 21 y 22 del Apéndice 6, se observa que la permeabilidad al oxígeno de las 9 formulaciones evaluadas muestra de forma general valores inferiores a las películas a base de polisacáridos, caseinato de sodio:almidón, albumina de huevo, zeína, suero de leche:glicerol, β -lactoglobulina:polietilenglicol, similares a las películas de suero de leche:sorbitol y, β -lactoglobulina:sorbitol e inferiores a las películas de caseína de ácido láctico y caseína de cuajo.

La Figura 18 muestra que las películas que presentan una menor permeabilidad al oxígeno de las 9 formulaciones evaluadas son las películas de λ -carragenina con 2.5% y 2.0% de glicerol; 4.31×10^{-19} (formulaciones con mayor contenido de plastificante). Su permeabilidad al oxígeno es un orden de magnitud menor que las películas de las mezclas con una relación de mezcla de 92:8 cuyo valor es 1.05×10^{-18} .

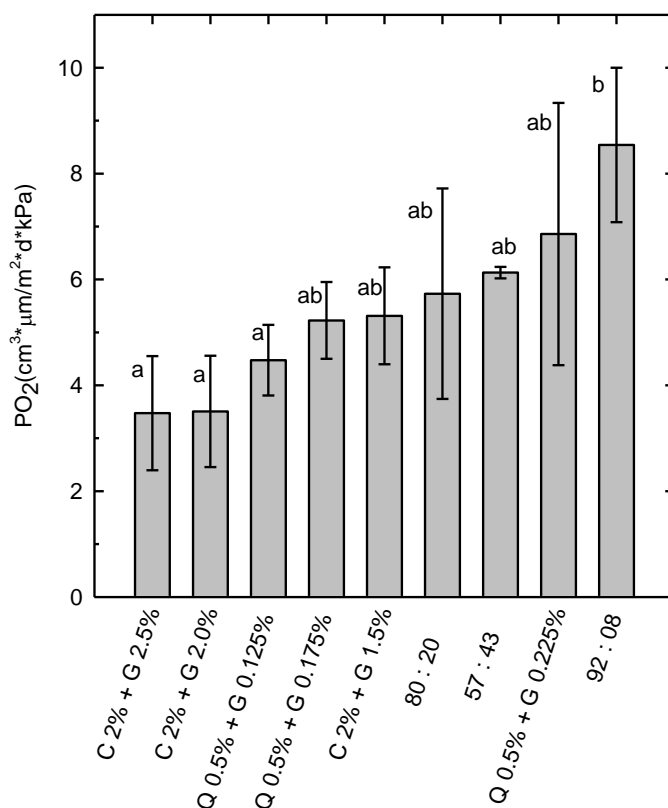


Figura 18. Permeabilidad promedio al oxígeno. C: carragenina, Q: quitosano, G: glicerol, 57:43, 80:20 y 92:8 son las relaciones de λ -carragenina:quitosano. PO₂: permeabilidad al oxígeno.

La relación presentada entre la WVP y la permeabilidad al oxígeno de las películas se muestra en la Figura 19. Esta relación para todas las formulaciones al igual que para las propiedades mecánicas es mayor que 1, de tal forma que en el caso de las propiedades de barrera se considera que las películas de las nueve formulaciones evaluadas son más permeables al vapor de agua que al oxígeno.

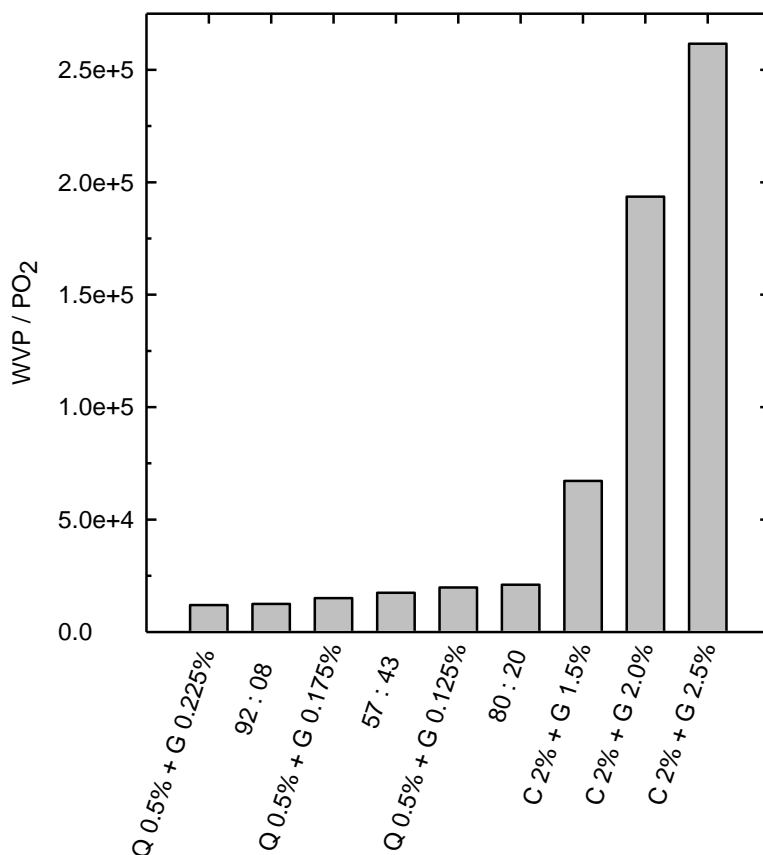
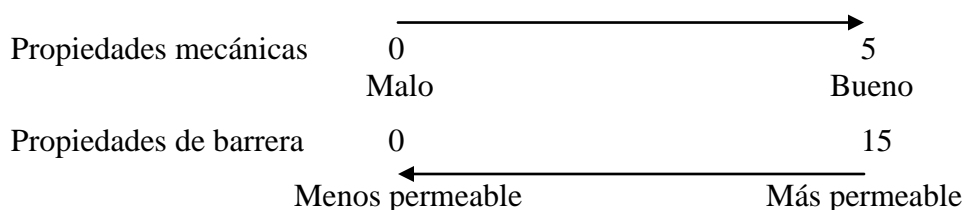


Figura 19. Relación entre la permeabilidad al vapor de agua y la permeabilidad al oxígeno de las películas.

Por otro lado, los valores que se muestran en el Cuadro 9 fueron determinados a partir de las escalas que se muestran a continuación las cuales fueron elaboradas arbitrariamente, mediante la división de los datos obtenidos para de cada una de las formulaciones entre el menor valor observado de cada una de las propiedades evaluadas.



A partir del Cuadro 9 se observa que de entre las 9 formulaciones evaluadas, las películas que presentaron la menor permeabilidad tanto al vapor de agua como al oxígeno fueron las películas de quitosano, las mejores propiedades mecánicas fueron las de las películas de λ -carragenina con 1.5% de glicerol. Otras formulaciones que presentan buenas propiedades y posibles aplicaciones en alimentos corresponden a las películas λ -carragenina/quitosano con una relación de mezcla 80:20, 92:8, 57:43; estas últimas presentan propiedades mecánicas y de barrera intermedias y aceptables.

Cuadro 9. Propiedades mecánicas y de barrera de películas de quitosano, λ -carragenina y sus mezclas.

Formulación	Propiedades Mecánicas		Propiedades de barrera	
	EFE	EFP	WVP	PO ₂
Q 0.5% + G 0.125% en AC 1%	1.9	2.0	1.13	1.29
Q 0.5% + G 0.175% en AC 1%	1.3	1.6	1.00	1.50
Q 0.5% + G 0.225% en AC 1%	1.1	1.0	1.04	1.97
C 2% + G 1.5%	2.2	4.0	4.54	1.53
C 2% + G 2%	2.0	2.7	8.62	1.01
C 2% + G 2.5%	1.6	2.0	11.54	1.00
57:43 C 0.5% + Q 0.375% + G 0.95%	1.0	3.1	1.36	1.76
80:20 C 1% + Q 0.25% + G 0.95%	1.3	3.2	1.53	1.65
92:08 C 1.5% + Q 0.125% + G 0.95 %	1.7	3.4	1.36	2.46

EFP: esfuerzo de fractura en la punción, EFE: esfuerzo de fractura en la extensión.

4.5 Comportamiento al flujo

La Figura 20 y 21 muestran el comportamiento de soluciones de λ -carragenina y λ -carragenina/quitosano, las cuales mostraron un comportamiento no newtoniano fluidificado por cizalla (shear-thinning) ya que la viscosidad disminuyó al aumentar la velocidad de deformación, este comportamiento de flujo es característico de polímeros solubles (Steffe, 1996). La razón para un comportamiento de este tipo se debe en gran medida a la presencia de cadenas poliméricas en la solución las cuales al ser sometidas a una deformación de cizalla se orientan en capas las cuales pueden fluir muy fácilmente causando una disminución de la viscosidad al aumentar la velocidad de deformación (De Notta 1997). Este tipo de comportamiento se caracteriza por presentar tres regiones: La primera es una región muy pequeña newtoniana donde la viscosidad, llamada viscosidad límite a cero

velocidad de cizalla (η_0), se caracteriza por ser constante e independiente del cambio de la velocidad de deformación. La segunda es una región en la cual la viscosidad aparente (η) disminuye con la velocidad de deformación y la tercera es una región nuevamente newtoniana pero inferior a la primera en la cual se alcanza la llamada viscosidad límite a velocidad de cizalla infinita (η_∞) (Steffe, 1996). En el caso de las soluciones de λ -carragenina, la primera zona se observó a velocidades de deformación entre 0.1 s^{-1} y 1 s^{-1} , en las soluciones λ -carragenina/quitosano ésta zona no se observó ya que la viscosidad a velocidades de deformación cercanas a 0.1 s^{-1} no fue constante. La segunda zona se observó en todos los casos y la tercera no fue observable. La Figura 22 muestra el comportamiento de soluciones quitosano, las cuales mostraron un comportamiento newtoniano debido a que estas fueron preparadas a una concentración de polímero de 0.5%, en este caso el comportamiento es controlado por las interacciones agua-macromolécula en lugar de las interacciones macromolécula-macromolécula.

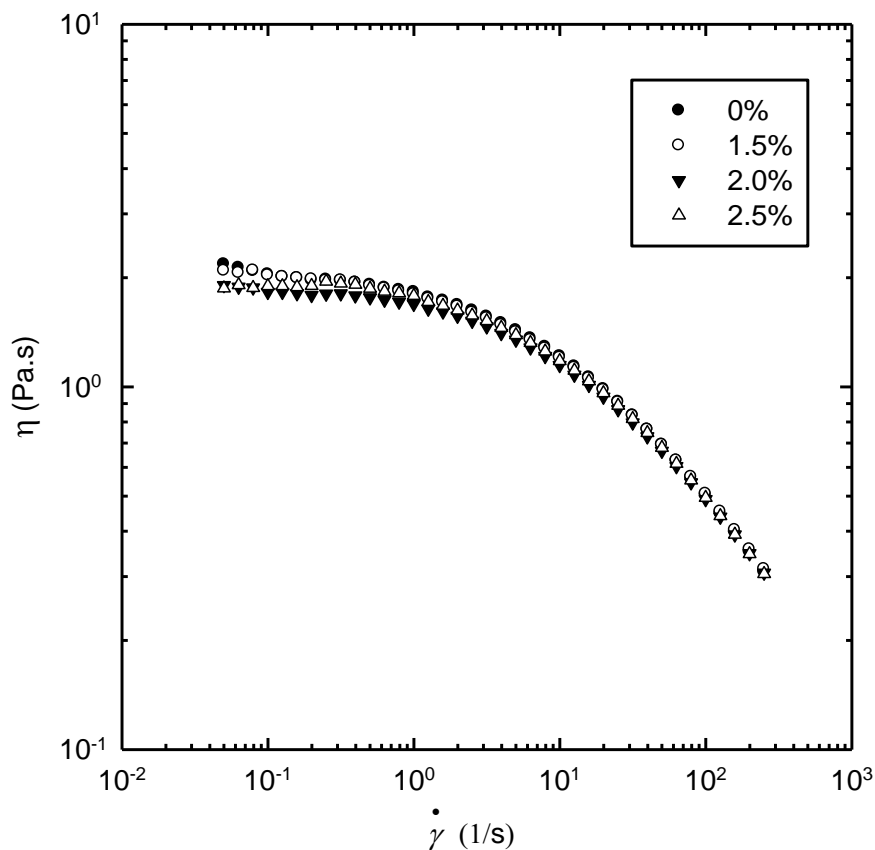


Figura 20. Curvas de viscosidad para soluciones de λ -carragenina a diferentes concentraciones de glicerol a $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

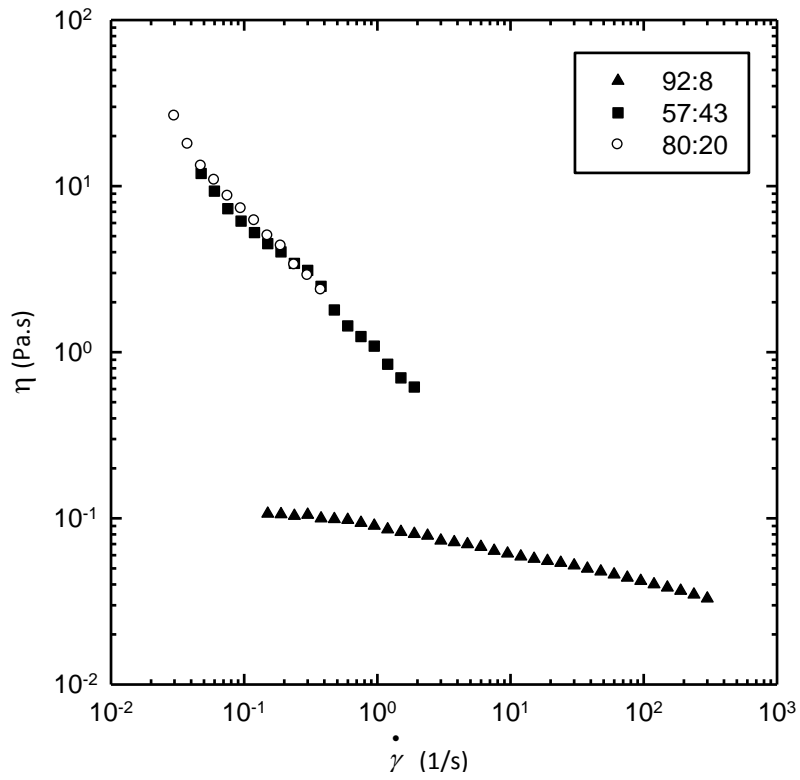


Figura 21. Curvas de viscosidad para soluciones de λ -carragenina/quitosano a diferentes relaciones de mezclado a 25 °C.

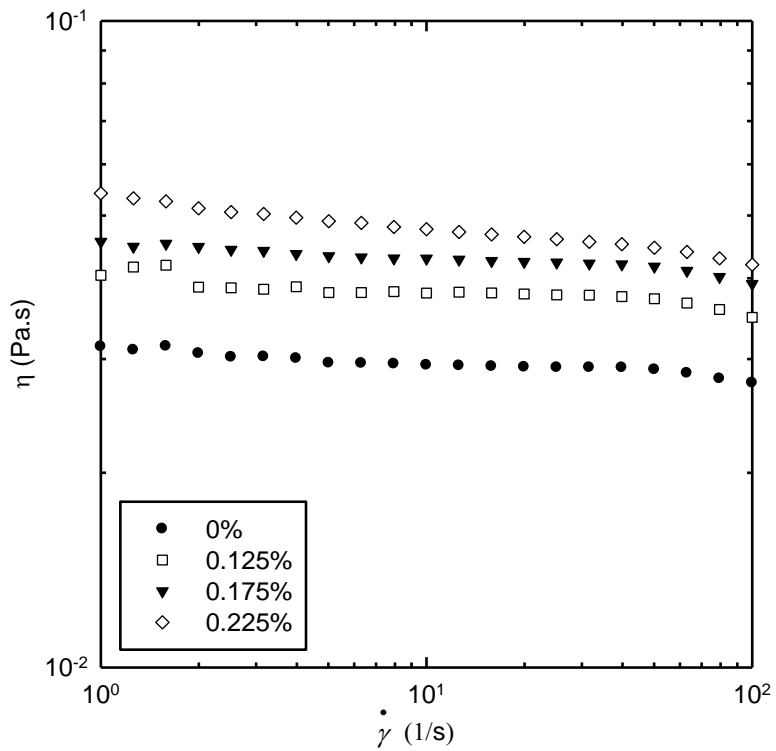


Figura 22. Curvas de viscosidad para soluciones de quitosano a diferentes concentraciones de glicerol a 25°C.

Para tratar de describir el comportamiento de flujo de las soluciones de soluciones λ -carragenina y las soluciones λ -carragenina/quitosano se seleccionaron tres modelos reológicos y los datos fueron analizados empleando una rutina de regresión no lineal. Los modelos ensayados fueron:

Ley de la Potencia

$$\eta(\dot{\gamma}) = K \dot{\gamma}^{n-1} \quad (10)$$

Carreau-Yasuda

$$\eta(\dot{\gamma}) = \eta_{\infty} + (\eta_0 - \eta_{\infty}) \left[1 + (\lambda \dot{\gamma})^a \right]^{(n-1)/a} \quad (11)$$

Cross

$$\eta(\dot{\gamma}) = \eta_{\infty} + \frac{(\eta_0 - \eta_{\infty})}{1 + (\lambda \dot{\gamma})^{1-n}} \quad (12)$$

Se seleccionaron estos modelos ya que son los más empleados para describir la variación de la viscosidad aparente con la velocidad de deformación. Cada modelo produjo coeficientes de correlación de 0.99. Para el caso de las soluciones de λ -carragenina ambos modelos producen un buen ajuste como se observa en la Figura 23, sin embargo el modelo de Cross es el que mejor explica el comportamiento de las soluciones λ -carragenina/quitosano con una relación de mezcla 57:43 y 92:8, para la mezcla 80:20 el modelo de Ley de la Potencia es el que mejor ajusta, como se observa en la Figura 24. Los Cuadros 10, 11 y 12 muestran los resultados de las regresiones y los valores de los parámetros de cada modelo. De acuerdo con los valores de los parámetros obtenidos para cada modelo es evidente el carácter fluidificado por cizalla ya que todos los valores del parámetro n, relacionado con el índice de flujo de la ley de potencia tanto para el modelo de Cross como el de Carreau-Yasuda, es menor a la unidad.

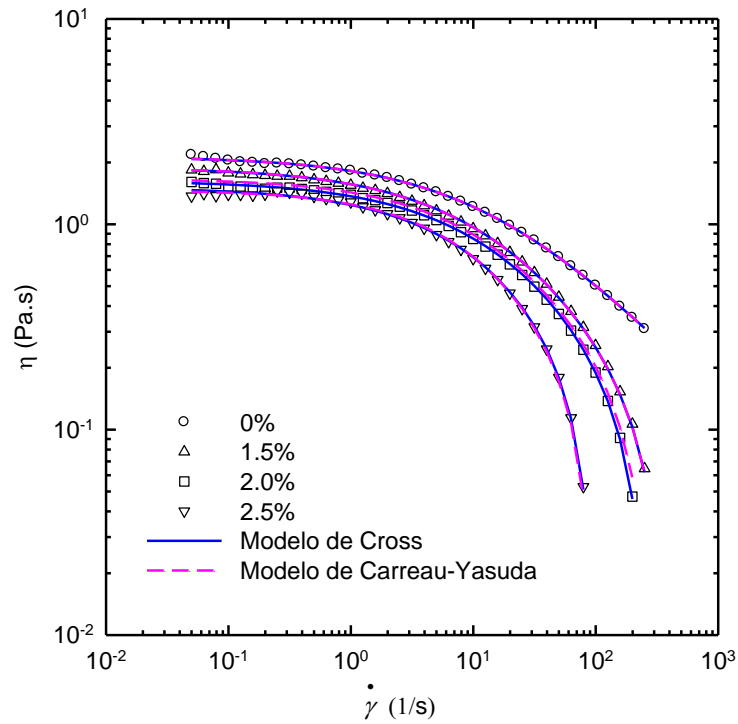


Figura 23. Correlación de los modelos reológicos con la viscosidad de soluciones de λ -carragenina a 25 °C (Las curvas fueron separas con el fin de apreciar mejor el ajuste de los modelos).

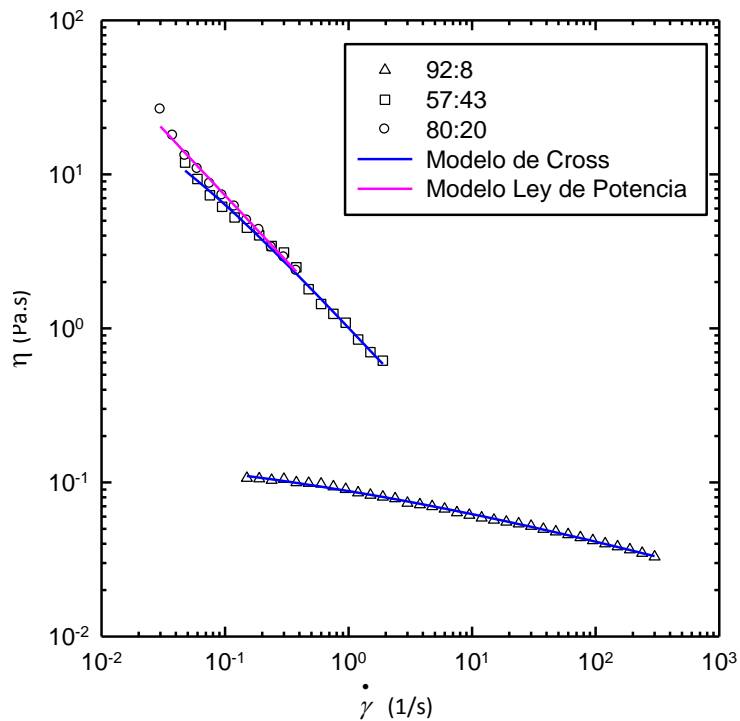


Figura 24. Correlación de los modelos reológicos con la viscosidad de soluciones de λ -carragenina/quitosano a diferentes relaciones de mezclado a 25 °C.

Cuadro 10. Parámetros del modelo de Ley de la Potencia de una solución de λ -carragenina/quitosano.

Relación de Mezclado	Parámetros en la Ec. 11		
	k	n	r
80:20	1.017	0.144	0.9952

Cuadro 11. Parámetros del modelo de Carreau-Yasuda de las soluciones λ -carragenina y λ -carragenina/quitosano.

Solución	Glicerol (%)	Parámetros en la Ec. 11				
		$(\eta_{\infty} = 0)$				
		η_0 (Pa·s)	λ (s)	n	a	r
λ -carragenina	0	2.141	0.062	0.627	0.358	0.9994
	1.5	2.125	0.067	0.628	0.382	0.9997
	2.0	1.969	0.071	0.686	0.407	0.9995
	2.5	1.966	0.089	0.747	0.428	0.9979

Cuadro 12. Parámetros del modelo de Cross de las soluciones λ -carragenina y λ -carragenina/quitosano.

Solución	Glicerol (%)	Parámetros en la Ec. 12			
		$(\eta_{\infty} = 0)$			
		η_0 (Pa·s)	λ (s)	n	r
λ -carragenina	0	2.136	0.064	0.365	0.9994
	1.5	2.126	0.065	0.376	0.9997
	2.0	1.927	0.054	0.360	0.9994
	2.5	2.010	0.056	0.349	0.9976
λ -carragenina/quitosano	Relación de mezclado 57:43	40.465	70.224	0.138	0.9917
	92:8	0.194	2.144	0.756	0.9968

Como podemos observar en la Tabla 11 los valores de n de las soluciones de λ -carragenina, aumenta al incrementar la cantidad de glicerol, es decir, las soluciones se vuelven menos fluidificantes. Cuando el modelo de Cross es aplicado a estas soluciones los valores del índice de consistencia disminuyen como lo muestra la Tabla 12 con respecto al los valores

del modelo de Carreau–Yasuda, pero no muestran diferencia por la adición de plastificante. De acuerdo a la Figura 20 no se observó una disminución de la viscosidad con la adición de glicerol, como lo reportado por Peressini et al. 2003, quienes observaron una disminución de la viscosidad, cuando el glicerol fue adicionado a la solución formadora de película, debido a una competición por los puentes de hidrogeno entre las cadenas del polímero-polímero y polímero-plastificante, por lo que, las interacciones de la cadena del polímero se redujeron parcialmente resultando en una disminución de la viscosidad. En el caso de las soluciones de λ -carragenina/quitosano cuya relación de mezclado es 57:43 y 92:8, con una concentración de polímero de 0.875% y 1.625% respectivamente, se observó un aumento del índice de consistencia de 0.138 a 0.756 al incrementar la concentración del polímero, esta tendencia es contraria a la esperada, disminución de n con el aumento de la concentración de polisacárido. Para la mezcla 80:20 cuya concentración es de 1.25%, el valor del índice de consistencia fue de 0.144, el cual no muestra diferencia con respecto a la relación 57:43. Como podemos observar en la Figura 21 al aumentar la concentración de polisacárido la viscosidad disminuye en el intervalo de velocidad de deformación (0.1 a 0.3s^{-1}), cuando la concentración de polisacárido aumento de 0.875% a 1.625%, no muestra diferencia entre la viscosidad presentada por la relación 57:43 y la de 80:20.

4.6 Comportamiento viscoelástico

La deformación usada en cada barrido de frecuencia estuvo en función de la extensión de la zona de viscoelasticidad lineal del material, determinada cuando G' y G'' son independientes de la deformación (Apéndice 4). Las Figuras 25 y 26 muestran el comportamiento viscoelástico de las soluciones formadoras de películas de λ -carragenina y quitosano a diferentes concentraciones de glicerol. Tanto el módulo de pérdida, G'' , como el módulo de almacenamiento, G' , dependen en todo el intervalo de la frecuencia angular y un aumentan continuamente a lo largo del intervalo de 0.1 a 100 rad/s. Este comportamiento es característico de líquidos con alta viscosidad con $G'' \propto \omega$ y usualmente mayor que G' . Aquí el comportamiento es controlado por el movimiento de translación de las macromoléculas. En el caso de las soluciones de λ -carragenina el valor de G'' fue un orden de magnitud mayor que los valores de G' . La presencia de diferentes concentraciones de glicerol no muestran estadísticamente diferencia significativa ($P > 0.05$)

entre los valores de G'' evaluados a lo largo de todo el rango de frecuencia. En las soluciones de quitosano el valor de G'' , aumenta conforme la concentración de plastificante es incrementada, pero existe una discrepancia entre los valores de G'' sin glicerol, que son mayores que los valores de G'' , con 1.5% de glicerol. En la Figura 27 se muestra el comportamiento de los módulos dinámicos G' y G'' con la frecuencia para las soluciones formadoras de películas de λ -carragenina/quitosano con una relación de 53:47 y 80:20. El módulo de almacenamiento, G' , que representa el carácter elástico, es prácticamente independiente de la frecuencia y el módulo de pérdida, G'' , el cual representa el carácter viscoso, muestra un comportamiento similar. Este comportamiento es característico de un material tipo sólido o de una suspensión semidiluida de partículas en las que G' es superior a G'' en todo el intervalo de frecuencia. Estas relaciones de mezcla contienen mayor cantidad de quitosano, el cual aumenta las interacciones polímero-polímero. En las relaciones 92:08 se observa el mismo comportamiento que en las soluciones de λ -carragenina y quitosano por separado. Para describir el comportamiento viscoelástico de las soluciones de λ -carragenina/quitosano se utilizó el modelo de Maxwell, pero el coeficiente de correlación que se obtuvo en todos los casos fue menor a 0.99 ver apéndice 7.

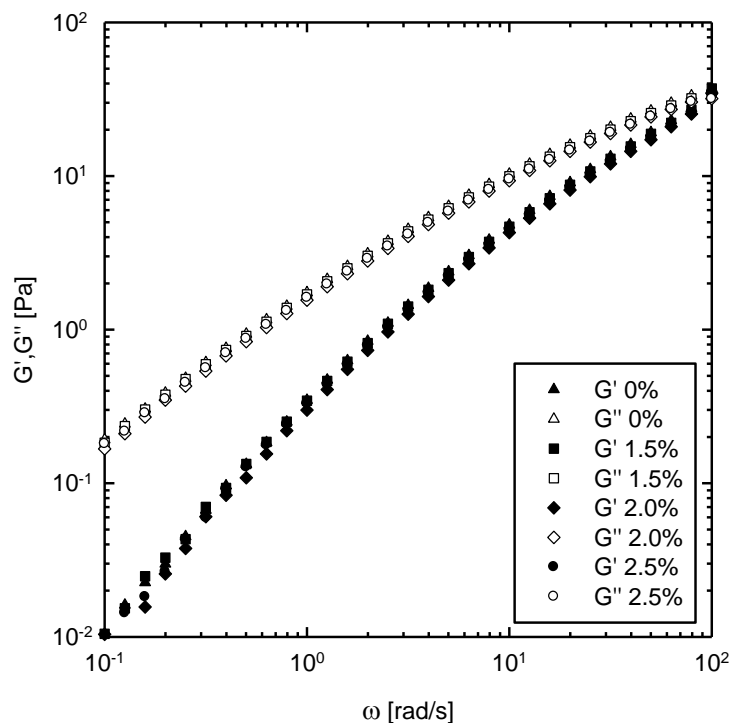


Figura 25. Espectros dinámicos de soluciones con 2% de λ -carragenina a diferentes concentraciones de glicerol. Las mediciones se llevaron a cabo a 25 °C y $\gamma = 25\%$.

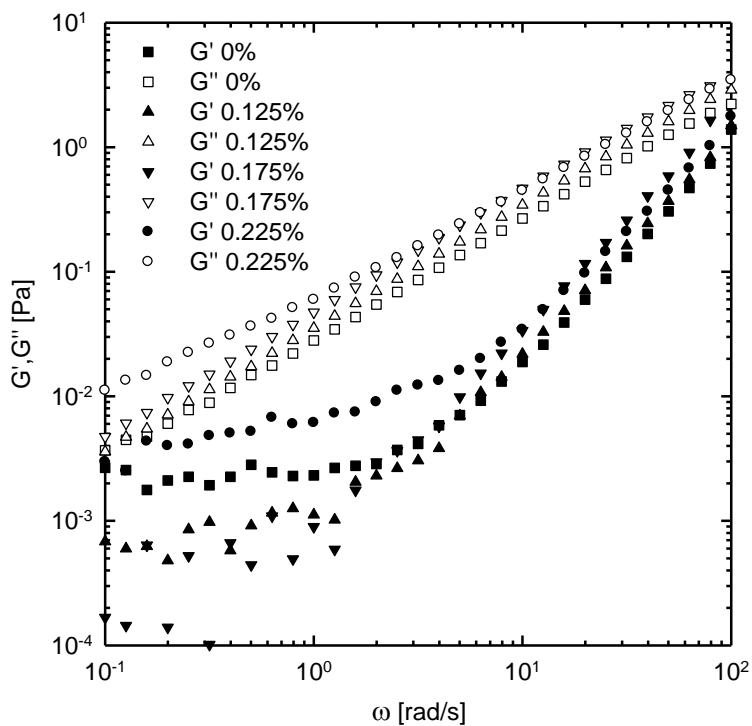


Figura 26. Espectros dinámicos de soluciones con 0.5% de quitosano a diferentes concentraciones de glicerol. Las mediciones se llevaron a cabo a 25 °C y $\gamma = 50\%$.

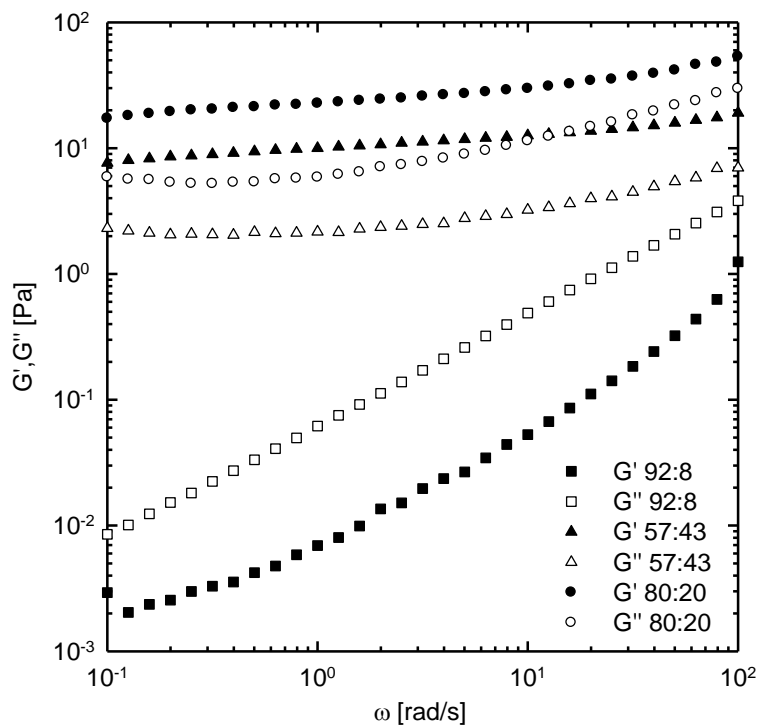


Figura 27. Espectros dinámicos de soluciones de λ -carragenina/quitosano a diferentes relaciones de mezclado. Las mediciones se llevaron a cabo a 25 °C y $\gamma = 1\%$.

Otra forma de analizar el comportamiento viscoelástico de las soluciones formadoras de película, es examinando la variación de la $\tan \delta$ con la frecuencia angular. En las Figuras 28 y 29 se muestra la disminución de la $\tan \delta$ conforme aumenta la frecuencia angular. Se observan valores de $\tan \delta$ entre 1 y 10 indicando un comportamiento más viscoso que elástico para las soluciones de λ -carragenina y quitosano. En la Figura 30 se observa que las soluciones de λ -carragenina/quitosano para las proporciones 57:43 y 80:20, los valores de $\tan \delta$ son menores a uno lo que confirma que el carácter elástico predomina en esta relación, en el caso de la mezcla 92:08 el valor de $\tan \delta$ mayor a uno confirma el carácter viscoso.

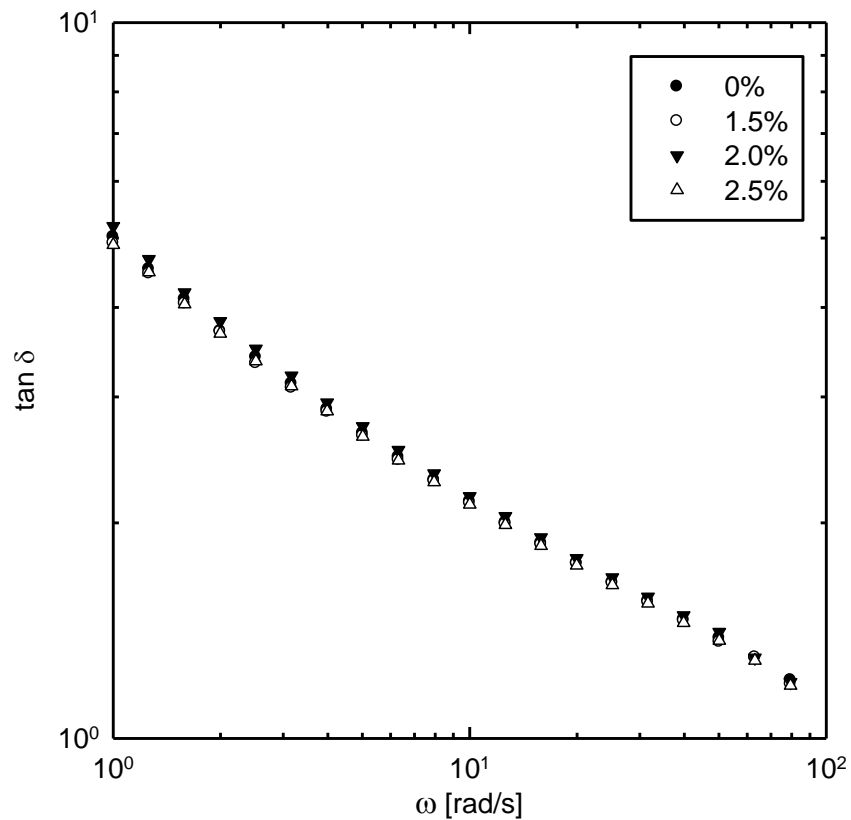


Figura 28. Variación de la tangente del ángulo de desfase con la frecuencia de soluciones con 2% de λ -carragenina a diferentes concentraciones de glicerol.

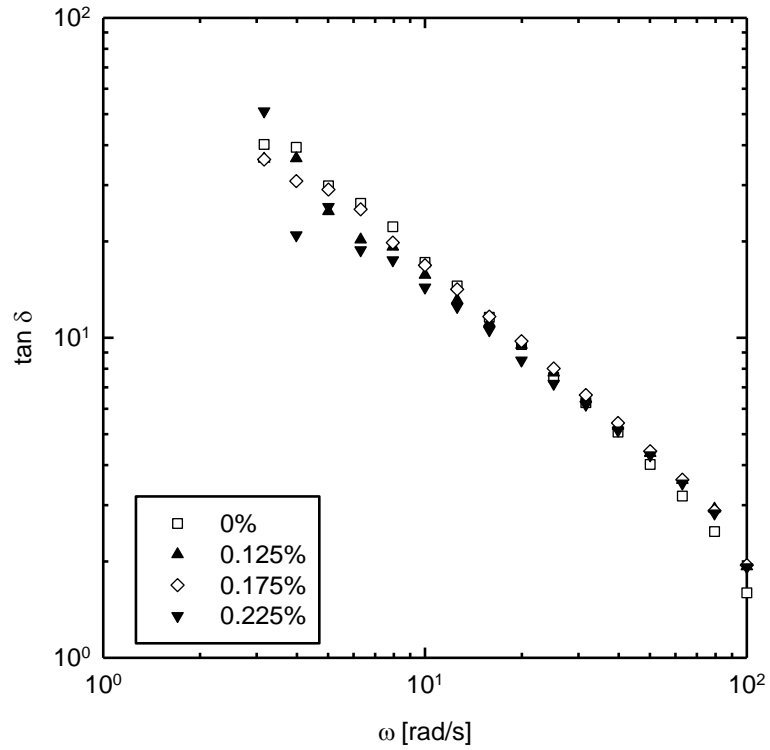


Figura 29. Variación de la tangente del ángulo de desfase con la frecuencia de soluciones con 0.5% de quitosano a diferentes concentraciones de glicerol.

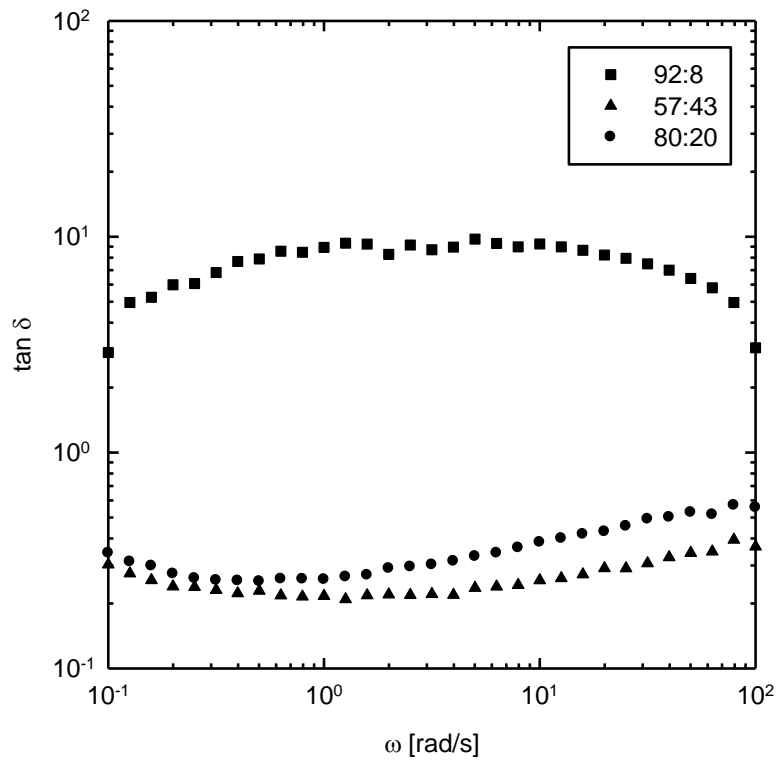


Figura 30. Variación de la tangente del ángulo de desfase con la frecuencia angular de soluciones de λ -carragenina/quitosano.

CONCLUSIONES

Las películas de las mezclas λ -carragenina/quitosano presentaron características cualitativas similares a las películas de λ -carragenina, respecto a la resistencia mecánica en la punción y en la propiedad de barrera a la permeabilidad del oxígeno, a las películas de quitosano en la permeabilidad al vapor, por lo que manifestaron una posibilidad de aplicación en alimentos. Las películas de λ -carragenina con 1.5% de glicerol presentaron la mayor resistencia mecánica en punción.

Las películas de quitosano con 1.5% de glicerol presentaron la mayor resistencia mecánica en tracción.

Las películas de quitosano con 0.175% y 0.225% de glicerol presentaron las mejores propiedades de barrera a la permeabilidad de vapor de agua.

Las películas de λ -carragenina presentaron las mejores propiedades de barrera a la permeabilidad del oxígeno.

Las propiedades de formación de las películas tales como la concentración de polímero, solvente y presencia de plastificante alteran la estructura de los polímeros naturales afectando las propiedades mecánicas y de barrera de sus películas.

El glicerol aumenta la flexibilidad de las películas y facilita su manipulación, sin embargo, llega a alterar significativamente las películas, afectando sus propiedades mecánicas y de barrera, de tal forma que el incremento de su concentración disminuye la fuerza mecánica y aumenta la permeabilidad al vapor de agua y al oxígeno para las películas de quitosano. El caso contrario se presentó, en las películas de λ -carragenina observándose un efecto de antiplastificación, presentándose una disminución de la permeabilidad al oxígeno con el aumento de la concentración de glicerol.

Las soluciones precursoras de película de λ -carragenina y λ -carragenina/quitosano muestran un comportamiento no newtoniano del tipo fluidificado por cizalla. Mientras las soluciones de quitosano presentan un comportamiento newtoniano, asimismo la viscosidad aparente de estas soluciones aumenta al aumentar la concentración de glicerol.

En cuanto al comportamiento viscoelástico de las soluciones formadoras de películas de λ -carragenina/quitosano con una relación de 53:47 y 80:20 podemos señalar que estas presentan un comportamiento característico de soluciones semi-diluidas, cuando se

aumenta la concentración de quitosano en la mezcla, respecto a las demás soluciones el comportamiento observado fue el de soluciones diluidas.

Se observó un efecto sinérgico en la propiedad mecánica en punción y de barrera evaluadas como efecto de la interacción iónica entre la carga negativa de λ -carragenina y la carga positiva del quitosano.

REFERENCIAS

- ASTM D618-00 (2003). “Standard Practice for Conditioning Plastics for Testing”, Vol. 8.01, pp. 36-39.
- ASTM D882-97 (2003). “Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting”, Vol. 8.01, pp. 163-171.
- ASTM D1434-82 (2003). “Standard Test Method for Determining Gas Permeability Characteristics of Plastic Film and Sheeting”, Vol. 15.10, pp. 196-207.
- ASTM E96-00 (2003). “Standard Test Methods for Water Vapor transmission of Materials”, Vol. 4.06, pp. 868-876.
- Arvanitoyannis, I., Kalichevsky, M. & Blanshard, J. (1994). Study of diffusion and permeation of gases in undrawn and uniaxially drawn films made from potato and rice starch conditioned at different relative humidities. **Carbohydrate Polymers**, 24, 1-15.
- Badui, D.S. (1994). Química de los alimentos, 3ª Edición, Alhambra Mexicana, (México), pp. 114-116.
- Baldwin, E.A., Nisperos, M.O., Hagenmaier, R.D. & Baker, R.A. (1997). Use of Lipids in Coatings for Food Products. **Food Technology**, 51(6), 56-63.
- Berger, J., Felt, O., Gurny, R., Mayer, J.M., & Reist, M. (2004). Structure and interactions in chitosan hydrogels formed by complexation or aggregation for biomedical applications. **European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics**, 57, 35–52.
- Biquet, B. & Labuza, T.P. (1988). Evaluation of the Moisture Permeability Characteristics of Chocolate Films an Edible Moisture Barrier. **Journal of Food Science**, 53(4), 989-998.
- Bravin, B., Lapsin, R., Rizzotti, C., Peressini, D., & Sensidoni, A. (2003). Starch–methylcellulose based edible films: rheological properties of film-forming dispersions. **Journal of Food Engineering**, 59, 25- 32.
- Briones A. V., Wilhelmina O. Ambal, R. R., Pangilinan, R., De Vera, C., Pacis, R. L., Rodriguez, N., & Villanueva, M. (2004). Tensile and Tear Strength of Carrageenan Film from Philippine Eucheuma Species. **Marine Biotechnology**, 6, 148–151.

- Chien-Hsien C. Wen-Shiuh K. & Lih-Shiuh L. (2009). Rheological and physical characterization of film-forming solutions and edible films from tapioca starch/decolorized hsian-tsoa leaf gum. **Food Hydrocolloids**, 23, 2132–2140.
- Choi, J.H., Choi, W.Y., Cha, D.S., Chinnan, M.J, Park, D.S. Lee, H.J. & Park, J.M. (2005). Diffusivity of potassium sorbate in k-carrageenan based antimicrobial film. **LWT**, 38, 417–423.
- Cuq, B., Aymard, C., Cuq, J. L., & Guilbert, S. (1995). Edible packaging films based on fish myofibrillar proteins: formulation and functional properties. **Journal of Food Science**, 60, 1369–1374.
- De Notta Hugo, Introducción a la Reología. Sitio de Internet: <http://www.sater.org.ar/Art.%20de%20De%20Notta.htm>.
- Fabra, M.J., Talens, P. & Chiralt, A. (2008). Effect of alginate and λ -carrageenan on tensile properties and water vapour permeability of sodium caseinate–lipid based films. **Carbohydrate Polymers**, 74, 419–426.
- Fabra, M.J., Hambleton, A., Talens, P., Debeaufort, F., Chiralt, A. & Voilley, A. (2009). Influence of interactions on water and aroma permeabilities of ι -carrageenan–oleic acid–beeswax films used for flavour encapsulation. **Carbohydrate Polymers**, 76, 325–332
- Flores-Serralde, T.A. (2006). Propiedades viscoelásticas de geles de kappa-carragenina. Tesis de Licenciatura, Facultad de Química-UNAM.
- Gaudin, S., Lourdina, D., Forssell, M. & Colonna, P. (2000). Antiplasticisation and oxygen permeability of starch–sorbitol films. **Carbohydrate Polymers**, 43, 33–37.
- Geankopolis, C: J. (2002). Procesos de transporte y operaciones unitarias. 3ª. Ed., cecsa, (México), pp. 455-458.
- Gennadios, A., Weller, C.L. & Gooding, C.H. (1994). Measurement Errors in Water Vapor Permeability of Highly Permeable, Hydrophilic Edible Films. **Journal of Food Engineering**, 21, 395-409.
- Greener, D. I., & Fennema, O.R. (1994). Edible films and coating: characteristics, formation, definitions and testing methods. En Edible coatings and films to improve food quality, Krochta, J. M., Baldwin, E. A., & Nisperos-Carriedo, M. O. Ed. Technomic Publishing Co. Inc. Lancaster, (Estados Unidos), pp.1-21.

- Gontard, N., Guilbert, S. & Cuq, J.L. (1993). Water and Glicerol as Plasticizers Affect Mechanical and Water Vapor Barrier Properties of an Edible Wheat Gluten Film. **Journal of Food Science**, 58 (1), 206-211.
- Hambleton, A., Fabra, M. J., Debeaufort, F., Dury-Brun, C. & Voilley, A. (2009). Interface and aroma barrier properties of iota-carrageenan emulsion-based films used for encapsulation of active food compounds. **Journal of Food Engineering**, 93, 80–88.
- Han, J.H., & Scalon, M.G. (2005). Mass transfer of gas and solute through packaging materials. En Innovations in food packaging, Han, J.H., Ed. Elsevier academic press. San Diego California, pp 12-22.
- Harish-Prashanth, K.V. & Tharanathan R.N. (2007). Chitin/chitosan: modifications and their unlimited application potential-an overview. **Trends in Food Science & Technology**, 18, 117-13.
- Hwang, K.T., Kim, J.T., Jung, S.T., Cho, G.S. & Park, H.J. (2003). Properties of Chitosan Based Biopolymer Films with Various Degrees of Deacetylation and Molecular Weights. **Journal of Applied Polymer Science**, 89, 3476–3484.
- Karbowski, T., Debeaufort, T., Champion, D. & Voilley, R. (2006). Wetting properties at the surface of iota-carrageenan-based edible films. **Journal of Colloid and Interface Science**, 294, 400–410.
- Kasapis, S. (1998). Structural properties of high solids biopolymer systems. En functional properties of food macromolecules, Hill, S.E., Ledward, D.A., & Mitchell, J.R. Ed. Aspen Publishers, Inc., (Gran Bretaña), pp. 234-236.
- Kester, J.J. & Fennema, O.R. (1986). Edible Films and Coatings: A review. **Food Technology**, 12, 47-59.
- Kim, K. M., Son, J. H., Kim, S., Weller, C. L., & Hanna, M. A. (2006). Properties of Chitosan Films as a Function of pH and Solvent Type. **Food Engineering and Physical Properties**, 71, E119-E124.
- Kołodziejaska, I. & Piotrowska B. (2007). The water vapour permeability, mechanical properties and solubility of fish gelatin–chitosan films modified with transglutaminase or 1-ethyl-3-(3 dimethylaminopropyl) carbodiimide (EDC) and plasticized with glycerol. **Food Chemistry**, 103, 295–300.

- Krochta, J.M. & De Mulder-Johnston, C. (1997). Edible and Biodegradable Polymer Films: Challenges and Opportunities. **Food Technology**, 51(2), 61-73.
- Miller, K.S. & Krochta, J.M. (1997). Oxygen and aroma barrier properties of edible films: A review. **Trends in Food Science & Technology**, 8, 228-237.
- Montgomery, D.C. (2004). Diseño y Análisis de Experimentos, 2da edición, Lisura Wiley, (México), pp. 60-73, 96-103, Apéndice IV Puntos porcentuales de la distribución F.
- Orendain-Calderon, C. (2008). Fuerza de punción, fuerza de tensión y permeabilidad al vapor de agua en películas de gelana, quitosano y sus mezclas. Tesis Licenciatura, Facultad de Química-UNAM.
- Ocampo-Alaffita S. M. (2007). Propiedades viscoelásticas de papillas preparadas a base de harina de maíz nixtamalizado. Tesis maestría. FQ-UNAM.
- Park, S.Y., Park, H.J., Lin, X.Q. & Sano, Y. (2000). Characterization of chitosan films and structure in solution. En Hydrocolloids: Part 1; physical, chemistry and industrial application of gels, polysaccharides and protein, Nishinari, R. Ed. Elsevier. Países Bajos, pp. 199-204.
- Park, S.Y., Lee, B., Jung, S.T. & Park, H.J. (2001). Biopolymer composite films based on κ -carrageenan and chitosan. **Materials Research Bulletin**, 36, 511-519.
- Pastor de Abram Ana & Higuera Inocencio. (2004). Generalidades. En quitina y quitosano: obtención, caracterización y aplicaciones, Pastor de Abram Ana. Ed. Pontificia Universidad Católica del Perú, Lima, Perú, 40-51, 187-190.
- Pedrero, D. L. & Pangborn, R. M. (1989). Evaluación sensorial de los alimentos: Métodos Analíticos, 1ª edición, Alhambra Mexicana, (México), pp. 139-147.
- Rangel-Álvarez, O. (2000). Estudio reológico de mezclas de iota y kappa carragenina con goma de mucilago de Opuntia Picus indica. Tesis de Licenciatura, Facultad de Química-UNAM.
- Reyes-Sánchez, F. (2008). Efecto de las condiciones térmicas de cocción sobre las propiedades viscoelásticas de almidón de maíz ceroso nativo y modificado químicamente. Tesis de Licenciatura, Facultad de Química-UNAM.
- Robertson, G.L. (2006). Food packaging: Principles and practice, 2ª Edición, Marcel & Dekker Inc., NY., pp. 43-47.

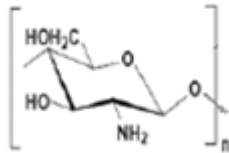
- Rosca, C., Popa, M., Lisa, G., & Chitanu, G. C. (2005). Interaction of chitosan with natural or synthetic anionic polyelectrolytes. 1. The chitosan–carboxymethylcellulose complex. **Carbohydrate Polymers**, 62, 35–41
- Ruiz-Ramos, J. O. (2004). Caracterización reológica de emulsiones aceite-en-agua (o/w) estabilizadas con goma de mezquite y quitosano y su efecto en la permeabilidad de películas comestibles. Tesis Maestría, Ciencia básicas e ingeniería-UAM-I.
- Srinivasa, P.C., Ramesh, M.N. & Tharanathan, R.N. (2007). Effect of plasticizers and fatty acids on mechanical and permeability characteristics of chitosan films. **Food Hydrocolloids**, 21, 1113–1122.
- Smidsrod, O., Ottoy, M., & Varum, K. (1994). Water-solubility of partially N-acetylated chitosans as a function of pH: effect of chemical composition and depolymerisation. *Carbohydrate Polymers*, 25, 65-70.
- Sosa-Herrera M. G. (2002). Flujo estacionario y viscoelasticidad de sistemas formados por almidón de maíz ceroso modificado químicamente y gelana. Tesis Maestría, Facultad de Química-UNAM.
- Sothornvit, R. & Krochta, J.M. (2005). Plasticizer in edible films and coatings. En *Innovations in food packaging*, Han, J.H., Ed. Elsevier academic press. San Diego California, pp 418.
- Stanley, N.F. (1990). Carrageenans en Food Gels. Harris, P. (ed.). Elsevier Applied Science, London-New York, pp. 79-119.
- Steffe, J.F. (1996). Rheological methods in food process engineering, 2a Edición, Freeman Press, (Estados Unidos), pp. 23.
- Tecante, A., (2005). Viscoelasticity, en *Food Engineering*, Barbosa-Cánovas, G.V. (ed) Encyclopedia of Life Support Systems (EOLSS), UNESCO, pp. 285-303.
- Tharanathan, R.N. (2003). Biodegradable films and composite coatings: past, present and future. **Trends in Food Science & Technology**, 14, 71–78.
- Thomas, W. R. (1999). Carragenan. En *Thickening and gelling agents for food*, Imeson, A. 2a Ed. Ed. Aspen Publishers, Inc. (Estados Unidos), pp. 45-60.
- Vazquez Gil, Adriana. (2008). Estudio y evaluación de las propiedades mecánicas y de barrera de películas de quitosano y k-carragenina. Tesis Licenciatura, Facultad de Química-UNAM.

- Van de Velde, F. & De Ruiter, G. (2002). Polysaccharides II. **Biopolymers**, 6, 245-274.
- Yang, L. & Paulson, A.T. (2000). Mechanical and water vapour barrier properties of edible gellan. **Food Research International**, 33, 563-570.
- Zaldo, C., Albella, J. M., Cintas, A. M., Miranda, T. & Serratos, J. M. (1993). Propiedades mecánicas de los sólidos en *Introducción a la Ciencia de Materiales. Técnicas de Preparación y Caracterización*, CSIC, Madrid, 233-258.
- Zhou G., Yao W., & Wang C. (2006). Kinetics of microwave degradation of λ -carrageenan from *Chondrus ocellatus*. **Carbohydrate Polymers**, 64, 73–77.
- Zhong, Y., Song, X. & Li, Y. (2010). Antimicrobial, physical and mechanical properties of kudzu starch–chitosan composite films as a function of acid solvent types. **Carbohydrate Polymers**, doi:10.1016/j.carbpol.2010.11.041.

APÉNDICE 1. CÁLCULOS ESTEQUIOMÉTRICOS

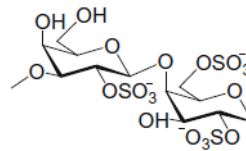
Para calcular la proporción de componentes requerida para la elaboración de las películas de mezclas se tomó en cuenta el peso molecular de la unidad repetitiva de quitosano y de λ -carragenina, así como la relación estequiométrica entre ambos polímeros (1 eq Q/1 eq λ C) reportada por Rosca et al. (2005). Ellos la determinaron mediante titulaciones potenciométricas y conductimétricas de 100 mL de solución de quitosano (5×10^{-4} eq/L) previamente tratado con HCl para obtener la forma ácida de quitosano, la cual titularon con 25 mL de solución de λ -carragenina (5×10^{-3} eq/L). Los resultados de las titulaciones potenciométrica y conductimétrica indicaron una interacción electrostática entre ambos polímeros de aproximadamente 1.

Quitosano



$$\text{PM} = 161 \text{ g/mol}$$

λ -carragenina



$$\begin{aligned} \text{PM} &= \text{C}_{12} \text{O}_{19} \text{H}_{20} \text{S}_3 = 564.46 \text{ g/mol} \\ \text{PM (sal de sodio)} & \text{C}_{12} \text{O}_{19} \text{H}_{20} \text{S}_3 \text{Na} = 630.41 \text{ g/mol} \end{aligned}$$

$$(100 \text{ mL}) \left(\frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}} \right) \left(\frac{5 \times 10^{-4} \text{ eq Q}}{\text{L}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol Q}}{1 \text{ eq Q}} \right) \left(\frac{161 \text{ g Q}}{1 \text{ mol Q}} \right) = 0.00805 \text{ g Q}$$

$$(25 \text{ mL}) \left(\frac{1 \text{ L}}{1000 \text{ mL}} \right) \left(\frac{5 \times 10^{-3} \text{ eq } \lambda\text{C}}{\text{L}} \right) \left(\frac{1 \text{ mol } \lambda\text{C}}{1 \text{ eq } \lambda\text{C}} \right) \left(\frac{630.41 \text{ g } \lambda\text{C}}{1 \text{ mol } \lambda\text{C}} \right) = 0.07880 \text{ g } \lambda\text{C}$$

$$\text{Masa total de polímero} = 0.08685 \text{ g}$$

Una vez calculada la masa de λ -carragenina que interacciona con el quitosano, así como la masa total de polímero, se determinó el porcentaje de cada polímero para obtener la proporción de mezcla:

$$\left(\frac{0.07880 \text{ g } \lambda\text{C}}{0.08685 \text{ g P}} \right) (100) = 90.73 \approx 91\%$$

$$\left(\frac{0.00805 \text{ g Q}}{0.08685 \text{ g P}} \right) (100) = 9.26 \approx 9\%$$

Estos valores fueron ajustados en la experimentación a 92% de λ -carragenina 8% de quitosano.

APÉNDICE 2. TRATAMIENTO DE DATOS

Propiedades mecánicas

Las propiedades mecánicas se determinaron mediante la información primaria de la gráfica de Fuerza (lb_f) vs tiempo (min) obtenida a partir de la máquina de pruebas mecánicas SINTECH 1/S. Con los datos de la gráfica se obtuvo la Fuerza (N) y se procedió a calcular el esfuerzo nominal mediante la ecuación 1.

$$\sigma = F/A \quad (1)$$

F: fuerza aplicada a la película.

A: área de la película sobre la que se aplicó la fuerza, corresponde al área transversal (diámetro= 0.013 m, área=1.33 x10⁻⁴ m²) en las pruebas de punción y al producto del espesor de la película x el ancho de los listones (1 cm) en las pruebas de extensión.

Posteriormente con la ecuación 2 se calculó la longitud final y la deformación relativa nominal de la película para un tiempo t de la prueba con las ecuaciones 3 y 4.

$$v = L / t \Rightarrow L = v \times t \quad (2)$$

L: longitud de la película al tiempo t.

v: corresponde a la velocidad de 50 mm/min para la fuerza de fractura en la punción y 150 mm/min para la fuerza de fractura en la extensión.

t: tiempo.

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

L₀: Longitud inicial de la película.

$$\varepsilon = \Delta L / L_0 \quad (4)$$

La deformación dada por la ecuación (4) es la deformación de Cauchy. El esfuerzo normal verdadero (σ_v) se calculó con la ecuación (6) y la deformación relativa normal de Hencky (ε_H) con la ecuación (8), en la punción.

$$\sigma_v = \frac{\sigma(L_0 - \Delta L)}{L_0} = \sigma \left[1 - \frac{\Delta L}{L_0} \right] \quad (5)$$

$$\sigma_v = \sigma(1 - \varepsilon) \quad (6)$$

$$\varepsilon_H = -\ln \left[1 - \frac{\Delta L}{L_0} \right] \quad (7)$$

$$\varepsilon_H = -\ln(1 - \varepsilon) \quad (8)$$

Propiedades de barrera

Permeabilidad al vapor de agua

La permeabilidad al vapor de agua (WVP, g/Pa·s·m) fue calculada de acuerdo con el ASTM E96, con el incremento de peso de las celdas de prueba evaluado periódicamente, se trazó una gráfica de ganancia de peso (G) vs tiempo (t) y se determinó la pendiente (m, g/h). La transmisión al vapor de agua (WVT, g/h·m²) fue calculada mediante la pendiente obtenida y el área de transmisión de la película (A, m²) como se observa en la ecuación 1. Por último, a partir de WVT se calculó la permeancia (g/Pa·s·m²) y WVP mediante las ecuaciones 2 y 3.

$$\mathbf{WVT = G/tA = m/A} \quad (1)$$

$$\mathbf{WVT/\Delta P = WVT/S (R_1 - R_2)} \quad (2)$$

ΔP = Diferencia de presión de vapor

R_1 = HR de la cámara (desecador), expresada como una fracción

R_2 = HR en la celda de prueba, expresada como una fracción

S = Presión de vapor de agua (Pa) a la temperatura de la prueba

$$\mathbf{WVP = WVT * l} \quad (3)$$

l = Espesor de la película (m)

Los valores de WVP corregidos por el método establecido por Gennadios et al. (1994) se obtuvieron mediante el siguiente tratamiento de datos: WVT fue calculada mediante la pendiente y el área de transmisión de la película de igual forma que en el ASTM E96 con la Ecuación 1; en este caso se le denominó WVT_m (transmisión de vapor de agua medida). Posteriormente, las Ecuaciones 8 y 9 fueron utilizadas para calcular la verdadera presión parcial de vapor de agua aplicada a las películas hidrofílicas (superficie inferior de la película, p_{w1} , Pa) y la transmisión de vapor de agua corregida (WVT_c , g/h·m²), respectivamente.

$$p_{w0} = \frac{pRH_1}{100} \quad (4)$$

$$p_{w2} = \frac{pRH_{21}}{100} \quad (5)$$

$$\Delta p_a = p_{w2} - p_{w0} \quad (6)$$

$$\Delta p_r = p_{w1} - p_{w2} \quad (7)$$

$$p_{w1} = (p_T - p_{w0}) \exp\left(-\frac{N_w h_i}{cD}\right) \quad (8)$$

$$WVT_c = WVT_m [(p_{w2} - p_{w0}) / (p_{w2} - p_{w0})] \quad (9)$$

h_i : espacio de aire entre la película y el desecante dentro de la celda (cm)

D : difusividad del vapor de agua en aire a la temperatura de prueba (cm²/s)

c : concentración molar de aire y vapor de agua (mol/cm³)

p : presión de vapor de agua a la temperatura de prueba (Pa)

RH_1 : % humedad relativa dentro de la celda (desecante)

RH_2 : % humedad relativa en la cámara (desecador)

T : temperatura de prueba (K)

N_w : valor medido de WVT en mol/cm²

p_{w2} : presión parcial de vapor de agua en la cámara (desecador, Pa)

p_{w0} : presión parcial de vapor de agua dentro de la celda (desecante, Pa)

P_T : presión atmosférica (Pa)

R : constante universal de los gases (8306600 Pa cm³/mol K)

La permeabilidad corregida (P_c , g/m·s·Pa) por el método de Gennadios et al (2004) finalmente fue calculada mediante la siguiente ecuación:

$$p_c = (1.157 \times 10^{-5}) WVT_c L / \Delta p_a \quad (9)$$

L : espesor de la película (m)

Δp_a : diferencia de presión parcial de vapor de agua aparente (Pa).

APÉNDICE 3. ANÁLISIS ESTADÍSTICO

A fin de determinar si existe diferencia significativa entre las propiedades mecánicas y de barrera de las 10 formulaciones empleadas y entre las réplicas de una misma formulación se utilizó un análisis de varianza (ANOVA) a un nivel de significancia de $\alpha=0.05$ (Pedrero & Pangborn, 1989). Los resultados se muestran en los Cuadros 13 a 16.

Cuadro 13. Análisis de varianza para el esfuerzo de fractura en la punción.

Fuente de variación	gl	SC	CM	F _{calculado}	Comparativo	F _{teórico*}	Diferencia Significativa
Formulaciones	8	0.00189	0.00024	26.09	>	2.05	Si
Replicas	9	0.00004	4.97E-06	0.5496	<	2	No
Error	72	0.00065	9.04E-06				
Total	89	0.00258					

*Mongomery (2004), "Diseño y análisis de experimentos", Apéndice IV Distribución F (gl: grados de libertad, SC: suma de cuadrados, CM: Cuadrado medio, F_{calculado}: valor de F calculado, F_{teórico}: Valor de F de tablas.

Cuadro 14. Análisis de varianza para el esfuerzo de fractura en la extensión.

Fuente de variación	gl	SC	CM	F _{calculado}	Comparativo	F _{teórico*}	Diferencia Significativa
Formulaciones	8	1213.23	151.65	24.37	>	2.02	8
Replicas	14	83.22	5.94	0.96	<	1.75	14
Error	112	696.92	6.22				112
Total	134	1993.38					134

*Mongomery (2004), "Diseño y análisis de experimentos", Apéndice IV Distribución F (gl: grados de libertad, SC: suma de cuadrados, CM: Cuadrado medio, F_{calculado}: valor de F calculado, F_{teórico}: Valor de F de tablas.

A partir de los Cuadros 13 y 14 se observa que no existe diferencia significativa entre las replicas de una misma formulación tanto para el esfuerzo de fractura en la punción como en la extensión. En el caso de las formulaciones, sí se presenta una diferencia significativa entre sus medias en ambas propiedades mecánicas, por lo cual se procedió a realizar una prueba de comparación múltiple mediante el análisis de la diferencia mínima significativa (DMS), cuyos resultados se incorporaron a la discusión de los datos obtenidos para cada una de las propiedades mecánicas evaluadas.

Cuadro 15. Análisis de varianza para la permeabilidad del vapor de agua.

Fuente de Variación	gl	SC	CM	F _{calculado}	Comparativo	F _{teórico*}	Diferencia significativa
Formulaciones	5	1.58E-19	3.16E-20	291.18	>	2.81	Si
Replicas	2	6.95E-23	3.48E-23	0.3199	<	3.59	No
Error	10	1.09E-21	1.09E-22				
Total	17	1.59E-19					

*Mongomery (2004), "Diseño y análisis de experimentos", Apéndice IV Distribución F (gl: grados de libertad, SC: suma de cuadrados, CM: Cuadrado medio, F_{calculado}: valor de F calculado, F_{teórico}: Valor de F de tablas.

Cuadro 16. Análisis de varianza para la permeabilidad al oxígeno.

Fuente de Variación	gl	SC	CM	F _{calculado}	Comparativo	F _{teórico*}	Diferencia significativa
Formulaciones	8	8.81E-37	1.10E-37	1.99	<	2.59	No
Replicas	2	4.56E-39	2.28E-39	0.041	<	3.63	No
Error	16	8.85E-37	5.53E-38				
Total	26	1.77E-36					

*Mongomery (2004), "Diseño y análisis de experimentos", Apéndice IV Distribución F (gl: grados de libertad, SC: suma de cuadrados, CM: Cuadrado medio, F_{calculado}: valor de F calculado, F_{teórico}: Valor de F de tablas.

Al igual que en las propiedades mecánicas, los resultados de ANOVA para la permeabilidad al vapor de agua y al oxígeno de las películas (Cuadro 15 y 16) muestran que no se presenta una diferencia significativa entre las replicas de una misma formulación, sin embargo si existe diferencia entre las formulaciones para ambas propiedades de barrera. Por lo cual también se procedió a realizar el análisis de la diferencia mínima significativa (DMS) e incorporar los resultados a la discusión de los datos obtenidos para cada una de las propiedades de barrera.

Cuadro 17. Análisis de varianza para la viscosidad muestras C2% + G 0%, 1.5%, 2.0% y 2.5%.

Fuente de Variación	gl	SC	CM	F _{calculado}	Comparativo	F _{teórico*}	Diferencia Significativa
Entre Formulaciones	3	0.25	0.0826	0.25013	<	2.67	No
Dentro Formulaciones	148	48.88	0.3303				
Total	151	49.13					

*Mongomery (2004), "Diseño y análisis de experimentos", Apéndice IV Distribución F (gl: grados de libertad, SC: suma de cuadrados, CM: Cuadrado medio, F_{calculado}: valor de F calculado, F_{teórico}: Valor de F de tablas.

Cuadro 18. Análisis de varianza para G' , muestras C2% + G 0%, 1.5%, 2.0% y 2.5%.

Fuente de Variación	gl	SC	CM	F _{calculado}	Comparativo	F _{teórico*}	Diferencia Significativa
Entre Formulaciones	3	6.43	2.14	0.02635	<	2.68	No
Dentro Formulaciones	120	9765.25					
Total	123	9771.68	81.38				

*Mongomery (2004), "Diseño y análisis de experimentos", Apéndice IV Distribución F (gl: grados de libertad, SC: suma de cuadrados, CM: Cuadrado medio, F_{calculado}: valor de F calculado, F_{teórico}: Valor de F de tablas.

Cuadro 19. Análisis de varianza para G'' , muestras C2% + G 0%, 1.5%, 2.0% y 2.5%.

Fuente de Variación	gl	SC	CM	F _{calculado}	Comparativo	F _{teórico*}	Diferencia Significativa
Entre Formulaciones	3	15.35	5.12	0.04914	<	2.68	No
Dentro Formulaciones	120	12491.57	104.10				
Total	123	12506.91					

*Mongomery (2004), "Diseño y análisis de experimentos", Apéndice IV Distribución F (gl: grados de libertad, SC: suma de cuadrados, CM: Cuadrado medio, F_{calculado}: valor de F calculado, F_{teórico}: Valor de F de tablas.

Cuadro 20. Análisis de varianza para $\tan \delta$, muestras C2% + G 0%, 1.5%, 2.0% y 2.5%.

Fuente de Variación	gl	SC	CM	F _{calculado}	Comparativo	F _{teórico*}	Diferencia Significativa
Entre Formulaciones	3	6.22	2.07	0.11222	<	2.68	No
Dentro Formulaciones	116	2144.59	18.49				
Total	119	2150.81					

*Mongomery (2004), "Diseño y análisis de experimentos", Apéndice IV Distribución F (gl: grados de libertad, SC: suma de cuadrados, CM: Cuadrado medio, F_{calculado}: valor de F calculado, F_{teórico}: Valor de F de tablas.

Los resultados de ANOVA para la viscosidad, G' , G'' , y $\tan \delta$ de soluciones de λ -carragenina con diferentes concentraciones de glicerol cuadros 17, 18, 19 y 20 respectivamente, muestran que no se presenta una diferencia significativa entre las formulaciones.

APÉNDICE 4. ZONAS DE VISCOELASTICIDAD LINEAL

Barridos de deformación

Barridos de deformación para las soluciones de λ -carragenina Figura 31, quitosano Figura 32, mezcla λ -carragenina/quitosano Figura 33, a fin de determinar la zona de viscoelasticidad lineal, en el cual se hicieron los barridos de frecuencia.

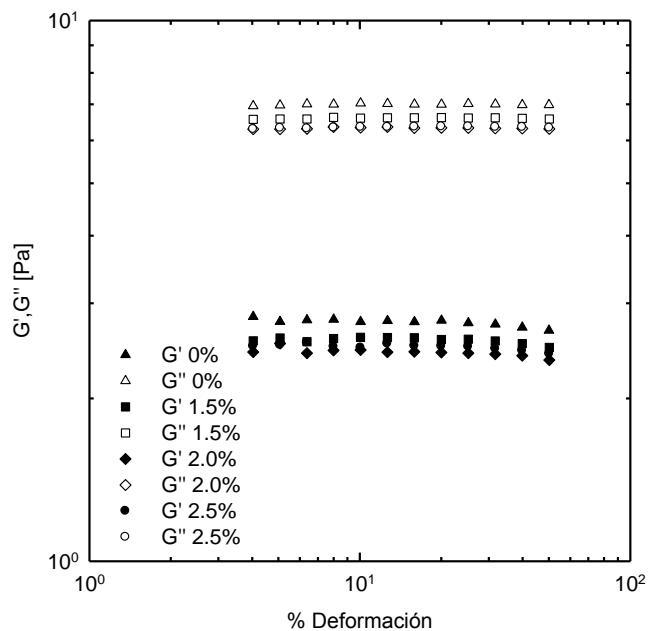


Figura 31. Barrido de deformación a 25 °C de soluciones de λ -carragenina a diferentes concentraciones de glicerol.

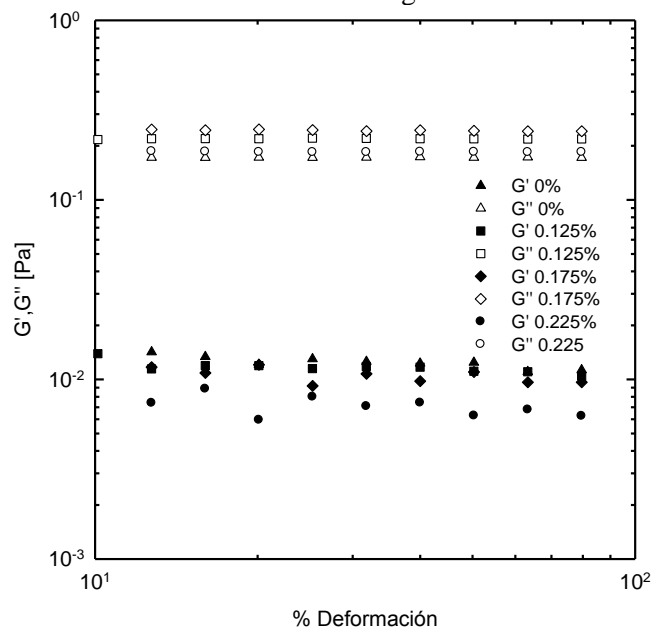


Figura 32. Barrido de deformación a 25 °C de soluciones de quitosano a diferentes concentraciones de glicerol.

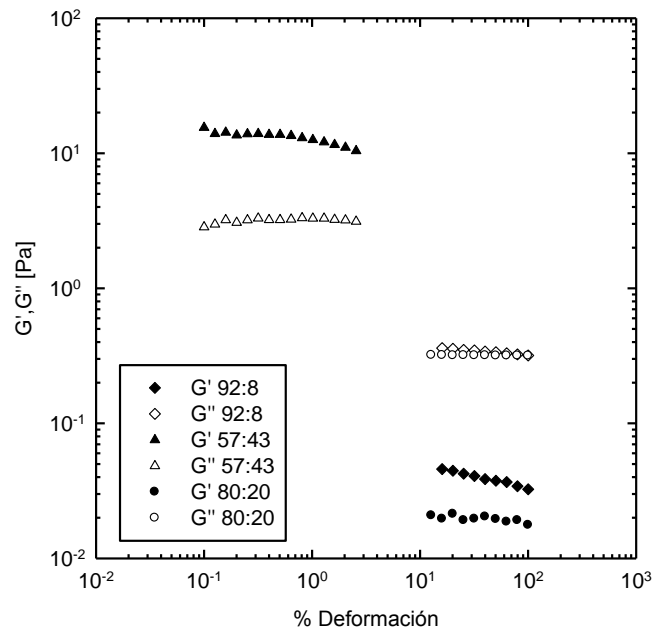
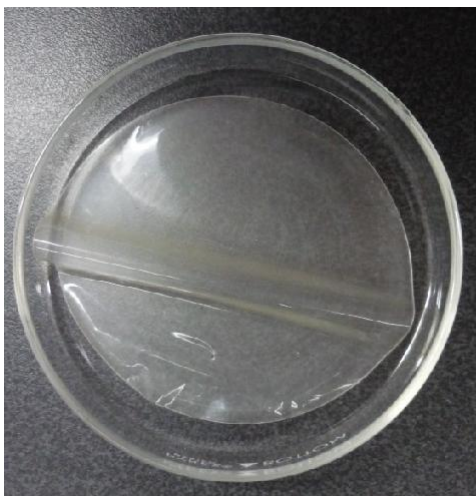
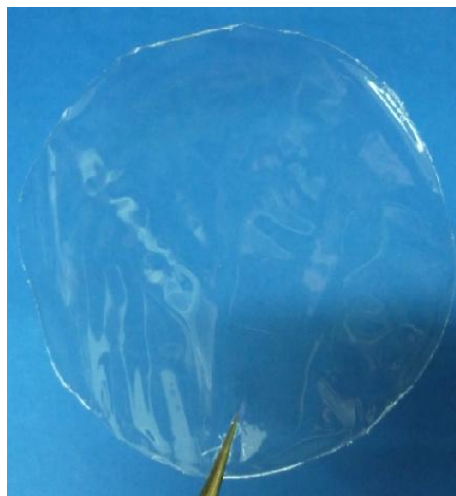


Figura 33. Barrido de deformación a 25 °C de soluciones de λ -carragenina/quisosano a diferentes relaciones de mezclado.

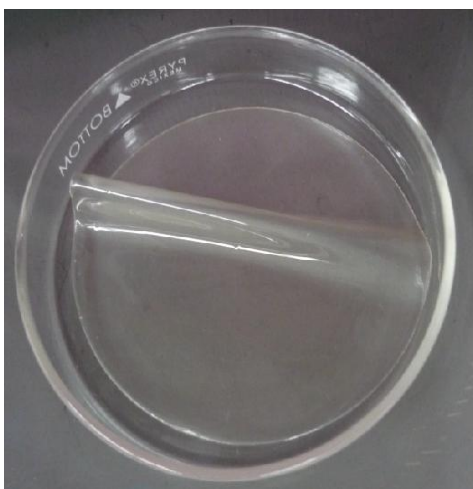
APÉNDICE 5. PELÍCULAS DE LAS FORMULACIONES EVALUADAS



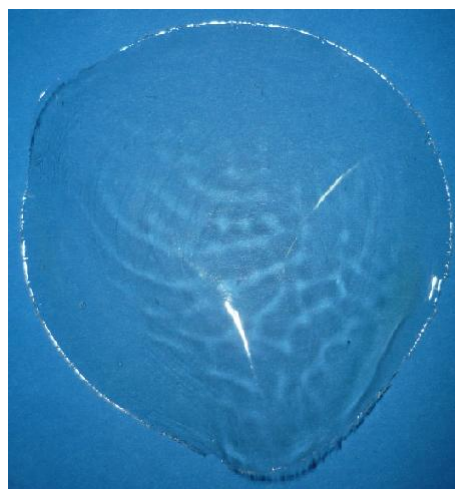
C 2% + G 1.5%



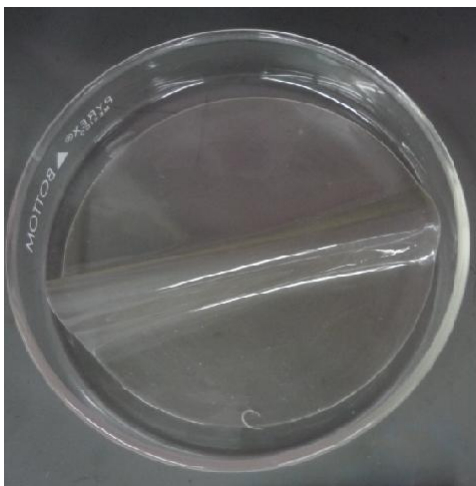
Q 0.5% + G 0.125



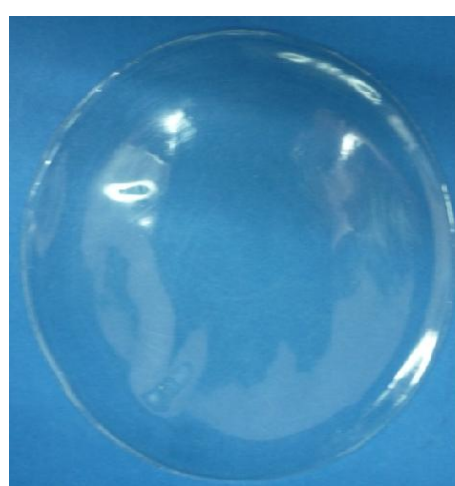
C 2% + G 2.0%



Q 0.5% + G 0.175%



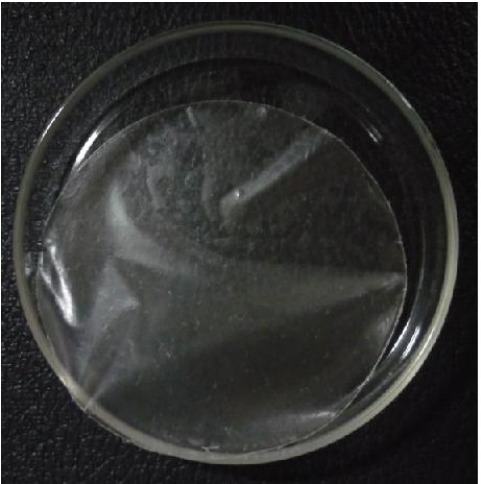
C 2% + G 2.5%



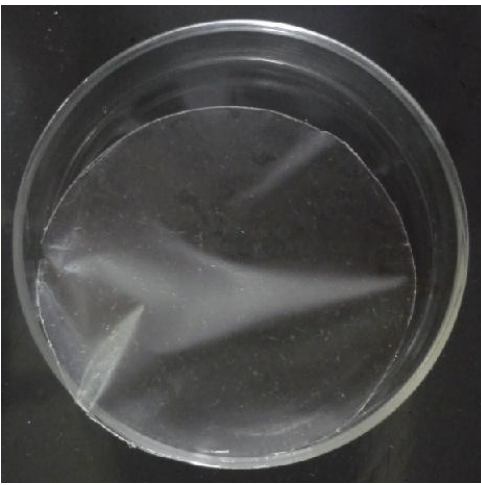
Q 0.5% + G 0.225%



57:43 C 0.5% + Q 0.375% + G 0.95%



80:20 C 1.0% + Q 0.25 + 0.95%



92:08 C 1.5% + Q 0.125% + G 0.95%

APÉNDICE 6. PROPIEDADES DE BARRERA Y DE ESFUERZO EN TRACCIÓN DE PELÍCULAS NATURALES

Cuadro 21. Permeabilidad al vapor de agua (WVP), permeabilidad al oxígeno (PO) y esfuerzo en tracción (ET) de varios plastificantes usados en películas a base de polisacáridos.

Polisacárido/plastificante (p/p)	WVP (g mm/ m ² d kPa)	PO (cm ³ μm/ m ² d kPa)	TS (MPa)
MC ¹ :Gli = 1.52:1 – 5.88:1	9.07–10.80	101.03	20.83-37.5
HPC ² :Gli = 1.52:1 – 5.88:1	7.00	201.46	8.33-12.5
MC ¹ :PEG 400 = 1.52:1 – 5.88:1	7.78	242	16.67-41.67
HPC ² :PEG 400 = 1.52:1 – 5.88:1	4.75	242	9-16.47
MC ¹ :PG = 1.52:1 – 5.88:1	8.64-30.24	242-1512.5	40-50
HPC ² :PG = 1.52:1 – 5.88:1	12.96-20.74	605-1028.5	20-24
LBG:PEG 200 = 0.58:1 – 2.3:1	1.51-1.83	-	-
LBG:PEG 400 = 0.58:1 – 2.3:1	1.51-2.19	-	-
LBG:PEG 600 = 0.58:1 – 2.3:1	1.67-2.78	-	-
LBG:PEG 1000 = 0.58:1 – 2.3:1	1.89-2.76	-	-
Gelana:Gli = 0.5:1	36	-	30
Gelana:PEG 400 = 0.5:1	-	-	27
HCMS: Sor = 3.3:1 – 10:1	103-129	-	4.7-10.2
HCMS: M = 3.3:1 – 10:1	155-181	-	4.0-6.7
HCMS: X = 3.3:1 – 10:1	112-155	-	6.8-13.0
HCMS: Gli = 3.3:1 – 10:1	103-190	-	9.7-15.3
Pullulan: Sor = 3.3:1	2.88	-	29.2
Pullulan: M = 3.3:1	3.6	-	15.7
MC: PEG 400 = 2.3:1	12.1	623	41.3
MC: PEG 1450 = 2.3:1	11.6	472	50.3
MC: PEG 8000 = 2.3:1	11.2	460	43.7
MC: PEG 2000 = 2.3:1	10.3	351	45.0
MC: Gly = 2.3:1	13.8	242	48.6
MC: PG = 2.3:1	8.62	200	-
MC ³ : PEG 400: LA = 2.5:1 – 20:1	2.1-2.9	-	-
MC ³ : PEG 400: PA = 2.5:1 – 20:1	1.3-2.8	-	-
MC ³ : PEG 400: SA = 2.5:1 – 20:1	1.1-1.8	-	-
MC ³ : PEG 400 = 2.5:1 – 20:1	3	-	-
Película laminada ⁴	35.30	-	33.00
Película laminada ⁴ : LA = 9:1 – 1.5:1	6.0-32.7	-	16.5-20.96
Película laminada ⁴ : PA = 9:1 – 1.5:1	1.6-12.3	-	17.76-24.92
Película laminada ⁴ : SA = 9:1 – 1.5:1	1.9-8.64	-	18.55-19.81
HPMC ⁵ : PEG 200 o PEG 10 000 = 1.67:1	1.13-1.63	-	-
HACS ⁶ : Gli = 1:1 – 5:1	1011-1270	-	2-32
HACS ⁶ : Sor = 1:1 – 5:1	1011-1270	-	7-47

Fuente: Sothornvit & Krochta, 2005. MC¹, metilcelulosa (PM = 20 000); HPC², hidroxipropilcelulosa (PM = 1 000 000); LBG, goma garrofín; HCMS almidón altamente carboximetilado; MC³, metilcelulosa (PM = 41 000); laminada⁴, laminado MC/zeína de maíz plastificada con PEG 400 y Gli; HPMC⁵, hidroxipropilmetilcelulosa; HACS⁶, almidón de maíz alto en amilosa; Gli, glicerol; PG, propilenglicol; Sor, sorbitol; PEG, polietilenglicol; PPG, polipropilenglicol; M, manitol; X, xilitol; LA, ácido láurico; PA, ácido palmico; SA ácido esteárico; SP mezcla de ácido esteárico-palmico; OA, ácido oleico.

Cuadro 22. Permeabilidad al vapor de agua (WVP), permeabilidad al oxígeno (PO) y esfuerzo en tracción (ET) de varios plastificantes usados en películas a base de proteínas.

Proteína/plastificante (p/p)	WPV (g mm/ m ² d kPa)	PO (cm ³ μm/ m ² d kPa)	TS (MPa)
SC:Gli = 0.89:1 – 1.67:1	5.4-11.4	-	-
SC:PEG 400 = 0.81:1 -1.32:1	14.8-22.6	-	-
SC:Gli = 2:1	-	-	10.9-11.7
SC:PEG 400 = 1.9:1	-	-	10.9-13.9
β -Lg:Gli = 1.70:1 – 3.20:1	-	20-43	4.98-16.01
β -Lg:PG: 2.06:1 – 3.87:1	-	17-27	13.2-21.8
β -Lg: Sor = 0.86:1 – 1.62:1	-	3-8	2.71-10.06
β -Lg: Sac = 0.46:1 – 1.47:1	-	<0.05	1.74-9.71
β -Lg: PEG 200 = 0.78:1 – 1.47	-	110-700	1.80-6.46
β -Lg: PEG 400 = 0.39:1 – 0.73:1	-	1050-2220	0.72-2.88
WPI:Gli = 1:1 – 2:1	116-114	-	1-3.5
WPI:X = 1:1 – 2:1	84-89	-	0.5-8.5
WPI: Sor = 1:1 – 2:1	84-112	-	2.5-9
WPI:Gli = 1:1 – 1.6:1	119.8-154.56	-	-
WPI: Sor = 1:1 – 1.6:1	61.92-84.72	-	-
WPI:PEG 200 = 1:1	134.64	-	-
WPI:PEG 400 = 1:1	129.6	-	-
WPI:Gli = 2.3:1	-	76.1	13.9
WPI: Sor = 1:1	-	8.3	14.7
EA:Gli = 2.0:1 – 3.3:1	8.77-10.68	-	1.26-4.12
EA:Gli = 1.7:1 – 2.0:1	4.90-5.69	-	2.22-3.71
EA:PEG 400 = 1.7:1 – 2.0:1	6.21-6.22	-	3.37-3.84
WG:Gli: Sac = 15:6:0	121.55	-	4.2
WG:Gli: Sac = 15:4:2	99.14	-	5.6
WG:Gli: Sac = 15:3:3	81.90	-	6.0
WG:Gli: Sac = 15:0:6	15.52	-	3.8
WG:Gli: Sor = 15:3:3	105.17	-	5.7
LAC:Gli = 0.6:1 – 1.4:1	54.7-59.3	0.73-2.18	0.42-2.51
LAC: Sor = 0.6:1 – 1.4:1	34.0-45.0	0.65-0.81	2.43-11.65
RC:Gli = 0.6:1 – 1.4:1	45.2-58.2	1.84-7.06	0.83-4.5
RC: Sor = 0.6:1 – 1.4:1	39.6-49.6	0.71-1.02	3.83-15.12
Zeína:Gli = 2.3:1	35.52	-	7.0
Zeína:Gli = 5.67:1	24.24	-	-
Zeína:PEG 400 = 2.3:1	-	-	5.7
Zeína:PPG 400 = 2.3:1	16.8	-	9.4
Zeína:Gli:PPG 400 = 9.3:1:3	25.68	-	5.1
Zeína:Gli:PEG 400 = 9.3:1:3	-	-	4.9
Zeína:Gli:PPG 400 = 9.3:3:1	34.8	-	5.6
Zeína:Gli:PPG 400 = 4.67:1:1	31.2	-	3
WGI:EG = 2.7:1	-	-	4.1
WGI:DEG = 2.7:1	-	-	2.5
WGI:TEG = 2.7:1	-	-	2.8
WGI:TEEG = 2.7:1	-	-	1.6
WGI:DEGMET = 2.7:1	-	-	11.3
FMP:Gli = 2.5:1	6.53	-	-
FMP: Sor = 2.5:1	5.15	-	-
FMP: Sac = 2.5:1	3.9	-	-
FMP ¹ :LA = 1.5:1 – 4:1	3.80-4.75	-	5.6-6.6
FMP ¹ :PA = 1.5:1 – 4:1	5.27-7.17	-	4.1

(Continua)

Cuadro 22 (Continuación)

Proteína/plastificante (p/p)	WPV (g mm/ m² d kPa)	PO (cm³ μm/ m² d kPa)	TS (MPa)
FMP ¹ :SA = 1.5:1 – 4:1	4.49-5.79	-	2.9-3.7
FMP ¹ :Cera de abeja = 1.5:1 – 4:1	3.80-7.52	-	3.2-4.6
FMP ¹ :OA = 1.5:1 – 4:1	2.25-3.46	-	5.7
FMP ¹ :LL = 1.5:1 – 4:1	3.80-4.41	-	3.8-4.1
FMP ¹ :LN = 1.5:1 – 4:1	3.80-5.01	-	4.1-4.4
FMP ¹ :PO = 1.5:1 – 4:1	8.38-10.37	-	3
FMP ¹ :CO = 1.5:1 – 4:1	5.44-6.13	-	3.5-4.2
FMP ¹ :SO = 1.5:1 – 4:1	6.13-7.34	-	4.1-4.4
FMP ¹ :CL = 1.5:1 – 4:1	7.17-8.64	-	4.1-5
EA:PEG 400:MMM = 6:4:1 – 3:2:1	196.8-204	-	4.36-4.75
EA:PEG 400:HMM = 6:4:1 – 3:2:1	194.4-213.6	-	4.06-4.54
EA:PEG 400:OA = 6:4:1	199.2	-	5.77
EA:PEG 400:LPL = 6:4:1 – 3:2:1	211.2-220.8	-	4.56-4.80
Soya:Gli = 0.25:1 – 0.67:1	-	-	1.55-2.08
Soya:TEG = 0.25:1 – 0.67:1	-	-	1.98-2.38
Soya:Gli:TEG = 0.5:1:1 – 1.33:1:1	-	-	1.75-2.3
SC:S:Gli:agua = 9.5:9.5:0:1	0.22	0.22	-
SC:S:Gli:agua = 9.5:9.0:0:1	1.81	1.81	38.2
SC:S:Gli:agua = 8:8:3:1	4.50	4.50	32.0
SC:S:Gli:agua = 6.5:6.5:6:1	13.05	13.05	22.5
SC:S: Sor:agua = 9:9:1:1	2.85	2.85	36.3
SC:S: Sor:agua = 8:8:3:1	5.53	5.53	29.4
SC:S: Sor:agua = 6.5:6.5:6:1	18.40	18.40	20.2
SC:S:xilosa:agua = 9:9:1:1	3.37	3.37	33.1
SC:S:xilosa:agua = 8:8:3:1	6.57	6.57	27.2
SC:S:xilosa:agua = 6.5:6.5:6:1	21.25	21.25	19.0
Zeína:PEG+Gli = 4:1 – 10:1	345.6-985.0	345.6-985.0	19.5-22.8
Zeína:OA = 4:1 – 10:1	259.2-388.8	259.2-388.8	17.5-21.7

Fuente: Sothornvit & Krochta, 2005. SC, caseinato de sodio, β-Lg, β -lactoglobulina, WPI; proteína de suero; EA, albúmina de huevo, WG, gluten de trigo, LAC, caseína de ácido láctico; RC, cuajo de caseína, WGI, gliadina de trigo, FMP, proteína miofibrilar de pescado, FMP1, proteína miofibrilar de pescado plastificada con Gli a 1:1; S, almidón soluble; Gli, glicerol; PG, propilenglicol; Sor, sorbitol; Sac, sacarosa; PEG, polietilenglicol; X, xilitol; PPG, polipropilenglicol; EG, etilenglicol; DEG, dietilenglicol; TEG, trietilenglicol; TEEG tetraetilenglicol; DEGMET, dietilenglicol monometil éter; LL, ácido linoleico; LN, ácido linolénico; OA, ácido oleico; PO, aceite de cacahuate; CO, aceite de maíz; SO, aceite de ensalada; CL, hígado de bacalao; MMM, grasa d leche de media fusión; HMM, grasa de leche de alta fusión; LPL, lisofosfolípidos.

APÉNDICE 7. MODELO DE MAXWELL

$$G' = \sum_{i=1}^n \frac{G_i \lambda_i^2 \omega^2}{1 + \lambda_i^2 \omega^2} \quad (1)$$

$$G'' = \sum_{i=1}^n \frac{G_i \lambda_i \omega}{1 + \lambda_i^2 \omega^2} \quad (2)$$

$$G = \frac{\eta}{\lambda}$$

Cuadro 23. Parámetros del Modelo de Maxwell para soluciones de λ -carragenina/quitosano.

Relación	Módulo	i	λ	G	r	
57:43	G'	1	0.013	11.361	0.9574	
		2	0.355	2.157		
		3	10.0	10.360		
	G''	1	0.013	10.915		0.9739
		2	0.048	1.048		
		3	0.182	2.403		
80:20	G'	4	0.692	1.750	0.9674	
		5	2.630	1.129		
		6	2.630	3.348		
	G''	1	0.013	43.296		0.9876
		2	0.355	5.941		
		3	10.0	23.394		
92:08	G'	4	0.692	4.807	0.9903	
		5	2.630	2.147		
		6	10.0	8.934		
	G''	1	0.013	0.932		0.9563
		2	0.108	0.058		
		3	0.926	0.007		
		4	7.943	0.003		
		1	0.013	4.101		
		2	0.316	0.030		
		3	7.943	0.006		

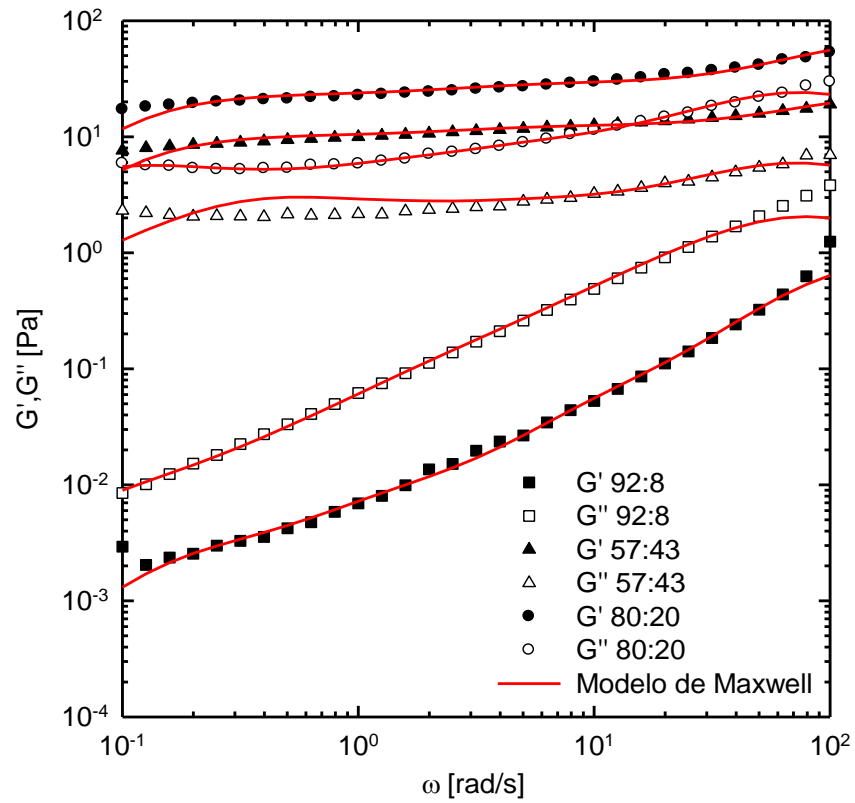


Figura 34. Espectros dinámicos de soluciones de λ -carragenina/quitosano a diferentes relaciones de mezclado. Las mediciones se llevaron a cabo a 25 °C y $\gamma = 1\%$.