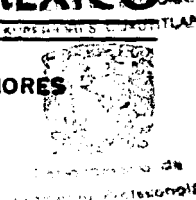




UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTITLAN



" PERMEABILIDAD AL VAPOR DE AGUA
Y PROPIEDADES MECANICAS DE PELICULAS
MODIFICADAS DE QUITOSAN "

TESIS

Que para obtener el título de
INGENIERO EN ALIMENTOS

Presenta

OMAR ELPIDIO GARNICA MARTINEZ

ASESORES :

M. EN C. S. PATRICIA MIRANDA CASTRO
M. EN C. NIDIA ARAGON SALGADO

CUAUTITLAN IZCALLI, EDO. DE MEX.

2000

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



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.



ESTADOS UNIDOS MEXICANOS
SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA

**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN
UNIDAD DE LA ADMINISTRACION ESCOLAR
DEPARTAMENTO DE EXAMENES PROFESIONALES**

ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS

U. N. A. M.
FACULTAD DE ESTUDIOS
SUPERIORES CUAUTITLÁN



DEPARTAMENTO DE
EXAMENES PROFESIONALES

DR. JUAN ANTONIO MONTARAZ CRESPO
DIRECTOR DE LA FES CUAUTITLÁN
P R E S E N T E

ATN: Q. Ma. del Carmen García Mijares
Jefe del Departamento de Exámenes
Profesionales de la FES Cuautitlán

Con base en el art. 28 del Reglamento General de Exámenes, nos permitimos comunicar a usted que revisamos la TESIS:

Permeabilidad al vapor de agua y propiedades mecánicas de películas
modificadas de quitosán

que presenta el pasante: Omar Elpidio Garnica Martínez
con número de cuenta: 9656616-1 para obtener el título de :
Ingeniero en Alimentos

Considerando que dicho trabajo reúne los requisitos necesarios para ser discutido en el EXAMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO.

ATENTAMENTE
"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"

Cuautitlán Izcalli, Méx. a 1 de octubre de 2001

PRESIDENTE

M. en C. S. Patricia Miranda Castro

VOCAL

M. en C. Ma. Elena Vargas Ugalde

SECRETARIO

I.Q. Oscar Germán Ibarra

PRIMER SUPLENTE

M. en C. Ma. de la Luz Zambrano Zaragoza

SEGUNDO SUPLENTE

I.A. José Luis Velázquez Ortega

AGRADECIMIENTOS

A Dios, Señor omnisciente y omnipresente, por haberme dado la oportunidad de existir, tener una familia, cariño, amor, atención, amigos y por tener acceso al conocimiento científico.

A mis padres, Elpidio Garnica y Hermelinda Martínez, por el invaluable apoyo, por su inmenso amor y cariño, y porque siempre han confiado en mi.

A mis hermanos, Josué, Javier y Betzabé, por que son el regalo más grande que un hermano puede tener...

A ti Dulce, niña especial, por tu cariño, paciencia, comprensión y confianza en mi...

A mis más grandes amigos, José Luis Cruz, Mario Tagle, y Carlos López, los mejores... por sus grandes ejemplos de amistad y lealtad.

A la Prof. Nidia Aragón, por haberme asesorado en este proyecto...

A la Prof. Paty Miranda, a quien no encuentro palabras para agradecer lo mucho que me ha apoyado, y quien sin duda, es una de las personas de mayor trascendencia en mi vida misma...

A la Prof. Virginia Lara, por sus asesoría en estadística e interpretación de resultados.

A la Prof. Norma Casas A., y al Laboratorio de Propiedades Reológicas y Funcionales de Alimentos FES-Cuautitlán, por su apoyo y asesoría en la determinación de las propiedades mecánicas en este trabajo.

Al técnico Rodolfo Robles Gómez y al Laboratorio de Microscopía Electrónica FES-Cuautitlán, por el apoyo en microscopía electrónica.

A los profesores Alberto Tecante y Eliud Morgado, cuyos conocimientos transmitidos, me fueron de gran utilidad en la realización de éste trabajo, y por que sin duda alguna son de los mejores profesores de la FESC.

Índice General.

1. Introducción.....	10
2. Antecedentes	12
2.1 Definiciones	12
2.2 Historia.....	12
2.3 Películas Biodegradables	13
2.3.1 Beneficio de las películas biodegradables.....	13
2.3.2 Funciones de las películas biodegradables.....	15
2.3.3 Propiedades de barrera a la humedad	16
2.4 Materiales formadores de películas	17
2.4.1 Películas a base de proteínas	17
2.4.2 Películas a base de polisacáridos	18
2.4.3 Películas con lípidos y a base de lípidos.....	20
2.4.4 Películas con plastificantes.....	21
2.5 Aplicación de películas.....	23
2.6 Permeabilidad al Vapor de Agua	26
2.6.1 Teoría general de Permeación	26
2.6.2 Principios básicos de permeabilidad	27
2.6.3 Técnicas experimentales	28
2.6.3.1 Métodos Volumétricos.....	28
2.6.3.2 Métodos gravimétricos	30
2.6.3.3 Métodos diferenciales	30
2.6.3.4 Determinación de Solubilidad	32
2.6.4 Factores que afectan la Permeabilidad	32
2.6.4.1 Estructura química	33
2.6.4.2 Densidad de energía cohesiva.....	33
2.6.4.3 Volumen libre	33
2.6.4.4 Cristalinidad	34

2.6.4.5 Orientación.....	36
2.6.4.6 Tacticidad.....	37
2.6.4.7 Entrecruzamientos.....	37
2.6.5 Factores que alteran la permeabilidad de películas hidrofílicas.....	38
2.6.5.1 Naturaleza Química.....	39
2.6.4.2 Naturaleza del permeante.....	39
2.6.5.3 Condiciones experimentales.....	40
2.6.5.4 Sorción de agua.....	42
2.6.5.5 Hinchamiento.....	44
2.6.5.6 Microespacios.....	45
2.6.5.7 Tortuosidad.....	46
2.6.5.8 Espesor.....	47
2.6.5.9 Temperatura de transición vítrea.....	48
2.4.5.10 Presencia de lípidos en películas comestibles.....	50
2.6.5.11 Presencia de plastificantes en películas comestibles.....	51
2.6.6 Cálculo de permeabilidad.....	52
2.6.6.1 Expresión matemática.....	52
2.6.6.2 Método Gravimétrico.....	54
2.6.7 Modelos de corrección de Permeabilidad al Vapor de Agua para películas hidrofílicas.....	58
2.6.7.3 Corrección de cálculo por Schwartzberg para películas hidrofílicas.....	58
2.6.7.3 Corrección de cálculo por McHugh para películas hidrofílicas.....	60
2.6.7.4 Corrección de cálculo por Gennadios.....	61
2.6.8 Valores de permeabilidad para películas hidrofílicas.....	63
2.7 Propiedades mecánicas.....	64
2.7.1 Generalidades.....	64
2.7.2 Definiciones.....	65
2.7.3 Finalidad de las Pruebas mecánicas.....	67
2.7.4 Factores que afectan las propiedades mecánicas.....	68
2.7.4.1 Presencia de Plastificantes en las películas hidrofílicas.....	68

2.7.4.2 Presencia de lípidos en las películas hidrofílicas	70
2.7.5 Valores de propiedades mecánicas de películas sintéticas y comestibles.	71
2.8 Quitosán.....	73
2.8.1 Generalidades	73
2.8.2 Aplicaciones	75
2.8.3 Películas a base de quitosán.....	77
2.8.3.1 Películas a base de quitosán + ácidos grasos	80
2.6.3.2 Películas a base de quitosán + plastificantes y efecto del almacenamiento.....	81
2.8.4 Aplicación de películas de quitosán.....	84
3. Objetivos	85
4. Metodología.....	86
4.1 Cuadro Metodológico.	86
4.2 Descripción de Actividades	87
4.2.1 Objetivo Particular 1	87
Actividad 4.2.1.1	87
Actividad 4.2.1.2	88
4.2.2 Objetivo Particular 2	89
Actividad 4.2.2.1	89
Actividad 4.2.2.2	89
Actividad 4.2.2.3	90
Actividad 4.2.2.4	91
4.2.3 Objetivo Particular 3	91
Actividad 4.2.3.1	91
Actividad 4.2.3.2	91
4.2.4 Objetivo Particular 4	92
Actividad 4.2.4.1	92
Actividad 4.2.4.2	92
5. Resultados y discusión.....	94

5.1 Objetivo Particular 1	94
5.1.1 Cámara de ambientación	94
5.1.2 Cámara de prueba	94
5.2 Objetivo Particular 2	94
5.2.1 Preparación de quitosán	94
5.2.2 Soluciones de quitosán más surfactantes y plastificantes	95
5.2.3 Formación de películas	96
5.2.4 Espesor de las películas	97
5.3 Objetivo Particular 3	99
5.3.1 Montaje y fijación de las películas en la cámara de prueba	99
5.3.2 Velocidad de transferencia al vapor de agua WVTR y Permeabilidad al Vapor de Agua WVP.	99
5.3.2.1 WVTR para películas modificadas de quitosán	99
Q 2% + Sorb 0.6%	100
5.3.2.2 WVP para películas modificadas de quitosán	103
Q 2% + Peg 0.3%	104
5.4 Objetivo Particular 4	114
5.4.1 Acondicionamiento de las películas	114
5.4.2 Propiedades mecánicas de películas modificadas de quitosán	114
6. Conclusiones	125
7. Bibliografía	128
8. Anexos	140

Índice de Figuras.

Figura	Descripción	Página
1	Representación de transferencia de gases y vapor a través del empaque de un fruto.....	24
2	Flujo de gas vs. tiempo.....	29
3	Salida del detector de conductividad térmica como una función del tiempo.....	31
4	Isotermas de sorción contra presión a 25°C.....	32
5	Efecto de las condiciones de HR sobre la Permeabilidad al Vapor de Agua de películas hidrofílicas.....	41
6	Efecto de las condiciones de HR sobre la Permeabilidad al Vapor de Agua de películas hidrofílicas.....	42
7	Comportamiento de las isotermas de sorción de películas hidrofílicas	43
8	Efecto del espesor en la permeabilidad de películas hidrofílicas.....	47
9	Permeación de la película en cámara de prueba.....	55
10	Representación del estado estable.....	56
11	Efecto de la velocidad de aire sobre la WVP de películas hidrofílicas..	60
12	Diagrama de Fuerza de tensión para un material hipotético.....	66
13	Curva de Fuerza en Función del Tiempo.....	67
14	Estructura de la quitina que muestra el grupo acetoamido – NHCOCH ₃	73
15	Estructura del quitosán que muestra al grupo amino formado por la desacetilación química o enzimática de la quitina.....	74
16	Forma de las isotermas de sorción de películas de quitosán a 25 °C.	78
17	Dependencia del WVTR de la diferencia de presiones de vapor de agua en películas de quitosán a 25 °C.....	79
18	Cámara de ambientación.....	87
19	Cámara de prueba.....	88
20	Representación gráfica de una prueba mecánica por tensión.....	93
21	Película de quitosán tomada a 150X.....	97

Figura	Descripción	Página
22	<i>Velocidad de transferencia al vapor de agua (WVTR) de películas modificadas de quitosán</i>	101
23	<i>Permeabilidad al Vapor de Agua de películas modificadas de quitosán calculada por diferentes métodos</i>	105
24	<i>Permeabilidad de películas de quitosán con plastificantes</i>	109
25	<i>Permeabilidad de películas de quitosán con surfactantes</i>	111
26	<i>Fuerza de tensión de películas modificadas de quitosán.....</i>	116
27	<i>Elongación de películas modificadas de quitosán.....</i>	117
28	<i>Efecto del tipo y concentración de plastificante sobre la Fuerza de Tensión en películas modificadas de quitosán.....</i>	118
29	<i>Efecto del tipo y concentración de plastificante sobre el % de elongación en películas modificadas de quitosán.....</i>	119
30	<i>Efecto del tipo y concentración de surfactante sobre la Fuerza de Tensión.....</i>	121
31	<i>Efecto del tipo y concentración de surfactante sobre el % de elongación.....</i>	122
32	<i>Película de Quitosán 2%.....</i>	123
33	<i>Película de Quitosán 2% + Polietilenglicol 0.3%.....</i>	123
34	<i>Película de Quitosán 2% + Polietilenglicol 0.6%.....</i>	123
35	<i>Película de Quitosán 2% + Sorbitol 0.3%.....</i>	123
36	<i>Película de Quitosán 2% + Sorbitol 0.6%.....</i>	123
37	<i>Película de Quitosán 2% + Glicerol 0.3%.....</i>	124
38	<i>Película de Quitosán 2% + Glicerol 0.6%.....</i>	124
39	<i>Película de Quitosán 2% + Tween 60 0.3%.....</i>	124
40	<i>Película de Quitosán 2% + Tween 60 0.6%.....</i>	124
41	<i>Película de Quitosán 2% + Tween 80 0.3%.....</i>	124
42	<i>Película de Quitosán 2% + Tween 80 0.6%.....</i>	124

Índice de Cuadros

Cuadro	Descripción	Página
1	<i>Efecto de la cristalinidad de polímeros en la permeabilidad al oxígeno.....</i>	35
2	<i>Temperatura de transición vítrea de polímeros sintéticos y biopolímeros.....</i>	49
3	<i>Valores de WVP de películas hidrofílicas corregidos por los métodos de McHugh (1993); Gennadios (1994).....</i>	63
4	<i>Propiedades mecánicas de películas hidrofílicas a base de proteínas</i>	71
5	<i>Propiedades mecánicas de películas sintéticas e hidrofílicas a base de carbohidratos.....</i>	72
6	<i>Efecto de la diferencial de presiones de vapor en el WVTR de películas de quitosán.....</i>	78
7	<i>Permeabilidad al Vapor de Agua de Películas de Quitosán mas componentes lipídicos.....</i>	81
8	<i>Efecto de la concentración de plastificante y tiempo de almacenamiento sobre las propiedades de barrera y mecánicas de películas de quitosán.....</i>	82
9	<i>Efecto del tiempo de almacenamiento sobre las propiedades mecánicas de películas de quitosán.....</i>	83
10	<i>Formulación de películas de quitosán.....</i>	90
11	<i>Resultados experimentales de espesor.....</i>	98
12	<i>Resultados experimentales Velocidad de Tránsito al Vapor de Agua WVTR.....</i>	100
13	<i>Efecto del sentido de flujo del permeante sobre la Permeabilidad al Vapor de Agua de películas hidrofílicas.....</i>	103
14	<i>Resultados experimentales Permeabilidad al Vapor de Agua método ASTM y correcciones para películas hidrofílicas.....</i>	104
15	<i>Variación de la permeabilidad con respecto a los modelos de corrección McHugh (1993), Gennadios (1994).....</i>	107
16	<i>Resultados experimentales propiedades mecánicas.....</i>	115

Glosario

		Unidades
a_w	Actividad de Agua	
C	Concentración de permeante	g.m^{-3}
D_{AB}	Difusividad	$\text{m}^2.\text{s}^{-1}$
D_{aa}	Difusividad de agua en aire	$\text{m}^2.\text{s}^{-1}$
ΔP_a	Diferencial de presiones de vapor de agua aparente	KPa.
ΔP_r	Diferencial de presiones de vapor de agua real	KPa.
HR	Humedad Relativa	%
HR ₁	Humedad Relativa fuera de la cámara de prueba (en la cámara de ambientación).	%
HR ₂	Humedad Relativa dentro de la cámara de prueba.	%
J_{Ax}	Flux molar del permeante A	$\text{gmol.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$
N_{Ax}	Flux másico del permeante A que generalmente se refiere a WVTR.	$\text{g.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$
P_{AB}	Permeabilidad	$\text{g.mm.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{KPa}^{-1}$
P	Presión total	KPa.
P_{A1}	Presión de vapor de agua en la superficie superior de la película.	KPa.
P_{A2}	Presión de vapor de agua en la superficie inferior de la película.	KPa.
P_{A3}	Presión de vapor de agua ejercida sobre la superficie del desecante	KPa.
$P_{perm.}$	Permeanza	$\text{g.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{KPa}^{-1}$
$P_{perm.c}$	Permeanza corregida por el método de McHugh (1993); Gennadios (1994)	$\text{g.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{KPa}^{-1}$
P_{v1}	Presión de vapor de agua ejercida por la HR ₁	KPa.

<i>R</i>	Constante universal de los gases = 0.4619 para vapor de agua	$\text{J.g}^{-1}.\text{K}^{-1}$
<i>S_{AB}</i>	Coefficiente de solubilidad	$\text{g.m}^{-3}.\text{KPa}^{-1}$
<i>S</i>	Sorción	
Subíndice <i>A</i>	Permeante	
Subíndice <i>B</i>	Película	
Subíndice <i>C</i>	Corregido	
<i>T</i>	Temperatura	$^{\circ}\text{C}$
<i>T₁</i>	Temperatura en cámara de ambientación	K
<i>T₂</i>	Temperatura en cámara de prueba	K
<i>T_g</i>	Temperatura de transición vítrea	$^{\circ}\text{C}$
<i>V</i>	Volumen	cm^3
<i>WVP</i>	Permeabilidad al Vapor de Agua (Water Vapor Permeability). Permeabilidad al vapor de agua por el método	$\text{g.mm.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{KPa}^{-1}$
<i>WVP.c</i>	corregido de McHugh (1993); Gennadios (1994)	$\text{g.mm.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{KPa}^{-1}$
<i>WVTR</i>	Velocidad de Transferencia al Vapor de Agua	$\text{g.h}^{-1}.\text{m}^{-2}$
<i>x</i>	Espesor de la película	mm
<i>Z</i>	Espacio de aire estancado (Gap)	M

1. Introducción

El uso de películas biopoliméricas para el empaque de alimentos ha crecido dramáticamente en los últimos años, esto confirma sus ventajas inherentes sobre otros materiales. Sin embargo, durante el almacenamiento de alimentos ocurren fenómenos de transferencia indeseables tales como la permeación de la humedad y gases a través de las películas poliméricas, por tanto el conocimiento y control de estos fenómenos en la película llegan a ser críticos (Mathlouthi 1994; Gennadios 1994).

Estos procesos de transporte son afectados por la compatibilidad termodinámica entre el polímero y el permeante, y las características estructurales y morfológicas del material polimérico (Hotchkiss 1988).

Prolongar la aceptabilidad de consumo en la vida de anaquel de productos alimenticios es el mayor beneficio que se obtiene con el uso de empaques. El primer paso para definir los requerimientos de empaque consiste en cuantificar las propiedades y los factores críticos de detrimento de la calidad, como lo es la pérdida o ganancia de humedad del producto y en algunas instancias, se requieren propiedades funcionales que incluyen: la protección contra riesgos mecánicos durante el transporte, la integridad estructural y sanitaria, y retención de compuestos volátiles de sabores (Mathlouthi 1994).

El quitosán es de interés potencial como base de películas biodegradables porque tiene excelentes propiedades de barrera al oxígeno, es un producto natural no tóxico y biodegradable obtenido de la quitina natural después de la desacetilación por tratamientos alcalinos. Este puede obtenerse de desechos de crustáceos. El quitosán puede formar capas semipermeables que pueden

modificar la atmósfera interna, y por consiguiente, bajar las velocidades de transpiración de productos alimenticios.

Las películas de quitosán son quebradizas debido a las extensas fuerzas intermoleculares, pero dicha desventaja se puede superar con la adición de un plastificante en la formulación, aunque es bien sabido que estos materiales alteran la permeabilidad al vapor de agua de películas hidrofílicas.

Por otra parte, los puentes de hidrógeno presentes en el quitosán desafortunadamente lo hacen sensible al agua. Hay por ello la necesidad de aumentar la resistencia al agua sin perder su biodegradabilidad por tanto se adicionaron ácidos grasos integrados en surfactantes a las películas para mejorar sus propiedades de barrera.

Por ello en éste trabajo se evaluó permeabilidad al vapor de agua y las propiedades mecánicas de películas modificadas de quitosán con agentes plastificantes y ácidos grasos integrados como surfactantes.

2. Antecedentes

2.1 Definiciones

Una película comestible es definida generalmente como una capa de material comestible formada sobre un alimento como cubierta o puesta (preformada) sobre el componente alimenticio (45).

Con frecuencia, los términos película, recubrimiento o cubierta se emplean como sinónimos; la diferencia entre ellas consiste en que, en general, las películas son preformadas y las cubiertas se forman directamente sobre los productos en los que se aplican (8, 18, 42, 45, 56, 78).

2.2 Historia.

Las cubiertas han sido empleadas como método de preservación a lo largo de la historia, tales como las cubiertas de frutos con ceras, la carne con grasa, y dulces con azúcar o chocolate (20).

El uso de recubrimientos para frutas y hortalizas es una práctica antigua que se desarrolló para imitar las cubiertas naturales de los productos vegetales comestibles. Tales empaques comestibles proporcionan a los alimentos una estructura adicional y modelo artístico único (8). Las películas a base de proteína de soya han sido producidas en China desde hace 2000 años (18). Existen reportes que datan de los siglos XII y XIII en los que se menciona que en China se realizaba la inmersión de naranjas y limas en cera para retardar la pérdida de agua (8, 31). Durante el siglo XVI se practicaba en Inglaterra el "enmantecado", esto es, el recubrimiento con grasa de productos alimenticios para prevenir también la pérdida de humedad de éstos. En el siglo XIX se emplearon películas a base de gelatina para la preservación de carne y otros alimentos, alrededor de los

años 30's ya se encontraban comercialmente disponibles ceras parafinicas que se derretian con calor para el recubrimiento de citricos, y en los comienzos de los años 50's se desarrollaron emulsiones aceite-agua con cera de carnauba para el recubrimiento de frutas y hortalizas frescas. De mediados de los años 50's a mediados de los años 80's se ha realizado bastante trabajo en este campo. Desde entonces la investigación se ésta orientando hacia el desarrollo de recubrimientos específicos para determinado tipo de alimento (8)

2.3 Películas Biodegradables

Las películas o recubrimientos pueden satisfacer muchos de los requisitos involucrados en la comercialización de alimentos como el valor nutricional, la sanidad, alta calidad (13, 18), estabilidad y economía, debido a esto, las películas hechas de productos naturales han incrementado su interés científico y comercial. Estos tipos de materiales no solo son inherentemente biodegradables sino que son también altamente reciclables (13).

2.3.1 Beneficio de las películas biodegradables

Lo que concierne a la preservación de nuestra biosfera nunca había sido tan ampliamente considerada como hoy (8, 18, 64). Los polímeros sintéticos son vitales en la economía y calidad de vida de los productos, pero sus desechos llegan a ocasionar serios problemas ecológicos (17, 37).

El 20% de 100 millones de toneladas métricas de basura que se manejan anualmente en Estados Unidos, se refiere a empaques sintéticos los cuales pueden ser remplazados con polímeros biodegradables, además, se puede reducir el uso de fuentes no renovables y disminuir los desechos a través de reciclado biológico con biosistemas (10).

Hoy la incineración es el método más común para tratar polifenoles, pero esto lleva desafortunadamente a altas emisiones de CO₂. Una posibilidad interesante es el uso de materiales biodegradables. Estos materiales tienen potencial para reducir la contaminación ambiental bajando los depósitos de desechos sólidos y reduciendo la necesidad de incineración (37, 64).

En años recientes ha resurgido el interés por el desarrollo de películas comestibles para incrementar la conservación de alimentos, la motivación se debe a las exigencias, cada vez mayores de reducir las consecuencias ambientales del abuso de envases para el empaquetado y distribución de estos productos. Los materiales de empaque de biopolímeros pueden contribuir a la reducción de desechos no biodegradables y pueden proveer de alternativas efectivas a las convencionales de empaques a base de petróleo (8, 18, 20, 24, 57, 75, 88). La manufactura de empaques biobasados es considerablemente más costoso que la producción de empaques tradicionales, pero los consumidores probablemente lleguen a pagar más por productos amigables con el medio ambiente (75). Ahora bien, desde el punto de vista de protección del ambiente los plásticos biodegradables se conciben como menos costosos que los plásticos sintéticos, por lo que su uso con éste propósito reduciría significativamente la basura del envasado asociada con los alimentos frescos y procesados (8, 45, 47, 57).

Para aplicaciones de películas en sistemas alimenticios es importante desarrollar películas procesadas favorablemente para obtener características de permeabilidad y por consiguiente, combinar el análisis es crucial para predecir el comportamiento de dicha película y definir la relación estructura / función (58).

En un reciente congreso sobre biodegradabilidad se determinó que los materiales llamados biodegradables, deben ser degradados completamente por microorganismos y producir solo compuestos naturales tales como el agua, metano, y biomasa (75). La biodegradación consiste de dos pasos - depolimerización (división de la cadena) y mineralización a bióxido de carbono,

agua, sales, etc. – e involucra tres elementos clave: microorganismos apropiados, buenas condiciones ambientales y polímeros substratos vulnerables (45, 75). Los materiales pueden ser polisacáridos tales como la celulosa, que puede ser extendida por modificaciones químicas a metil celulosa (MC) , hidroxipropilmetil celulosa (HPMC), hidroxipropil celulosa (HPC), y carboximetil celulosa (CMC). La celulosa también puede ser modificada aún a etil celulosa (EC), que es biodegradable pero no comestible (45, 60).

2.3.2 Funciones de las películas biodegradables.

La calidad y seguridad son factores de manufactura que son considerados para la estabilidad microbiológica, propiedades físicas, propiedades sensoriales, y velocidad de los cambios químicos que llevan a la pérdida de vida de anaquel (8, 46).

Los cambios de deterioración química en alimentos incluyen obscurecimiento no enzimático, hidrólisis de lípidos, oxidación de lípidos, desnaturalización de proteínas, entrecruzamiento de proteínas, oxidación de vitaminas, oxidación de lípidos, hidrólisis de proteínas, oligo y polisacáridos, síntesis de polisacáridos, degradación de pigmentos naturales y cambios glicolíticos (75).

Las películas y cubiertas comestibles han mostrado ser barreras potenciales para transferencia a la humedad, oxígeno, dióxido de carbono, lípidos, aromas y compuestos de sabor en sistemas alimenticios (8, 79, 45, 49, 50, 55, 66 81). También pueden usarse como transportes de antioxidantes, antimicrobianos, saborizantes y pigmentos (8, 18, 19, 29); como material de cubierta para nueces, granos, huevo y frutas; para prevenir la migración de humedad en alimentos multicomponentes tales como las pizzas, sándwiches, pasteles, de frutas, dulces (8, 76, 79), pastas semihúmedas, pasta de aderezos, helado en cono, repostería con frutas, chocolate o dulces duros con centro líquido, queso, galletas (46) y

como envoltura de alimentos semiperecederos, resultando en un incremento en la calidad y vida de anaquel de alimentos. Sin embargo, se necesitan todavía muchas investigaciones para un mejor entendimiento del efecto sobre la estructura de la película (8, 20, 79).

2.3.3 Propiedades de barrera a la humedad

Los cambios fisicoquímicos y bioquímicos que ocurren en los alimentos durante el almacenamiento, se deben principalmente a la migración de agua entre constituyentes alimenticios o entre el medio ambiente (pérdida o ganancia de humedad) (21, 46). Para prevenir tales transferencias, algunos procesos tales como cubiertas a base de lípidos se aplicaron a frutas y carnes, y se les ha usado desde hace mucho tiempo (21). Como una barrera al vapor de agua, una película puede extender la vida de anaquel y elevar la calidad de alimentos por limitación de la migración de humedad que puede acelerar las reacciones deteriorativas (52).

Las propiedades de las películas comestibles pueden reducir la función de los polímeros sintéticos al proveer una barrera a la pérdida de humedad y proteger a los alimentos de contaminación externa (59). La resistencia al agua es una propiedad importante de películas comestibles en la aplicación como protección de alimentos en donde la actividad de agua (a_w) es alta, o cuando la película está en contacto con el agua durante el proceso de la cubierta (32), por consiguiente la propiedad clave de interés de las películas y cubiertas comestibles es la resistencia a la migración de humedad (82, 84).

Dado que la principal función de una película comestible o cubierta es impedir la transferencia de humedad entre el alimento y la atmósfera circundante, o entre dos componentes de un producto alimenticio heterogéneo (46, 82), la permeabilidad al vapor de agua (WVP) debe ser tan baja como sea posible. Se ha demostrado que la WVP de películas libres de plastificantes o lípidos depende del número de grupos polares que contiene el polímero.

2.4 Materiales formadores de películas

Los materiales que pueden ser usados para formar películas comestibles incluyen proteínas, polisacáridos, lípidos (ceras), y sus compuestos o la combinación de éstos materiales (8, 9, 12, 27, 33, 69, 73, 74, 76, 78, 80, 82, 84, 88). Las películas de proteínas han incluido colágeno, gelatina, zeína, gluten, proteínas de soya, caseína y proteínas de suero, las de polisacáridos, alginatos, carrageninas y pectinatos (60); y las de lípidos ácidos grasos, ésteres, ceras, triglicéridos etc. (78).

Los polisacáridos pueden impartir cohesión estructural y servir como una matriz estructural. Una proteína puede aumentar la firmeza de la estructura por plegado inter. o intramolecular, y lípidos para adicionar carácter hidrofóbico (58, 84).

2.4.1 Películas a base de proteínas

Muchos materiales a base de proteínas han sido probados, estos incluyen, gluten de trigo, zeína de maíz, soya, colágeno, ovoalbúmina, seroalbúmina, gelatina, proteína de suero de leche, caseína (9, 15, 45, 84), esto se debe a que las propiedades mecánicas y de barrera de películas a base de proteínas son generalmente mejores que la de las películas a base de polisacáridos (15).

Las películas de proteínas son excelentes barreras a gases y pobres barreras a la humedad y plastificadas también exhiben buenas propiedades mecánicas (57). Las películas de proteínas se usan tradicionalmente en el oriente como envolturas en carnes y vegetales (9).

Dentro de las películas a base de proteínas, las de suero de leche han sido más ampliamente estudiadas ya que tienen excelentes propiedades funcionales y excepcional valor nutrimental (66). Estas cubiertas tienen excelentes propiedades

de barrera al oxígeno, aroma y aceites. Las cubiertas producidas con proteínas aisladas de suero son muy brillosas lo cual es altamente deseable para muchos productos alimenticios (83), sin embargo las películas de proteínas de suero han reportado pérdida de sabor del alimento durante el almacenamiento, principalmente por la oxidación de grasas residuales, obscurecimiento no enzimático, y degradación de riboflavina (18). Las propiedades de permeabilidad al vapor de agua (WVP) de películas de leche se incrementa en el siguiente orden: caseína, caseinato de magnesio, caseinato de calcio, caseína miscelar, caseinato de sodio, caseinato de potasio, y caseína renina. Particularmente, las caseínas extienden la vida de anaquel de productos con cubiertas tales como cubos de chocolate y bizcochos de chocolate. Estas cubiertas consisten de caseinato de sodio y aceite y ofrecen menos pérdida de humedad en cereales y pasas. También ha sido explorado en la aplicación de frutas y vegetales frescos (57).

Recientemente, investigadores franceses han demostrado que el uso de películas de gluten pueden actuar ventajosamente en el almacenamiento de productos frescos que continúan respirando (75).

2.2.2 Películas a base de polisacáridos

Los polisacáridos solubles en agua son polímeros de cadena larga que se disuelven o dispersan en agua confiriendo un efecto viscoso (8) y son comúnmente usados en alimentos como espesantes debido a que incrementan su viscosidad cuando son hidratados. Los polisacáridos también pueden formar películas comestibles. Esta clase de películas comestibles incluyen las que son a base de celulosa y sus derivados, quitosán, almidones, dextrinas, alginatos, carragenina y pectina (11, 13, 23, 45, 48, 55, 84). Debido a su relativa insolubilidad en estado natural, la celulosa y la quitina son químicamente tratadas para incrementar su solubilidad en agua. El alginato y la pectina requieren adición de iones de calcio para formar geles (11).

El mecanismo de formación de películas de polisacáridos es el rompimiento del polímero en segmentos y la reformación de la cadena del polímero al interior de la matriz de la película o gel. Esto se logra mediante la evaporación de un solvente, creando enlaces hidrofílicos con hidrógeno y/o electrolíticos y enlaces iónicos (11)

Las películas de polisacáridos pueden emplearse para extender la vida de anaquel de frutas, hortalizas, productos marinos o de carne, reduciendo su deshidratación, rancidez oxidativa y obscurecimiento superficial (8).

Los polisacáridos pueden reducir los niveles internos de O_2 y elevar los de CO_2 permitiendo prolongar la vida de anaquel de los productos vegetales frescos (8).

Las cubiertas de pectinatos se han aplicado a nueces y productos frutícolas como transporte de antioxidantes, sales y colorantes. Las películas celulósicas y cubiertas exhiben excelente resistencia a grasas y aceites y han sido usadas para retardar la rancidez en nueces y absorción de humedad en dulces (55).

Así, los beneficios de los recubrimientos a base de polisacáridos son: a) retención del sabor, ácidos, azúcares, textura y color, b) mayor estabilidad durante el embarque y almacenamiento, c) mejor apariencia y d) reducción de pudriciones ya que reducen la posibilidad de que las condiciones anaeróbicas se presenten (8).

2.4.3 Películas con lípidos y a base de lípidos.

Los ácidos grasos insaturados son usados en la tecnología de pinturas debido a su compatibilidad como componentes de cubiertas de resinas y su habilidad para formar películas secas contra la oxidación por aire (10). En películas comestibles los lípidos que han sido usados incluyen cera de candelilla, cera de carnauba, parafina, monoglicéridos acetilados, ácido esteárico, ácido oléico, ácido láurico, o ésteres de ácidos grasos, ácido palmítico, capríónico o behénico (3, 8, 35, 69, 76, 84).

Los lípidos son los más eficientes como barreras a la humedad debido a su carácter hidrofóbico (16, 18, 61), por consiguiente la permeabilidad de la película es muy dependiente del tipo y cantidad de ácido graso (36). Algunos estudios han mostrado que la eficiencia de barrera es principalmente debido a la fase lipídica, pero puede ser afectado por otros compuestos (61).

Se ha evidenciado que cuando se incrementa el grado de saturación del lípido, la Velocidad de transferencia al vapor de agua (WVTR) desciende (69), por consiguiente, las películas que contienen ácido esteárico o lípidos sólidos, tales como la cera de abeja, parafina, aceite de palma hidrogenado, cera de candelilla, cera de carnauba son benéficas para bajar las permeabilidad (3, 69, 84).

Puede observarse en diferentes estudios que la WVP a través de alcanos es de dos a tres veces menor que a través de triglicéridos. Consecuente, los alcanos han sido reportados como las mejores barreras a la humedad. Esto es debido a la diferencia de hidrofobicidades (ausencia o bajos niveles de grupos polares), y probablemente a la diferencia de las estructuras cristalinas de los lípidos (76). Sin embargo hay autores que han descrito lo contrario, es decir que lípidos con bajos puntos de ebullición, tales como los aceites vegetales, ácido oleico y alcohol mirístico, exhiben propiedades superiores de barrera

presumiblemente debido a su estructura uniforme y menos canales entre las placas cristalinas a través de las cuales el agua puede migrar fácilmente (56)

En películas bicapa, se dio especial atención a las capas de lípidos debido a su naturaleza; humedad, forma polimórfica, forma del cristal lipídico, largo de la cadena, grado de saturación, contenido de sólidos y la repartición homogénea de la capa lipídica (76).

2.4.4 Películas con plastificantes

Un plastificante se define como una sustancia no volátil, de alto punto de ebullición, no separadora de sustancias, que cuando se adiciona a otro material cambia las propiedades físicas y/o mecánicas de dicho material (58).

La característica quebradiza de películas comestibles, se debe a las extensas fuerzas intermoleculares que pueden superarse con la adición de un plastificante en la formulación (22, 79). El plastificante reduce las fuerzas intermoleculares a lo largo de cadena polimérica. Los grupos polares (-OH) del plastificante desarrollan puentes de hidrógeno a lo largo de la cadena polimérica reemplazando las interacciones polímero-polímero. La medida molecular, configuración y número total de grupos funcionales hidroxilos del plastificante así como también su compatibilidad con el polímero pueden afectar las interacciones entre el plastificante y el polímero dando como resultado un incremento en la movilidad de las cadenas poliméricas y por consiguiente películas más flexibles (18, 22, 27, 54, 67, 79, 81, 88).

Sin embargo, los plastificantes no solo proveen de propiedades mecánicas a la película, sino también incrementan la permeabilidad de la misma dado que la movilidad de la cadena se incrementa, los coeficientes de difusión también se incrementan, además de que se incrementa la sorción de moléculas polares tales como el agua, resultando en altas permeabilidades al vapor de agua (54, 58, 79).

Un incremento en la cantidad de plastificante aumenta significativamente la permeabilidad, este efecto se observa en la mayoría de películas comestibles a base de proteínas de leche y trigo, y también de algunos polisacáridos. Este incremento en la permeabilidad es indeseable para la calidad de alimentos, por consiguiente hay la necesidad de minimizar el uso de plastificantes (79).

Reducir el peso molecular del polímero puede disminuir la cantidad de plastificante necesario en la película; consecuentemente, esto puede minimizar la permeabilidad de la película, además de que grandes cantidades de plastificante adicionado causan tenacidad y dificultad para despegar las películas de la superficie donde se elaboran (79).

Los compuestos tales como el glicerol, sorbitol y polietilenglicol son ampliamente usados. El sorbitol y glicerol son humectantes, y parte de su acción de plastificación se debe a su habilidad para detener agua, dichas moléculas de agua actúan como plastificante, que es el más común y muy difícil de regular en películas hidrofílicas (18, 22, 50). Las moléculas de agua absorbidas en la película puede comportarse como plastificante junto con la moléculas de glicerol. Durante la hidratación de la película, moléculas de agua nuevamente adicionadas pueden desarrollar enlaces hidrógeno con el polímero, reduciendo las interacciones intercadenas y aumentando la movilidad de la cadena (88).

El glicerol es el más ampliamente reportado en la literatura como el mejor plastificante (14, 22, 29, 33, 50, 57, 88), esto puede verse reflejado dado su hidrofiliidad y peso molecular respecto a los demás plastificantes. La hidrofiliidad de los plastificantes está en el siguiente orden glicerol > sorbitol > polietilenglicol > glicerina (27)

Los surfactantes han recibido poca atención como potenciales plastificantes. Muchos surfactantes has sido probados y han sido reportados como inefectivos. No obstante, los surfactantes iónicos tienen potenciales para actuar

como plastificantes rompiendo los enlaces hidrógeno e incrementando la carga de repulsión entre moléculas de proteínas adyacentes (22).

2.5 Aplicación de películas

Los frutos cítricos como todos los demás frutos, están sujetos a la transpiración (pérdida de agua) así como también a la respiración después de la cosecha, y como resultado, estos son expuestos a deterioros físicos y microbiológicos que pueden resultar en cambios indeseables (48).

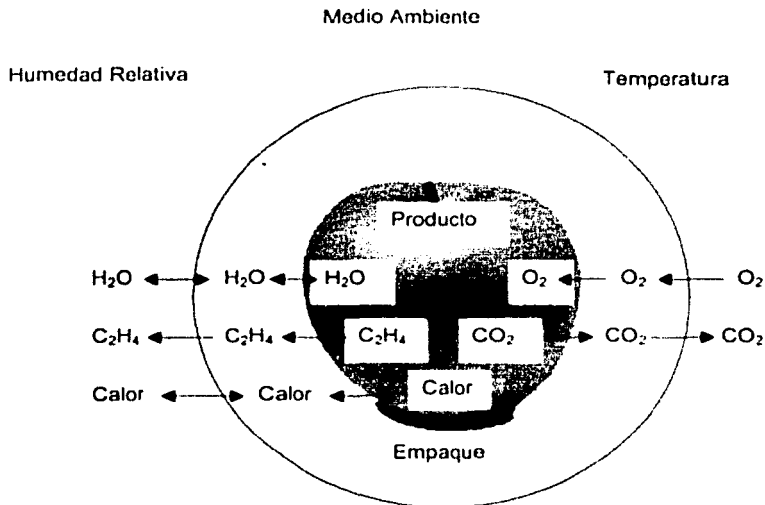
Extender la vida de añaqueel implica el lavado del producto, desinfectado, y aplicación de cubiertas protectoras dentro de las cuales algunas veces se incorporan conservadores (48).

Una buena cubierta puede dar a la fruta, brillo, apariencia atractiva y reducir la pérdida de peso, pero al mismo tiempo puede afectar la respiración normal de la fruta causando condiciones anaeróbicas parciales en la fruta con resultados en la formación de productos propios de la respiración anaeróbica, por ejemplo etanol y acetaldehído, los cuales llevan a cambios indeseables en el sabor de la fruta o del jugo hecha de ésta (48). Por consiguiente la principal característica a considerar en la selección del material de empaque para frutos y vegetales en atmósferas modificadas son la permeabilidad al oxígeno, dióxido de carbono y agua (31). Ver Figura 1.

Los usos de cubiertas comestibles incluyen la aplicación en frutas y vegetales frescos, vegetales y frutos mínimamente procesados, nueces, cereales, y productos a base de cereales, dulces y productos heterogéneos (18). La cera como barrera a la humedad se incluye en los cítricos, manzanas, peras, plátanos, chabacanos, nectarinas, melones, aguacates, nabos, zanahorias, camotes, pepinos, calabazas, papas, tomates, pimientos y berenjenas que ordinariamente se almacenan en condiciones de temperatura y humedad relativa ambiente (8).

En la figura 1 pueden apreciarse que gases (o vapores) y en que dirección pueden transferirse a través del empaque de un fruto.

Figura 1. Representación de transferencia de gases y vapor a través del empaque de un fruto.



Martin Polo, M. O., "Interacción y compatibilidad envase-producto alimentario", Programa Universitario de Alimentos - UNAM, 1997

Cubiertas a base de cera de carnauba fueron probadas en mandarinas encontrándose que se reduce la pérdida de peso además de mantener una buena apariencia (48) al igual que en toronjas frescas (5).

Películas laminadas de metilcelulosa-zeína de maíz mantiene una calidad aceptable de papas mantenidas durante 43 días a 50% de HR (5).

Películas comestibles a base de celulosa han sido aplicadas en zanahorias encontrándose que se limita la decoloración, senescencia y tiene un menor efecto en el contenido de azúcar y sobre el nivel de los fenólicos solubles totales (40, 41). Por otra parte, las películas a base de caseinatos, igualmente aplicados sobre zanahorias, reducen la pérdida de peso en un 65% (57).

Las cubiertas y películas comestibles pueden proteger y prevenir los cambios en la calidad y prolongar la vida de anaquel en alimentos tales como pescado congelado, debido a que actúan como barrera en el control de la transferencia de la humedad, captación de oxígeno y pérdida de aromas y sabores volátiles (80).

La aplicación de cubiertas a base de zeína de maíz sobre tomates reducen la pérdida de peso durante el almacenamiento y retardan el cambio de color y pérdida de firmeza almacenándose hasta por 15 días (68).

Con la utilización de cubiertas a base de Caseinato y monoglicérido acetilado en manzanas red delicious, se obtienen pequeñas pérdidas de peso de 2.5-5% además de que las cubiertas no afectan la producción de etileno de las manzanas (4).

Las técnicas de aplicación de películas y cubiertas son: inmersión, espumado, rociado, empaquetamiento rápido individual, revestimiento y vaciado (18).

2.6 Permeabilidad al Vapor de Agua

Es una medición de la tendencia de adsorber, transferir, y desorber vapor de agua de un lado de la película al otro, donde los dos lados de la película están expuestos a diferentes concentraciones del permeante. Específicamente, la cantidad de un permeante dado a ser transferido por unidad de tiempo a través de una área de la película por unidad de fuerza motriz del permeante, por espesor. Las dimensiones son masa de permeante / tiempo · área · fuerza motriz / espesor de la película (45).

2.6.1 Teoría general de Permeación

Generalmente existen dos tipos de mecanismos de transferencia de masa para gases y vapores que penetran a través de materiales de empaque; a saber, uno es tipo flujo capilar y uno tipo difusión activa (8 , 38).

El flujo capilar involucra pequeñas moléculas que penetran a través de capilares y/o medios altamente porosos tales como el papel, fibra de vidrio, membranas celulares, etc. (8, 30, 38). La difusión activa consiste en la solubilización del penetrante dentro de una película efectivamente no porosa, bajo un gradiente de concentraciones, de la superficie de alta concentración, en dirección de flujo hacia la superficie de baja concentración (8 ,38).

En empaques flexibles de cualquier medio altamente poroso o con defectos tales como fracturas, pliegues y capilares, el mecanismo dominante es el flujo capilar que determina la velocidad de transmisión. La velocidad de flujo del penetrante en tales casos depende de la medida de los capilares, medida y viscosidad del fluido, y ambos de la presión total y la diferencia de presiones del penetrante alrededor de la película (30, 38). En el caso de películas poliméricas no porosas, la transferencia de masa de un penetrante básicamente incluye tres

pasos: adsorción, difusión, y desorción. La adsorción y desorción dependen de la solubilidad del penetrante en la película, es decir, de la compatibilidad termodinámica entre el polímero y el penetrante (38).

La difusión es el proceso por el cual las moléculas son transportadas de una parte del sistema a otro como resultado de movimientos moleculares al azar. Cualitativamente, la velocidad de difusión se incrementa con el incremento del número o medida de cavidades causadas por la presencia de sustancias tales como plastificantes. Por otra parte, las entidades estructurales tales como los enlaces o grado de cristalinidad disminuyen la medida o número de cavidades y por consiguiente baja la velocidad de difusión (38).

La migración del penetrante en una película polimérica, puede también ser visualizada como una secuencia de pasos de difusión, durante el cual las partículas pasan a través de una barrera separando una posición de la siguiente (38).

2.6.2 Principios básicos de permeabilidad

Cuando no hay poros, fracturas o defectos, la permeabilidad es igual al producto del coeficiente de difusión (D_{AB}), factor cinético, representando la movilidad de las moléculas permeantes en el polímero, y el coeficiente de solubilidad (S_{AB}), factor termodinámico, representando la concentración del permeante en la película en equilibrio con la presión externa $P_{AB} = S_{AB} \cdot D_{AB}$ (8, 25, 31, 38, 43, 49, 51, 55, 60).

El coeficiente de solubilidad describe la disolución del permeante en un polímero, y se representa como una propiedad termodinámica del sistema polímero-permeante. El coeficiente de solubilidad puede definirse por una adaptación de la distribución de Nernst como una función: $C_A = S_{AB} \cdot P_A$, donde C es la concentración del permeante, P_A es la presión de vapor del permeante y S_{AB}

es el coeficiente de solubilidad. El coeficiente de solubilidad es una función de la temperatura y puede ser una función de la presión de vapor (o concentración del permeante que se disuelve) (60).

Cuando S_{AB} es independiente de la concentración de permeante sorbido y de la presión de vapor (por ejemplo bajas concentraciones del permeante), se establece una relación lineal entre C_A y P_A , entonces S_{AB} es referido a la ley de Henry como coeficiente de solubilidad. Esta relación se usa frecuentemente para calcular el coeficiente de solubilidad en las isotermas de sorción, que son gráficas de la concentración del permeante en el espacio exterior del polímero contra la concentración del permeante dentro del polímero (60).

La difusividad en el polímero siempre se incrementa con el incremento de las temperaturas, a diferencia de la solubilidad que, comúnmente desciende con el incremento de la temperatura debido a los grandes valores negativos para el calor de solución en tales sistemas (55).

2.6.3 Técnicas experimentales

Se han propuesto diferentes métodos para la medición de los coeficientes de permeabilidad. Estos métodos pueden ser divididos en mediciones volumétricas o gravimétricas, o por métodos diferenciales usando diferentes tipos de detecciones (51).

2.6.3.1 Métodos Volumétricos.

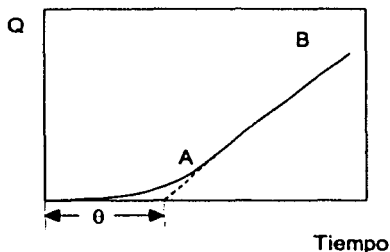
Se dispone de dos métodos, uno a presión variable y otro a volumen variable.

Método de Presión Variable.- Es frecuentemente llamado el método del tiempo – lag (tiempo retraso), como puede apreciarse en la figura 2 donde existe un tiempo

θ que es el tiempo retraso. En esta técnica, la película polimérica se coloca en una celda en la cual el gas se introduce de un lado de la película, con una presión P_1 . El cambio de presiones P_2 sobre el otro lado de la película se registra mediante un traductor. Las condiciones experimentales son tales que $P_1 \gg P_2 \approx 0$ para que $\Delta Q / \Delta t$ pueda calcularse por $\Delta P / \Delta t$ encontrando así la gráfica de presión del lado de baja presión contra tiempo. La permeabilidad es entonces obtenida de la relación:

$$P_{AB} = \frac{\Delta Q \cdot x}{A \cdot \Delta t \cdot \Delta P} \dots\dots\dots (1)$$

Figura 2. Flujo de gas vs. tiempo.



Mathlouthi M., *"Food Packaging and Preservation"*, Blackie Academic & Professional, New York, 1994.

Donde ΔQ es el flujo volumétrico de gas a temperatura y presión estándar que ha sido permeado en el intervalo Δt en el estado estable de flujo, "A" es el área efectiva de la película y "x" es el espesor promedio (51).

Método de Volumen Variable.- Este método está basado en la medición del flujo de vapor o gas a través de una película polimérica usando un medidor de flujo suficientemente sensible. Dado que el método es dependiente de la variación del volumen su uso no es recomendable para películas con materiales con bajas permeabilidades ya que son difíciles de medir (51).

2.6.3.2 Métodos gravimétricos

Estos métodos fueron primeramente desarrollados para medir la transmisión al vapor de agua, la pérdida de peso de agua (o ganancia de peso del desecante) se determina como una función del tiempo. El método es básicamente simple, pero dependiente de las condiciones ambientales y existen muchas variantes. Un empaque plástico que tiene un producto adsorbente se suspende en una diferencia de presiones. Este dispositivo mide la transferencia de vapor de agua de afuera hacia adentro del empaque teniéndose un incremento de peso. Este método también fue usado para la determinación de pérdida de agua de una película de nylon a diferentes temperaturas. Una versión modificada de ésta técnica gravimétrica, usando inmersión, se aplicó en la determinación de coeficientes de difusión y solubilidad y velocidades de flujo de permeación de solventes orgánicos a través de películas de polietileno de alta densidad (51).

2.6.3.3 Métodos diferenciales

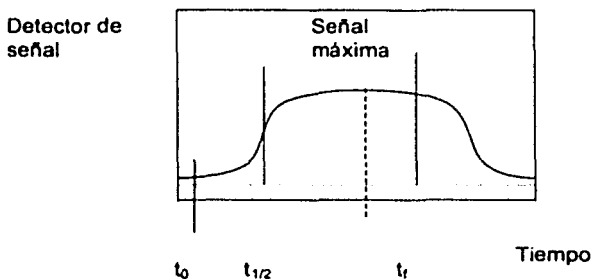
En este método, el gas en estudio se hace pasar de un extremo al otro de la película polimérica, el gas que atraviesa la película es llevado hacia fuera a un detector de helio el cual produce una señal proporcional a la velocidad de difusión. Este análisis puede realizarse usando diferentes técnicas tales como un detector de conductividad térmica, detección de flama iónica, cromatografía de gases o espectrofotometría de masas. Las velocidades de absorción y desorción pueden ser ilustradas por la figura 3, en el caso de un detector de conductividad térmica.

En este caso, la permeabilidad P_{AB} es dada por:

$$P_{AB} = \frac{f \cdot \sigma \cdot k \cdot \alpha \cdot S_a \cdot x}{A \cdot P_A} \dots\dots\dots (2)$$

Donde f es la velocidad de flujo de gas, σ la sensibilidad del detector, k el factor molecular, α la atenuación del detector, S_{∞} la intensidad de señal en el estado estable, " x " el espesor de la película, A el área y P_A la presión del gas.

Figura 3. Salida del detector de conductividad térmica como una función del tiempo.



Mathlouthi M., "Food Packaging and Preservation", Ed. Blackie Academic & Professional, New York, 1994.

La constante de difusión está dada por:

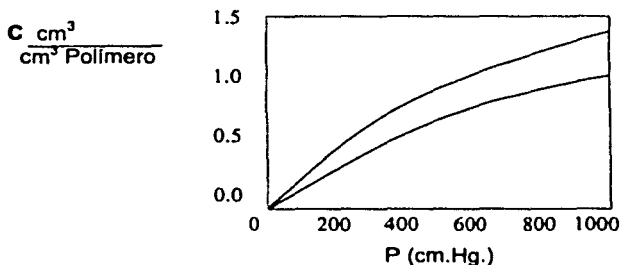
$$D_{AB} = \frac{x^2}{7.2(t_{1/2})} \dots \dots \dots (3)$$

Donde $t_{1/2}$ es el tiempo necesario para obtener el estado estable. Además el uso de la cromatografía de gases como también el espectrofotómetro de masas permite determinar las características individuales de difusión de cada gas presente en una mezcla (51).

2.6.3.4 Determinación de Solubilidad.

La medición de la solubilidad de un gas puede determinarse convenientemente usando el método de calda de presión. El dispositivo de calda de presión de sorción, puede clasificarse como de tipo volumen simple o volumen dual. Las isotermas de sorción pueden obtenerse como se muestra en la figura 4.

Figura 4. Isotermas de sorción contra presión a 25°C.



Arriba curva de O₂, abajo curva N₂.

Mathlouthi, M., *"Food Packaging and Preservation"*. Ed. Blackie Academic & Professional, New York, 1994.

2.6.4 Factores que afectan la Permeabilidad

Algunas propiedades del polímero influyen en el fenómeno de transferencia de masa en películas, a saber: estructura química y peso molecular, condiciones de procesamiento del polímero, efecto de volumen libre, cristalinidad, naturaleza química, naturaleza del permeante, densidad de energía cohesiva, orientación, tacticidad, entrecruzamientos, presencia de aditivos, y mezclas poliméricas (7, 51).

2.6.4.1 Estructura química

Los diferentes grupos sustituyentes presentes en un polímero pueden tener grandes efectos sobre la variabilidad del coeficiente de permeabilidad por influenciar dos principales factores: la firmeza de las cadenas poliméricas limitadamente juntas, y el volumen libre existente entre las cadenas (60).

2.6.4.2 Densidad de energía cohesiva

La densidad de energía cohesiva es una medida de la polaridad de un polímero y de la energía de enlace entre las cadenas poliméricas. En general, las altas densidades de energía cohesiva de un polímero, hacen más difícil que las cadenas poliméricas se abran y permitan el paso de un permeante (permeantes altamente polares tales como el agua son una excepción en esta regla) (60).

En películas hidrofílicas con bajos niveles de hidratación, las matrices plastificadas llegan a ser más cohesivas, más elementos estructurales permanecen intactos (frecuentemente más resistencia a la fractura), y el material puede deformarse (7).

2.6.4.3 Volumen libre

La noción intuitiva del volumen libre es ampliamente usada para explicar las propiedades del polímero tales como la movilidad o difusión. Un camino simple para definir el volumen libre V_f , está dado por:

$$V_f = V - V_0 \quad \dots\dots\dots (4)$$

Donde V es el volumen específico medido experimentalmente y V_0 es la estimación del volumen específico al cero absoluto. Lee (51) obtuvo una buena

descripción de la permeación de un gas a través de polímeros diferentes usando la expresión:

$$P_{AB} = M \cdot \exp^{-N(V-V_0)} \dots\dots\dots (5)$$

Donde M y N son constantes específicas de los gases (51)

El volumen libre es una medida del grado de espacio intersticial entre las moléculas de un polímero. El coeficiente de difusión y el coeficiente de permeabilidad decrecen con el descenso del volumen libre. La adición de plastificantes incrementa el volumen libre llevando a una baja temperatura de transición vítrea, mientras que al adicionar un antiplastificante desciende el volumen libre e incrementa la temperatura de transición vítrea (51, 60).

2.6.4.4 Cristalinidad

Es una medida del grado del orden de las moléculas en un polímero. Las propiedades del polímero que afectan la cristalinidad incluyen la regularidad estructural de la cadena polimérica; la movilidad de la cadena, que permite variables conformacionales; la repetida presencia de cadenas laterales, que presiona a que haya enlaces intermoleculares; y la ausencia de voluminosas cadenas laterales, que interfieren con la formación cristalina. A la fase cristalina se le considera normalmente impermeable (60).

En polímeros semicristalinos, la permeabilidad depende del grado de cristalinidad, como se muestra en el cuadro 1.

Cuadro 1. Efecto de la cristalinidad de polímeros en la permeabilidad al oxígeno.

Polímero	% Cristalinidad	P_{O_2} [=]cm ³ .mil.día ⁻¹ .100 in ⁻² .atm ⁻¹
LDPE	50	480
HDPE	80	110
Nylon 66,	20	8.0
Nylon 66, templado	40	1.5

La unidad de espesor es el mil (1mil =25μm).

Mathlouthi M., "Food Packaging and Preservation", Ed. Blackie Academic & Professional, New York, 1994.

Por ejemplo, la cantidad de gas sorbido dentro del polímero, depende directamente del coeficiente de solubilidad S_a y la fracción de volumen X_a de la fase amorfa. Hasta donde la difusión es considerada, Michaels, Yasuda y Peterlin establecieron la siguiente relación:

$$D_{AB} = \frac{D_a}{\tau\sigma} \dots\dots\dots (6)$$

Donde D_a es el coeficiente de difusión en la fase amorfa, τ el factor geométrico ligado al largo y sección de la dirección de difusión y σ la movilidad de los segmentos de la cadena relacionados a los cristales.

Por consiguiente, la permeabilidad puede ser considerada como:

$$P_{AB} = \frac{X_a \cdot D_a \cdot S_a}{\tau\sigma} \dots\dots\dots (7)$$

La relación muestra que la permeabilidad depende de la cristalinidad, el volumen libre y la orientación (51).

2.6.4.5 Orientación

La orientación se refiere a la alineación de las cadenas poliméricas en el plano de referencia del polímero, y es el resultado de la operación del proceso. Se reporta un decremento en el volumen libre fraccional de la región amorfa con el consecuente descenso de los coeficientes de permeabilidad, solubilidad y difusividad. Sin embargo, otros consideran que la alineación de polímeros cristalinos incrementa la tortuosidad del camino del permeante, esto reduce significativamente solo la permeabilidad (60).

El procesamiento siempre induce la orientación en artículos manufacturados, que influyen fuertemente las propiedades mecánicas y la permeabilidad. Una estructura asimétrica induce cambios en la distribución del volumen libre. Los procesos de transferencia habrían entonces de originar movimientos de moléculas dentro de vacíos formados por redistribución del volumen libre que tienen una gran medida hasta un valor crítico. Para este concepto, la difusión D_{AB} esta dada por:

$$D_{AB} = G \cdot \exp\left[-\frac{\gamma V^*}{R(T + \alpha\Delta T)}\right] \dots\dots\dots (8)$$

Donde G es la constante que depende de la especie transferida, V^* es el volumen crítico de transporte, γ una constante cercana a la unidad, V_m significa el valor del volumen molecular sobre el intervalo de temperatura relevante y $\alpha = \alpha_1 + \alpha_2$ la expansividad térmica (51).

La orientación de los polímeros es una práctica empleada comúnmente en la industria de polímeros sintéticos y que no ha sido examinada por investigadores de películas comestibles. La orientación de materiales en empaques sintéticos puede dar por resultado un 50% de reducción de la permeación. Por consiguiente

se espera que la orientación de películas comestibles pueda resultar en un descenso similar en las permeabilidades de las películas (44).

En películas hidrofílicas de proteína de suero de leche adicionadas con transglutaminasa, el incremento en la WVP indica que los enlaces con la transglutaminasa tiene poros grandes y/o adicionales porque, durante la reacción de enlace, la orientación de la molécula de proteína puede producir poros adicionales o causar agrandamiento de los poros existentes (89).

2.6.4.6 Tacticidad

Se refiere al arreglo estereoquímico de los grupos sustituyentes en relación con el plano de referencia del polímero. Isotacticidad se presenta cuando todos los grupos sustituyentes quedan en un lado del plano de la cadena principal. Si los grupos sustituyentes quedan alternos al otro lado del plano, el polímero se considera sindiotáctico, y atáctico si los grupos sustituyentes están configurados aleatoriamente (51, 60).

La influencia de la tacticidad sobre la permeabilidad puede ser explicada para empaques más densos de formas isotácticas en el estado vítreo (51).

2.6.4.7 Entrecruzamientos

La influencia de éste parámetro sobre la difusión ha sido sujeto de varios estudios, principalmente sobre entrecruzamientos de gomas. La difusión descende con un incremento del grado de entrecruzamientos (51, 44).

Los entrecruzamientos son la formación de enlaces intermoleculares en medio de las cadenas del polímero. El tratamiento térmico de biopolímeros lleva a un descenso en la permeabilidad al vapor de agua de proteínas aisladas de soya.

Este efecto fue atribuido a un incremento de los entrecruzamientos intermoleculares en medio de las cadenas proteicas durante el calentamiento (60).

2.6.5 Factores que alteran la permeabilidad de películas hidrofílicas

La permeabilidad de un gas en la película depende de varios factores tales como la naturaleza del gas, la estructura del material y del permeante, y de la temperatura. Aunque las películas plásticas relativamente no son afectadas por la humedad relativa, las películas hechas de materiales biológicos cambian las propiedades mecánicas y de barrera en altas condiciones de humedad relativa (7, 31, 62).

Los términos coeficiente de permeabilidad y permeabilidad se usan frecuentemente como sinónimos. En algunos casos esta práctica es válida, en otros, sin embargo, no lo es. El término coeficiente de permeabilidad debería utilizarse solamente cuando se ha establecido que la permeabilidad es constante. Cuando esto ocurre, tanto la ley de Fick como la ley de Henry se cumplen (8).

Sin embargo esta consideración no es aplicable para difusión de vapor de agua a través de películas hidrofílicas, por tanto los datos de WVP de películas comestibles deberían estar en términos de "permeabilidad efectiva", estos valores son válidos para propiedades de barrera a la humedad solo bajo las condiciones de prueba usadas (43).

Sin embargo, predecir y controlar la estructura de una película biopolimérica es una tarea difícil (60), consecuentemente la medición exacta de las propiedades de barrera al vapor de agua de películas de hidrocoloides es más difícil que para otros gases permeantes (7). Los científicos en alimentos han empezado a deducir las propiedades y características de películas comestibles, pero algunos tópicos significativos que pertenecen a la aplicación en películas comestibles permanecen inexplorados (60).

2.6.5.1 Naturaleza Química.

La naturaleza química juega un papel importante en las propiedades de barrera de películas comestibles. Por ejemplo, los polímeros altamente porosos, tales como muchas proteínas y polisacáridos, exhiben grandes cantidades de puentes de hidrógeno, dando por resultado valores extremadamente bajos de permeabilidad a gases a bajas humedades relativas. Desafortunadamente, su naturaleza química los lleva a ser pobres barreras a la humedad. Los polímeros polares que contienen grupos hidroxilos son frecuentemente de éste tipo. Por otra parte, los materiales hidrocarbonados tales como los lípidos exhiben un efecto inverso (44).

Los altos coeficientes de solubilidad de agua en estos polímeros son los responsables de grandes velocidades de permeación de vapor de agua. Además, la absorción de agua rompe las interacciones intermoleculares de las cadenas, llevando a un incremento de la difusividad (44)

2.6.4.2 Naturaleza del permeante

La naturaleza del permeante también afecta la transferencia a través de películas. Las moléculas pequeñas generalmente difunden más rápido que las grandes. Las moléculas lineales difunden mucho más rápido que las moléculas voluminosas que son del mismo peso molecular. Las moléculas polares difunden más rápido que las moléculas no polares, especialmente a través de películas polares. La solubilidad del permeante depende en gran parte de la compatibilidad con el polímero (44).

La solubilidad de un permeante depende en gran parte de su compatibilidad con el polímero. Las diferencias en la solubilidad de gases tales como N_2 , O_2 , CO_2 y H_2O se relacionan con la facilidad de condensación de estos gases a las temperaturas dadas. Los permeantes más fácilmente condensables son

generalmente más solubles. En muchos casos las permeabilidades y solubilidades de diferentes gases en polímeros se relacionan con su temperatura crítica y punto de ebullición respectivamente (44).

2.6.5.3 Condiciones experimentales

Las condiciones de prueba experimentales afectan la permeabilidad de las películas hidrofílicas, tanto la temperatura como la humedad relativa tienen un efecto exponencial sobre la permeabilidad de películas comestibles (33, 44, 52).

Los coeficientes de permeabilidad, difusividad y solubilidad varían exponencialmente con la temperatura de acuerdo a la relación de Arrhenius (ecuaciones 9, 10 y 11). En estas ecuaciones E es la energía de activación de permeabilidad (P_{AB}), difusión (D_{AB}) o sorción (S), R es la constante universal de los gases y T es la temperatura absoluta. A temperaturas cercanas a la temperatura de transición vítrea, pueden ocurrir variaciones pronunciadas en P_{AB} , D_{AB} y S . La dependencia de la permeabilidad de la temperatura ha sido estudiada por numerosos investigadores (44, 62).

$$P_{AB} = P_0 \exp\left(\frac{-EP}{RT}\right) \dots\dots\dots (9)$$

$$D_{AB} = D_0 \exp\left(\frac{-ED}{RT}\right) \dots\dots\dots (10)$$

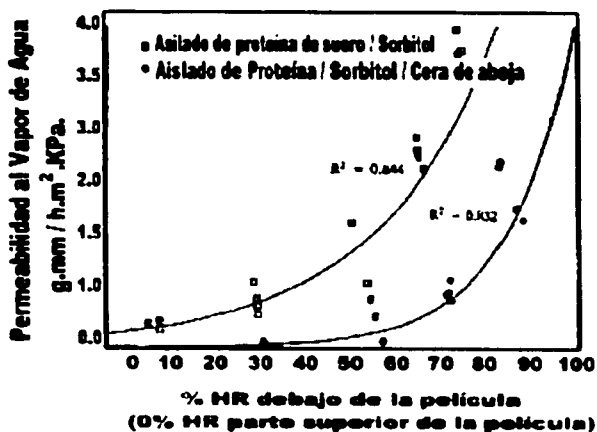
$$S = S_0 \exp\left(\frac{-\Delta H_s}{RT}\right) \dots\dots\dots (11)$$

La permeabilidad es dependiente de las presiones parciales del gas que se difunde en el sistema donde no hay interacción entre el penetrante y el polímero. Sin embargo, la permeación a través de películas comestibles frecuentemente involucra interacciones de este tipo (44). El gradiente de presiones parciales de vapor de agua ejercidos por el %HR como se muestra en las figura 5 y 6, tiene un efecto exponencial sobre películas de aislado de proteína de suero.

Esto es causado por el efecto de plastificación e incremento de la solubilidad debido a la forma sigmoïdal de las isotermas de sorción de las películas, por consiguiente, los valores publicados de WVP de varias películas deben de ser comparados cuidadosamente, considerando diferencias en las condiciones de prueba y la variación de contenido de plastificante (27, 33).

Figura 5. Efecto de las condiciones de HR sobre la Permeabilidad al Vapor de Agua de películas hidrofílicas.

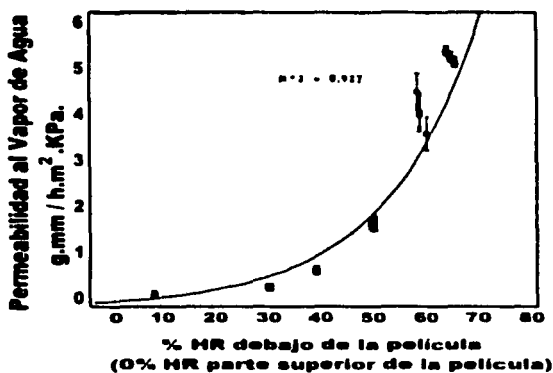
Películas compuestas por 50% aislado de proteína de suero / 50% Sorbitol y 56% Aislado de proteína de suero / 28% Sorbitol / 16% Cera de abeja. T 25 °C.



McHugh, T. H., Avena-Bustillos, R., Krochta, J.M. "Hydrophobic Edible Films: Modified Procedure for Water Vapor Permeability and Explanation of Thickness Effects". *Journal of Food Science*, Volume 58, No. 4, 1993.

Figura 6. Efecto de las condiciones de HR sobre la Permeabilidad al Vapor de Agua de películas hidrofílicas.

Película compuestas por 62% aislado de proteína de suero / 38% Glicerina.



Krochta, J. M., Baldwin, E. A., Nisperos-Carriedo, M. O. *"Edible Coatings and Films to Improve Food Quality"*, Ed. Technomic Publishing Co. Inc., 1994.

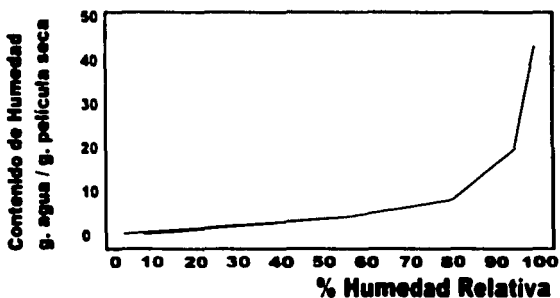
2.6.5.4 Sorción de agua

Cuando un gas o un vapor se pone en contacto con la superficie de un sólido, una parte del gas o del vapor quedará atrapado por la superficie del sólido, en forma de una capa adsorbida. El sólido se llama adsorbente y el gas o vapor se llama adsorbato. Es posible que también se lleve a cabo una adsorción en el interior del sólido a la cual se le da el término de absorción. Es difícil diferenciar entre adsorción y desorción, por lo que se suele utilizar el término genérico sorción para describir el fenómeno global de ésta interacción gas o vapor-sólido (49).

Las propiedades de barrera de la película depende del coeficiente de difusión y de la solubilidad de agua en la matriz de la película. Las isothermas de sorción es un camino para caracterizar el segundo de estos parámetros, también es importante para películas comestibles (14, 55).

Figura 7. Comportamiento de las isothermas de sorción de películas hidrofílicas.

Isotermas de sorción de humedad de una película de metilcelulosa – Ac. Palmítico



Martín Pojo, M. O. *"Interacción y compatibilidad envase-producto alimentario"*, Programa Universitario de Alimentos - UNAM, 1997.

Las isothermas de sorción de películas poliméricas hidrofílicas son no lineales y sus difusividades son dependientes de la cantidad de agua contenida en la película, a altas HR los grupos de moléculas de agua se encuentran difundiendo a través de microcavidades y esto lleva a un incremento del volumen libre y de la permeabilidad del polímero (7, 61). El flux de agua (velocidad de transferencia al vapor de agua o WVTR) varía no linealmente con la diferencial de presiones de vapor de agua, y la permeabilidad no es una propiedad inherente de películas hidrofílicas (61).

Las isotermas de sorción de humedad han sido extensamente usadas para describir la relación matemática entre el contenido de humedad y actividad de agua de materiales biológicos. Estas curvas de sorción son cóncavas, como lo son típicamente para películas de naturaleza hidrofílica. Este comportamiento sugiere que hay formación de agregados de agua en la matriz polimérica que incrementan la actividad de agua (a_w), también el hinchamiento de la matriz puede causar exposición de más enlaces en los sitios de sorción de agua (88) que pueden ser debidos a que existen pequeñas histéresis entre la adsorción y desorción, lo cual está posiblemente relacionado con la presencia de poros y pérdida estructural del biopolímero (33, 88).

En especial, las partículas hidrofílicas son responsables de la afinidad por el agua de las películas comestibles, como se observa en las isotermas de sorción de agua. Esta afinidad por el agua es particularmente importante en el caso de agua líquida, que puede llevar a la solubilización de películas comestibles a altas actividades de agua (61).

2.6.5.5 Hinchamiento

El agua es transferida a través de la película debido a la diferencia de potencial químico entre dos compartimentos, pero las moléculas de agua sorbidas afectan las propiedades de plastificación, hinchamiento, y solubilización, que pueden modificar la eficiencia de la barrera de la misma, además que el estado físico del agua puede influenciar este fenómeno (16, 43, 58, 61).

El hinchamiento puede causar cambios conformacionales en la microestructura de la película que no solo puede incrementar la sorción de humedad, sino que también abre la estructura del polímero llevando a un incremento del flux (WVTR) y por consiguiente en la permeabilidad al vapor de agua (WVP). Este hinchamiento resulta en la desviación del comportamiento Fickiano (85).

Por otro lado, el estado físico del agua afecta solo la sensibilidad de la película, como el celofán, induciendo altas transferencias del líquido debido a las interacciones con el polímero, alta sorción de agua, hinchamiento, cambios en la composición y en la estructura, que disminuye la eficiencia de barrera. En este caso, el incremento de la diferencial de actividad de agua tiene un gran efecto, incrementando la acción del agua líquida durante la transferencia (61)

En películas de proteínas se ha visto que cuando el gradiente de presiones es cercano a 100% se obtiene una permeabilidad al vapor de agua (WVP) significativamente mayor. Las películas tienden a hincharse (o disolverse) debido a las altas velocidades de sorción y a que la constante de difusión se incrementa debido a la plastificación de la película por el agua absorbida. En consecuencia, la permeabilidad al vapor de agua a través de matrices polares se incrementa ampliamente conforme se incrementa la presión de vapor (24).

2.6.5.6 Microespacios

El coeficiente de difusión describe el movimiento de las moléculas del permeante a través del polímero, y esto presenta una propiedad cinética del sistema polímero - permeante. La difusión activada es descrita como la abertura de microespacios en medio de segmentos de la cadena polimérica debido a oscilaciones de estos segmentos (60).

Dos modelos han sido propuestos para describir el transporte a través de películas emulsificadas: uno propone el modelo de microcavidades y sugiere que la transferencia de masa, de gases y vapores ocurre a través de microcavidades, que son formados entre las micropartículas del material hidrofóbico y la matriz del hidrocoloide durante el proceso de secado de la emulsión. Un modelo alternativo propuesto es el modelo de microtrayectoria, que atribuye la transferencia de masa a través del mismo polímero. Esto puede ocurrir cuando las proteínas y

polisacáridos son realmente compatibles con la humedad y gases y pueden ofrecer un pequeña resistencia a su transmisión (76).

El efecto de los polioles puede ser atribuido a su acción plastificante (grandes distancias entre cadenas), la promoción de grupos de agua por competir por los sitios activos en la matriz del polímero y la formación de microcavidades en la estructura de la película (7).

2.6.5.7 Tortuosidad

En materiales porosos, la permeabilidad es hipotética ya que también depende de la tortuosidad determinada por la efectiva longitud de flujo. En general, a grandes tortuosidades, pequeñas permeabilidades; por consiguiente, la permeabilidad a bajas porosidades sugiere que varios poros fueron internamente conectados, por consiguiente la tortuosidad fue grande. Cuando las porosidades son altas, la permeabilidad se incrementa rápidamente indicando más interconexiones entre los poros (30).

Análogamente, la reducción de la difusión por sustancias hidrofóbicas se considera debido a la baja de captación de agua y a las modificaciones de la estructura de los biopolímeros que lleva a un incremento en las redes de tortuosidad, que pueden ser afectadas por características geométricas, tales como constricción de poros, porosidades ocultas y por consiguiente limitando el transporte molecular a través de la red polimérica (12).

Una estructura ortorrómbica lipídica cristalina es más densa y compacta que contiene menor volumen libre para la migración de moléculas de agua. Un incremento en la tortuosidad puede incrementar la resistencia a la transferencia al vapor de agua en películas emulsificadas de parafina-metil celulosa. Se encontró que el pequeño tamaño de los glóbulos de grasa y la distribución homogénea lleva a bajos valores de permeabilidad (76). Algunos autores muestran que los cristales

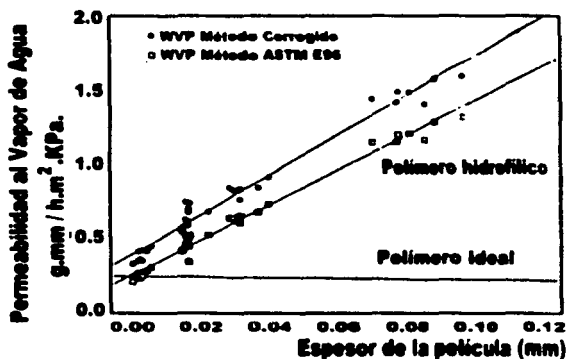
de parafina son más pequeños y homogéneamente distribuidos. Esta organización particular incrementa significativamente la tortuosidad de la película, que además reduce la difusión de agua y su WVTR (21).

2.6.5.8 Espesor

Otra consideración inherente en el cálculo de permeabilidad es la independencia que existe del espesor de la película. Diversos estudios han mostrado que esta consideración no es verdadera en películas hidrofílicas comestibles de pectinato, amilosa y un gran número de películas de celulosa (28, 53). La permeabilidad al vapor de agua se incrementa con el espesor debido al hinchamiento producido conforme se va hidratando la película (49), como puede apreciarse en la figura 8.

Figura 8. Efecto del espesor en la permeabilidad de películas hidrofílicas

Relación entre espesor de la película y permeabilidad al vapor de agua de agua para una película hidrofílica de caseinato de calcio y una película polimérica ideal a 25 °C.



McHugh T. H., Avena-Bustillos, R.J., Krochta, J. M. *"Hydrophilic Edible Films: Modified Procedure for Water Vapor Permeability and Explanation of Thickness Effects"*, Journal of Food Science, Volume 58, No. 4, 1993.

2.6.5.9 Temperatura de transición vítrea

Existe un incremento en el interés de los cambios de estructura y propiedades que ocurren en biopolímeros vítreos. Esto es debido a que se ha mantenido una incursión de materiales poliméricos biodegradables que demandan nuevas aplicaciones tales como cubiertas o películas (1, 7, 19, 44).

La transición vítrea ocurre cuando la estructura del polímero cambia de vidriosa frágil a altamente viscosa o sólido elástico (1, 19, 44, 49, 58). Se espera que la permeación de moléculas de gases y vapores a través de películas llegue a ser alta muy por arriba de la temperatura de transición vítrea (T_g), donde las cadenas del polímero son más móviles (1, 44, 50).

La teoría de transición vítrea puede ser utilizada para explicar el efecto del plastificante sobre las propiedades de permeabilidad (58). Los movimientos locales del estado vítreo están involucrados en la difusión de pequeñas moléculas (25), y por encima de la temperatura de transición vítrea, la difusividad y solubilidad se incrementan ampliamente, por consiguiente, la permeabilidad se incrementa (1, 20).

Generalmente, T_g se incrementa por el aumento de la cantidad de cadenas rígidas y enlaces, grupos voluminosos, entrecruzamiento entre cadenas, y el grado de cristalinidad, y T_g disminuye cuando se incrementa la cantidad de plastificantes de bajo peso molecular (1, 7, 19, 44, 88).

El agua es considerada como el más importante plastificante, porque gobierna el comportamiento de los materiales alimenticios. El agua es también uno de los plastificantes de menor peso molecular y con T_g extremadamente baja, la adición de pequeñas cantidades de agua a estos materiales lleva a la movilidad de algunos segmentos de la cadena, que producen relajación estructural (incremento de distancias intermoleculares) y descenso de la temperatura de transición vítrea

(1, 2, 6, 9, 14, 18, 31, 44). La plastificación por agua en materiales biológicos causa depresión de la Tg de aproximadamente 200 °C, para polímeros anhidros de alto peso molecular tales como el almidón o gluten (6).

En el cuadro 2 se muestran valores de Tg para diferentes polímeros sintéticos y biopolímeros solos y en mezclas con plastificantes y agua.

Cuadro 2. Temperatura de transición vítrea de polímeros sintéticos y biopolímeros.

Polímero - mezcla	Tg °C	Referencia
Cloruro de Polivinilo	87	Yang (2000)
PVC		
Nylon	50	Yang (2000)
Polipropileno	-18	Yang (2000)
Poliétileno de baja densidad	-25	Yang (2000)
Gluten 1% Humedad	160	Gontard (1993)
Gluten 6% Humedad	66	Gontard (1993)
Gluten 16% Humedad	20	Gontard (1993)
Gluten 30% Humedad	-10	Banerjee (1996)
Almidón	< 30	Chang (2000)
Proteína de suero – 28% sorbitol (p/p)	-18.9	Anker (1999)
Proteína de suero – 24% sorbitol (p/p)	-4.4	Anker (1999)
Gluten - glicerol	< -62	Yang (2000)

Se ha mostrado que la permeabilidad al vapor de agua es baja a temperaturas inferiores de Tg en películas de proteína de suero y que Tg desciende con el incremento del contenido de humedad (1). Igualmente se ha

mostrado que la Tg desciende con el descenso de la medida molecular del plastificante donde glicerol < sorbitol < propilenglicol (11).

La Tg para biopolímeros ha sido medida por Análisis Mecánico Dinámico (1), Escaneo Calorimétrico diferencial (7, 8, 19), Termogravimetría, Difracción de rayos X (86) y por una medición indirecta hecha con los datos de Permeabilidad de gases tales como el oxígeno (7).

Las transición vítrea tiene varios efectos sobre las propiedades del material para diferentes biopolímeros. En materiales específicamente quebradizos las propiedades del material no pueden ser proyectadas solamente sobre las bases del conocimiento de Tg, porque los biopolímeros pueden exhibir diferentes mecanismos de fractura en el estado vítreo (7), por ejemplo, la alta hidrofiliidad de los polisacáridos complica la modelación teórica para predecir la Tg de biopolímeros (6).

2.4.5.10 Presencia de lípidos en películas comestibles.

Varios estudios muestran que la eficiencia a la permeabilidad al vapor de agua depende de la naturaleza de los lípidos, el largo de la cadena de los ácidos grasos y la estructura de la emulsión que constituye la película. Las propiedades funcionales de las películas a base de lípidos son parcialmente explicadas por ambas naturaleza del lípido (polaridad) y estructura (contenido de sólido graso o grasa sólida), tipo de cristal, sin embargo estos parámetros siempre han sido estudiados independientemente. Los lípidos más hidrofóbicos tienen las mejores eficiencias a la barrera a la humedad (21).

Se ha logrado observar que la hidrofobicidad, y estructura del cristal son los factores más importantes que influyen la WVP. La influencia del estado físico del lípido observa que los lípidos sólidos (alcanos) muestran mejores propiedades de barrera que los lípidos líquidos. Esto fue explicado en términos de la solubilidad

relativa del vapor de agua en la fase líquido / sólido y/o la organización molecular de los lípidos (76), consecuentemente, las películas que contienen ácido esteárico, cera de abeja, parafina o aceite de palma hidrogenado tienen bajas WVP (82).

La baja propiedad de barrera a la transferencia de humedad en películas que tienen ácidos grasos de cadenas largas se atribuye a la sorción de agua por los grupos lipídicos polares, también a la estructura de placa cristalina que promueve canales aparentes o microcavidades que lleva a una baja resistencia a la humedad (56).

2.6.5.11 Presencia de plastificantes en películas comestibles.

Aditivos de bajo peso molecular son comúnmente adicionados a las películas poliméricas. Estos aditivos, dependiendo de su estructura química pueden reducir o proporcionar propiedades de barrera a las películas comestibles.

Los plastificantes más comunes en películas comestibles son los polioles, porque estos rompen los puentes de hidrógeno entre cadenas lo cual lleva a un incremento en la permeabilidad al vapor de agua (44). El agua incrementa el volumen libre del polímero, por consiguiente incrementa la movilidad del polímero y su permeabilidad. Los plastificantes polioles actúan hipotéticamente de la misma manera (58)

El efecto de los polioles puede ser atribuido a su acción plastificante (grandes distancias entre cadenas), la promoción de grupos de agua compiten por los sitios activos en la matriz del polímero y la formación de microcavidades en la estructura de la película (7).

2.6.6 Cálculo de permeabilidad

La transferencia de masa en materiales poliméricos ocurre por difusión activa. Este proceso involucra el movimiento del permeante en la superficie de la película y absorción dentro de la matriz polimérica, difusión a través de la película y movimiento a través de las canales formados por el movimiento de las cadenas poliméricas, y evaporación de la superficie de la película y dispersión en el aire (60, 81). La ecuación para el cálculo de permeabilidad se deriva de la combinación de la leyes de Fick y Henry para difusión de vapor de agua a través de películas y cubiertas. Esta ecuación es apropiada para el cálculo de permeabilidades constantes que asumen que no hay interacción entre la matriz del polímero y la difusión de gas o moléculas de vapor (18, 43, 44, 67).

2.6.6.1 Expresión matemática.

Si se considera una placa plana como lo es una película, en donde la transferencia de masa puede darse preferentemente en la dirección del espesor, dado que éste es ínfimamente menor en relación con el largo y ancho de la película, por consiguiente, puede asumirse como despreciable la transferencia de masa en la dirección "y" y "z", y solo se daría en la dirección "x", del espesor.

1ª Ley de Fick – Difusividad

$$J_{Ax} = -D_{AB} \frac{dC_A}{dx} \dots\dots\dots (12)$$

El signo negativo hace hincapié que la difusión D_{AB} ocurre en sentido del decremento en concentración. J_{Ax} es el flux molar del componente A en la dirección "x" causado por la difusión [=] Kg.mol / s.m².

Si D_{AB} es constante, la integración de la ecuación 12 para una difusión a través de una placa plana de espesor "x".

$$J_{A_1} \int_{x_1}^{x_2} dx = -D_{AB} \int_{C_{A_1}}^{C_{A_2}} dC_A \quad \dots\dots\dots(13)$$

da como resultado:

$$J_{A_1} = \frac{D_{AB}(C_{A_1} - C_{A_2})}{x_2 - x_1} \quad \dots\dots\dots(14)$$

Considerando un flux másico y que $x_2 - x_1 = x =$ espesor de la película, la ecuación 14 queda expresado como sigue: 2 1

$$N_{A_1} = \frac{D_{AB}(C_{A_1} - C_{A_2})}{x} \quad \dots\dots\dots(15)$$

N_{A_1} es el flux másico y es la rapidez de difusión de la sustancia A por unidad de sección transversal en la dirección de difusión "x", que en este caso es el espesor.

Ley de Henry – Solubilidad – Expresa la concentración del componente A (C_A) como el producto de la solubilidad "S_{AB}" y la presión parcial "P_A" (18, 38, 43, 49, 51, 60):

$$C_A = S_{AB} \cdot P_A \quad \dots\dots\dots(16)$$

Por tanto:

$$C_{A_1} = S_{AB} \cdot P_{A_1} \quad \dots\dots\dots(17)$$

$$C_{A_2} = S_{AB} \cdot P_{A_2} \quad \dots\dots\dots(18)$$

Sustituyendo C_{A1} y C_{A2} en la ecuación 15

$$N_{A1} = \frac{D_{AB}(S_{AB}P_{A1} - S_{AB}P_{A2})}{x} \dots\dots\dots (19)$$

Factorizando:

$$N_{A1} = \frac{D_{AB} \cdot S_{AB}(P_{A1} - P_{A2})}{x} \dots\dots\dots (20)$$

Como permeabilidad.

$$P_{AB} = D_{AB} \cdot S_{AB} \dots\dots\dots (21)$$

$$N_{A1} = \frac{P_{AB}(P_{A1} - P_{A2})}{x} \dots\dots\dots (22)$$

Por tanto permeabilidad P_{AB} .

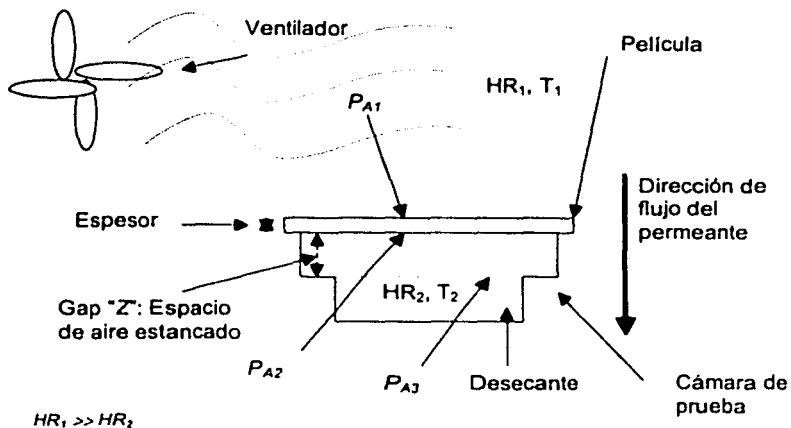
$$P_{AB} = \frac{N_{A1} \cdot x}{P_{A1} - P_{A2}} \dots\dots\dots (23)$$

2.6.6.2 Método Gravimétrico

Generalmente los métodos gravimétricos se emplean para medir la permeabilidad al vapor de agua. De acuerdo a esas técnicas la película cuya WVP obtura una cámara de prueba se coloca en una cámara externa (de ambientación) a temperatura constante. La celda de permeación contiene un desecante (con HR cercana a 0%) y la diferencia de presiones parciales de vapor de agua a través de la película se mantiene constante por la colocación de la cámara de prueba en una atmósfera extremadamente húmeda (cercana a 100% de HR) (49).

En la figura 9 se muestra la permeación de una película en el método gravimétrico del ASTM E96-80 para la estimación de la permeabilidad al vapor de agua. Método del desecante en cámara de prueba (condición de baja HR) y cámara de ambientación a alta HR (2).

Figura 9. Permeación de la película en cámara de prueba

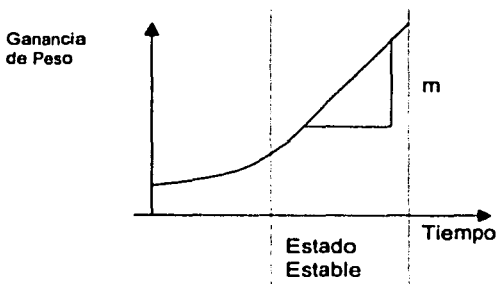


Medición de la Velocidad de Transmisión de Vapor de Agua – WVTR
(Water Vapor Transmission Rate).

N_{Ax} es el flux de vapor de agua a través de la película, también frecuentemente se refiere a la velocidad de transferencia al vapor de agua WVTR; y $P_{A1} - P_{A2}$ es el gradiente de presiones parciales en ambos lados de la película, esta es la fuerza motriz de la transferencia de humedad (18).

La Velocidad de transmisión de vapor de agua es el resultado de dividir la **pendiente (m)** de **ganancia de peso vs. tiempo**, entre el **área** de la película, esta pendiente se obtiene una vez que el estado estable ha sido alcanzado, como se aprecia en la figura 10, ($r >> 0.99$).

Figura 10. Representación del estado estable.



Determinación de la Velocidad de Transferencia al Vapor de Agua WVTR

$$WVTR = \frac{m}{A} \dots\dots\dots (24)$$

Donde A = área de la película.

Cálculo de la Permeanza – Es una medida de la permeabilidad para membranas en las cuales es difícil medir el espesor (2). Este término se emplea para denotar una evaluación de funcionamiento, no es una propiedad inherente a la película, éste término se usa cuando la película es heterogénea o de grosor desconocido (8).

$$Perm. = \frac{WVTR}{P_{A1} - P_{A2}} \dots\dots\dots (25)$$

$$P_{A1} = P_{v1} \left[\frac{HR_1}{100} \right] \dots\dots\dots (26)$$

P_{v1} = Presión de vapor de agua pura a la temperatura experimental T_1 bajo la condición de HR_1 (Temperatura en la cámara de ambientación).

P_{A3} = Presión de vapor del agua en el desecante. Para los casos en el cual se emplea cloruro de calcio como desecante, esta presión puede obtenerse a partir de tablas de presión de vapor de agua de soluciones saturadas de cloruro de calcio (39).

El método del ASTM E96-80 asume que debido a bajas transmisiones de vapor de agua en el espacio de aire entre el desecante y la película en prueba en películas sintéticas, $P_{A2} = P_{A3}$, por tanto el valor de P_{A3} se utiliza en la ecuación 25.

Permeabilidad al Vapor de Agua – WVP

(Water Vapor Permeability)

$$WVP = Perm.x \dots\dots\dots (27)$$

Restricciones de las ecuaciones utilizadas para el cálculo de Permeabilidad.

- Las ecuaciones de permeabilidad asumen que la solubilidad (S_{AB}) y difusividad (D_{AB}) de la película son constantes, sin embargo las isotermas de sorción de películas hidrofílicas son no lineales.
- La difusividad depende del contenido de agua en la película, por tanto la Difusividad y Solubilidad no son constantes para películas hidrofílicas.
- Se asume que se establece un equilibrio en la superficie de la película y que la resistencia a la transferencia de masa en la superficie de la película es despreciable.

Para películas hidrofílicas, donde estas consideraciones enlistadas no son constantes, la permeabilidad puede ser usada para comparar propuestas solo bajo las condiciones de prueba seleccionadas. Consecuentemente cuando se trabaje con películas hidrofílicas es extremadamente importante, reportar:

- Presión parcial de prueba
- Espesor de la película
- Temperatura experimental
- Constante de permeabilidad efectiva.

2.6.7 Modelos de corrección de Permeabilidad al Vapor de Agua para películas hidrofílicas.

La importancia de metodologías exactas para determinar la permeabilidad de películas comestibles no puede ignorarse; los valores de permeabilidad pueden usarse para predecir la vida de anaquel de productos, así como también los cambios en las propiedades de permeabilidad de películas para el revestimiento de alimentos (44). Por consiguiente en este apartado se comparan varios modelos de corrección empleados para la determinación de la permeabilidad al vapor de agua.

No obstante, la mayoría de las anomalías en el comportamiento de películas comestibles se deben a su naturaleza hidrofílica, así como también a la presencia de heterogeneidad de la estructura de la película (44).

2.6.7.3 Corrección de cálculo por Schwartzberg para películas hidrofílicas.

Las películas hidrofílicas tienen bajos niveles de convección en el espacio de aire entre la película y el desecante, dando como resultado una diferencia de presiones entre la presión ejercida sobre el desecante y la formada debajo de la película por lo cual $P_{A2} \neq P_{A3}$.

Schwartzberg (1986) trató el problema como si se tratara de difusión a través de aire estancado, excepto que simplificó la expresión considerando una

difusión contraequimolar en la celda de prueba e ignoró el flujo convectivo inducido por la difusión (44), por tanto la relación empleada es:

$$P_{A2} = P_{A1} + \frac{WVTR.R.T_2.Z}{D_{aa}} \dots\dots\dots (28)$$

Donde R es la constante de los gases, con un valor para vapor de agua de $0.4619 \text{ J.g}^{-1}.\text{K}^{-1}$ (78). T es la temperatura experimental en K en la cámara de prueba.

" Z " es el espacio de aire estancado (gap) entre la película y el desecante (54, 44, 28). Se toma como un valor promedio entre la distancia inicial y final (54).

$$Z = \frac{Z_{inicial} + Z_{final}}{2} \dots\dots\dots (29)$$

D_{aa} es la difusividad de agua en aire y puede estimarse bajo la siguiente expresión empírica (27).

$$D_{aa} = 0.26 \left[\frac{T}{298} \right]^{1.8} \dots\dots\dots (30)$$

T es la temperatura (T_2) en K, y las unidades de D_{aa} de acuerdo a esta ecuación son: $\text{cm}^2.\text{s}^{-1}$.

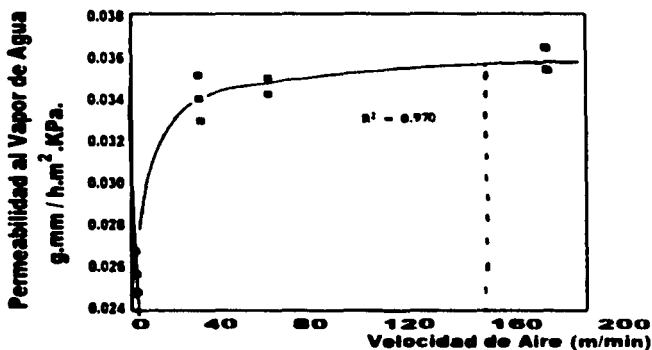
Una vez calculado el valor de P_{A2} de acuerdo a Schwartzberg (ecuación 28), se realiza el cálculo de la permeanza siguiendo la ecuación 25, utilizando el valor obtenido de P_{A2} y subsecuentemente se realiza el cálculo de WVP con la ecuación 27.

2.6.7.3 Corrección de cálculo por McHugh para películas hidrofílicas.

McHugh (1993) sugiere varias modificaciones al método ASTM E96-80 para determinar la permeabilidad de películas hidrofílicas comestibles. Es esencial la determinación exacta de las condiciones de humedad relativa y el sostenimiento de una velocidad de aire de $500 \text{ ft} \cdot \text{min}^{-1}$ dentro de la cámara de ambientación para satisfacer la consideración de que la transferencia de masa es despreciable en la fase gaseosa fuera de la cámara de prueba. La rápida circulación de aire también permite mantener las condiciones de HR en la cámara de ambientación. Por debajo de $500 \text{ ft} / \text{min}$ ($152 \text{ m} / \text{min}$, 2.5 m/s), los valores de permeabilidad descienden exponencialmente con la velocidad de aire (44, 53), como puede observarse en la figura en la figura 11.

Figura 11. Efecto de la velocidad de aire sobre la WVP de películas hidrofílicas.

Efecto de la velocidad de aire sobre la permeabilidad de películas de celofán a 25°C .



McHugh T, Habig, Avena-Bustillos, R., Krochta, J.M. Hydrophilic Edible Films: Modified Procedure for Water Vapor Permeability and Explanation of Thickness Effects, Journal of Food Science, Volume 58, No. 4, 1993 g

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

McHugh (1993) sugiere el uso del método corregido para WVP para cuantificar el gradiente de presiones parciales en el aire estancado dentro de la cámara de prueba. Se encontraron errores de hasta 35% cuando el método de corrección no es aplicado.

El método de corrección involucra el cálculo de difusión de vapor de agua a través de aire, para obtener la transferencia de masa a través de aire estancado en la cámara de prueba. El cálculo de la transmisión de vapor de agua (WVTR) fue realizado usando el método ASTM E96-80 (ecuación 24), seguido de la determinación de la presión parcial bajo la película P_{A2} obtenido mediante la siguiente ecuación:

$$WVTR = \frac{P \cdot D_{aa} \cdot L \cdot n}{R \cdot T_1 \cdot Z} \left[\frac{P - P_{A1}}{P - P_{A2}} \right] \dots\dots\dots (31)$$

Donde P es la presión total, es decir, la presión atmosférica, en nuestro caso la presión de Cuautitlán Izcalli, que es igual a 585 mmHg. Despejando P_{A2} de la ecuación 31.

$$P_{A2} = P - (P - P_{A1}) \exp \left\{ \frac{WVTR \cdot R \cdot T_1 \cdot Z}{P \cdot D_{aa}} \right\} \dots\dots\dots (32)$$

Una vez corregido el valor de P_{A2} de acuerdo a McHugh se calcula la permeancia con en la ecuación 25, substituyendo el valor de P_{A2} obtenido, posteriormente se realiza el cálculo de la WVP de acuerdo a la ecuación 27.

2.6.7.4 Corrección de cálculo por Gennadios.

El espacio de aire entre la película y la superficie del desecante dentro de la cámara de prueba se considera como una resistencia despreciable al transporte de vapor de agua. Este método aparentemente funciona bien para películas con bajas WVTR. Sin embargo esto no es cierto para películas a base de proteínas y

polisacáridos que generalmente se caracterizan por altos valores de WVTR (28). La aparente fuerza motriz (ΔP_a) del flux (WVTR) a través de la película es $P_{A1} - P_{A3}$, donde la verdadera (ΔP_r) fuerza motriz es $P_{A1} - P_{A2}$, dado que $HR_1 > HR_2$.

$$\Delta P_a = P_{A1} - P_{A3} \quad \dots\dots\dots (33)$$

$$\Delta P_r = P_{A1} - P_{A2} \quad \dots\dots\dots (34)$$

$$P_{A2} = P - (P - P_{A3}) \exp \left[\frac{WVTR.R.T_2.Z}{P.Daa} \right] \quad \dots\dots\dots (35)$$

Nota: El subíndice "c" indica valores corregidos

$$WVTR_c = WVTR \left[\frac{P_{A1} - P_{A3}}{P_{A1} - P_{A2}} \right] \quad \dots\dots\dots (36)$$

$$WVP = \frac{WVTR.x}{\Delta P_a} \quad \dots\dots\dots (37)$$

$$WVP_c = \frac{WVTR_c.x}{\Delta P_r} \quad \dots\dots\dots (38)$$

$$WVP_c = \frac{WVTR.x}{\Delta P_r} \quad \dots\dots\dots (39)$$

Como puede verse en la igualdad de las ecuaciones 32 y 35, la corrección hecha por McHugh (1993) y la realizada por Gennadios (1994) son las mismas.

Aplicando éste método de corrección, Gennadios reporta errores en la medición de hasta un 45%.

2.6.8 Valores de permeabilidad para películas hidrofílicas.

En el cuadro 3 se muestran algunos valores de permeabilidad de películas sintéticas e hidrofílicas reportado por Sherwin (1998) para diferentes tipos de películas hidrofílicas bajo diferentes condiciones de prueba. Dichos valores fueron corregidos por el método de McHugh (1993); Gennadios (1994).

Cuadro 3. Valores de WVP de películas hidrofílicas corregidos por los métodos de McHugh (1993); Gennadios (1994).

Material de la película	Espesor promedio (mm)	Condiciones experimentales HR _{dentro} - HR _{fuera}	WVP _c
			$\frac{\text{g.mm}}{\text{h.m}^2.\text{KPa.}}$
62.5% WPI, 37.5 Sorb.	0.115	77 - 1	2.7
56 % WP, 28% PA, 16% Sorb.	0.14	92 - 0	0.96
56% WP, 28% PA, 16% Sorb.	0.14	97 - 0	0.52
66% WPI, 33% Glic.	0.111	55 - 76	12.12
40% WPI, 40% AM, 20% Glic	0.111	55 - 74	11.8
40 % MC/HPMC, 36% FA, 24% p-etgli	0.02	97 - 0	0.19
40% MC/HPMC, 36% FA, 24% p-etgli, BW laminada	0.056	97 - 0	0.031
37% CE, 13% p-etgli, 50% BW laminada	0.051	100 - 0	0.0039
55% HPMC, 45% SA	0.018	85 - 0	0.0013
Pectinato	0.036	81 - 31	2.32
Celofán	0.0254	95 - 0	0.0527
Polietileno de alta densidad	0.032	91 - 0	6.64×10^{-5}

Abreviaciones: WP = Proteína de suero de leche, WPI = Aislado de proteína de suero de leche, Sorb = Sorbitol, PA = Ácido palmítico, BW = Cera de Abeja, Glic = Glicerol, AM = Monoglicérido acetilado, MC/HPMC = Mezcla de metilcelulosa e Hidripropil metilcelulosa, FA = Mezcla ácido palmítico (PA), ácido esteárico (SA), p-etgli = Polietilenglicol, CE = Éter de celulosa. La HR denota el gradiente de humedades relativas de las condiciones experimentales establecidas alrededor de la película dentro de la celda de prueba y fuera en de ella, en la cámara de ambientación

Sherwin, Craig. *The Water Vapor Barrier Properties of Whey Protein Fatty Acid Emulsion Edible Films*. Thesis, University of Minnesota, 1998.

2.7 Propiedades mecánicas

Las películas comestibles son útiles ya que pueden mantener la integridad y calidad de los alimentos durante procesos, transporte y manejo. Las características mecánicas de las películas deben ser suficientemente buenas para mantener la integridad a través de su producción y prácticas de manejo, dado que las fracturas pueden destruir las propiedades de barrera (18, 52); por consiguiente las propiedades de tensión y elongación pueden usarse para describir las propiedades mecánicas del material de la película además de que ayudan a describir como se relacionan con su estructura química (58, 74).

2.7.1 Generalidades

Las propiedades mecánicas, es decir la resistencia a esfuerzos mecánicos de tensión y compresión dependen del tipo de material con el que se forma la película y específicamente de su cohesión estructural. La cohesión es el resultado de la habilidad del polímero para formar fuertes y numerosos enlaces moleculares entre cadenas poliméricas, de éste modo disminuyen la separación molecular y se aumenta su cohesividad (49).

Esta habilidad depende de la estructura del polímero y especialmente del tipo de uniones que lo conforman, de las uniones que establece entre vecinos, covalentes, puentes de disulfuro, hidrofóbicas, puentes de hidrógeno, fuerzas de Van der Waals, de la distribución molecular y de los dominios de la distribución de la carga eléctrica, geometría, distribución del peso molecular y del tipo y posición de sus grupos laterales (49, 71).

Las propiedades mecánicas también están directamente relacionadas con las condiciones de formación de la película: tipo de proceso de fabricación, polaridad del solvente y su pureza, de la velocidad de enfriamiento o evaporación

del solvente, de la técnica empleada para producir la película y/o recubrimiento: rociado, esparcimiento, sobre un soporte o sobre el alimento (49).

Las películas de metil celulosa son consideradas como duras y quebradizas, y las películas de proteínas son suaves y duras. Estas diferencias pueden atribuirse a las diferentes estructuras moleculares. La estructura del polímero metil celulosa es lineal (como lo es la estructura del quitosán) y las proteínas son generalmente de configuración sofisticada debido a sus complejas interacciones inter e intramoleculares y a una variedad de grupos en los costados de la cadena (18).

2.7.2 Definiciones

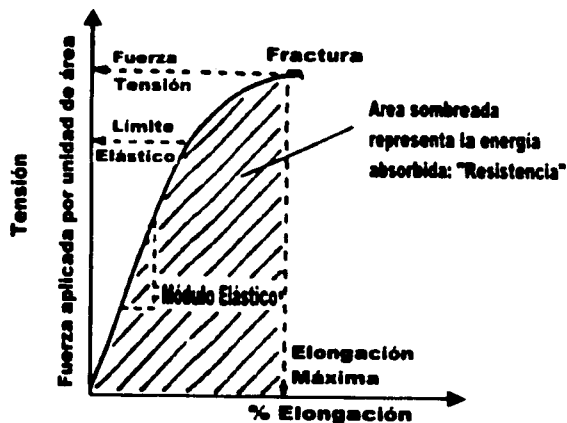
La elongación es el porcentaje de cambio de la longitud original de la película al punto de fractura (18, 26, 42, 52, 74), esto puede apreciarse en el diagrama de fuerza de tensión de la figura 12. El porcentaje de elongación al punto de fractura se calcula dividiendo la elongación al momento de la ruptura entre la longitud inicial del espécimen y multiplicada por 100 (12).

Fuerza de tensión, también conocida como última fuerza de tensión, es una medida de la fuerza de la película, se refiere específicamente a la fuerza máxima de tensión (fuerza / área transversal) que el material puede sufrir antes de la fractura, como puede apreciarse en la figura 12 y 13. Las unidades son: fuerza / área de sección transversal (9, 12, 18, 26, 29, 42, 45, 58, 67, 74, 81).

Las comparaciones entre medidas de propiedades mecánicas de diferentes películas pueden no ser válidas debido a diferencias en los métodos de prueba (52); por ejemplo fuerza de tensión \neq fuerza de punción (89), y a la velocidad de carga usadas (velocidad de tensión) (52), así, la velocidad de tensión afecta exponencialmente a la fuerza de tensión y elongación. Por ejemplo, la fuerza de tensión de películas a base de proteínas se incrementa, y las de metil celulosa

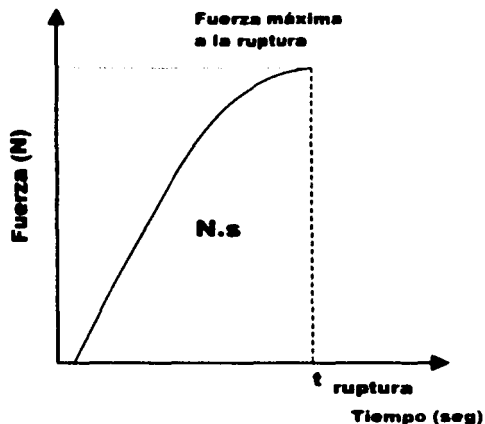
disminuyen, cuando la velocidad de carga es incrementada y la elongación de películas comestibles desciende cuando la velocidad de separación se incrementa (18).

Figura 12. Diagrama de Fuerza de tensión para un material hipotético



Martín Polo, M. O., *"Interacción y compatibilidad envase-producto alimentario"*, Programa Universitario de Alimentos - UNAM, 1997.

Figura 13. Curva de Fuerza en Función del Tiempo.



Martín Polo, M. O., "Interacción y compatibilidad envase-producto alimentario", Programa Universitario de Alimentos - UNAM, 1997.

2.7.3 Finalidad de las Pruebas mecánicas.

Las propiedades mecánicas son tan importantes en las películas comestibles como las propiedades de barrera, las propiedades mecánicas adecuadas aseguran la integridad de las películas y deben estar libres de defectos mínimos, tales como pequeños agujeros, que arruinan las propiedades de barrera (18, 42). Así la fuerza de tensión expresa una medida de la integridad y durabilidad en el uso potencial de películas, y el porcentaje de elongación al punto de fractura es una medida cuantitativa que representa la habilidad de la película a ser estirada (42).

Con la finalidad de dar mejores propiedades mecánicas a películas comestibles se ha empleado en algunos estudios el secado de las películas con microondas porque se cree que produce películas con altas fuerzas de tensión y valores de elongación en condiciones ambientales, en tanto que las características de WVP no se ven afectadas (42)

2.7.4 Factores que afectan las propiedades mecánicas

Los plastificantes son compuestos orgánicos de bajo peso molecular que se adicionan a los polímeros para suavizarlos. Actúan reduciendo la temperatura de transición vítrea de polímeros, disminuyendo su cristalinidad, o su temperatura de fusión. Los plastificantes se disuelven en los polímeros separando las cadenas unas de otras y facilitando el movimiento molecular. Se emplean para aumentar la facilidad de manejo, flexibilidad y extensibilidad del polímero (10).

2.7.4.1 Presencia de Plastificantes en las películas hidrofílicas

Los plastificantes cubren una amplia gama de compuestos químicos incluyendo ésteres, hidrocarburos, agua, alcoholes, glicoles, fenoles, (10) y en películas biopoliméricas los plastificantes más ampliamente usados son los polioles, mono, di u oligosacáridos, lípidos y derivados (33).

Los plastificantes actúan como lubricantes internos para reducir las fuerzas de fricción entre cadenas poliméricas, y su acción puede causar cambios dramáticos en las propiedades mecánicas del polímero (10). Los plastificantes reducen las fuerzas intermoleculares e incrementan la movilidad de las cadenas poliméricas, por consiguiente proporcionan flexibilidad y extensibilidad de la película consiguiendo disminuir la cohesividad e incrementar la elasticidad (33, 81). Incrementando la cantidad de plastificante se debilitan las fuerzas

intermoleculares entre cadenas poliméricas adyacentes. Esto da por resultado películas con bajas propiedades de fuerza de tensión y grandes elongaciones (1).

En general, conforme la concentración de plastificante aumenta, la fuerza de tensión desciende significativamente y la elongación aumenta (27, 58, 73), sin embargo, se pueden requerir mayores niveles de plastificantes para obtener un incremento en la elongación a la fractura (13).

El sorbitol muestra un profundo efecto sobre las propiedades de barrera de las películas. El sorbitol contenido en las películas, con una baja temperatura de transición vítrea (T_g) tiende a reducir la WVP mientras mantiene buenas propiedades mecánicas de las películas que lo contienen (19).

En películas a base de metilcelulosa los plastificantes con bajo peso molecular tales como el glicerol y polietilenglicol 400 son más efectivos que los de alto peso molecular, y en películas plastificadas de aislado de proteína de suero se piensa que pequeñas moléculas de glicerol son más efectivas que el sorbitol, esto también debido al bajo peso molecular del glicerol (88).

El glicerol es el plastificante más efectivo, desciende la fuerza de perforación de las películas de gluten e incrementa su deformación. Se han reportado resultados similares en lo que concierne al efecto plastificante del glicerol sobre películas hidrofílicas tales como: pectina, gelatina, almidón o hidroxipropilcelulosa (33, 57).

Generalmente se considera el agua en los alimentos como el plastificante universal, sirve siempre para suavizar y hacer menos quebradizos a los materiales alimenticios (16). Por su habilidad para afectar la textura de muchos polímeros, el agua es el plastificante presente e incontrolable durante el almacenamiento de productos alimenticios (14, 33).

Los plastificantes se adicionan a las matrices poliméricas antes del secado para facilitar la formación de películas flexibles (14). Son adicionados a concentraciones del rango de 10 a 60 g por cada 100 g de materia seca dependiendo de la rigidez del polímero (33). Los plastificantes pueden ser adicionados directamente en la solución polimérica o en solventes precisos que han de ser eliminados (10).

2.7.4.2 Presencia de lípidos en las películas hidrofílicas

Los ácidos grasos han recibido atención substancial como plastificantes (10). Los plastificantes lipídicos más comúnmente empleados incluyen aceites, lecitina, ceras, ácidos grasos y derivados (8). Los ácidos grasos eterificados actúan como plastificantes internos, incrementando el grado de sustitución que lleva a cambios en propiedades mecánicas (17).

Otros autores han reportado que los lípidos líquidos tienen un efecto antiplastificante sobre los hidrocoloides debido a la antiplastificación de la red polimérica por el lípido que es el más importante efecto comparando las hidrofobicidades respectivas de ambos, polímeros y lípidos (21).

Se ha observado que la fuerza de tensión para lípidos aceitosos tienen un efecto antiplastificante por reducir la habilidad de deformación de las películas de metil-celulosa. Para altos contenidos de sólidos grasos, la naturaleza del lípido influye en el % de elongación, mientras que la fuerza de tensión no se ve afectada (21).

Se ha reportado que el incremento de contenido lipídico lleva a una pérdida de eficiencia mecánica para películas emulsificadas de gluten de trigo (76), esto también se ha corroborado cuando se han adicionado ac. grasos saturados (ácido láurico, ácido palmítico, y mezcla ácido esteárico ácido palmítico) a películas de zeína, y se ha observado una disminución en la fuerza de tensión, pero también

un incremento en la elongación en películas a base de metilcelulosa / zeína de maíz – ácido graso (10).

El ácido oléico ha sido utilizado para plastificar películas a base de zeína encontrándose que excesos de éste ácido debilitan la estructura, y bajan la elongación (10).

2.7.5 Valores de propiedades mecánicas de películas sintéticas y comestibles.

En el cuadro número 4 se muestran las propiedades mecánicas de películas hidrofílicas a base de proteínas reportados por Martín Polo (1997).

Cuadro 4. *Propiedades mecánicas de películas hidrofílicas a base de proteínas*

Material de la película	Espesor (mm)	Tensión (MPa)	%Elongación
Gluten + Glicerina	0.101	2.6	276.2
Gluten + Soya	0.08	4.4	233.3
Gluten + Zeína	0.072	4.1	174.7
Gluten + Sulfito de sodio	0.0128	2.9	192.3
Gluten + Aceite mineral	0.0125	2.2	267.2
Aislado de proteína de soya (ISP)	0.06	4.54	85.55
ISP tratado con álcali	0.066	3.95	107.35
WPI: Glicerol (5.7:1)		29.1	4.1
WPI: Sorbitol (2.3:1)		14	1.6
Zeína + Glicerol		0.4	-----

WPI = Aislado de proteína de suero de leche.

Martín Polo, M. O., "Interacción y compatibilidad envase-producto alimentario", Programa Universitario de Alimentos - UNAM, 1997.

En el cuadro 5 se muestran las propiedades mecánicas de diferentes películas sintéticas e hidrofílicas a base de carbohidratos reportados por Martín Polo (1997).

Cuadro 5. Propiedades mecánicas de películas sintéticas e hidrofílicas a base de carbohidratos.

Material de la película	Espesor (mm)	Tensión MPa	Elongación %
Poliétileno		16.1	376
Poliétileno + 4% zeína		9.5	176
30% almidón + 66% EAA + 4% ác. esteárico	0.053	17.4	56
100% EAA	0.083	22.6	295
25% APV + 25% almidón + 30% EAA + 18% S + 2% G.		24	300
40% almidón + 40% EAA + 20% LDPE		23.97	66
Quitosán + Celulosa		94.82	8.6
Quitosán + Celulosa + G		66.97	9.6
Celofán (1)	0.036	114	20
Celofán (2)	0.033	110.25	25
LDPE		13	500
HDPE		26	300

LPDE = Polietileno de baja densidad

HPDE = Polietileno de alta densidad.

EAA = Ácido etilén acrílico.

APV = Alcohol polivinílico.

S = Sorbitol

G = Glicerol

Martín Polo, M. O., *"Interacción y compatibilidad envase-producto alimentario"*, Programa Universitario de Alimentos - UNAM, 1997.

2.8 Quitosán

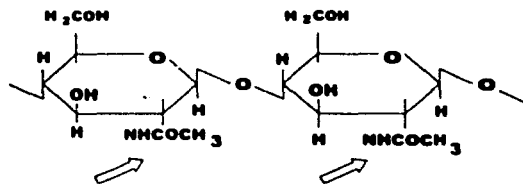
Recientemente en Corea el quitosán ha adquirido considerable interés. En 1998, la medida del mercado potencial del quitosán en Corea se estimó alrededor de 600 toneladas / año, sin embargo no existen datos de volúmenes de producción anualmente (34).

El quitosán se obtiene generalmente por desacetilación alcalina de la quitina. La industria de alimentos marinos produce grandes cantidades de este material (64) originados de exoesqueletos de crustáceos (63, 64, 82), y al igual que la proteína de suero de leche, grandes cantidades de quitina son desechados (64).

2.8.1 Generalidades

La estructura de la quitina es análoga a la de la celulosa (1,4-β-D-glucopirranona) en la cual la glucosa es remplazada por una 2-desoxi-2-acetamido-D-glucosa; por ejemplo, N-acetil-β-D-glucosamida, como se aprecia en la figura 14. Como la celulosa, la quitina es un sólido blanco insoluble en agua, y el quitosán puede diluirse en soluciones ácidas y disolventes orgánicos (82).

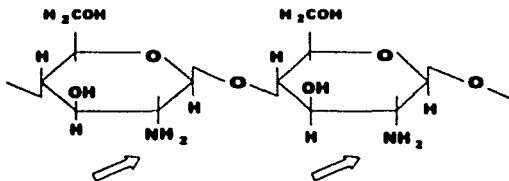
Figura 14. Estructura de la quitina que muestra el grupo acetoamido – NHCOCH₃.



Torres J.A., Dewitt-Mireles, C. Savant V. Two Food Applications of Biopolymers: Edible Coatings Controlling Microbial Surface Spoilage and Chitosan Use to Recover Proteins from Aqueous Processing Wastes. Ed American Chemical Society, Washington D.C., 1999.

El quitosán es de la familia de los polímeros lineales catiónicos (86, 63) obtenido de la quitina. Cuando el grado de desacetilación de la quitina excede del 50%, llega a ser soluble en soluciones ácidas acuosas y es llamada quitosán. Este es un copolímero que contiene uniones 2-acetamida-2-desoxi- β -D-glucopiranosas, como se muestra en la figura 15, y residuos de 2-amino-2-desoxi-glucopiranosas al azar (63, 86). Este polímero es policatiónico, cargado positivamente a $\text{pH} < 6$ debido a la presencia de grupos amino protonados (el grupo amino del quitosán tiene un pK_a de aprox. 6.5), el quitosán es diluido en soluciones ácidas acuosas y exhibe un carácter polielectrolito a pH 's bajos (63), dado que el quitosán es soluble en agua a pH ácidos, tiene numerosas aplicaciones en la industria farmacéutica y biotecnología (63, 86), es un producto natural no tóxico y biodegradable (12).

Figura 15. Estructura del quitosán que muestra al grupo amino formado por la desacetilación química o enzimática de la quitina.



Torres J.A., Dewitt-Mireles, C. Savant V. "Two Food Applications of Biopolymers: Edible Coatings Controlling Microbial Surface Spoilage and Chitosan Use to Recover Proteins from Aqueous Processing Wastes", Ed. American Chemical Society, Washington D.C., 1999.

Las propiedades fisicoquímicas de la solución de quitosán teóricamente se rigen por factores, tales como la temperatura, pH , fuerza iónica y grado de desacetilación.

2.8.2 Aplicaciones

El quitosán se usa en la recuperación de proteínas de desechos acuosos de procesos de la industria de alimentos (82, 86). También ha sido efectivamente empleado como un agente inmovilizador de células. En el proceso de alimentos el quitosán ha sido empleado en la inmovilización de enzimas tales como la glucosa isomerasa, lactasa, amilasa y proteasas. El quitosán con un grupo amino libre puede funcionar como un ligante para recuperar aminoácidos. Con éste fin se ha usado el quitosán como ligante en la recuperación y separación de ácido aspártico, ácido glutámico, triptófano y cistena. Los estudios de precipitación usando quitosán como un ligante indican que el procedimiento es eficiente.

Las proteínas han sido recuperadas en columnas de intercambio iónico altamente porosas hechas de quitosán. Ha sido también utilizado para la absorción de seroalbúmina bovina (82).

Las moléculas de quitosán actúan como quelantes de varios metales pesados. Esta habilidad de formar complejos con metales y radioisótopos las hacen candidatas ideales para el tratamiento de aguas residuales (82, 86). El quitosán fue probado para precipitar metales pesados radioactivos presentes en leche después del accidente de Chernobil. Muchas sustancias tóxicas tales como pesticidas y colorantes pueden también ser eliminados de las corrientes de agua usando quitosán (82).

Las técnicas como precipitación, intercambio iónico, y tratamientos electroquímicos tienen altos costos y son algunas veces menos efectivos, particularmente cuando las concentraciones de metal son bajas (82).

Se han derivado importantes aplicaciones de quitosán a partir de su habilidad para formar complejos insolubles con una variedad de agentes polianiónicos; por ejemplo, alginatos, pectinas, carrageninas, sodio carboximetil

celulosa, taninos naturales, lignosulfonatos y ácido glicosaminoglicano. Los sólidos suspendidos en agua forman coágulos con el quitosán y esto se debe a su alta densidad de carga del grupo amino, uno por residuo de azúcar, cada uno de los cuales puede establecer enlaces con los grupos de la materia suspendida. Otra aplicación del quitosán es en los incómodos y convencionales tratamientos con sílica/gelatina/bentonita (82).

El quitosán promete reemplazar muchos polímeros sintéticos usados para recuperar residuos generados por el proceso de alimentos tales como en el proceso de pollo, mariscos, leche y carne. Los sólidos suspendidos recuperados como un complejo proteína quitosán precipitan y pueden usarse en suplementos alimentarios para animales y alimentación de acuicultura o demás procesos para recuperar fracciones de proteínas. También los estudios conducen al uso del quitosán para recuperar proteínas en la producción de queso (82).

Aunque el quitosán puede remover sólidos suspendidos, su naturaleza catiónica se limita a la recuperación de partículas cargadas negativamente. Los complejos de quitosán con polianiones dando por resultado la formación de grandes, potenciales y más efectivas moléculas floculantes. El quitosán reacciona con polianiones tales como el alginato, carragenina y pectina por interacciones electrostáticas entre COO^- o SO_3^- y NH_3^+ (82)

El uso de películas de quitina microcristalina en alimentos proporciona estabilidad a altas temperaturas y baja permeabilidad al oxígeno. El uso de quitosán en cubiertas puede ser muy efectivo porque inhibe el crecimiento de una amplia variedad de hongos. En una propuesta del mecanismo de acción del quitosán se dice que interactúa con las macromoléculas de la superficie de la célula y altera su permeabilidad (82, 77).

2.8.3 Películas a base de quitosán

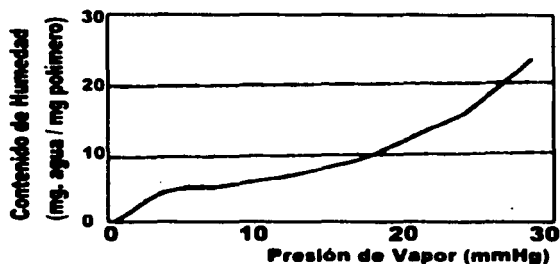
El quitosán es de interés potencial como base de películas comestibles porque tiene excelentes propiedades de barrera al oxígeno (12, 35, 45, 86). Las películas de quitosán se preparan fácilmente por evaporación de soluciones ácidas del polímero (12). El ácido acético ha sido frecuentemente el solvente usado para la producción de películas de quitosán (11, 12, 37, 64, 85) dado que para el coeficiente de WVP y la permeabilidad al oxígeno, es claro que la utilización de ácido acético en muchos estudios previos de películas de quitosán, ha sido apropiado (12).

Las cualidades del quitosán para formar películas depende de la homogeneidad del volumen del material y la degradación ácida durante la disolución (86). El quitosán, como muchas películas poliméricas de carbohidratos, tiende a exhibir permeabilidad selectiva a gases, esta propiedad particular está probablemente relacionada a la densidad de la estructura de la película (45, 86). Sin embargo, las películas de quitosán ofrecen baja resistencia a la transmisión de agua debido a su alta hidrofiliidad (11, 45, 64, 86), por ejemplo se ha encontrado que las películas de quitosán absorben grandes cantidades de agua en inmersión (100 a 250% de la masa inicial de la película) (12). Por consiguiente, la incorporación de materiales grasos es con el fin de proveer hidrofobicidad e incrementar la resistencia a la transmisión de agua (64, 86).

Las isoterms sigmoidales también son características de las películas de quitosán (85). Las isoterms de sorción se expresan por : $y = a + b \exp c(x)$, donde $a = 2$; $b = 1.48$; $c = 0.15$.

Las isoterms de sorción correlacionan bien con la dependencia de la presión de vapor de agua en la WVTR como puede apreciarse en la figura 16 y el cuadro 6, la diferencia empieza a bajas presiones de vapor de agua donde las isoterms de sorción son cóncavas (85).

Figura 16. Forma de las isotermas de sorción de películas de quitosán a 25 °C.



Wiles, J.L., Vergano, P.J., Barron, F.H., Bunn, J.M., Testin, R.F. "Water Vapor Transmission Rates and Sorption Behavior of Chitosan Films", *Journal of Food Science*, Volume 65, No. 7, 2000.

Cuadro 6. Efecto de la diferencial de presiones de vapor en el WVTR de películas de quitosán.

% H.R.	Diferencia de presiones de vapor (mmHg)	Diferencia de presiones de vapor (KPa)	WVTR g/ h.m ²	WVTR _c g/ h.m ²	% Diferencia.
11	2.68	0.36	0.28	0.28	0.60
23	5.34	0.71	0.59	0.60	2.11
33	7.77	1.04	1.52	1.54	1.37
43	10.2	1.36	5.25	5.42	3.17
53	12.5	1.67	11.58	12.33	-5.76
69	16.3	2.17	21.00	19.33	-7.94
75	17.8	2.37	29.96	26.96	-10
84	19.9	2.65	47.50	41.00	-13.7

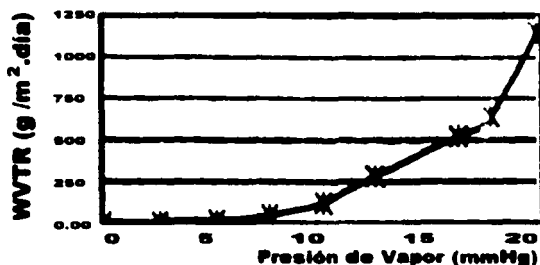
Wiles, J.L., Vergano, P.J., Barron, F.H., Bunn, J.M., Testin, R.F. "Water Vapor Transmission Rates and Sorption Behavior of Chitosan Films", *Journal of Food Science*, Volume 65, No. 7, 2000.

A altas presiones de vapor de agua, la sorción de humedad llega a incrementarse exponencialmente. El contenido de humedad en películas de quitosán a altas presiones de vapor de agua entre 16.3 y 19.9 mmHg, es alto, de 20 a 30% de la base seca, por tanto, ocurre una amplia ganancia de humedad y un hinchamiento de la película.

De acuerdo a Wiles(2000), el porcentaje de desacetilación de las películas de quitosán y la viscosidad de la solución no tienen efecto significativo sobre la WVTR (85).

Cuando se comparan las gráficas de WVTR contra presión de vapor de agua, a bajas presiones, la sorción de agua es el proceso predominante de la transmisión de vapor de agua a través de la película, llegando a incrementarse significativamente a presiones de vapor de agua de 10 mmHg. Esto sugiere que existen interacciones polímero-permeante (85).

Figura 17. Dependencia del WVTR de la diferencia de presiones de vapor de agua en películas de quitosán a 25 °C.



Wiles, J.L., Vergano, P.J., Barron, F.H., Bunn, J.M., Testin, R.F. "Water Vapor Transmission Rates and Sorption Behavior of Chitosan Films". *Journal of Food Science*, Volume 65, No. 7, 2000.

ESTRATEGIA NO SALE
DE LA BIBLIOTECA

2.8.3.1 Películas a base de quitosán + ácidos grasos

Con el fin de reducir la permeabilidad al vapor de agua de las películas de quitosán, Wong (1992) produjo películas de quitosán modificadas con ácidos grasos y ésteres de ácidos grasos dado que estos últimos son en general buenos emulsificantes para estabilizar sistemas heterogéneos. Los tres tipos de películas construidos con la adición de ésteres grasos, monoglicérido acetilado, propileno glicol monoestearato, y metil laurato, exhiben una estructura esponjosa. En la película de monoglicérido acetilado, la superficie y el interior son esponjosos. La película de propileno glicol monoestearato muestra una estructura muy similar en la sección transversal, pero el propileno glicol monoestearato muestra estructuras sólidas en la superficie. La película de metil laurato tiene una superficie similar a la observada a la película de quitosán. Debido a estas estructuras porosas, las películas que contienen ésteres, tienen pobre resistencia al vapor de agua. En el cuadro 7 podemos ver los valores de permeabilidad al vapor de agua (Método ASTM E96) y velocidad de transmisión a gases de dichas películas de quitosán (86), en donde puede observarse que la presencia de componentes lipídicos no siempre tiende a reducir la WVP en estas películas.

Las características de permeabilidad generalmente correlacionan bien con la microestructura como también con las características físicas de la película. Sin embargo, no hay una explicación adecuada a las diferencias en la morfología entre el ácido láurico y el ácido palmítico en la matriz del quitosán. Es sabido que las grandes cadenas de ácidos grasos existen en dos o tres formas polimórficas. Estas modificaciones en la forma cristalina, dependen de la pureza del ácido, solvente usado, temperatura y velocidad de enfriamiento (86).

Se especula que existe una forma cristalina de ácido láurico en alineación con el pollmero del quitosán, mientras que el ácido palmítico y esteárico no se ajustan con la estructura del quitosán. Se han mostrado interacciones análogas de éste tipo en formaciones complejas entre amilosa y ácidos grasos saturados (86).

Tabla 7. Permeabilidad al Vapor de Agua de Películas de Quitosán mas componentes lipídicos.

Tipo de película	Permeabilidad (ASTM) g.mm. m ² .día.mmHg	Velocidad Transmisión CO ₂ cc/(m ² .día.atm)	Velocidad Transmisión O ₂ cc/(m ² .día.atm)
Quitosán	0.414 (0.020)	48.6 (5.83)	11.02 (0.34)
- Ácido láurico	0.203 (0.027)	176.74 (7.68)	25.06 (1.10)
- Ácido palmítico	0.693 (0.003)	3.12 (0.11)	1.39 (0.09)
- Ácido octanóico	0.549 (0.020)		
- Ácido butírico	0.307 (0.112)		
- Metil laurato	0.957 (0.022)		
- Monoglicérido Acetilado	0.628 (0.002)		
- Propilenglicol estearato	0.740 (0.003)		

El número dentro de los paréntesis es la desviación estándar.

Wong, D.W.S., Gastineau, F.A., Gregorsy, K.S., Tillin, S.J., Pavlath, A.E. "Chitosan-Lipid Films: Microstructure and Surface Energy". *J. Agric. Food Chem. No. 40, 1992.*

2.6.3.2 Películas a base de quitosán + plastificantes y efecto del almacenamiento.

Por otra parte, con el fin de ver el comportamiento que tiene la permeabilidad al vapor de agua y oxígeno, y las propiedades mecánicas de película de quitosán con el almacenamiento, Butler (1996) produjo películas de quitosán utilizando dos concentraciones diferentes de plastificante.

Solo ocurren pequeños cambios en las propiedades mecánicas o características de barrera de las películas con el tiempo de almacenamiento, como puede observarse en el cuadro 8. Al incrementar la concentración de plastificante se tiene un efecto negativo sobre las propiedades de barrera mientras que se mejoran las propiedades mecánicas y de manejo (11).

Cuadro 8. Efecto de la concentración de plastificante y tiempo de almacenamiento sobre las propiedades de barrera y mecánicas de películas de quitosán.

Tiempo de almacenamiento (Semanas)	Permeabilidad al Oxígeno Cc/m.día.atm	WVP (ASTM) g/m.día.atm	Permeabilidad al Etileno cc/m.día.atm	Fuerza de tensión (MPa)	% E.
0.25 ml glicerol / 1 g. quitosán					
0	1.2×10^{-5}	1.2×10^{-4}	1.5×10^{-4}	18.7	45.9
2	0.3×10^{-5}	2.1×10^{-4}	1.0×10^{-4}	25.2	25.3
4	1.0×10^{-5}	1.3×10^{-4}	1.6×10^{-4}	35.1	24.1
8	3.0×10^{-5}	0.9×10^{-4}	1.6×10^{-4}	35.0	20.9
12	2.6×10^{-5}	1.4×10^{-4}	2.0×10^{-4}	27.1	16.8
0.5 ml glicerol / 1 g. quitosán					
0	4.5×10^{-5}	3.3×10^{-4}	3.1×10^{-4}	14.6	76.0
2	7.9×10^{-5}	4.2×10^{-4}	2.5×10^{-4}	18.7	59.1
4	6.4×10^{-5}	3.7×10^{-4}	4.3×10^{-4}	20.0	42.3
8	8.6×10^{-5}	1.9×10^{-4}	2.7×10^{-4}	22.2	28.0
12	8.0×10^{-5}	1.7×10^{-4}	2.9×10^{-4}	16.5	25.3

Butler, B.L., Vergano, P.J., Testing R.F., Bunn, J.M. Wiles J.L. "Mechanical and Barrier Properties of Edible Chitosan Films as affected by Composition and storage", *Journal of Food Science*, Volume 61, No. 5, 1996.

La película con baja concentración de plastificante no muestra cambios significativos en la permeabilidad al oxígeno después de 12 semanas de almacenamiento. La permeabilidad media al oxígeno de la película con concentración alta se incrementa ligeramente durante las dos primeras semanas. Usualmente tales incrementos en la velocidad de permeación es una señal de su deterioro (11).

La permeabilidad de la concentración de 0.5 de plastificante desciende con el almacenamiento. Una diferencia del valor medio de WVP se relacionó con la concentración de plastificante, a altas concentraciones de plastificantes se obtienen altas WVP (11).

Las películas formadas con plastificante a la concentración de 0.25 tienen una fuerza de tensión en el intervalo de 19-35 MPa, mientras que para concentración de 0.50 están en el intervalo de 15-22 MPa. La fuerza de tensión de las primeras muestra un ligero incremento durante la cuarta y octava semana de almacenamiento pero disminuye a las 12 semanas de almacenamiento (11), como puede observarse en el cuadro 9.

Cuadro 9. Efecto del tiempo de almacenamiento sobre las propiedades mecánicas de películas de quitosán.

Almacenamiento (Semanas)	Coefficiente WVP $\times 10^{-1}$ g./m.día.atm	Elongación %	Fuerza de Tensión MPa
0	9.32	43.38	19.60
3	9.42	33.71	23.16
6	8.89	26.31	20.11
9	9.11	1.76	17.01

Valores Medios. Butler, B.L., Vergano, P.J., Testing R.F., Bunn, J.M. Wiles J.L. "Mechanical and Barrier Properties of Edible Chitosan Films as affected by Composition and storage", *Journal of Food Science*, Volume 61, No. 5, 1996.

Las películas formadas con altas concentraciones de plastificantes tienen una disminución significativa en la fuerza de tensión. No se encontró correlación entre la fuerza de tensión y el espesor de las películas de quitosán (11).

2.8.4 Aplicación de películas de quitosán

El quitosán está adquiriendo popularidad por su potencial como recubrimiento para la conservación postcosecha de frutas y hortalizas (8), por consiguiente, las cubiertas de quitosán han sido efectivas en extender la vida de frutas frescas por modificación de la transferencia de oxígeno y bióxido de carbono (60), por ejemplo:

Fresas cubiertas con quitosán 1 y 1.5% utilizando ácido clorhídrico como solvente del quitosán y Tween 80 como agente humectante, conservaron la firmeza, con mayor acidez titulable y con retardo en la síntesis de antocianinas, comparadas con la fruta control (8).

Teniendo en cuenta las características antifúngicas del quitosán, al ser usado como cubriente de aguacates en refrigeración de 3 a 10 °C se obtuvieron 24 días de vida útil del fruto y un porcentaje de afección menor que el testigo (77).

Las cubiertas de quitosán aplicadas en pimiento verde reducen la pérdida de peso, velocidad de respiración, pérdida de color, marchitamiento e infección fúngica durante el almacenamiento a 13 y 20 °C a 85% de HR. (47).

Recientemente en Japón fue desarrollada una película biodegradable de quitosán-celulosa y policaprolactona (75).

3. Objetivos

OBJETIVO GENERAL.- Determinar experimentalmente la permeabilidad al vapor de agua y las propiedades mecánicas de películas de quitosán modificadas con plastificantes y surfactantes para observar como influye la presencia y concentración de estos agentes.

OBJETIVO PARTICULAR 1.- Ajustar la cámara de ambientación y cámara de prueba a las condiciones experimentales establecidas por el método ASTM E 96-80 para la determinación de permeabilidad al vapor de agua.

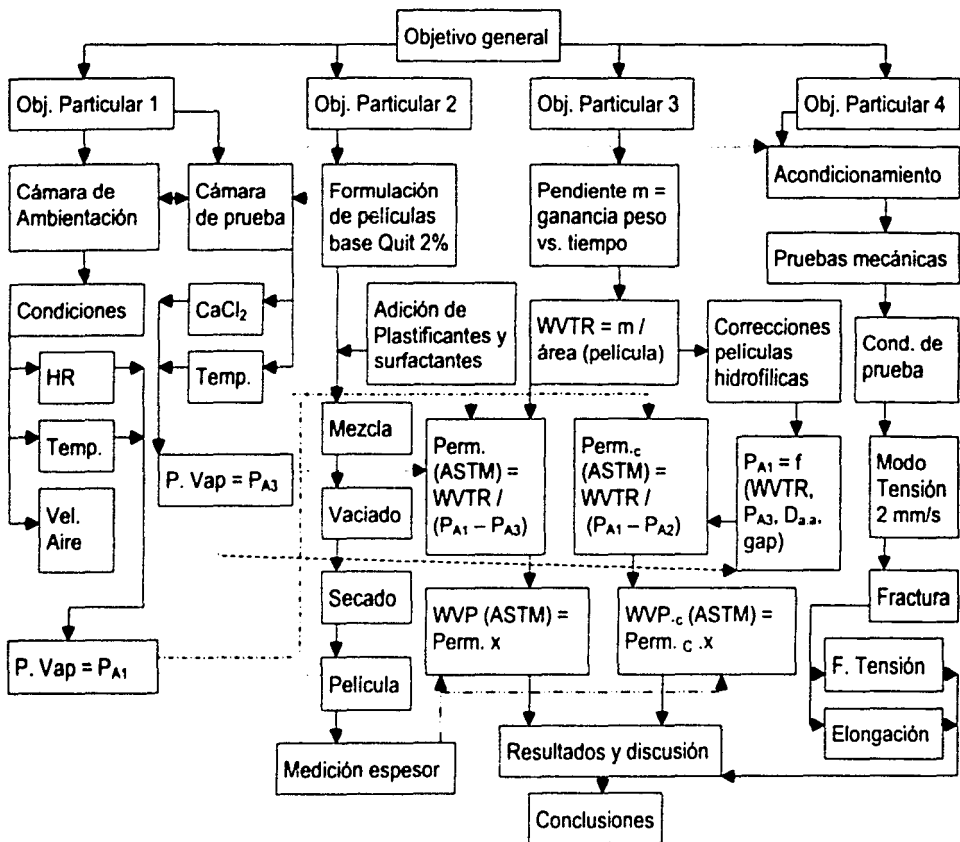
OBJETIVO PARTICULAR 2.- Establecer el procedimiento y formulación de películas de quitosán modificadas con plastificantes y surfactantes para la determinación de permeabilidad al vapor de agua y propiedades mecánicas.

OBJETIVO PARTICULAR 3.- Evaluar la permeabilidad al vapor de agua por el método gravimétrico ASTM E 96-80 y modelos de corrección de cálculo preestablecidos para películas hidrofílicas.

OBJETIVO PARTICULAR 4.- Evaluar las propiedades mecánicas de elongación y fuerza de tensión al punto de fractura de películas modificadas de quitosán utilizando la máquina universal de deformación Texturometro.

4. Metodología

4.1 Cuadro Metodológico.



4.2 Descripción de Actividades

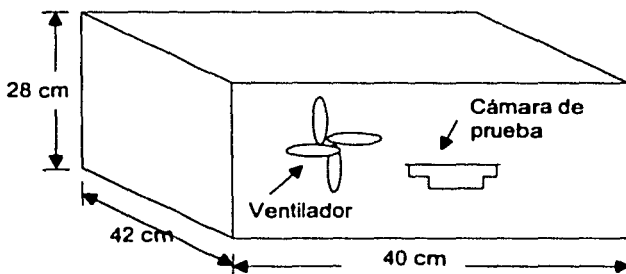
4.2.1 Objetivo Particular 1

Actividad 4.2.1.1

Medir y fijar las condiciones de velocidad de aire, temperatura y HR en diferentes puntos dentro de la cámara de ambientación.

La cámara de ambientación se utilizó para crear condiciones de alta HR (cercas a 100%) como lo establece ASTM E96-80 (2). Ver figura 18.

Figura 18. Cámara de ambientación.



La velocidad de aire fue medida con un anemómetro de las siguientes características: Marca Turbo Meter (Davis Instrument Haymaerd, California. Davis Instrument Corp.); temperatura de operación 0-50 °C; tiempo aproximado de medición en m/s, ¼ seg.; rango 0-44.8 m/s; sensibilidad 0.1 m/s; error: ± 3%.

Se hicieron nueve mediciones en las proximidades del ventilador axial, después de lo cual se estableció la zona que cumple con los requisitos del ASTM.

La temperatura y HR se midieron con un termohigrómetro digital de las siguientes características: Marca Omega Engineering (Cole Parmer Instrument Co. Stanford CT 06907); modelo 37101-00 EA; temperatura de operación 0-50°C; sensibilidad 0.1 °C; humedad relativa 10-95 %; sensibilidad 0.1 %.

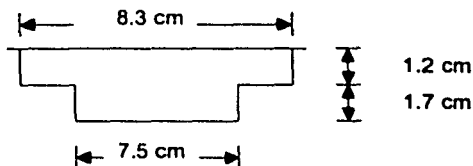
La temperatura al igual que la humedad relativa se midió en 4 posiciones de la cámara de ambientación hasta fijar los puntos donde se cumple lo requerido por ASTM.

Actividad 4.2.1.2

Fijar la cantidad de desecante a utilizar en la cámara de prueba para alcanzar las condiciones establecidas en ésta.

La cámara de prueba que se uso fue de plexiglás tipo doble fondo, de dimensiones establecidas por ASTM E96-80. En el interior de la cámara se colocó cloruro de calcio seco a peso constante para crear una atmósfera cercana a 0% HR. Ver Figura 19.

Figura 19. Cámara de prueba.



4.2.2 Objetivo Particular 2

Actividad 4.2.2.1

Preparación de quitosán.

El quitosán fue preparado por desacetilación química a partir de quitina comercial marca Sigma grado práctico en hojuelas. Las condiciones de desacetilación fueron 50% de hidróxido de sodio a temperatura de ebullición por 1 hora, con agitación constante y en un volumen de reacción 1:20.

Actividad 4.2.2.2

Preparación de las soluciones de quitosán más surfactantes y plastificantes.

La solución base de quitosán al 2% fue preparada con una solución ac. acético: agua al 1% v/v, esta solución fue usada como control y como base para las películas a las que se les adicionó surfactantes y a las películas que se les adicionó plastificantes.

Los surfactantes empleados fueron Tween 60 marca Sigma con un contenido de ácido esteárico de 50% y trazas de ac. palmítico, y Tween 80 con un contenido de ac. oléico de 70%. Las soluciones se prepararon considerando la concentración del ácido graso mencionado para cada uno de los surfactantes

Los plastificantes usados fueron glicerol Baker grado analítico, D-sorbitol Sigma, Polietilenglicol 200 Baker. Las concentraciones empleadas fueron p/v tanto para surfactantes como para plastificantes de acuerdo al cuadro 10.

Cuadro 10. Formulación de películas de quitosán.

Películas	Concentración
Quitosán 2%	Testigo
Quitosán 2 % + Polietilenglicol	0.3 %
	0.6 %
Quitosán 2% + Sorbitol	0.3 %
	0.6 %
Quitosán 2% + Glicerol	0.3 %
	0.6 %
Quitosán + Tween 60 (Ac. Estearico)	0.3 %
	0.6 %
Quitosán + Tween 80 (Ac. Oléico)	0.3 %
	0.6 %

Actividad 4.2.2.3**Formación de películas**

Las películas se formaron a partir de las soluciones de quitosán a la concentración de 2% p/v, y quitosán al 2% más los plastificantes y surfactantes a las concentraciones establecidas. Las mezclas de quitosán y plastificantes o surfactantes fueron calentadas a 70°C mientras se agitaron. Finalmente las soluciones se centrifugaron para eliminar las burbujas formadas.

Se vertieron 21 ml de cada una de las soluciones sobre placas de acrílico de 11x10 cm previamente lavadas y desengrasadas con alcohol y se dejaron secar a temperatura de 30 °C con humedad relativa de 50 % \pm 2 por un periodo de 18 h sobre una superficie nivelada.

Una vez secas las películas, éstas fueron desprendidas del acrílico con ayuda de una navaja cortando el perímetro de la superficie proyectada.

Actividad 4.2.2.4

Medición del espesor de películas

El espesor de las películas formadas y secas fue medido en 7 puntos de la película con un micrómetro marca Mitutoyo "Digimatic" con una resolución de 0.001mm. Los datos se registraron y se determinó el promedio.

4.2.3 Objetivo Particular 3

Actividad 4.2.3.1

Montaje y fijación de las películas en la cámara de prueba.

A la cámara de prueba se le adicionaron 55 ± 5 g de cloruro de calcio previamente seco y a peso constante con la finalidad de crear una atmósfera cercana a 0% de humedad relativa. La película fue montada sobre la cámara de ambientación y sujeta con una banda elástica y sellada con silicón. Finalmente la cámara de prueba con la película montada se pesó en una balanza analítica y se consideró este peso como el inicial.

Actividad 4.2.3.2.

Medición de la captación de humedad (ganancia de peso vs. tiempo).

La cámara de prueba con la película se introdujo dentro de la cámara ambiental a las condiciones establecidas por la ASTM y fue registrada la ganancia de peso de dicha cámara a través del tiempo hasta el estado estable. A partir de ese momento fueron registrados 7 datos más hasta completar 20 horas.

Se graficó la ganancia de peso contra el tiempo, obteniéndose el valor de la pendiente. Dividiéndose la pendiente por el área expuesta de la misma, se tiene la velocidad de transferencia al vapor de agua ó WVTR (Water Vapor Transmission Rate, ver apartado 2.6.6.2). Los datos fueron tratados de acuerdo con las ecuaciones descritas en el apartado 2.6.7.4 para el cálculo de permeabilidad y las correcciones hechas para películas hidrofílicas.

Los datos obtenidos de las permeabilidades fueron estadísticamente tratados con el método ANOVA-MANOVA.

4.2.4 Objetivo Particular 4

Actividad 4.2.4.1

Recorte y acondicionamiento previo de películas para Pruebas Mecánicas.

Las películas recién formadas fueron cortadas en tiras de 2.8 cm de ancho x 10.5 cm de largo, estas fueron almacenadas a 50 ± 2 % de humedad relativa y 30°C por 48 hrs. antes de la prueba.

Actividad 4.2.4.2

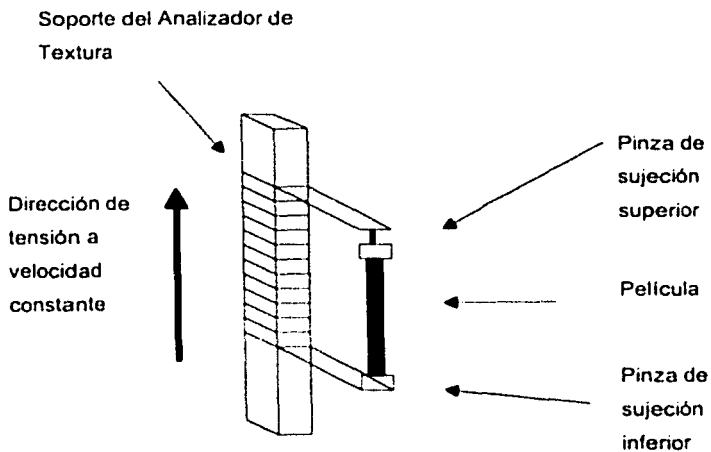
Medición de las propiedades mecánicas.

Se utilizó un analizador de Textura TA.XT2, (Texture Technologies, Corp., New York), a una velocidad transversal de 2 mm /s en el modo de tensión. La distancia de sujeción por cada pinza fue de 1.9 cm por lo cual el largo de la película expuesta a la tensión fue de 6.7 cm.

Se evaluaron la fuerza de tensión al punto de fractura y el porcentaje de elongación al punto de fractura. La fuerza de tensión se calculó dividiendo el máximo pico de carga entre el área transversal de la película. El porcentaje de elongación al punto de fractura se calculó dividiendo la elongación al momento de ruptura por la longitud inicial del espécimen y multiplicada por 100. Para cada fuerza de tensión 4 muestras fueron probadas (Ver apartado 2.7.2).

Se empleó el método estadístico ANOVA-MANOVA para el análisis de los valores obtenidos de las mediciones de fuerza de Tensión y Porcentaje de elongación.

Figura 20. Representación gráfica de una prueba mecánica por tensión.



5. Resultados y discusión

5.1 Objetivo Particular 1

5.1.1 Cámara de ambientación

Las velocidades de aire obtenidas en las proximidades del ventilador (tipo axial), fueron de 2.6 ± 0.1 m/s, y en estas zonas se colocaron las celdas de prueba, con esto se cumplió lo establecido por la ASTM la cual indica una velocidad de aire no menor de 2.5 m/s (152 m/min), confirmado por el estudio hecho por McHugh (1993) (2, 53).

La temperatura se mantuvo homogénea con valores de 31 ± 0.5 °C que cumple con lo establecido en el ASTM (no mayor de 32 °C), y la HR fue de $94 \pm 1\%$.

5.1.2 Cámara de prueba

El contenido promedio de cloruro de calcio que se adicionó a la cámara de prueba de tipo doble fondo fue de 55 ± 5 g, con lo cual se logró mantener una HR constante (cerca a 0%) con una presión de vapor de 8 mmHg según tablas de soluciones saturadas de cloruro de calcio (39).

5.2 Objetivo Particular 2

5.2.1 Preparación de quitosán

El quitosán preparado por desacetilación química se obtuvo con un grado de desacetilación mayor a 85%. El quitosán obtenido tiene un grado de desacetilación dentro del rango utilizado por H.K. No y K.S. Lee (2000) con grado de desacetilación de 56-99%, superior para el quitosán utilizado por Wong (1992) con desacetilación mayor al 70%, e inferior para el quitosán utilizado por Hosokawa (1990) con un grado de desacetilación del 99.8%.

Por otra parte, este porcentaje de desacetilación obtenido está dentro del rango reportado por Wiles (2000), quien encontró que el porcentaje de desacetilación de las soluciones de quitosán con un grado mayor a 73% no tiene efecto sobre la viscosidad y WVTR de películas de quitosán, bajo esta consideración podríamos comparar los datos de WVTR con otros autores, dado el porcentaje de desacetilación obtenido para el quitosán del presente estudio.

5.2.2 Soluciones de quitosán más surfactantes y plastificantes.

Se utilizó calor en todas las formulaciones para mezclar las soluciones de quitosán, en especial para dispersar los surfactantes tales como el Tween 60, que contiene ácido esteárico, el cual se encuentra en estado sólido a temperatura ambiente, sin olvidar que el Tween 80 que contiene ácido oléico es de un aspecto muy viscoso por lo que es necesario la aplicación de calor para hacer una mejor dispersión.

La utilización de calor para mezclar componentes tales como surfactantes se encuentra reportado por autores tales como Quesada (2000) al integrar glicerol monoestearato, Debeaufort (2000) para componentes lipídicos en películas bicapa, Park (1996) para integrar lípidos en películas laminadas, Fairley (1996) en películas de aislado de proteína de suero, Banerjee (1996) para películas a base de proteína de leche, Gontard (1996) en películas de quitosán, Hagenmaier (1993) para películas de cera de candelilla.

En las soluciones con plastificantes también se utilizó calor para mezclar, como lo reportó Gnanasambandam (1997) en películas de salvado de arroz adicionadas con glicerol, y Cherian (1995) para películas de gluten adicionadas con glicerina y sorbitol.

El sorbitol que se encuentra en estado sólido fue agregado en concentración p/v, y los plastificantes utilizados tales como el glicerol y

polietilenglicol que se encuentran en estado líquido fueron también calentados para facilitar su dispersión dado que también presentan una característica altamente viscosa a temperatura ambiente, debido a esto, las soluciones preparadas fueron a concentraciones p/v como lo reporta Gnanasambandam (1997).

Las soluciones preparadas para todas las formulaciones a base de quitosán, fueron transparentes, libres de burbujas después de la centrifugación, para evitar la formación de porosidades en las películas, como lo señala Olabarrieta (2001).

5.2.3 Formación de películas

Las placas de acrílico que sirvieron para vaciar las soluciones de quitosán con agentes surfactantes y plastificantes fueron limpiados con alcohol etílico para eliminar la grasa, como lo señala Butler (1992) para la obtención de películas de quitosán.

Las películas de quitosán obtenidas fueron compactas, transparentes, la superficie de las películas presentaron un contorno liso sin poros o fracturas, como puede apreciarse en la figura 21 tomada a 150X. Las películas fueron fácilmente manejables cuando secaron, lo anteriormente mencionado coincide por lo reportado por Wong (1992) para películas de quitosán.

Figura 21. Película de quitosán tomada a 150X.



*Microfotografía de Microscopía Electrónica de Barrido. Técnico: Rodolfo Robles Gómez.
Laboratorio de Microscopía Electrónica FES-Cuautitlán UNAM*

5.2.4 Espesor de las películas

En el cuadro 11 se observan los valores promedio de espesores en películas modificadas de quitosán, los cuales aumentaron al adicionar algún componente, siendo el de menor espesor la película de quitosán 2%, y la de mayor espesor la película compuesta con Tween 80 0.6%. Se presentaron incrementos de espesor de 3 a 40% con respecto a la película de quitosán. Esto coincide con lo descrito por Caner (1998) para películas de quitosán, quien obtuvo incrementos en el espesor de 10 a 34% al adicionar plastificantes.

Cuadro 11. Resultados experimentales de espesor.

Película	Espesor mm
Qitosán 2%	0.0282
Q 2% + Peg 0.3%	0.0309
Q 2% + Peg 0.6%	0.0343
Q 2% + Sorb 0.3%	0.0323
Q 2% + Sorb 0.6%	0.0339
Q 2% + Gli 0.3%	0.0341
Q 2% + Gli 0.6%	0.0368
Q2% + Tw 60 0.3%	0.0323
Q 2% + Tw 60 0.6%	0.0373
Q 2% + Tw 80 0.3%	0.0291
Q 2% + Tw 80 0.6%	0.0395

Abreviaciones: Q = quitosán; Peg = Polietilenglicol; Sorb = Sorbitol; Gli = Glicerol; Tw = Tween.

Los espesores obtenidos son muy semejantes a los presentados por otros autores en películas de quitosán, tales como Butler (1996) quien reportó valores en el rango de 0.035 – 0.098 mm, Wiles (2000) quien reportó espesores de 0.0396 mm en promedio y Wong (1992) quien reportó espesores en el rango de 0.0254 – 0.038 mm. Sin embargo los valores fueron menores a los reportados por Hosokawa (1990) quien obtuvo espesores de 0.080 mm.

Los espesores obtenidos también son semejantes a los conseguidos por Debeaufort (2000) para películas de celulosa, quien reportó valores de 0.030 ± 2 mm y Mannhein (1996) espesores 0.025 – 0.055 mm en cubiertas de cera, y

menores a los obtenidos por Kesster (1989) con espesores de 0.055 mm en películas de esteres de celulosa, McHugh (1994) para películas a base de proteína de suero de leche valores de 0.115 mm a 0.130, Parris (1995) con valores de 0.06 - 0.08 mm en películas a base de proteína de suero de leche, Parris (1997) en películas de zeína de maíz espesores de 0.08 – 0.2 mm, Gnanasambandam (1997) espesores de 0.190 mm en películas de salvado de arroz, Pérez (1999) espesores de 0.155 – 0.139 mm en películas de proteína de suero de leche; y mayores a los reportados por Debeaufort (1994) para películas de metil celulosa con valores de 0.020 mm.

5.3 Objetivo Particular 3

5.3.1 Montaje y fijación de las películas en la cámara de prueba.

Las películas se sujetaron firmemente en la cámara de prueba con la ayuda de una banda plástica y selladas con silicón, con esto se evitó que hubiera captación de humedad por alguna otra parte de la cámara que no fuera la película como es señalado por la ASTM (1987), McHugh (1993) y Gennadios (1994). Esto se comprobó en la homogeneidad de los resultados de ganancia de peso vs. tiempo para los diferentes tipos de películas, además de esto se evitó un posible daño mecánico de la película que afectara la medición de ganancia de humedad durante la experimentación.

5.3.2 Velocidad de transferencia al vapor de agua WVTR y Permeabilidad al Vapor de Agua WVP.

5.3.2.1 WVTR para películas modificadas de quitosán.

En el cuadro 12 se observan los valores de WVTR para las películas modificadas de quitosán, en donde se notan diferencias entre los valores de dicha medición.

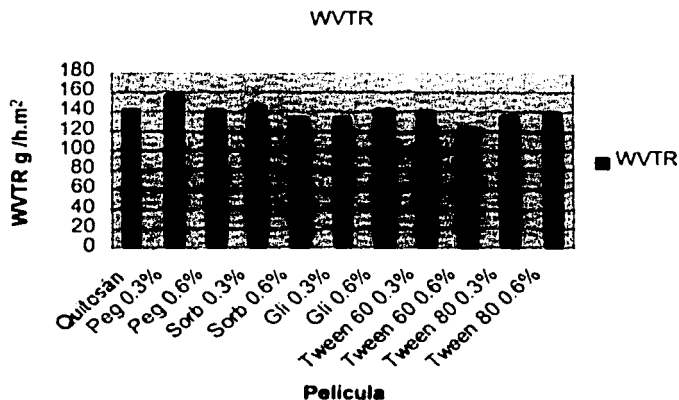
Cuadro 12. Resultados experimentales Velocidad de Traslferencia al Vapor de Agua WVTR.

Película	WVTR g / h.m ²
Quitosán 2%	142.7696 ^c
Q 2% + Peg 0.3%	157.6078
Q 2% + Peg 0.6%	141.4216 ^{b c}
Q 2% + Sorb 0.3%	145.6765 ^c
Q 2% + Sorb 0.6%	133.2426 ^a
Q 2% + Gli 0.3%	133.2279 ^a
Q 2% + Gli 0.6%	142.0956 ^{b c}
Q2% + Tw 60 0.3%	140.6397 ^{b c}
Q 2% + Tw 60 0.6%	124.0221
Q 2% + Tw 80 0.3%	135.0735 ^{a b}
Q 2% + Tw 80 0.6%	139.6863 ^{a b c}

Abreviaciones: Q = quitosán; Peg = Polietilenglicol; Sorb = Sorbitol; Gli = Glicerol; Tw = Tween. Letras iguales indican que no hay diferencia mínima significativa en el análisis ANOVA-MANOVA, ($P < 0.05$).

Como puede apreciarse tanto en la cuadro 12 y figura 22, el menor valor de WVTR fue para la película de Tween 60 0.6% con una variación de 13% por abajo del WVTR de la película de quitosán 2%, y el mayor WVTR fue para la película de Polietilenglicol 0.6% con una variación de 10% por arriba del WVTR de la película control.

Figura 22. Velocidad de transferencia al vapor de agua (WVTR) de películas modificadas de quitosán.



Todos los valores de WVTR de las diferentes películas compuestas muestran diferencia significativa con respecto a la de Quitosán 2% como se muestra en la cuadro 12, a excepción de la película de Tween 80 0.3%. Cabe mencionar que esta primera etapa del cálculo de permeabilidad, es una medición, mas no una propiedad de la película, al igual que la permeanza, como lo indica Bosques (2000).

Los WVTR obtenidos fueron muy altos con respecto a los valores para películas de quitosán reportados por Muzarelli (1974, Ref. 85) para un gradiente de 90% de HR, y Wiles (2000) para un gradiente de HR de 84% quienes obtuvieron un WVTR promedio de 50 g / h.m². Sin embargo, los WVTR fueron bajos en relación al valores de WVTR reportados por Hosokawa (1990) para una película compuesta de quitosán celulosa que presentó un WVTR de 270.8 g / h.m².

Los valores de WVTR obtenidos pueden estar asociados al diferencial de presiones de vapor de agua que actuó como fuerza motriz, por ejemplo el ΔP reportado por Wiles (2000) que corresponde al diferencial de HR de 84%, fue de 2.65 KPa para obtener un WVTR de 50 g / h.m², y el utilizado en el presente estudio fue aproximadamente de 3.00 KPa, ya que, como se ha visto previamente (ver apartado 2.6.5.3 y 2.8.3), el valor de WVTR para películas hidrofílicas crece exponencialmente conforme se incrementa la diferencial de presiones de vapor de agua, como se observa en el cuadro 6 y figura 17 específicamente para películas de quitosán, además de que, como se abordó en el apartado 2.6.5.5. También se pudo haber dado un hinchamiento de la película, es decir la película pudo haber absorbido una gran cantidad de agua en el interior de la matriz polimérica, esto puede confirmarse en lo reportado por Caner (1998) en películas de quitosán, quien encontró que las películas absorbian de 100 a 250% de agua, con respecto a la masa inicial de la película.

Además de esto, el WVTR se determina generalmente por el método gravimétrico en el cual, la condición de alta HR se tiene en la cámara de prueba (agua destilada o soluciones de a_w conocida) y el de baja HR está fuera de ésta (utilizando un desecante o una bomba de vacío), por lo que existen bajos niveles de convección del lado de mayor HR que induce un bajo WVTR (bajo este esquema están reportados la mayoría de los datos de permeabilidad al vapor de agua de películas hidrofílicas). Por el contrario, cuando se utiliza el método gravimétrico en sentido inverso, es decir, baja HR dentro de la cámara de prueba y alta HR fuera de ésta (como el utilizado en este estudio), se tienen altos niveles de convección fuera de la cámara de prueba debido a la gran velocidad de aire inducida por el ventilador, por consiguiente, promoviendo altos valores de WVTR y, subsecuentemente de WVP.

Esto puede observarse en el estudio hecho por Mauer (2000) en películas a base de β - Caseína, quien obtuvo valores de WVP casi tres veces mayores cuando se considera la mayor HR fuera de la cámara de prueba, esto es afectado

en altos valores de WVTR, y por consiguiente, en los valores de WVP, como puede apreciarse en el cuadro 13.

Cuadro 13. Efecto del sentido de flujo del permeante sobre la Permeabilidad al Vapor de Agua de películas hidrofílicas.

Condiciones experimentales de HR con respecto a la cámara de prueba	β - caseína WVP (ASTM) g.mm / h.m ² .KPa.
53% dentro – 11% fuera	0.646 ± 0.161
53% dentro – 71% fuera	1.882 ± 0.411

Mauer, L.J., Smith, D.E., y Labuza, T.P. "Water vapor permeability, mechanical, and structural properties of edible B-casein films". International Dairy Journal. 10, 2000.

También puede apreciarse en cuadro 3, del apartado 2.6.8, reportada por Sherwin (1998), que los valores más altos de permeabilidad son para las películas de Aislado de proteína de suero adicionadas con glicerol y monoglicérido acetilado, que son las películas en las cuales se utilizó el método gravimétrico en sentido inverso, es decir alta HR fuera de la cámara de prueba y baja HR dentro de ésta.

Bajo las dos consideraciones anteriormente expuestas se podría justificar los altos valores de WVTR obtenidos, y por consiguiente los valores de permeabilidad.

5.3.2.2 WVP para películas modificadas de quitosán

En el cuadro 14 se reportan los resultados de "permeabilidad efectiva" para las películas de quitosán modificadas con agentes plastificantes y surfactantes, dichos valores son válidos solo para las condiciones de prueba a los cuales se experimentó (HR 16% dentro - 94% fuera, 31 °C).

Cuadro 14. Resultados experimentales Permeabilidad al Vapor de Agua método ASTM y correcciones para películas hidrofílicas.

Película	Permeabilidad ASTM 1980	Permeabilidad Schwartzberg 1986	Permeabilidad McHugh (1993), Gennadios (1994)
	$\frac{g.mm.}{h.m^2.KPa.}$	$\frac{g.mm.}{h.m^2.KPa.}$	$\frac{g.mm.}{h.m^2.KPa.}$
Quitosán 2%	1.2842 ^a	4.4649 ^{a b c d}	4.1785 ^{a b c d}
Q 2% + Peg 0.3%	1.5534 ^c	7.2744	6.5698
Q 2% + Peg 0.6%	1.5472 ^c	5.2658 ^{e f}	4.9381 ^{e f}
Q 2% + Sorb 0.3%	1.5009 ^{b c}	5.4935 ^{e f g}	5.1134 ^{e f g}
Q 2% + Sorb 0.6%	1.4408 ^b	4.2979 ^{a b}	4.0815 ^{a b}
Q 2% + Gli 0.3%	1.4491 ^b	4.3218 ^{a b c}	4.1042 ^{a b c}
Q 2% + Gli 0.6%	1.6679	5.7322 ^{f g h}	5.3709 ^{f g h}
Q2% + Tw 60 0.3%	1.4490 ^a	4.8633 ^a	4.5673 ^a
Q 2% + Tw 60 0.6%	1.4756 ^{b c}	3.8779 ^a	3.7209 ^a
Q 2% + Tw 80 0.3%	1.2538 ^b	3.8456 ^{b c d e}	3.6428 ^{b c d e}
Q 2% + Tw 80 0.6%	1.7599	5.8186 ^{f g h}	5.4723 ^{f g h}

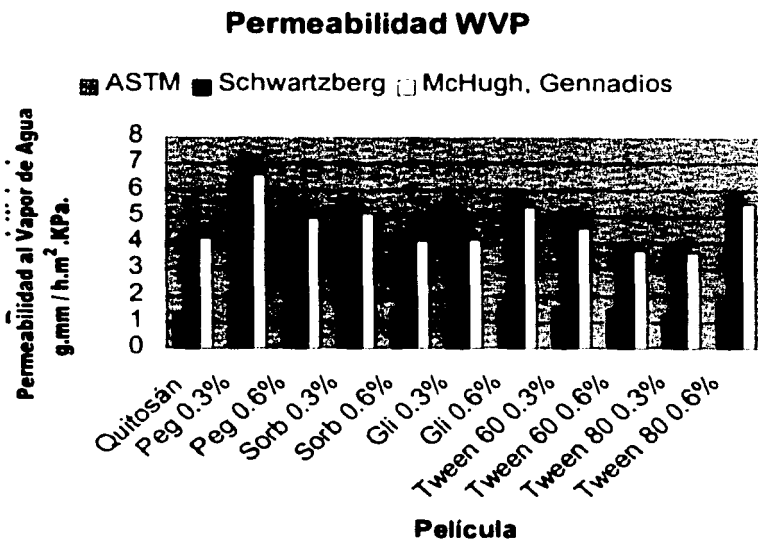
Abreviaciones: Q = quitosán; Peg = Polietilenglicol; Sorb = Sorbitol; Gli = Glicerol; Tw = Tween. Letras iguales indican que no hay diferencia mínima significativa en el análisis ANOVA-MANOVA, ($P < 0.05$).

La permeabilidad al vapor de agua, que es una propiedad de la película, evaluada por los diferentes métodos de cálculo, muestra una tendencia similar, como se aprecia en la figura 23.

De los tres métodos de evaluación utilizados el que observa los mayores valores de permeabilidad es el método de Schwartzberg, seguido por el de

McHugh, Gennadios, y por último el del ASTM, sabiendo que éste último no considera el espacio de aire estancado entre la superficie inferior de la película y el desecante.

Figura 23. Permeabilidad al Vapor de Agua de películas modificadas de quitosán calculada por diferentes métodos.



Las magnitudes de estos valores están relacionados a las consideraciones de cálculo. En el caso de la permeabilidad al vapor de agua evaluada por el método de corrección de Schwartzberg se obtienen los valores más grandes dado que él considera una difusión contraequimolar, es decir, se considera que tanto el aire como el agua se mueven en sentido opuesto, proporcionando un mayor valor de movimiento del agua con respecto al aire (28).

En el caso de la corrección de McHugh (1993) y Gennadios (1994), los valores disminuyen ligeramente, esto debido a que ellos consideran la difusión de vapor de agua a través de aire estancado, es decir el aire no se mueve y solo el vapor de agua difunde a través del aire.

En el caso de los valores proporcionados por el método ASTM E96-80 se obtienen los menores valores, dado que, como ya se evidenció en el apartado 2.6.7, se considera que la presión de vapor de agua en la superficie inferior de la película es igual a la ejercida sobre la superficie del desecante, por consiguiente, llevando a diferenciales de presión aparentemente mayores, que, primeramente afectan la permeanza y subsecuentemente la permeabilidad.

Los valores de permeabilidad del ASTM con respecto a los valores corregidos por Schwartzberg presentan variaciones de 70% en promedio, en tanto que los valores corregidos por el método McHugh (1993), Gennadios (1994) presentan variaciones de 68% en promedio.

En el estudio hecho por McHugh (1993), reportó errores en la medición de la permeabilidad de hasta un 35% cuando el modelo de corrección no se aplica. Gennadios (1994) observó errores de hasta un 45% cuando el modelo de corrección no es utilizado, sin embargo, algunos otros estudios tales como el de Kaya (2000) han mostrado variaciones en la medición de hasta un 56% con respecto al modelo de corrección de Gennadios (1994). Esto puede apreciarse en el cuadro 15.

Cuadro 15. Variación de la permeabilidad con respecto a los modelos de corrección McHugh (1993), Gennadios (1994).

Películas a base de aislado de proteína de suero con secado por microondas. %HR con respecto a la cámara de prueba.

T° Secado	Espesor mm	WVTR g / h.m ²	%HR dentro (0% HR fuera)	WVP _{ASTM} g.mm h.m ² .KPa.	WVP _{Gennadios} g.mm h.m ² .KPa.	Variación %
4	0.12	4.38	84	1.64	2.68	38.81
20	0.11	20.38	75	1.90	4.32	56.02
30	0.12	40.53	73	2.36	5.40	56.30

Kaya Sevim., Kaya, Ahmet. "Microwave drying effects on properties of whey protein insoluble edible films". Journal of Food Engineering, No 43, 2000.

Como puede apreciarse en el cuadro 15, en la medida en el que el WVTR sea mayor, la variación de los valores de permeabilidad por el método ASTM cambian grandemente con respecto a los del modelo de corrección de Gennadios (1994). Esto es debido a que la corrección para películas hidrofílicas involucra directamente el valor del WVTR para la aproximación de la presión de vapor de agua ejercida en la superficie inferior de la película (ver figura 9), por consiguiente, entre mayor sea el WVTR se cierra más el gradiente de presiones de vapor de agua, llevando finalmente a un alto valor de permeancia y subsecuentemente el de permeabilidad (ver apartado 2.6.6).

Con esto podría explicarse el porque los datos de permeabilidad obtenidos por el método ASTM para las películas modificadas de quitosán varían tan grandemente con respecto a los obtenidos por corrección a películas hidrofílicas, en especial en el modelo de McHugh (1993), Gennadios (1994), ya que los WVTR obtenidos para las películas de quitosán son del orden de 150 g.h⁻¹.m⁻², que son mucho mayores a los reportados por Kaya (2000).

Las diferencias significativas entre los valores de WVP de las películas modificadas de quitosán son las mismas para ambas correcciones de cálculo de películas hidrofílicas, sin embargo, el modelo de McHugh (1993) y Gennadios (1994) es el más ampliamente aceptado en la literatura, como puede verse, es usado por diferentes autores tales como Wiles (2000), Avena Bustillos (1993), Yildirim (1998), Sothornvit (2000), Pérez Gajo (1999), Park (1994), McHugh (1993, 1994 y 2000), Parris (1995 y 1997), Fairley (1996), Mate (1996), Banerjee (1996), Yang (2000), Cherian (1995), Gennadios (1998), Brandenburg (1993) y Kaya (2000) entre otros. Por consiguiente, los resultados fueron discutidos en términos de dicho modelo (McHugh 1993; Gennadios 1994).

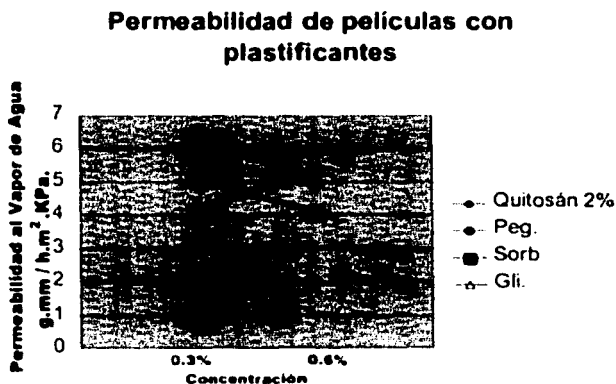
Los valores de permeabilidad mostrados en este estudio presentan el mayor valor para la película de polietilenglicol 0.3% y la menor para la película de Tween 80 0.3% como puede apreciarse tanto en el cuadro 14 como en la figura 23, esto representa una variación respectivamente de 57% por encima y 13% por abajo del valor de permeabilidad de la película de quitosán 2%.

Solo las películas con polietilenglicol a ambas concentraciones, sorbitol 0.3%, glicerol 0.6% y Tween 80 0.6% muestran diferencia mínima significativa con respecto a la película de quitosán 2%. Cabe mencionar que las películas antes mencionadas presentan valores de permeabilidad mayores a los de la película control. Todas las demás películas no muestran diferencia mínima significativa con respecto a la de quitosán 2%. Si bien, los valores de permeabilidad de las películas con Tween 60 0.6% y Tween 80 0.3% aparentemente son menores con respecto a la película de quitosán 2%, dicho cambio no es significativo, y solo se encuentran diferencias significativas al comparar dichas películas con las del mismo surfactante a diferente concentración o con otras películas que contienen plastificantes como se muestra en el cuadro 14.

En el caso del coeficiente de permeabilidad de los plastificantes polietilenglicol y sorbitol, éste baja al incrementar la concentración, siendo este valor de permeabilidad no menor al de la película quitosán 2%, solo en la película de sorbitol 0.6% y no muestra diferencia significativa con respecto a la película control. Esto puede observarse en la cuadro 14.

En el caso del glicerol, a la concentración de 0.3% no muestra diferencia significativa con respecto a la de quitosán 2%, pero al incrementar la concentración, la permeabilidad se ve incrementada como puede también apreciarse en el cuadro 14.

Figura 24. Permeabilidad de películas de quitosán con plastificantes.



El comportamiento de los plastificantes polietilenglicol y sorbitol, como se aprecia en la figura 24, puede explicarse en términos de que, al agregar un plastificante se aumenta el volumen libre y por consiguiente la permeabilidad, pero al incrementar la concentración del plastificante, es probable que se incremente la tortuosidad al interior de la matriz polimérica, haciendo más difícil la difusión de las

moléculas de agua y por ende baje ligeramente la WVP con respecto al uso del mismo plastificante, pero no bajando la permeabilidad más allá que la película control. Un comportamiento similar fue observado por Cherian (1995) en películas de gluten adicionadas con sorbitol y Parris (1997) en películas de zeína adicionadas con propilenglicol quienes reportaron que a incrementos en el uso de dichos plastificantes puede disminuir la permeabilidad al vapor de agua.

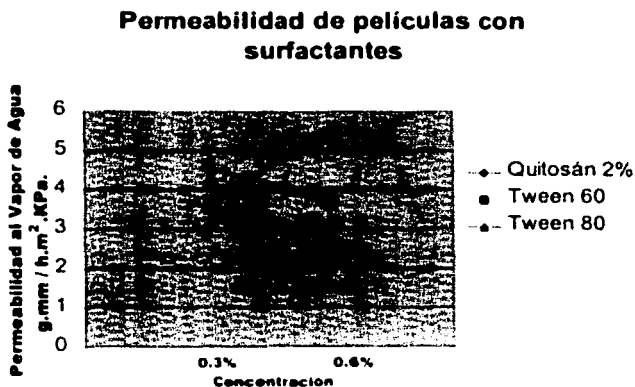
En el caso del glicerol, el comportamiento observado puede explicarse dado que es una molécula pequeña y más hidrofílica que las moléculas de sorbitol o polietilenglicol, por consiguiente se puede atrapar en la matriz de la película una mayor cantidad de agua que lleva a un incremento del volumen libre e hinchamiento de la película, lo cual permite una alta difusión de moléculas de agua y subsecuentemente un mayor valor de permeabilidad cuando la concentración de dicho plastificante es incrementada. Esto coincide con lo reportado por McHugh (1994) en películas de suero de leche adicionadas con glicerol y Chen (1995) también en películas de proteína de suero adicionadas con sorbitol.

Como puede observarse de manera general los plastificantes pueden incrementar la permeabilidad de las películas como lo han reportado autores tales como Sothornvit (2000), McHugh (1994), Mate (1996) y Gontard (1993) entre otros. Este incremento en la permeabilidad es indeseable para la calidad de alimentos, por consiguiente hay la necesidad de minimizar el uso de plastificantes como lo señala Sothornvit (2000).

Con respecto al uso de los surfactantes en las películas de quitosán, éstos fueron adicionados esperando que la parte polar de los surfactantes quedara unida a la parte polar de la molécula de quitosán, y la parte no polar quedara orientada hacia afuera de la molécula del quitosán, impartiendo así, mejores propiedades de barrera a la humedad y, por consiguiente, se esperaba que la permeabilidad al vapor de agua disminuyera con respecto a la película control.

Como puede apreciarse en la tabla 14 y figura 25, la permeabilidad de las películas con Tween 80 0.6% es la única que muestra una diferencia significativa con respecto a la de quitosán 2%, la cual es mayor a la de la película control, en tanto que las demás películas con surfactantes no muestran cambio mínimo significativo con respecto a la película de quitosán 2%. No obstante, las películas muestran cambio significativo con respecto al mismo tipo de surfactante a diferentes concentraciones y con respecto a diferente tipo de surfactante y/o plastificante.

Figura 25. Permeabilidad de películas de quitosán con surfactantes.



En las películas de quitosán con Tween 80 al 0.3 %, se obtuvieron tanto el menor espesor como la menor permeabilidad y podría deberse a una mejor integración de la molécula dentro de la matriz polimérica disminuyendo el volumen libre y el WVTR, probablemente debido a que los grupos no polares del surfactante se unieron a los grupos polares del quitosán creando una red más compacta y con los grupos no polares hacia el exterior de la molécula polimérica.

Otra posible explicación para este efecto es que, como se ha observado en otros estudios, los lípidos con bajos puntos de ebullición, tales como los aceites vegetales, ácido oleico (el cual está presente en el Tween 80) y alcohol mirístico, exhiben buenas propiedades de barrera a la humedad presumiblemente debido a su uniforme estructura y menos canales entre las placas cristalinas a través de las cuales el agua puede migrar fácilmente como lo cita McHugh (2000).

Sin embargo al incrementar la concentración del Tween 80 a 0.6%, se obtuvo un mayor incremento en el espesor y en la permeabilidad de la película, además, como puede apreciarse en el cuadro 12, el WVTR de la concentración 0.6% es significativamente mayor que el WVTR a la concentración 0.3%. Esto podría deberse a que la parte polar de algunas moléculas de surfactante quedaron libres, es decir, no se integraron a la molécula de quitosán, por consiguiente la parte polar del surfactante pudo haber interactuado con el agua llevando a un hinchamiento de la película y altos niveles de difusión de agua al interior de la película.

Una hipótesis análoga para este comportamiento es que se haya presentado sorción de agua en los grupos polares de los lípidos presentes en el Tween (ac. oléico en el Tween 80). Un comportamiento como este ha sido reportado por McHugh (2000) en películas a base de puré de manzana adicionadas con aceites vegetales.

En la utilización del surfactante Tween 60 a ambas concentraciones, 0.3% y 0.6%, no se muestra un cambio significativo con respecto a la película de quitosán 2%, sin embargo, si existe una diferencia significativa entre ambas concentraciones mostrando un descenso en la permeabilidad al incrementar la concentración, como puede apreciarse en el cuadro 14.

El descenso en la permeabilidad mostrado en las películas de Tween 60 al aumentar la concentración, como se observa en la figura 25, puede ser atribuido a la reducción de la difusión por la parte hidrofóbica del surfactante, llevando a una baja de captación de agua y a las modificaciones de la estructura del quitosán que lleva a un incremento en las redes de tortuosidad, estas pueden ser afectadas por las características geométricas del surfactante dando como resultado constricción de poros o porosidades ocultas y por consiguiente, limitando el transporte molecular a través de la red polimérica. Esto fue observado también para películas de quitosán en el estudio hecho por Caner (1998).

Esto también coincide con lo reportado por diferentes autores tales como Avena-Bustillos (1993), Hagenmaier (1990), Vojdani (1990), Budi Santosa (1999), McHugh (2000) los cuales señalan que al incrementar el contenido lipídico en una película puede disminuir la permeabilidad.

El Tween 60 es un surfactante que contiene una gran cantidad de ácido esteárico y que puede ser el responsable de su estado sólido a temperatura ambiente, dado que este ácido graso es de cadena saturada y, como se ha mostrado en estudios de películas que contienen ácido esteárico o lípidos sólidos, tales como la cera de abeja, cera de carnauba, cera de candelilla, parafina y aceite de palma hidrogenado, son benéficos para disminuir la permeabilidad, como lo muestran los estudios hechos por Vojdani (1990) Park (1994 y 1996), Mannhein (1996) Bosques (2000), McHugh (1994 y 2000), Hagenmaier (1993), Quesada Gallo (2000) Debeaufort (2000) y Torres (1999) entre otros.

Como puede observarse en la utilización de surfactantes en películas de quitosán, la permeabilidad de la película es muy dependiente del tipo y cantidad del surfactante. Esto es semejante a lo reportado por Hagenmaier (1990) con ácidos grasos.

5.4 Objetivo Particular 4

5.4.1 Acondicionamiento de las películas.

Las películas de quitosán fueron recortadas en tiras de 10.5 cm de largo x 2.8 cm de ancho, que son muy semejantes a las dimensiones utilizadas para la determinación de propiedades mecánicas hechas por Butler (1996) en películas de quitosán y Gnanasambandam (1997) en películas de salvado de arroz.

Después de ser recortadas, las películas fueron acondicionadas por 48 hrs. a 50 ± 2 % de humedad relativa y 30°C, condiciones similares a las reportadas por Gennadios (1994) y Kaya (2000), dado que es necesario para la medición de propiedades mecánicas, que las películas estén a temperatura y HR controladas para lograr una buena reproducibilidad (Kaya 2000).

Para las pruebas mecánicas se seleccionaron solo aquellas películas que no presentaban defectos para evitar errores en la medición de las propiedades mecánicas.

5.4.2 Propiedades mecánicas de películas modificadas de quitosán.

Las pruebas mecánicas fueron realizadas utilizando un Texturometro modelo TA.XT2 (Texture Technologies, Corp., New York) en el modo tensión. Dicho Texturometro ha sido también utilizado por Cherian (1995), Gnanasambandam (1997), Yildirim (1998), Anker (1999) y Biliaderis (1999).

La prueba se realizó a velocidad constante de 2 mm/s como ha sido reportado por Gnanasambandam en películas de salvado de arroz (1997), y Yildirim (1998) en películas de proteína de suero de leche. Los valores de las

propiedades mecánicas de fuerza de tensión y elongación al punto de fractura se encuentran reportados en el cuadro 16.

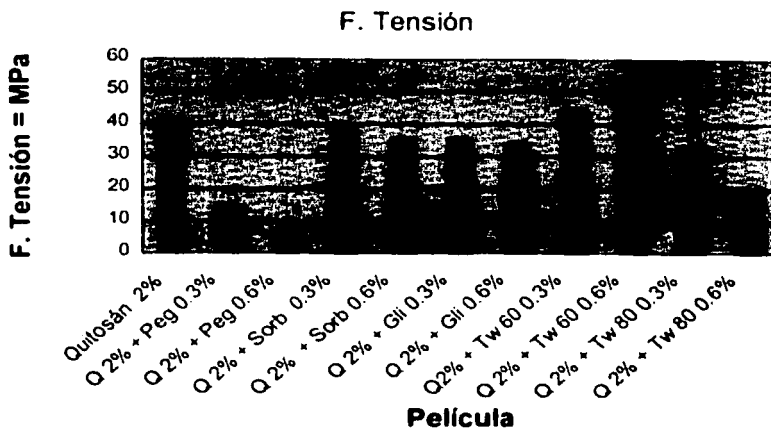
Cuadro 16. Resultados experimentales propiedades mecánicas.

Película	Fuerza de Tensión MPa.	Elongación %
Quitosán 2%	39.4779 ^{bcd}	37.4440 ^{abc}
Q 2% + Peg 0.3%	14.5702 ^a	49.5672 ^{acd}
Q 2% + Peg 0.6%	7.2336 ^a	31.6418 ^{abc}
Q 2% + Sorb 0.3%	38.4804 ^{bcd}	56.9154 ^{de}
Q 2% + Sorb 0.6%	35.4745 ^{bc}	107.5075
Q 2% + Gli 0.3%	35.4422 ^{bc}	79.2040 ^e
Q 2% + Gli 0.6%	33.6987 ^b	167.0299
Q2% + Tw 60 0.3%	44.4441 ^{cd}	39.1045 ^{abc}
Q 2% + Tw 60 0.6%	48.3704 ^d	48.1592 ^{acd}
Q 2% + Tw 80 0.3%	31.5442 ^b	24.0373 ^{ab}
Q 2% + Tw 80 0.6%	18.5126 ^a	22.9851 ^a

Abreviaciones: Q = quitosán; Peg = Polietilenglicol; Sorb = Sorbitol; Gli = Glicerol; Tw = Tween. Letras iguales indican que no hay diferencia mínima significativa en el análisis ANOVA-MANOVA, ($P < 0.05$).

En la figura 26, puede apreciarse que la menor fuerza de tensión fue para la película de polietilenglicol 0.6% y la mayor para la película con Tween 60 0.6%, esto representa un cambio respectivamente de 82% por abajo y 22% por arriba de la película de quitosán 2%.

Figura 26. Fuerza de tensión de películas modificadas de quitosán.

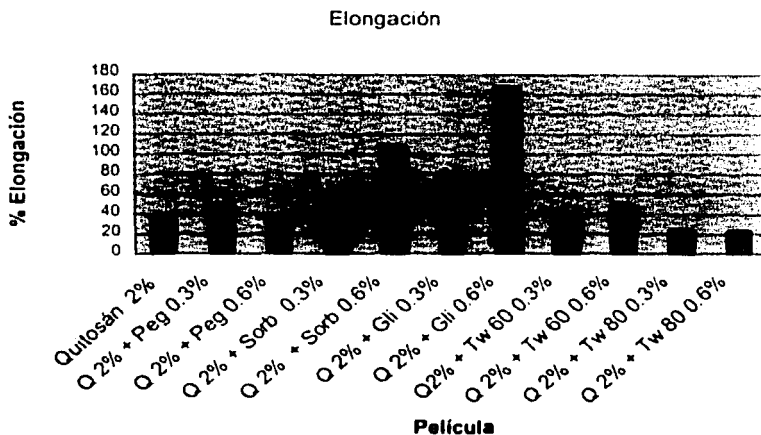


Sin embargo, la Fuerza de Tensión solamente se ve significativamente disminuida respecto a la película de quitosán 2% al utilizar polietilenglicol a las dos concentraciones y Tween 80 0.6%, todas las demás películas no muestran diferencia significativa con respecto a la película control como se observa en el cuadro 16.

Por otra parte, la elongación de las películas modificadas de quitosán, cuyos valores se encuentran reportados en el cuadro 16, muestran el valor mayor para la película de Glicerol 0.6% y el menor valor para la película de Tween 80 0.6%, que corresponde respectivamente a un incremento del 347 % y un descenso del 39% con respecto a la película de quitosán 2%.

No obstante, los valores de elongación que muestran diferencia significativa con respecto a la de quitosán 2% son las compuestas por sorbitol 0.6% y las de glicerol a las dos concentraciones.

Figura 27. Elongación de películas modificadas de quitosán.

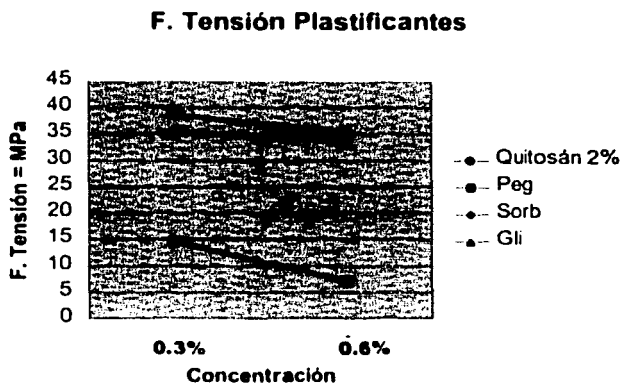


En cuanto al uso de plastificantes en películas de quitosán, puede observarse que los valores menores de fuerza de tensión se tienen para las películas de polietilenglicol, cuyos valores son significativamente menores con respecto a la película de quitosán 2%, como ya se había mencionado anteriormente, pero también muestran un descenso en la fuerza de tensión al incrementar la concentración de este plastificante, esto puede coincidir con lo citado por McHugh (1994), Parris (1995), Anker (1999) quienes reportan que los incrementos de concentración del plastificante reducen la fuerza de tensión. Sin embargo, las películas con sorbitol y glicerol no presentan dicho comportamiento.

Las películas plastificadas con sorbitol y glicerol en ambas concentraciones no muestran un descenso mínimo significativo con respecto a la película control, y tampoco muestran diferencia mínima significativa entre ellas al cambiar el tipo o

concentración de plastificante (sorbitol o glicerol). Esto también puede apreciarse en el cuadro 16.

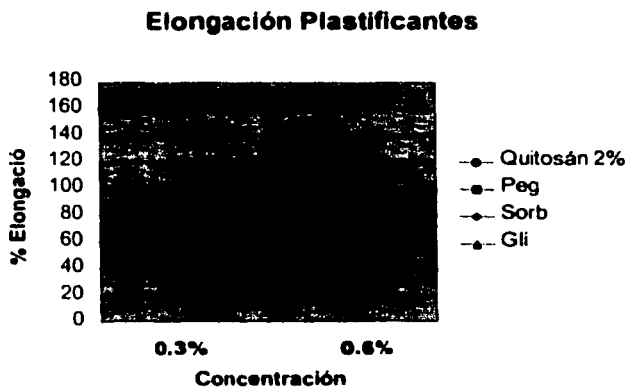
Figura 28. Efecto del tipo y concentración de plastificante sobre la Fuerza de Tensión en películas modificadas de quitosán.



Los valores de elongación de películas de quitosán con plastificantes se resumen en el cuadro 16. En las películas plastificadas con polietilenglicol se puede apreciar una tendencia a disminuir la elongación al incrementar la concentración como se observa en la figura 28, no obstante, dicho cambio no es estadísticamente significativo. Sin embargo este comportamiento en las películas de polietilenglicol puede estar asociado a una pérdida de cohesión estructural mostrado por un descenso en la fuerza de tensión sin incrementar la elongación de dichas películas.

Los valores de elongación de las películas plastificadas con glicerol y sorbitol, como se aprecia en el cuadro 16, muestran un aumento significativo al incrementar la concentración de plastificante, siendo los valores mas altos para las películas plastificadas con glicerol, esto es debido a que las películas plastificadas con glicerol contienen más plastificante por mol que las películas plastificadas con sorbitol, porque el peso molecular del sorbitol (182.17) es exactamente dos veces mayor al del glicerol (92.09), como lo menciona Fairley (1996). Puede verse entonces que cuando el tamaño molecular del plastificante es menor como el glicerol, permite una influencia mayor sobre la propiedad mecánica de elongación que la molécula de sorbitol, esto coincide con el estudio hecho por McHugh (1994) en películas de proteína de suero plastificadas igualmente con glicerol y sorbitol.

Figura 29. Efecto del tipo y concentración de plastificante sobre el % de elongación en películas modificadas de quitosán.



Tal comportamiento de las películas plastificadas con sorbitol y glicerol, coincide con lo reportado por Gennadios (1994), Yang (2000), Gontard (1993), Anker (1999) Coupland (2000) y Coffin (2000) entre otros, quienes indican que se

presenta un incremento en la elongación al adicionar un plastificante y/o incrementar la concentración del mismo, sin embargo, dicho comportamiento parece no coincidir con lo obtenido para las películas de quitosán plastificadas con polietilenglicol.

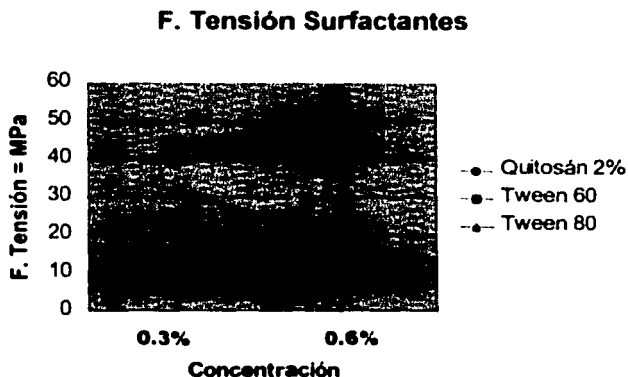
Como puede verse de manera general en el comportamiento de los plastificantes, a excepción del polietilenglicol, los valores de elongación fueron opuestos a los de fuerza de tensión, debido a que como la estructura de la película se suaviza la fuerza de tensión desciende y el porcentaje de elongación aumenta, como lo reporta Park (1994, Ref. 69).

El uso de surfactantes en las películas de quitosán, los cuales fueron agregados con el propósito de mejorar las propiedades de barrera a la humedad, presentaron solo algunos cambios significativos en las propiedades mecánicas, como puede apreciarse en el cuadro 16.

La fuerza de tensión muestra un descenso significativo en la película de Tween 80 0.6% y este mismo surfactante a la concentración de 0.3% muestra un descenso con respecto a la película de quitosán 2%, sin embargo, no es estadísticamente significativo, al igual que el incremento en la fuerza de tensión que se muestra en las películas de Tween 60 a ambas concentraciones, esto puede apreciarse también en la figura 30.

El comportamiento del Tween 80 coincide con lo mencionado por Quesada (2000), quien reportó que un lípido provee baja resistencia mecánica, esto obviamente considerando dicho Tween a la concentración de 0.6%, aunque también coincide con Park (1994, Ref. 69) quien encontró que la fuerza de tensión disminuye al incrementar la concentración de ácido palmítico en películas laminadas.

Figura 30. Efecto del tipo y concentración de surfactante sobre la Fuerza de Tensión.

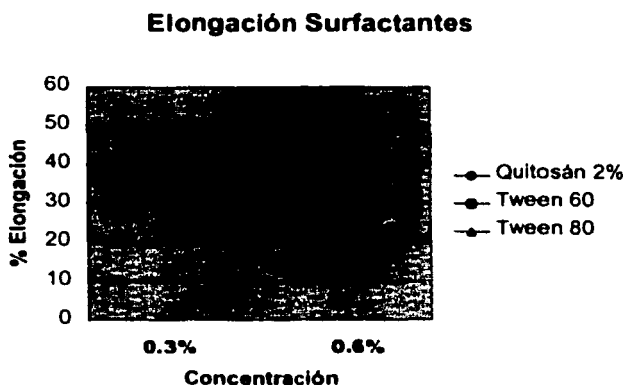


Por otra parte, los datos de fuerza de tensión obtenidos para las películas con Tween 80 al 0.3% y Tween 60 a ambas concentraciones en donde no hay variación con respecto a la película de quitosán 2%, coincide con lo descrito por Dobeaufort (2000), quien reportó en películas bicapa en donde la fuerza de tensión se mantiene constante al incrementar la cantidad de lípido y Budi (1999) quien reportó que la adición de ácido oléico no afecta la fuerza de tensión en películas de zeína.

La elongación de las películas de quitosán modificadas con surfactantes se muestran en el cuadro 16, y, si bien existe un aumento en la fuerza de tensión de las películas adicionadas con Tween 60 en ambas concentraciones con respecto a la película de quitosán 2%, como se aprecia en la figura 31, dicho aumento no es estadísticamente significativo, al igual que el descenso que muestran las películas adicionadas con Tween 80 a ambas concentraciones. No obstante, solo existe un

cambio estadísticamente significativo entre la película adicionada con Tween 60 0.6% que es mayor a la película con Tween 80 0.3%. Este hecho es contrario a lo obtenido por Budi (1999), quien reportó que la adición de ácido oléico y ácido láurico incrementan el porcentaje de elongación en películas de zeína, considerando que en Tween 80 contiene una gran proporción de ácido oléico.

Figura 31. Efecto del tipo y concentración de surfactante sobre el % de elongación



Puede apreciarse de manera general en las propiedades mecánicas de fuerza de tensión y elongación, que las películas formadas con Tween 60 a ambas concentraciones, muestran mejores propiedades mecánicas que las películas formadas con Tween 80, esto puede estar asociado con el estado físico del Tween a temperatura ambiente que puede depender del lípido presente en mayor proporción en cada uno de los surfactantes.

Los cambios obtenidos tanto en la permeabilidad al vapor de agua, como en las propiedades mecánicas de las películas modificadas de quitosán pueden verse reflejados en apreciables diferencias estructurales de las películas vistas a través de microscopía electrónica a 3000 X como se aprecia en las figuras 32-42, cabe mencionar que dichas microfotografías fueron hechas para realizar una contrastación con los espesores medidos con el micrómetro digital.

Figura 32. Película de Quitosán 2%



**Figura 33. Película de Quitosán 2% +
Polietilenglicol 0.3%**



**Figura 34. Película de Quitosán 2% +
Polietilenglicol 0.6%**



**Figura 35. Película de Quitosán 2% +
Sorbitol 0.3%**



**Figura 36. Película de Quitosán 2% +
Sorbitol 0.6%**



Microfotografías de Microscopía Electrónica de Barrido Técnico: Rodolfo Robles Gómez
Laboratorio de Microscopía Electrónica FES-Cuautitlán UNAM

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Figura 37. Pelicula de Quitosán 2% +
Glicerol 0.3%



Figura 38. Pelicula de Quitosán 2% +
Glicerol 0.6%



Figura 39. Pelicula de Quitosán 2% +
Tween 60 0.3%

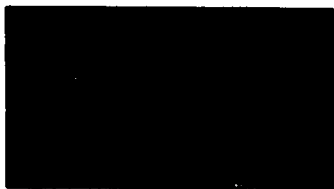


Figura 40. Pelicula de Quitosán 2% +
Tween 60 0.6%



Figura 39. Pelicula de Quitosán 2% +
Tween 80 0.3%

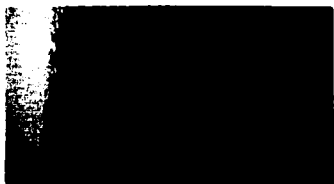


Figura 40. Pelicula de Quitosán 2% +
Tween 80 0.6%



6. Conclusiones

- Tanto la cámara de prueba como la de ambientación para la determinación de Permeabilidad al Vapor de Agua por el método gravimétrico cumplió con lo establecido por el ASTM.
- Todas las películas de quitosán modificadas con plastificantes y surfactantes fueron transparentes, de contorno liso y libres de poros o fracturas.
- Los espesores obtenidos de películas de quitosán modificadas van de 0.0282 – 0.0395 mm.
- Los espesores obtenidos fueron semejantes a los reportados para películas de quitosán y otros carbohidratos tales como la celulosa, y menores a los reportados para películas de proteínas.
- EL WVTR de las películas de quitosán 2% + Tween 60 0.6% presentan el valor mas bajo y es significativamente diferente con respecto a la película de quitosán 2% en donde representa el 13% por debajo de la película control.
- Las películas de quitosán 2% + polietilenglicol 0.3% presentaron el valor más alto de WVTR y significativamente diferente con respecto a la película control.
- La dirección de flujo del permeante es un factor que afecta a los valores que se obtienen de WVTR y por consiguiente de WVP, siendo mayores cuando dicho flujo es en el sentido de ganancia de peso en la cámara de prueba.
- El estado estable de ganancia de peso en las películas de quitosán modificadas, se alcanza a diferentes tiempos, y es factor determinante en la tendencia de la pendiente.
- El método de corrección de WVP realizado por McHugh (1993); Gennadios (1994) es el más ampliamente empleado.
- Los métodos de corrección de WVP para películas hidrofílicas son necesarios para evitar errores incluso mayores al 50%.

- La "Permeabilidad efectiva" reportada es válida solo bajo las condiciones de prueba establecidas en este trabajo.
- Las películas de quitosán 2% + Tween 80 0.3% presentan el valor más bajo de permeabilidad, siendo un 23% menor a la película de quitosán 2%.
- Los plastificantes usados en general incrementaron la WVP.
- La tendencia de los surfactantes fue a disminuir la WVP, no obstante, la concentración es un factor importante.
- Es difícil comparar los resultados de propiedades mecánicas de películas de quitosán modificadas con plastificantes y surfactantes con respecto a otros autores debido a la diferencia entre métodos (punción, tensión, velocidad de carga), equipos y dimensiones de las películas.
- La máxima fuerza de tensión se obtuvo para las películas de quitosán 2% + Tween 60 0.6% y la mínima fue para películas de quitosán 2% + polietilenglicol 0.6%.
- El valor más alto de elongación fue para las películas de quitosán 2% + glicerol 0.6% representando un aumento de 347% en relación a las películas de quitosán 2%.
- En general la Elongación de las películas modificadas de quitosán aumenta conforme la Fuerza de Tensión disminuye.
- La película de quitosán 2% + Tween 60 0.6% presentó la mayor fuerza de tensión que corresponde a las películas con menor WVP, probablemente asociado con su cohesión estructural.
- Las películas de quitosán 2% con sorbitol 0.6% y glicerol 0.3% proporcionaron mejores características mecánicas sin comprometer las propiedades de barrera a la humedad.
- Los agentes plastificantes y surfactantes adicionados a las películas de quitosán, al igual que la concentración de éstos, pueden tener un efecto contrario para el cual fueron adicionados, ya sea para mejorar la permeabilidad al vapor de agua o las propiedades mecánicas de fuerza de tensión y elongación.

Recomendaciones.

- Es básico mantener una velocidad de aire $\gg 2.5$ m/s, tangencial a la película de prueba para evitar condensación de agua en la superficie de la película, lo cual alteraría los valores de WVP.
- Es importante en la determinación de WVP, sujetar bien las películas en prueba y colocarlas en lugares cuyas posibles vibraciones no hagan caer las cámaras de prueba, lo cual llevaría a daños mecánicos de las películas que alteraría las propiedades de permeabilidad de la película.
- Medir el espesor de las películas antes y después de las pruebas de WVP para determinar el hinchamiento que sufre la película por hidratación de la misma.
- Pesar la película antes y después de la prueba de WVP para determinar la cantidad de agua absorbida en el interior de la película.
- En pruebas mecánicas es conveniente mantener las muestras de las películas bien recortadas y sin defectos para evitar que se rasguen durante la prueba lo cual conduciría a resultados erróneos de fuerza de tensión y elongación.
- Almacenar las películas por un tiempo de terminado (por ejemplo de 24-48 hrs.) a condiciones de HR y temperatura constantes (HR \approx 50%, T \approx 25-30°C), esto es con el fin de evitar una mayor hidratación de las películas que por ende las plastificaría y alteraría tanto las propiedades de permeabilidad al vapor de agua, así como también las propiedades mecánicas de fuerza de tensión y elongación

7. Bibliografia

1. Anker, M., Standing, M., Hermansson, A. M., "Effects of pH and the Gel State on the Mechanical Properties, Moisture Contents, and Glass Transition Temperatures of Whey Protein Films" J. Agric. Food Chem. Vol 43, No. 47, 1999, 1878-1886.
2. ASTM. "Standard Test Methods for Water Vapor Transmission of Materials", ASTM E 96 - 80, 1987, p.p. 629-636.
3. Avena-Bustillos, R.J., Krochta, J.M. "Water Vapor Permeability of Caseinate-Based Edible Films as Affected by pH, Calcium Crosslinking and Lipid Content", Journal of Food Science, Volume 58, No. 4, 1993, p.p. 904-907.
4. Avena-Bustillos, R. J., Krochta, J. M., Saltveit, M. E., "Water Vapor Resistance of Red Delicious Apples and Celery Sticks coated with Edible Caseinate-Acetylated Monoglyceride Films", Journal of Food Science, Volume 62, No. 2, 1997, p.p. 351-253,254.
5. Baker, R. A., Hagenmaier, R. D., "Reduction of Fluid Loss from Grapefruit Segments with Wax Microemulsion Coatings", Journal of Food Science, Volume 62, No. 4, 1997, p.p. 789-792.
6. Banerjee, R., Chen, H., Wu, J. "Milk Protein-based Edible Film Mechanical Strength Changes due to Ultrasound Process", Journal of Food Science, Volume 61, No. 4, 1996, p.p. 824-828
7. Biliaderis, C.G., Lazaridou, A., Arvanitoyannis. "Glass transition and physical properties of polyol-plasticised pullulan - starch blends at low moisture", Carbohydrate Polymers. No. 40, 1999, p.p. 29-47

8. Bosques M, E., Vernon C, J., Pérez F, L., Guerrero L, I. "Películas y Cubiertas Comestibles para la Conservación en Fresco de Frutas y Hortalizas.", *Industria Alimentaria*. Ene Feb., 2000, p.p. 4-36.
9. Brandenburg, A.H., Weller, C.L., Testin, R.F. "Edible Films and Coatings from Soy Protein", *Journal of Food Science*, Volume 58, No. 5, 1993, p.p. 1086-1089.
10. Budi Santosa, F.X., Padua Wild, G., "Tensile Properties and Water Absorption of Zein Sheets Plasticized with Oleic and Linoleic Acids", *J. Agric. Food Chem.* Vol. 43, No. 47, 1999, p.p. 2070-2074.
11. Butler, B.L., Vergano, P.J., Testing R.F., Bunn, J.M., Wiles J.L. "Mechanical and Barrier Properties of Edible Chitosan Films as affected by Composition and storage", *Journal of Food Science*, Volume 61, No. 5, 1996, p.p. 953-955, 961.
12. Caner, C., Vergano P.J., Wiles J.L. "Chitosan Film Mechanical and Permeation Properties as Affected by Acid, Plasticizer, and Storage.", *Journal of Food Science*, Volume 63, No. 6, 1998, p.p. 1049-1053.
13. Coffin, D. R., Fishman, M. L., "Viscoelastic Properties of Pectin/Starch Blends", *J. Agric. Food Chem.* No. 41, 1993, p.p. 1192-1197.
14. Coupland, J. N., Shaw, N. B., Monahan, F. J., O'Riordan, E. D., O'Sullivan, M., "Modeling the effect of glycerol on the moisture sorption behavior of whey protein edible films", *Journal of Food Engineering*, No 43, 2000, p.p. 25-30.
15. Cuq, B., Aymard, C., Cuq, J. L., Guilbert, S., "Edible Packaging Films Based on Fish Myofibrillar Proteins: Formulation and Functional Properties", *Journal of Food Science*, Volume 60, No. 6, 1995, p.p. 1369-1374.

16. Chang, Y.P., Cheah, P.B., Seow, C.C. "Plasticizing - Antiplasticizing Effects of Water on Physical Properties of Tapioca Starch Films in the Glassy State". Journal of Food Science, Volume 65, No. 3, 2000, p.p. 445-451.
17. Chauvelon, G., Gergaud, N., Lourdin, D., Buleón, A., Thibault, J.-F., Krausz, P. "Esterification of Cellulose-enriched Cggricultural by-products and Characterization of Mechanical Properties of Cellulosic Films" Carbohydrate Polymers. No. 42, 2000, p.p. 385-392.
18. Chen, H., "Functional Properties and Applications of Edible Films Made of Milk Proteins", J. Dairy Sci. 78, 1995, p.p. 2563-2583.
19. Cherian, G., Gennadios, A., Weller, C., Chinachoti. "Thermomechanical Behavior of Wheat Gluten Films: Effect of sucrose, Glycerin, and sorbitol.", American Association of Cereal chemists. Vol. 72, No. 1, 1995, p.p. 1-6.
20. Debeaufort, F., Voilley, A. "Aroma Compound and Water Vapor Permeability of Edible Films and Polymeric Packagings", J. Agric. Food Chem. No. 42, 1994, p.p. 2871-2875.
21. Debeaufort, F., Quezada-Gallo, J. A., Delporte, B., Voilley, A., "Lipid hydrophobicity and physical state effects on the properties of bilayer edible films", Journal of Membrane Science, 180, 2000, p.p. 47-55.
22. Fairley, P., Monahan, F. J., German, J. B., Krochta, J. M., "Mechanical Properties and Water Vapor Permeability of Edible Films from Whey Protein Isolate and Sodium Dodecyl Sulfate", J. Agric. Food Chem. Vol 44, 1996, p.p. 438-443.

23. Fairley, P., Monahan, F. J., German, J. B., Krochta, J. M., "Mechanical Properties and Water Vapor Permeability of Edible Films from Whey Protein Isolate and N-Ethylmaleimide or Cysteine", J. Agric. Food Chem. Vol 44, 1996, p.p. 3789-3792.
24. Frinault, A., Gallant, D.J., Bouchet, B., Dumont, J.P., "Preparation of Casein Films by a Modified Wet Spinning Process", Journal of Food Science, Volume 62, No. 4, 1997, p.p. 744-747.
25. Gaudin, S., Lourdin, D., Forssell, P.M., Colonna, P., "Antiplasticisation and oxygen permeability of starch-sorbitol films", Carbohydrate Polymers. No. 42, 2000, p.p. 22-27.
26. Gennadios, A., Rhim, J.W., Handa, A., Weller, C.L., Hanna, M.A., "Ultraviolet Radiation Affects Physical and Molecular Properties of Soy Protein Films", Journal of Food Science, Volume 63, No. 2, 1998, p.p. 225-228.
27. Gennadios, A., Weller, C.L., Hanna, M.A., Froning, G.W., "Mechanical and Barrier Properties of Egg Albumen Films", Journal of Food Science, Volume 61, No. 3, 1996, 585-589.
28. Gennadios, A., Weller, C. L., Gooding, C. H., "Measurement Error in Water Vapor Permeability of Highly Permeable, Hydrophilic Edible Films", Journal of Food Engineering, No 21, 1994, p.p. 395-409.
29. Gnanasambandam, R., Hettiarachchy, N.S., Coleman, M., "Mechanical and Barrier Properties of Rice Bran Films", Journal of Food Science, Volume 62, No. 2, 1997, p.p. 395-398.
30. Goedeken, D.L., Tong, C.H., "Permeability Measurements of Porous Food Materials", Journal of Food Science, Volume 58, No. 6, 1993, p.p. 1329-1331.

31. Gontard, N., Thibault, R., Cuq, B., Guilbert, S. "Influence of Relative Humidity and Film Composition on Oxygen and Carbon Dioxide Permeabilities of Edible Films" J. Agric. Food Chem. Vol 44, 1996, p.p. 1064-1069.
32. Gontard, N., Guilbert, S., Cuq, J. L., "Edible Wheat Gluten Films: Influence of the Main Process Variables on Film Properties using Response Surface Methodology", Journal of Food Science, Volume 57, No. 1, 1992, p.p. 190-199.
33. Gontard, N., Guilbert, S., Cuq, J. L., "Water and Glycerol as Plasticizers Affect Mechanical and Water Vapor Barrier Properties of an Edible Wheat Gluten Film", Journal of Food Science, Volume 58, No. 1, 1993, p.p. 206-211.
34. H.K. No, K.S. Lee., Meyers, S.P., "Correlation Between Physicochemical Characteristics and Binding Capacities of Chitosan Products" Journal of Food Science, Volume 65, No. 7, 2000, p.p. 1134-1137.
35. Hagenmaier, R. D., Baker, R. A., "Edible Coatings from Candelilla Wax Microemulsions", Journal of Food Science, Volume 61, No. 3, 1993, 562-565.
36. Hagenmaier, R. D., Haw, P. E., "Moisture Permeability of Edible Films Made with Fatty Acid and (Hydroxypropyl) methylcellulose", J. Agric. Food Chem. No. 38, 1990, p.p. 1799-1803.
37. Hosokawa, J., Nishiyama, M., Yoshihara, K., Kubo, T., "Biodegradable Film Derived from Chitosan and Homogenized Cellulose", Ind. Eng. Chem. Res. No. 29, 1990, p.p. 800-805.
38. Hotchkiss, J. H., "Food and Packaging Interactions", Cornell University, Ed. American Society, Washington D.C., 1988, pp. 216-242

39. Hougen, O. A., "Principios de los Procesos Químicos", Ed. Reverté, España, p.p. 170.
40. Howard, L.R., Dewi, T., "Sensory, Microbiological and Chemical Quality of Mini-Peeled Carrots as Affected by Edible Coating Treatment", Journal of Food Science, Volume 60, No. 1, 1995, p.p. 142-144.
41. Howard, L.R., Dewi, T., "Minimal Processing and Edible Coating Effects on Composition and Sensory Quality of Mini-Peeled Carrots", Journal of Food Science, Volume 61, No. 3, 1996, 643-645.
42. Kaya, S., Kaya, A., "Microwave drying effects on properties of whey protein insoluble edible films", Journal of Food Engineering, No 43, 2000, p.p. 91-96.
43. Kesster, J.J., Fennema, O. "An Edible Film of Lipids and Cellulose Ethers: Barrier Properties to Moisture Vapor Transmission and Structural Evaluation", Journal of Food Science, Volume 54, No. 6, 1989, p.p. 1383-1389.
44. Krochta, J. M., Baldwin, E. A., Nisperos-Carriedo, M. O. "Edible Coatings and Films to Improve Food Quality", Ed. Technomic Publishing Co. Inc., 1994, p.p. 139-187.
45. Krochta, J. M., De Mulder Johnston, C., "Edible films Solve Problems", Food Technology. Vol 51, No. 2, February, 1997, p.p. 60-74.
46. Labuza T.P., Hyman C.R., "Moisture migration and control in multi-domain foods", Trends in Food Science and Technology. Vol 9, 1998, p.p. 47-55.
47. Lerdthanangkul, S., Krochta, J. M., "Edible Coating Effects on Postharvest quality of Green Bell Peppers", Journal of Food Science, Volume 61, No. 1, 1996, 176-179.

48. Mannhein, C. H., Soffer, T., "Permeability of different Wax Coatings and Their Effect on citrus Fruit Quality", J. Agric. Food Chem. Vol 44, 1996, p.p. 919-923.
49. Martín Polo, M. O., "Interacción y compatibilidad envase-producto alimentario", Programa Universitario de Alimentos - UNAM, 1997, p.p. 1-56.
50. Mate, J. I., Krochta, J. M., "Comparison of Oxygen and Water Vapor Permeabilities of Whey Protein Isolate and B-Lactoglobulin Edible films", J. Agric. Food Chem. Vol 44, 1996, p.p. 3001-3004.
51. Mathlouthi, M., "Food Packaging and Preservation", Ed. Blackie Academic & Professional, New York, 1994, pp. 1-22
52. Mauer, L.J., Smith, D.E., Labuza, T.P., "Water vapor permeability, mechanical, and structural properties of edible B-casein films", International Dairy Journal. 10, 2000, p.p. 353-358.
53. McHugh, T. H., Avena-Bustillos, R., Krochta, J.M., "Hydrophilic Edible Films: Modified Procedure for Water Vapor Permeability and Explanation of Thickness Effects", Journal of Food Science, Volume 58, No. 4, 1993, p.p. 899-903.
54. McHugh, T. H., Aujard, J.F., Krochta, J.M., "Plasticized Whey Protein Edible Films: Water Vapor Permeability Properties" Journal of Food Science, Volume 59, No. 2, 1994, p.p. 416-423.
55. McHugh, T. H., Huxsoll, C.C., Krochta, J.M., "Permeability Properties of Fruit Puree Edible Films", Journal of Food Science, Volume 61, No. 1, 1996, p.p. 87-91.

56. McHugh, T. H., Senesi, E., "Apple Wraps: A Novel Method to Improve the Quality and Extend the Shelf Life of Fresh-cut Apples" Journal of Food Science, Volume 65, No. 3, 2000, 480-485.
57. McHugh, T. H., Krochta, J. M., "Milk Protein-Based Edible Films and Coatings", Food Technology, January, 1994, p.p. 97-103.
58. McHugh, Tara Habig., Krochta, John M., "Sorbitol vs Glycerol-Plasticized Whey Protein Edible Films: Integrated Oxygen Permeability and Tensile Property Evaluation", J. Agric. Food Chem. Vol 42, No. 4, 1994, p.p. 1994.
59. Miller, K.S., Upadhyaya, S.K., Krochta, J.M., "Permeability of d-Limonene in Whey Protein Films" Journal of Food Science, Volume 63, No. 2, 1998, p.p. 244-247.
60. Miller, K.S., Krochta, J.M., "Oxygen and Aroma barrier properties of Edible Films: A Review", Trends in Food Science and Technology. Vol 8, July, 1997, 228-239.
61. Morrillon, V., Debeaufort, F., Capelle, M., Blond, G., Voilley, A., "Influence of the Physical State of Water on the Barrier Properties of Hydrophilic and Hydrophobic Films", J. Agric. Food Chem. Vol. 43, No. 48, 2000, p.p. 11-16.
62. Morrillon, V., Debeaufort, F., Blond, G., Voilley, A., "Temperature influence on moisture transfer through synthetic films", Journal of Membrane Science, 168, 2000, p.p. 22-27.
63. Nystrom, Bo., Kjoniksen, A. L., Inverse, C., "Characterization of association phenomena in aqueous systems of Chitosan of different hydrophobicity", Advances in Colloid and Interface Science. No 79, 1999, pp. 81-103.

64. Olabarrieta, I., Forsstrom, D., Gedde, U.W., Hedenqvist., "Transport properties of Chitosan and Whey blended with poly (E-caprolactone) assessed by standard permeability measurements and microcalorimetry" Polymer. 42, 2001, p.p. 4401-4408.
65. Ouattara, B., Simard, R.E., Piette, G., G gin, A., Holley, R.A., "Diffusion of Acetic Acid and Propionic Acids from Chitosan-based Antimicrobial Packaging Films", Journal of Food Science, Volume 65, No. 5, 2000, p.p. 768-773
66. Ozdemir, M., Floros, J.D., "Analysis and Modeling of Potassium Sorbate Diffusion Through Edible Whey Protein Films", Journal of Food Engineering, No 47, 2000, p.p. 149-155.
67. Park, H.J., Weller, C.L., Vergano, P.J., Testin, R.F., "Permeability and Mechanical Properties of Cellulose-Based Edible Films", Journal of Food Science, Volume 58, No. 6, 1993, p.p. 1361-1370.
68. Park, H. J., Chinnan, M. S., Shewfelt, R. L., "Edible Coating Effects on storage Life and Quality of Tomatoes", Journal of Food Science, Volume 59, No. 3, 1994, p.p. 568-570.
69. Park, J.W., Testin, R.F., Park, H.J., Vergano, P.J., Weller, C.L., "Fatty Acid Concentration Effect on Tensile Strength, Elongation, and Water Vapor Permeability of Laminated Edible Films", Journal of Food Science, Volume 59, No. 4, 1994, p.p. 916-919.
70. Park, J.W., Testin, R.F., Park, H.J., Weller, C.L., "Application of Laminated Edible Films to Potato Chip Packaging", Journal of Food Science, Volume 61, No. 3, 1996, p.p 766-769.

71. Park, J.W., Testin, R.F., Vergano, P.J., Park, H.J., Weller, C.L., "Fatty Acid Distribution and Its Effect on Oxygen Permeability in Laminated Edible Films", Journal of Food Science, Volume 61, No. 2, 1996, p.p. 401-406.
72. Parris, Nicolas., Coffin, David R., "Composition Factors Affecting the Water Vapor Permeability and Tensile Properties of Hydrophilic Zein films" J. Agric. Food Chem. Vol 43, No. 6, 1997, p.p. 1596-1599.
73. Parris, Nicolas., Coffin, David R., Joubran, Remon F., Pessen, Helmut., "Composition Factors Affecting the Water Vapor Permeability and Tensile Properties of Hydrophilic Films", J. Agric. Food Chem. Vol. 43, No. 6, 1995, p.p. 1432-1435.
74. Pérez Gajo, M.B., Nadaud, P., Krochta, J.M., "Water Vapor Permeability, Solubility, and Tensile Properties of Heat-denatured versus Native Whey Protein Films", Journal of Food Science, Volume 64, No. 6, 1999, p.p. 1034-1037.
75. Petersen, K., Nielsen, P. V., Bertelsen, G., Lawther, M., Olsen, M. B., Nilsson, N. H., Mortensen, G., "Potential of biobased materials for food packaging", Trends in Food Science and Technology. Vol 10, 1999, p.p. 52-68.
76. Quesada Gallo, J. A., Debeaufort, F., Callegarin, F., Voilley, A., "Lipid hydrophobicity, physical state and distribution effects on the properties of emulsion edible films", Journal of Membrane Science, 180, 2000, p.p. 37-46.
77. Salvador, L., Miranda, S. P., Aragón, N., Lara, V., "Recubrimiento de Quitosán en Aguacate", Revista de la Sociedad Química de México, Vol. 43, No 1, 1999, p.p. 18-23.

78. Sherwin, C., "The Water Vapor Barrier Properties of Whey Protein Fatty Acid Emulsion Edible Films", Thesis, University of Minnesota, 1998, p.p. 2-100
79. Sothornvit, R., Krochta, J.M., "Water Vapor Permeability and Solubility of Films Hydrolyzed Whey Protein", Journal of Food Science, Volume 65, No. 4, 2000, p.p. 700-703.
80. Stuchell, Y. M., Krochta, J. M., "Edible Coatings on Frozen King Salmon: Effect of Whey Protein Isolate and Acetylated Monoglycerides on Moisture Loss and Lipid Oxidation", Journal of Food Science, Volume , No., 1996.
81. Stuchell, Yvonne M., Krochta, John M., "Enzymatic Treatments and Thermal Effects on Edible Soy Protein Films", Journal of Food Science, Volume 59, No. 6, 1994, p.p. 1332-1337.
82. Torres J.A., Dewitt-Mireles, C., Savant V., "Two Food Applications of Biopolymers: Edible Coatings Controlling Microbial Surface Spoilage and Chitosan Use to Recover Proteins from Aqueous Processing Wastes", Ed. American Chemical Society, Washington D.C., 1999, p.p. 248-283.
83. Trezza, T.A., Krochta, J.M., "The Gloss of Edible Coating as Affected by Surfactants, Lipids, Relative Humidity, and Time", Journal of Food Science, Volume 65, No. 4, 2000, 658-662.
84. Vojdani, F., Torres, J. A., "Potassium Sorbate Permeability of Methylcellulose and Hydroxypropyl Methylcellulose Coating: Effect of Fatty Acids", Journal of Food Science, Volume 55, No. 3, 1990, p.p. 841-851.
85. Wiles, J.L., Vergano, P.J., Barron, F.H., Bunn, J.M., Testin, R.F. "Water Vapor Transmission Rates and Sorption Behavior of Chitosan Films", Journal of Food Science, Volume 65, No. 7, 2000, p.p. 1175-1179.

86. Wong, D. W. S., Gastineau, F. A., Gregorsy, K. S., Tillin, S. J., Pavlath, A. E., "Chitosan-Lipid Films: Microstructure and Surface Energy", J. Agric. Food Chem. No. 40, 1992, p.p. 540-544.
87. Wong, D. W. S., Tillin, S. J., Hudson, J. S., Pavlath, A. E., "Gas Exchange in cut Apples with Bilayer Coating", J. Agric. Food Chem. No. 42, 1994, p.p. 2278-2285.
88. Yang, L., Paulson A.T., "Mechanical and water vapor barrier properties of edible gellan films", Food Research International, No 33, 2000, p.p. 563-570.
89. Yildirim, M., Hettiarachchy, N.S., "Properties of Films Produced by Cross-linking Whey Proteins and 11S Globulin Using Transglutaminase", Journal of Food Science, Volume 63, No. 2, 1998, p.p. 248-252.

8. Anexos

Los presentes anexos corresponden a los análisis ANOVA-MANOVA para las determinaciones de WVTR, permeabilidad ASTM, permeabilidad por los métodos corregidos a películas hidrofílicas por Schwartzberg y McHugh (1993); Gennadios (1994), así como también los análisis de las propiedades mecánicas de fuerza de tensión y elongación.

Los análisis ANOVA-MANOVA fueron considerados con una significancia de 0.05, y se utilizó la prueba de Tukey para identificar diferencias mínimas significativas.

ANEXO 1

ANOVA - MANOVA

Prueba de Tukey para WVTR g/h.m2

Significancia = 0.05

Película	Quitosán	Peg 0.3%	Peg 0.6%	Sorb 0.3%	Sorb 0.6%	Gli 0.3%	Gli 0.6%	Tween 60	Tween 60	Tween 80	Tween 80
	2%	0.3%	0.6%	0.3%	0.6%	0.3%	0.6%	0.3%	0.6%	0.3%	0.6%
Valor	142.7696	157.6078	141.4216	145.6765	133.2426	133.2279	142.0956	140.6397	124.0221	135.0735	139.6863
Quitosán 2%	142.7696	0.0002	0.9982	0.9122	0.0077	0.0076	1.0000	0.9875	0.0002	0.0408	0.7110
Peg 0.3%	157.6078	0.0002	0.0002	0.0010	0.0002	0.0002	0.0003	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002
Peg 0.6%	141.4216	0.9982	0.0002	0.5715	0.0263	0.0259	1.0000	1.0000	0.0002	0.1325	0.9877
Sorb 0.3%	145.6765	0.9122	0.0010	0.5715		0.0007	0.0007	0.7648	0.3589	0.0002	0.0030
Sorb 0.6%	133.2426	0.0077	0.0002	0.0263	0.0007		1.0000	0.0142	0.0533	0.0101	0.9959
Gli 0.3%	133.2279	0.0076	0.0002	0.0259	0.0007	1.0000		0.0140	0.0526	0.0103	0.9957
Gli 0.6%	142.0956	1.0000	0.0003	1.0000	0.7648	0.0142	0.0140		0.9994	0.0002	0.0743
Tween 60 0.3%	140.6397	0.9875	0.0002	1.0000	0.3589	0.0533	0.0526	0.9994		0.0002	0.2463
Tween 60 0.6%	124.0221	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002	0.0101	0.0103	0.0002	0.0002		0.0020
Tween 80 0.3%	135.0735	0.0408	0.0002	0.1325	0.0030	0.9959	0.9957	0.0743	0.2463	0.0020	
Tween 80 0.6%	139.6863	0.7110	0.0002	0.9877	0.1773	0.1223	0.1208	0.9712	1.0000	0.0003	0.4689

ANEXO 2

ANOVA - MANOVA

Prueba de Tukey para Permeabilidad ASTM

Significancia = 0.05

Película	Quitosán	Peg 0.3%	Peg 0.6%	Sorb 0.3%	Sorb 0.6%	Gli 0.3%	Gli 0.6%	Tween 60	Tween 60	Tween 80	Tween 80
	2%	0.3%	0.6%	0.3%	0.6%	0.3%	0.6%	0.3%	0.6%	0.3%	0.6%
Valor	1.2842	1.5534	1.5472	1.5009	1.4408	1.4491	1.6679	1.4490	1.4756	1.2538	1.7599
Quitosán 2%	1.2842	0.0002	0.0002	0.0002	0.0004	0.0003	0.0002	0.0003	0.0002	0.9465	0.0002
Peg 0.3%	1.5534	0.0002		1.0000	0.4739	0.0058	0.0111	0.0050	0.0110	0.0897	0.0002
Peg 0.6%	1.5472	0.0002	1.0000		0.6301	0.0093	0.0182	0.0031	0.0180	0.1415	0.0002
Sorb 0.3%	1.5009	0.0002	0.4739	0.6301		0.3087	0.4931	0.0003	0.4899	0.9837	0.0002
Sorb 0.6%	1.4408	0.0004	0.0058	0.0093	0.3087		1.0000	0.0002	1.0000	0.8884	0.0002
Gli 0.3%	1.4491	0.0003	0.0111	0.0182	0.4931	1.0000		0.0002	1.0000	0.9779	0.0002
Gli 0.6%	1.6679	0.0002	0.0050	0.0031	0.0003	0.0002	0.0002		0.0002	0.0002	0.0297
Tween 60 0.3%	1.4490	0.0003	0.0110	0.0180	0.4899	1.0000	1.0000	0.0002		0.9772	0.0002
Tween 60 0.6%	1.4756	0.0002	0.0897	0.1415	0.9837	0.8884	0.9779	0.0002	0.9772		0.0002
Tween 80 0.3%	1.2538	0.9465	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002	
Tween 80 0.6%	1.7599	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002	0.0297	0.0002	0.0002	0.0002	

ANEXO 3

ANOVA - MANOVA

Prueba de Tukey para Permeabilidad Schwartzberg

Significancia = 0.05

Película	Quitosán	Peg 0.3%	Peg 0.6%	Sorb 0.3%	Sorb 0.6%	Gli 0.3%	Gli 0.6%	Tween 60	Tween 60	Tween 80	Tween 80	
	2%	0.3%	0.6%	0.3%	0.6%	0.3%	0.6%	0.3%	0.6%	0.3%	0.6%	
Valor	4.4649	7.2744	5.2658	5.4935	4.2979	4.3218	5.7322	4.8633	3.8779	3.8456	5.8186	
Quitosán 2%	4.4649		0.0002	0.0365	0.0258	0.9997	0.9999	0.0046	0.8620	0.4509	0.3837	0.0005
Peg 0.3%	7.2744	0.0002		0.0002	0.0003	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002	0.0003
Peg 0.6%	5.2658	0.0365	0.0002		0.9962	0.0401	0.0476	0.7275	0.8553	0.0020	0.0016	0.2792
Sorb 0.3%	5.4935	0.0258	0.0003	0.9962		0.0077	0.0091	0.9945	0.3624	0.0006	0.0005	0.9546
Sorb 0.6%	4.2979	0.9997	0.0002	0.0401	0.0077		1.0000	0.0015	0.4987	0.8235	0.7583	0.0009
Gli 0.3%	4.3218	0.9999	0.0002	0.0476	0.0091	1.0000		0.0017	0.5536	0.7761	0.7057	0.0010
Gli 0.6%	5.7322	0.0046	0.0008	0.7275	0.9945	0.0015	0.0017		0.0809	0.0003	0.0003	1.0000
Tween 60 0.3%	4.8633	0.8620	0.0002	0.8553	0.3624	0.4987	0.5536	0.0809		0.0353	0.0280	0.0439
Tween 60 0.6%	3.8779	0.4509	0.0002	0.0020	0.0006	0.8235	0.7761	0.0003	0.0353		1.0000	0.0003
Tween 80 0.3%	3.8456	0.3837	0.0002	0.0016	0.0005	0.7583	0.7057	0.0003	0.0280	1.0000		0.0003
Tween 80 0.6%	5.8186	0.0005	0.0003	0.2792	0.9546	0.0009	0.0010	1.0000	0.0439	0.0003	0.0003	

ANEXO 4

ANOVA - MANOVA

Prueba de Tukey para Permeabilidad McHugh, Gennadios

Significancia = 0.05

Película	Quitosán	Peg 0.3%	Peg 0.6%	Sorb 0.3%	Sorb 0.6%	Gli 0.3%	Gli 0.6%	Tween 60	Tween 60	Tween 80	Tween 80	
	2%	0.3%	0.6%	0.3%	0.6%	0.3%	0.6%	0.3%	0.6%	0.3%	0.6%	
Valor	4.1785	6.5698	4.9381	5.1134	4.0815	4.1042	5.3709	4.5673	3.7209	3.6428	5.4723	
Quitosán 2%	4.1785		0.0002	0.0189	0.0182	1.0000	1.0000	0.0022	0.7677	0.5875	0.3883	0.0003
Peg 0.3%	6.5698	0.0002		0.0002	0.0004	0.0002	0.0002	0.0021	0.0002	0.0002	0.0002	0.0008
Peg 0.6%	4.9381	0.0189	0.0002		0.9985	0.0350	0.0423	0.6544	0.8100	0.0018	0.0011	0.1751
Sorb 0.3%	5.1134	0.0182	0.0004	0.9985		0.0081	0.0098	0.9745	0.3647	0.0006	0.0004	0.8358
Sorb 0.6%	4.0815	1.0000	0.0002	0.0350	0.0081		1.0000	0.0011	0.5121	0.8323	0.6385	0.0006
Gli 0.3%	4.1042	1.0000	0.0002	0.0423	0.0098	1.0000		0.0013	0.5726	0.7810	0.5771	0.0007
Gli 0.6%	5.3709	0.0022	0.0021	0.6544	0.9745	0.0011	0.0013		0.0543	0.0003	0.0003	1.0000
Tween 60 0.3%	4.5673	0.7677	0.0002	0.8100	0.3647	0.5121	0.5726	0.0543		0.0381	0.0198	0.0234
Tween 60 0.6%	3.7209	0.5875	0.0002	0.0018	0.0006	0.8323	0.7810	0.0003	0.0381		1.0000	0.0002
Tween 80 0.3%	3.6428	0.3883	0.0002	0.0011	0.0004	0.6385	0.5771	0.0003	0.0198	1.0000		0.0002
Tween 80 0.6%	5.4723	0.0003	0.0008	0.1751	0.8358	0.0006	0.0007	1.0000	0.0234	0.0002	0.0002	

ANEXO 5

ANOVA - MANOVA

Prueba de Tukey para Fuerza de Tensión = MPa.

Significancia = 0.05

Película	Valor	Quitosán	Peg 0.3%	Peg 0.6%	Sorb 0.3%	Sorb 0.6%	Gli 0.3%	Gli 0.6%	Tween 60	Tween 60	Tween 80	Tween 80
		2%	14.5702	7.2336	38.4804	35.4745	35.4422	33.6987	44.4441	0.3%	0.6%	0.3%
Quitosán 2%	39.4779		0.0002	0.0002	1.0000	0.9834	0.9825	0.8479	0.9330	0.3390	0.4922	0.0004
Peg 0.3%	14.5702	0.0002		0.5973	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002	0.0004	0.9852
Peg 0.6%	7.2336	0.0002	0.5973		0.0002	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002	0.1030
Sorb 0.3%	38.4804	1.0000	0.0002	0.0002		0.9910	0.9902	0.8378	0.6031	0.0637	0.3991	0.0005
Sorb 0.6%	35.4745	0.9834	0.0002	0.0002	0.9910		1.0000	0.9999	0.1212	0.0063	0.9444	0.0029
Gli 0.3%	35.4422	0.9825	0.0002	0.0002	0.9902	1.0000		0.9999	0.1186	0.0061	0.9471	0.0030
Gli 0.6%	33.6987	0.8479	0.0002	0.0002	0.8378	0.9999	0.9999		0.0092	0.0004	0.9994	0.0093
Tween 60 0.3%	44.4441	0.9330	0.0002	0.0002	0.6031	0.1212	0.1186	0.0092		0.8757	0.0062	0.0002
Tween 60 0.6%	48.3704	0.3390	0.0002	0.0002	0.0637	0.0063	0.0061	0.0004	0.8757		0.0004	0.0002
Tween 80 0.3%	31.5442	0.4922	0.0004	0.0002	0.3991	0.9444	0.9471	0.9994	0.0062	0.0004		0.0366
Tween 80 0.6%	18.5126	0.0004	0.9852	0.1030	0.0005	0.0029	0.0030	0.0093	0.0002	0.0002	0.0366	

ANEXO 6

ANOVA - MANOVA

Prueba de Tukey para Elongación = %

Significancia = 0.05

Película	Valor	Quitosán	Peg 0.3%	Peg 0.6%	Sorb 0.3%	Sorb 0.6%	Gli 0.3%	Gli 0.6%	Tween 60	Tween 60	Tween 80	Tween 80
		2%	49.5672	31.6418	56.9154	107.5075	79.2040	167.0299	39.1045	48.1592	24.0373	22.9851
Quitosán 2%	37.4440		0.6917	0.9993	0.1335	0.0002	0.0003	0.0002	1.0000	0.8152	0.3762	0.7214
Peg 0.3%	49.5672	0.6917		0.4503	0.9789	0.0002	0.0048	0.0002	0.9445	1.0000	0.0194	0.0679
Peg 0.6%	31.6418	0.9993	0.4503		0.0945	0.0002	0.0004	0.0002	0.9946	0.5595	0.9938	0.9839
Sorb 0.3%	56.9154	0.1335	0.9789	0.0945		0.0002	0.0564	0.0002	0.4588	0.9357	0.0017	0.0093
Sorb 0.6%	107.5075	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002		0.0076	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002
Gli 0.3%	79.2040	0.0003	0.0048	0.0004	0.0564	0.0076		0.0002	0.0017	0.0030	0.0002	0.0002
Gli 0.6%	167.0299	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002	0.0002		0.0002	0.0002	0.0002	0.0002
Tween 60 0.3%	39.1045	1.0000	0.9445	0.9946	0.4588	0.0002	0.0017	0.0002		0.9780	0.6747	0.5912
Tween 60 0.6%	48.1592	0.8152	1.0000	0.5595	0.9357	0.0002	0.0030	0.0002	0.9780		0.0311	0.0968
Tween 80 0.3%	24.0373	0.3762	0.0194	0.9938	0.0017	0.0002	0.0002	0.0002	0.6747	0.0311		1.0000
Tween 80 0.6%	22.9851	0.7214	0.0679	0.9839	0.0093	0.0002	0.0002	0.0002	0.5912	0.0968	1.0000	

**TESIS CON
FALTA DE ORIGEN**