



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán

**Permeabilidad al vapor de agua de una
película elaborada a partir de criogel de
almidón waxy**

T E S I S

Que para obtener el título de

Ingeniero en Alimentos

presenta

Luis Rodrigo López Figueroa

Asesores

Dr. Jonathan Coria Hernández

Dr. José Luis Arjona Román

Cuautitlán Izcalli, Estado de México, 2019



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.



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLÁN
SECRETARÍA GENERAL
DEPARTAMENTO DE EXÁMENES PROFESIONALES

ASUNTO: VOTO APROBATORIO

M. en C. JORGE ALFREDO CUÉLLAR ORDAZ
DIRECTOR DE LA FES CUAUTITLÁN
PRESENTE

ATN: I.A. LAURA MARGARITA CORTAZAR FIGUEROA
Jefa del Departamento de Exámenes Profesionales
de la FES Cuautitlán.

Con base en el Reglamento General de Exámenes, y la Dirección de la Facultad, nos permitimos comunicar a usted que revisamos el: Trabajo de Tesis

Permeabilidad al vapor de agua de una película elaborada a partir de criogel de almidón waxy

Que presenta el pasante: Luis Rodrigo López Figueroa

Con número de cuenta: 311694044 para obtener el Título de la carrera: Ingeniería 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 HABLARÁ EL ESPÍRITU”

Cuautitlán Izcalli, Méx. a 15 de Marzo de 2019.

PROFESORES QUE INTEGRAN EL JURADO

	NOMBRE	FIRMA
PRESIDENTE	I.Q.I. José Oscar Germán Ibarra	
VOCAL	Dra. Rosalía Meléndez Pérez	
SECRETARIO	Dr. Jonathan Coria Hernández	
1er. SUPLENTE	I.A. María Guadalupe López Franco	
2do. SUPLENTE	Dr. Julio César Morales Mejía	

NOTA: los sinodales suplentes están obligados a presentarse el día y hora del Examen Profesional (art. 127).

LMCF/lmcf/cga*

Dedicatorias

A mis papás, que han sido grandes ejemplos a seguir, siempre me han apoyado y me han dado las herramientas para llegar hasta donde estoy, este logro también es suyo. Los amo y los admiro.

A mis hermanitos, no tienen idea lo importantes que son para mí. Les agradezco estar conmigo, yo siempre voy a estar para ustedes, espero ser un digno ejemplo a seguir.

A mis abuelos, los que están y los que no, les agradezco inmensamente formar parte de mi vida, siempre voy a llevar presente lo que he aprendido de ustedes.

A mis amigos, junto a quienes he crecido y vivido de todo. Gracias por estar conmigo.

A mis compañeros de la carrera, gracias por las experiencias y por hacer más ameno el proceso.

Agradecimientos

A mis profes del taller, Dra. Rosalía Meléndez, Dr. Jonathan Coria, Dr. José Luis Arjona, por el apoyo para sacar adelante este proyecto, por contribuir a mi crecimiento como persona.

A mis sinodales, I.A. Ma. Guadalupe López Franco, Dr. Julio Morales e I.Q.I Oscar Germán, por su tiempo y apoyo al proyecto.

A la UNAM y a la FES Cuautitlán, por darme la oportunidad de pertenecer y desarrollarme, siempre pondré en alto el nombre de la institución.

A DGAPA-UNAM por el apoyo financiero al proyecto PAPIIT IT201417, IT203314 y PIAPI 1820.

ÍNDICE

Resumen	I
Introducción	III
1. Antecedentes	5
1.1 Películas y recubrimientos comestibles	5
1.1.1 Plastificantes	9
1.1.2 Permeabilidad de un material polimérico	11
1.2 Almidón como matriz estructural de películas y recubrimientos comestibles	14
1.2.1 Estructura del almidón: amilosa y amilopectina	15
1.2.2 Almidón waxy	18
1.3 Criogeles	19
1.3.1 Hidrogeles como precursores de criogel	19
1.3.2 Mecanismo de formación de un criogel	21
1.4 Galletas saladas	23
1.4.1 Estabilidad y vida útil del producto	23
2. Metodología experimental	25
2.1 Desarrollo experimental	27
2.1.1 Preparación del criogel	27
2.1.2 Formación de la película	27

2.1.3 Recubrimiento de galletas saladas	28
2.1.4 Propiedades mecánicas y absorción de humedad	28
2.1.5 Microscopía de barrido electrónico (SEM)	29
2.1.6 Isotherma de adsorción y desorción	30
2.1.7 Calorimetría diferencial de barrido modulada (MDSC)	31
2.1.8 Espectroscopía de transmisión de infrarrojo (FTIR)	31
3. Resultados y discusión	33
3.1 Propiedades mecánicas y absorción de humedad	34
3.2 Microscopía de barrido electrónico (SEM)	42
3.3 Isotherma de adsorción y desorción	46
3.4 Calorimetría diferencial de barrido modulada (MDSC)	48
3.5 Espectroscopía de transmisión de infrarrojo	54
Conclusiones	59
Referencias	60

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 Permeabilidad de vapor de agua a través de una película polimérica	12
Figura 1.2 Estructura general de polisacáridos de componen al almidón	16
Figura 1.3 Mecanismo general de formación de criogeles	22
Figura 2.1 Diagrama de flujo de actividades	26
Figura 3.1 Peso de galletas saladas antes y después de la aplicación del recubrimiento de criogel de almidón waxy	33
Figura 3.2 Absorción de humedad en peso porcentual en galletas saladas como función del tiempo de almacenamiento con exposición a condiciones ambientales	34
Figura 3.3 Dureza de galletas saladas en función del tiempo de almacenamiento y respecto a valores de galleta de referencia	36
Figura 3.4 Gráfico de textura en muestras de galleta	37
Figura 3.5 Fracturabilidad de galletas saladas en función del tiempo de almacenamiento respecto a valores de galletas de referencia	38
Figura 3.6 Número de fracturas en galletas saladas en función del tiempo de almacenamiento respecto a valores de galletas de referencia	40
Figura 3.7 Trabajo recuperable en galletas saladas en función del tiempo de almacenamiento respecto a valores de galletas de referencia	41
Figura 3.8 Microscopía SEM 1500x en películas	43

Figura 3.9 Microscopía SEM 200x en galleta salada sin tratamiento	44
Figura 3.10 Microscopía SEM 1500x en galletas	45
Figura 3.11 Isotherma de adsorción y desorción de película de criogel de almidón waxy (25 °C)	46
Figura 3.12 Calorimetría MDSC, flujo de calor total	48
Figura 3.13 Calorimetría MDSC, flujo de calor no reversible	51
Figura 3.14 Calorimetría MDSC, Cp reversible	52
Figura 3.15 Espectroscopía FTIR para películas de almidón waxy	54
Figura 3.16 Zonas de interés de espectroscopía en películas	55
Figura 3.17 Espectroscopía FTIR en galletas	56
Figura 3.18 Zonas de interés de espectroscopía en galletas	57

RESUMEN

Las películas y recubrimientos comestibles se emplean como métodos de conservación de alimentos. El presente trabajo expone los resultados de la experimentación sobre la elaboración de un recubrimiento de criogel de almidón waxy aplicado en galletas saladas, proponiendo que la criogelificación del almidón waxy tendrá efectos positivos sobre las propiedades de barrera del sistema polimérico.

El almidón waxy se aplicó como película y como recubrimiento, y se evaluaron sus propiedades morfológicas, térmicas, fisicoquímicas y espectrométricas. Su funcionalidad como barrera contra la humedad se analizó mediante la evaluación de las propiedades mecánicas de galletas con recubrimiento de criogel y contrastando con galletas sin tratamiento.

El criogel se obtuvo con dos ciclos de congelación-descongelación, la congelación se llevó a cabo en nitrógeno líquido a -150°C y la descongelación por inmersión en agua a 50°C .

Las películas se formaron con adición de glicerol al 40% (m/m de almidón) y se caracterizaron mediante microscopía de barrido electrónico, isoterma de adsorción y desorción a 25°C , calorimetría MDSC equilibrando a -50°C , modulada $\pm 0.796^{\circ}\text{C}$ cada 60 segundos y espectroscopía de transmisión de infrarrojo con un intervalo de reflectancia atenuada de $4000-400\text{ cm}^{-1}$.

El criogel se aplicó a galletas como recubrimiento por aspersión y adición de glicerol al 40% (m/m de almidón). Se analizaron las propiedades mecánicas del producto y la absorción de humedad al ser expuesto a condiciones ambientales; las muestras se caracterizaron además mediante microscopía de

barrido electrónico, calorimetría MDSC y espectroscopía de transmisión de infrarrojo, hallando que las propiedades del producto presentan mayor estabilidad con un recubrimiento de criogel.

INTRODUCCIÓN

Las películas y recubrimientos en alimentos funcionan como aislantes selectivos al paso de gases, humedad y compuestos nutrimentales. Se utilizan para aumentar la vida útil de los alimentos y retrasar el deterioro debido a condiciones ambientales. Dada la creciente tendencia del uso de materiales biológicos y degradables, se han realizado diversos estudios de películas y recubrimientos elaborados a partir de biomoléculas que pueden ser ingeridas junto con el producto.

La problemática que presenta la elaboración de películas a partir de biopolímeros surge de la necesidad de contrarrestar deficiencias (propiedades mecánicas pobres, alta permeabilidad, difícil manejo), generalmente con la adición de otros biopolímeros o de plastificantes. La adición de un recubrimiento a un producto, además, no debe interferir con las propiedades del alimento, o debe interferir mínimamente con ellas, y la formulación de la película o recubrimiento deberá ser de bajo costo y proveniente de una fuente renovable y abundante.

El uso de polisacáridos en la industria alimentaria es muy amplio, sus usos como estabilizantes, gelificantes y espesantes han sido ampliamente estudiados. Las películas elaboradas a partir de una matriz de polisacárido, son transparentes y las propiedades mecánicas que presentan son moderadas, generalmente siendo necesaria la adición de un agente plastificante. El uso de polisacáridos para películas y recubrimientos, sin embargo, se ve limitado debido a la naturaleza hidrofílica de la estructura molecular de éstos, y se acostumbra la adición de compuestos hidrofóbicos, como ceras y aceites para contrarrestar esta característica.

Los consumidores buscan productos frescos y con buenas propiedades sensoriales (textura, apariencia, sabor) y con largas vidas de anaquel. Las galletas son productos pertenecientes a la industria panadera cuya vida útil se ve limitada por la exposición a condiciones ambientales, la cual resulta en la pérdida de propiedades texturales y la degradación de lípidos que conforman parte importante de la composición del producto.

Un criogel es un compuesto que se obtiene a partir de la congelación y descongelación de geles poliméricos, en los cuales se lleva a cabo un reacomodo estructural, promoviendo las interacciones intramoleculares en las cadenas del polisacárido en dispersión.

Capítulo 1

ANTECEDENTES

1.1 Películas y recubrimientos comestibles

La calidad de un producto alimenticio depende de los cambios físicos, químicos y microbiológicos que ocurren durante su almacenamiento. Es amplia la variedad de métodos para la conservación de un producto; variación de temperatura, reducción de la actividad de agua, control del pH, adición de agentes antimicrobianos, control de la atmósfera de almacenamiento y tecnologías de envasado (Erginkaya, Kalkan y Ünal 2014).

Entre las funciones de los envases para alimentos, la principal desde el punto de vista de calidad del producto, es separar al producto del ambiente, reduciendo la exposición a factores que propicien su deterioro y protegerlo de daños físicos y mecánicos, extendiendo su vida útil (Otoni *et al.*, 2017).

La conciencia del reciclaje y preservación de los recursos naturales ha llevado al interés en el estudio de materiales biológicos y renovables, para disminuir la generación de residuos (Trznadel, 1995). Los materiales para la fabricación de envases biodegradables se clasifican en comestibles y no comestibles (Nur Hanani, Roos y Kerry, 2014).

Un recubrimiento comestible (RC) se puede definir como una matriz transparente, continua y delgada que se estructura alrededor de un alimento generalmente mediante la inmersión del mismo en una solución formadora con el fin de preservar su calidad. Por otra parte, una película comestible (PC) es una matriz preformada, obtenida por moldeo, cuyo espesor es siempre mayor al de los RC (Fernández-Valdés *et al.*, 2015).

Tanto las películas como los recubrimientos tienen el objetivo de minimizar la interacción del producto y el medio ambiente (Hagenmaier y Shaw, 1990), con el objetivo de asegurar su conservación, sin afectar su calidad y vida útil.

Los materiales para la elaboración de un RC deben cumplir con la legislación y ser seguros para su consumo (GRAS, por sus siglas en inglés; “*Generally Recognized As Safe*”) (García *et al.*, 2009). A través de los años el uso de los RC ha cobrado gran importancia, debido a la creciente demanda de productos alimenticios frescos.

El uso de los recubrimientos comestibles y su aplicación han evolucionado y actualmente se puede encontrar una gran variedad de productos recubiertos, donde pueden actuar reemplazando o fortificando las barreras naturales de los productos, entre los cuales se encuentran frutas, verduras, productos cárnicos y productos horneados.

La investigación reciente se ha centrado en la elaboración de envases para alimentos a partir de nuevos componentes y combinaciones de éstos, además de la búsqueda de diversas fuentes de obtención de materia prima e incorporación de antimicrobianos o aditivos que mejoren la calidad y atributos de los productos recubiertos (Velázquez-Moreira y Guerrero, 2014).

Una de las mayores ventajas de usar sistemas de envase comestibles, en comparación con los sintéticos, es que forman parte integral del producto, pueden ser consumidos sin generación de residuos e incluso, se pueden adicionar con componentes funcionales y sustancias activas como antioxidantes, agentes antimicrobianos, nutrientes y agentes de sabor o

aromáticos, para mejorar la estabilidad e inocuidad, agregar valor nutrimental al alimento o complementar sus propiedades (Escobar *et al.*, 2009; Trinetta y Cutter, 2016; Krochta y De Mulder-Johnston, 1997).

Los recubrimientos y películas comestibles, además de ser biodegradables, ofrecen un uso lucrativo para los materiales de desecho agrícolas, ya que de ellos se puede obtener nueva materia prima para su elaboración (Tomasula, 2009).

Tanto las películas como los recubrimientos comestibles usualmente se derivan de materias primas renovables y biodegradables, sin embargo su característica de mayor interés es su capacidad para extender la vida de anaquel de un producto, que dependerá de sus propiedades de barrera contra la humedad, O₂ y CO₂. Esta permeabilidad a su vez se ve influenciada directamente por la composición química y estructura del polímero formador de la película (Zhao y McDaniel, 2005), así como de la forma de aplicación al alimento (Pérez *et al.*, 2003). Algunos métodos de aplicación de recubrimientos comestibles son:

- Por inmersión: el producto se sumerge por completo en la solución filmogénica, se deja escurrir el exceso, mientras el resto adherido a la superficie del material se seca y solidifica. Se aplica principalmente sobre frutas, verduras y carnes de geometría irregular.
- Por goteo: éste método de aplicación ofrece la posibilidad de gotear la solución formadora sobre la superficie del producto o su aplicación con brochas, sin embargo el recubrimiento resultante es irregular debido al tamaño de gota.
- Con lecho fluidizado: se puede emplear para aplicar una capa delgada del recubrimiento a partículas de baja densidad o de tamaño reducido. En alimentos se emplea para recubrir algunos productos de panadería.
- Por aspersion: se emplea cuando se desea una capa delgada y uniforme. Es el método más común para el recubrimiento de frutas y verduras, especialmente con el desarrollo de aplicadores de aspersion

de alta presión. También se utiliza este método al aplicar el recubrimiento a una sola cara del producto.

La aplicación de un RC, especialmente al tratarse de productos perecederos, está condicionada por factores tales como el costo, la disponibilidad de la materia prima, la funcionalidad, propiedades mecánicas y de barrera, además de la aceptabilidad sensorial. Es por esto que la formulación de cada envase depende de la aplicación que se requiere; la materia prima, es decir, el componente que conforma la matriz del RC determina las propiedades mecánicas y de barrera del producto resultante. Diversos materiales han sido investigados para la formación de películas, ya sea individualmente o en sinergia con otros compuestos.

Los polisacáridos, las proteínas y los lípidos han sido empleados en la elaboración de películas y recubrimientos comestibles, cuyas propiedades mecánicas y de barrera dependen completamente del material del cual se compone y el método de elaboración, de los cuales, aquellos elaborados con un solo componente presentan deficiencias en propiedades mecánicas o alta permeabilidad a diversos componentes.

Sin importar el material que se utilice para la elaboración de la película, esta debe tener propiedades funcionales adecuadas para su aplicación (Kumari *et al.*, 2017), es por esta razón que frecuentemente se emplea la combinación de dos o más compuestos con el objetivo de contrarrestar dichas deficiencias y mejorar las características del producto resultante (Aguilar-Méndez *et al.*, 2012).

El estudio de la estructura e interacciones de los componentes proporciona una visión más amplia de los aspectos fundamentales de la naturaleza del material y las posibles aplicaciones tecnológicas (García *et al.*, 2009).

En lo que a recubrimientos y películas elaborados a base de polisacáridos se refiere, existe gran variedad de materiales estudiados y de diversos orígenes y fuentes de obtención; plantas (pectinas y derivados de celulosa), algas (alginatos y carragenina), extracto de tejido conectivo de crustáceos (quitosán),

bacterias (pulgano, levadura y elinano). Dichos materiales se han utilizado para disminuir la transferencia de humedad en los productos alimenticios (Lacroix, 2009).

Las películas elaboradas con polisacáridos generalmente no presentan buenas propiedades mecánicas, ya que resultan rígidas y fracturables y aunque presentan buena barrera contra compuestos de baja polaridad, como compuestos aromáticos, oxígeno y dióxido de carbono, no ofrecen una buena barrera contra la humedad (Parra *et al.*, 2004).

1.1.1 Plastificantes

Debido a las limitaciones que presentan las películas o recubrimientos elaborados de polisacáridos en cuanto a propiedades mecánicas, se ha estudiado la adición de agentes plastificantes a la solución formadora, éstos son compuestos generalmente de bajo peso molecular y poco volátiles (Enrione *et al.*, 2010).

Un plastificante actúa reduciendo las interacciones intermoleculares, aumentando la movilidad de las cadenas biopoliméricas de la estructura, reduciendo la fracturabilidad y rigidez de la película y facilitando así su manejo mejorando su resistencia mecánica (Cissé *et al.*, 2012).

A nivel industrial un plastificante se clasifica dentro de dos categorías; primario o secundario. En el caso de los primarios, éstos son fácilmente solubles en la matriz polimérica y no exudan del producto final, los secundarios por otra parte, presentan una compatibilidad limitada con el polímero. Desde el punto de vista de la formación de películas, se clasifica a un plastificante como soluble o insoluble en agua, y el tipo y proporción empleada afectarán en gran medida las propiedades de la película cuando ésta se forma a partir de una dispersión acuosa (Siepmann, Paeratakul y Bodmeier, 1998).

Un agente plastificante reduce la temperatura de transición vítrea (T_g) de la estructura polimérica, reduciendo su fragilidad en un mayor intervalo de temperaturas y esto mejora su flexibilidad, extensibilidad y resistencia al impacto (Campos, Gerschenson y Flores, 2011). Este aditivo añadido a la solución formadora de película debe ser afín, tanto con el polímero como con el disolvente, es decir que debe ser miscible en la mezcla para evitar la separación prematura de la solución durante el secado.

La concentración del plastificante utilizado en la elaboración de una película usualmente varía entre 10-60g/100g de polímero seco, dependiendo de la flexibilidad deseada (Guilbert, Gontard y Gorris, 1996).

Ya que la estructura molecular de los compuestos plastificantes debe ser afín, principalmente en términos de polaridad, a aquella del polímero con el cual interactúan, en el caso de los carbohidratos se emplean ampliamente los polioles, especialmente el glicerol y el sorbitol ya que estos reducen los puentes de hidrógeno intermoleculares y por consiguiente aumentan el volumen molecular libre y la movilidad de la estructura (Santana y Kieckbusch, 2013). Sin embargo esto provoca también un incremento en la permeabilidad a la humedad de la película o recubrimiento resultante.

A pesar de su alta higroscopicidad, el glicerol es el poliol más ampliamente adicionado para la elaboración de películas por su mayor estabilidad y compatibilidad con las cadenas hidrofílicas biopoliméricas, en comparación con otros compuestos como el sorbitol o polietilenglicol (Fernández Cevera *et al.*, 2004).

Los grupos hidroxilo en la estructura del glicerol le permiten vincularse por medio de puentes de hidrógeno con las cadenas del almidón, impidiendo que haya interacciones polímero-polímero en el sistema. La reducción de estas interacciones es lo que tiene como efecto el aumento de la flexibilidad de la película resultante.

En cualquier plastificante polar el tamaño molecular, la configuración y el número total de grupos hidroxilo, afectan la calidad y cantidad de interacciones entre el plastificante y las cadenas poliméricas (Yang y Paulson, 2000).

1.1.2 Permeabilidad de un material polimérico

La permeabilidad es una propiedad de los materiales porosos que cuantifica la facilidad relativa con la cual una sustancia se transporta a través del material (Figura y Teixeira, 2007).

En lo que a el envasado de productos alimenticios respecta, la permeabilidad al vapor de agua (PVA) es la propiedad más estudiada, principalmente por el papel que desempeña el agua en las reacciones deteriorativas (Ayranci y Tunc, 2003). Sin embargo, una película biodegradable y comestible con propiedades adecuadas de permeación puede ser ineficiente si sus propiedades mecánicas no permiten mantener la integridad de la película durante el manejo o transporte (Briassoulis, 2006).

Los polisacáridos, siendo moléculas de naturaleza hidrofílica, pueden resultar deficientes como barreras físicas contra la humedad. El método por el cual reducen la transferencia de humedad es reteniendo el agua en su estructura, misma que de otro modo ingresaría al alimento o se liberaría al ambiente (Kester y Fennema, 1986). Adicionalmente a prevenir la transferencia de vapor de agua, algunos polisacáridos tienen una baja permeabilidad al oxígeno, lo cual los hace atractivos para su aplicación en ciertos productos alimenticios (Lacroix, 2009).

La permeabilidad en materiales poliméricos se relaciona directamente con la cantidad de grupos hidroxilo (-OH) en la estructura molecular del material (Henrique *et al.*, 2007). Las condiciones ambientales también tienen un efecto directo sobre la transferencia de humedad; una mayor humedad relativa y

menor temperatura de almacenamiento resultan en una mayor permeabilidad del envase (Kemper y Fennema, 1984).

Si se considera a una película biodegradable, que representa una geometría simple, como una capa delgada el principal mecanismo de transferencia de masa es la difusión molecular, con la concentración del componente de interés siendo diferente en ambos lados de la película (Tapia-Blácido, Maniglia y Tosi, 2018).

La integridad del recubrimiento es un factor crítico para su buen desempeño, y depende de su tensión superficial, flexibilidad y adhesión al sustrato alimenticio. Las matrices sin plastificante resultan quebradizas y rígidas después del secado, lo cual genera rupturas o grietas, sobre todo en aplicaciones a productos de geometría irregular (García *et al.*, 2009).

En un material polimérico constante (sin rupturas o agujeros) el principal mecanismo para el flujo de gases y vapor es la difusión activada. Esto significa que el vapor se disuelve en la matriz polimérica del lado de mayor concentración, se difunde a través del espesor del recubrimiento impulsado por un gradiente de concentración y se evapora del otro lado en la superficie de menor concentración inicial, es decir, adsorción en el lado de mayor concentración de humedad, difusión y desorción del lado de menor concentración de humedad (Figura 1.2).

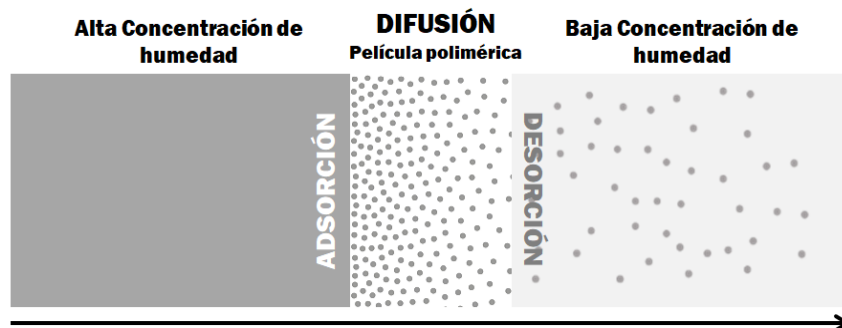


Figura 1.1. Permeabilidad de vapor de agua a través de una película polimérica (Skurtys *et al.*, 2011).

La difusión a través de la película, se ve afectada por el tamaño y forma de sus poros, así como la polaridad del material y grado de interacción intermolecular. También la cristalinidad tiene un efecto significativo sobre la permeabilidad y solubilidad del recubrimiento. En general, a mayor cristalinidad de la estructura, menor permeabilidad (McHugh y Krochta, 1994a; Perez-Gago y Krochta, 2000).

En el caso de una película biopolimérica la permeabilidad al vapor de agua se puede determinar mediante las ecuaciones 1 y 2:

$$VTVA = \frac{J}{t * A} \quad \dots \text{Ec. 1}$$

Donde VTVA es la velocidad de transferencia de vapor de agua ($\text{g}/\text{m}^2\text{s}$), J es la pendiente de la curva masa de vapor de agua transferida (g), t es el tiempo de ensayo (s) y A es el área de transferencia en la película (m^2). Con el valor de VTVA se puede obtener la permeabilidad al vapor de agua PVA ($\text{g}/\text{Pa}\cdot\text{s}\cdot\text{m}$):

$$PVA = \frac{VTVA * L}{\Delta P_{\text{vap}}} \quad \dots \text{Ec 2}$$

Donde L es el espesor de la película (m) y ΔP_{vap} es el diferencial de presiones parciales de vapor de agua en ambos lados de la película (Pa) (Joaqui y Villada, 2013).

Conocer las propiedades de barrera de un envase, sobre todo en lo que al vapor de agua concierne, es de gran importancia ya que el contenido de humedad en un producto desempeña un papel crucial sobre su deterioro.

Controlando la migración de humedad desde y hacia un producto, se puede tener mayor control sobre:

- La estabilidad del sistema.
- El desarrollo de microorganismos.
- Mantenimiento de propiedades mecánicas texturales.
- Control de reacciones enzimáticas, y autolíticas.

Es entonces que el envase tiene un efecto significativo sobre la vida útil de un producto alimenticio. Los recubrimientos comestibles pueden cumplir la función de regular la transferencia de vapor de agua entre el producto y el medio. La investigación respecto a la tecnología de envases comestibles busca reemplazar o suplementar materiales sintéticos, para reducir la generación de residuos e incrementar la biodegradabilidad de éstos (McHugh y Krochta, 1994b).

1.2 Almidón como matriz estructural de películas y recubrimientos comestibles

Los polisacáridos son macromoléculas constituidas por más de diez monosacáridos unidos por distintos enlaces glucosídicos. Se encuentran como cadenas lineales o ramificadas y a su vez pueden estar integradas por un solo tipo de monosacárido (homopolisacárido), como es el caso del almidón conformado por unidades monoméricas de glucosa.

El almidón es el carbohidrato de reserva más abundante en plantas, se encuentra en hojas, flores, frutos, semillas, diferentes tipos de tallos y raíces. Se almacena y se moviliza cíclicamente durante la germinación de la semilla, maduración de los frutos y el brote de los tubérculos. En los cereales la síntesis y almacenamiento de almidón se llevan a cabo en el endospermo por medio de enzimas biosintetasas (Cao, Hu y Wang, 2012).

La composición y arreglo estructural del almidón son propios de cada especie botánica. La fuente más común de obtención es el maíz del cual representa entre 30-70% de masa seca, otras fuentes comunes incluyen trigo, papa, tapioca y arroz.

El almidón se usa para producir películas biodegradables (en concentraciones de 2-4.5%) (García *et al.*, 2009), y busca reemplazar parcial o completamente a los polímeros de origen sintético (Erginkaya, Kalkan y Unal, 2014), esto se

logra incorporando almidón a las mezclas de envases plásticos para aumentar su fragmentación y degradación (Malucelli *et al.*, 2015).

Tiene muchas aplicaciones debido a sus propiedades fisicoquímicas y funcionales y gracias a su bajo costo y abundancia es muy empleado en la industria alimentaria. Cumple con funciones como espesante, estabilizante de geles y emulsiones, agente de relleno (favoreciendo la retención de agua) y gelificante.

Los recubrimientos y películas comestibles deben poseer ciertas propiedades mecánicas y físicas, sin embargo algunos tipos de almidón no cumplen con las propiedades adecuadas para la formación de películas, por lo cual es necesaria la adición de un agente plastificante (Ployetchara y Gohtani, 2018).

El almidón es un producto renovable, accesible y abundante, por lo cual resulta conveniente para la elaboración de películas y recubrimientos biopoliméricos de bajo costo y alta capacidad de producción. Entre las desventajas de su uso se encuentra la baja resistencia mecánica y la elevada afinidad al agua que presenta el sistema.

1.2.1 Estructura del almidón: amilosa y amilopectina

Los gránulos de almidón se sintetizan en una gran variedad de tejidos de muchas especies vegetales, poseen una estructura compleja que independientemente de su origen botánico se compone principalmente de dos polisacáridos: amilosa y amilopectina (Figura 1.3), y en mucho menor proporción, algunas otras moléculas intermedias que poseen propiedades de ambos polisacáridos (Ketthaisong *et al.*, 2015).

La amilosa es una molécula lineal compuesta de unidades de D-glucopiranosas unidas por enlaces glucosídicos α -1 \rightarrow 4 (Guan *et al.*, 1996) y normalmente representa entre 15-30% de la estructura del almidón, la amilopectina por consiguiente constituye entre 70 y 85% de la estructura.

La amilopectina está conformada por cadenas lineales relativamente cortas de unidades de D-glucopiranosas unidas por enlaces glucosídicos α -1 \rightarrow 4 y tiene ramificaciones en las posiciones α -1 \rightarrow 6, las cuales representan alrededor de 5% de la estructura del polisacárido (Bertoft *et al.*, 2008).

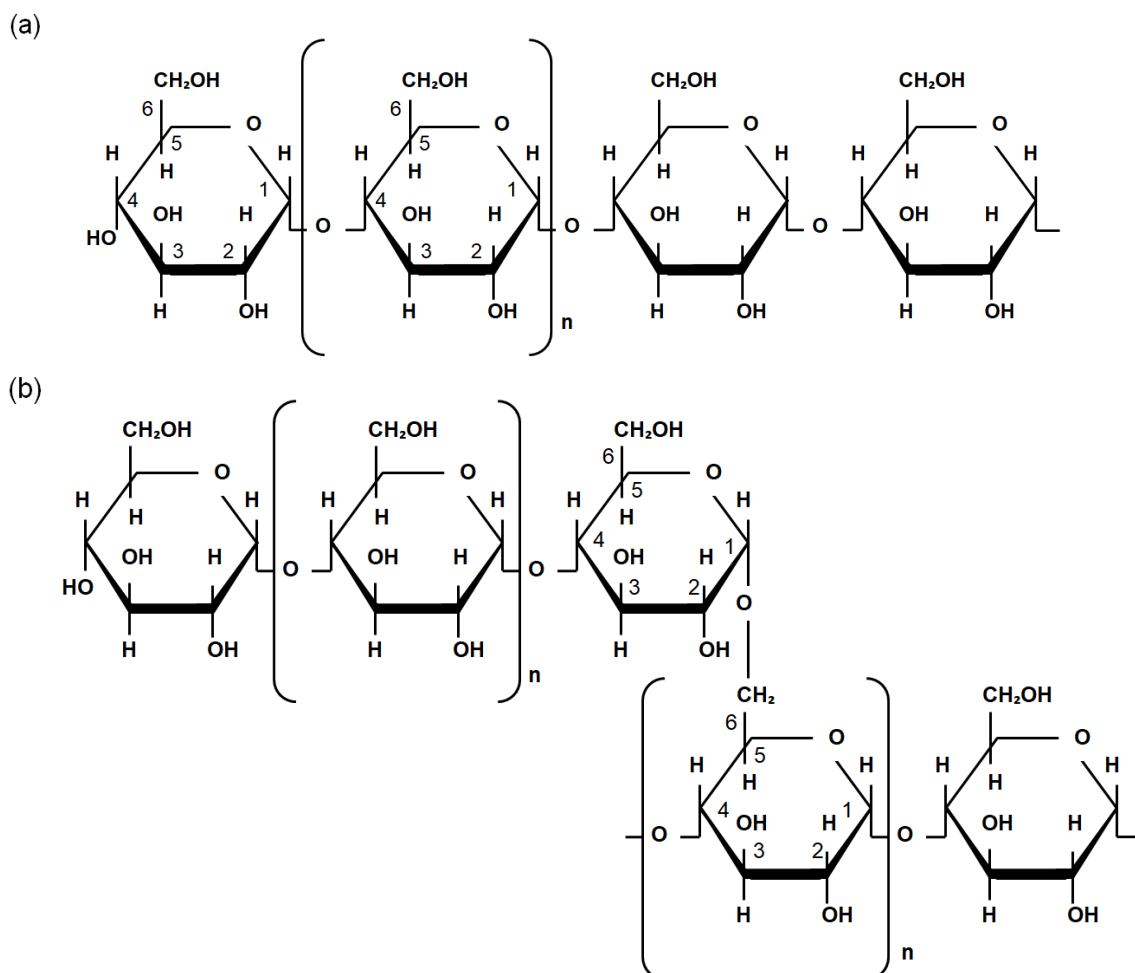


Figura 1.2. Estructura general de polisacáridos de D-glucopiranosas que componen al almidón; amilosa (a) y amilopectina (b).

La proporción de estos polímeros de glucosa es variable dependiendo de su origen botánico y determina las propiedades fisicoquímicas del almidón, y por lo tanto las aplicaciones para las que mejor se adecúa. Se extrae para diversos

usos, principalmente en la industria alimentaria, textil, y papelera (De Oliveira *et al.*, 2014).

Las moléculas de amilosa y amilopectina se encuentran en conjunto en agregados semi-cristalinos, los cuales conforman los gránulos de almidón. En estos gránulos las moléculas se encuentran estrechamente interrelacionadas, así que tienen poca afinidad al agua y no resultan funcionales (Blanshard, 1987). Si los gránulos de almidón permanecieran en su estado inerte (como se encuentran en la naturaleza) no resultarían útiles para la gran mayoría de sus aplicaciones. Algunas de las restricciones que presentan son la baja solubilidad en agua fría, baja estabilidad al proceso de congelación-descongelación y sinéresis, lo que limita mucho su funcionalidad (De Oliveira *et al.*, 2014). Sin embargo, al aplicar calor al almidón en presencia de agua, los gránulos se hinchan e hidratan, se pierde el orden molecular y es cuando se inicia el proceso de gelificación.

Generalmente los almidones con alto contenido de amilosa tienen temperaturas de gelificación más altas, ya que las moléculas lineales se encuentran en un arreglo más denso que la amilopectina en el gránulo de almidón (Gago *et al.*, 2014).

Los polisacáridos que conforman al almidón pueden formar una estructura de arreglo semi-cristalino, formando una matriz de gránulos de material amorfo (constituido por la amilosa) y cristalino (amilopectina) (Gunarathe y Corke, 2004; Jenkins, Cameron y Donald, 1993).

1.2.2 Almidón waxy

El maíz ceroso (*Zea mays cerifina*) es un tipo de maíz que se ha desarrollado por selección genética y cultivado en varios países asiáticos. Se ha obtenido por cruce de distintas variedades, para obtener el rendimiento funcional en función del contenido de amilopectina (Lertrat y Thongnarin, 2008).

El almidón de maíz representa alrededor del 80% del almidón disponible comercialmente. No obstante, los almidones nativos sin tratamiento o modificaciones son muy débiles estructuralmente, lo cual limita su funcionalidad y aplicaciones. Estos compuestos pueden sufrir fácilmente retrogradación y los geles formados a partir de estos presentan sinéresis. La hibridación y otras técnicas de modificación genética ofrecen opciones para reducir las limitaciones del almidón obtenido (Malucelli *et al.*, 2015).

Este tipo de almidón ha recibido atención en los últimos años, ya que al ser un almidón de digestión lenta, se puede utilizar como suplemento alimenticio y complemento dietético que ayude a prevenir síndromes metabólicos, como la diabetes (Miao *et al.*, 2011).

Los almidones waxy o cerosos, se conocen así debido a la apariencia cerosa del tejido del endospermo del cual se obtienen; estos tejidos contienen una cantidad mínima de amilosa en su composición ($\leq 1\%$), lo cual le confiere propiedades distintivas, como mayor viscosidad y poder de hinchamiento (Hung, Maeda y Morita, 2007), y menor temperatura de gelificación, además de conservar sus propiedades después de la congelación (Yoo y Jane, 2002).

El almidón waxy con bajo contenido de estructuras lineales es térmicamente más estable (Julinová *et al.*, 2008). También se ha reportado una correlación entre el contenido de amilosa y el grado de retrogradación de un gel, favoreciendo la estabilidad de un sistema de almidón waxy por su bajo contenido de amilosa (Liu *et al.*, 2012).

Las diferencias en las propiedades reológicas del almidón waxy respecto a otros almidones nativos, sugieren que su estructura granular y organización estructural difieren significativamente (Gago *et al.*, 2014), además de presentar distintas propiedades texturales en función de la longitud de las cadenas de amilopectina (Ong y Blanshard, 1995).

1.3 Criogeles

Los criogeles (del griego “κρύο(ς)/kryo(s)”; frío) son materiales poliméricos macroporosos de poros interconectados que resultan del tratamiento criogénico o crioestructuración de un precursor que puede ser una solución o dispersión capaz de formar un gel (Zhang, Zhang y Wu, 2013).

Ya sea que se elaboren a partir de polímeros naturales o sintéticos, los criogeles tienen aplicaciones sobre todo en el área farmacéutica y biomédica, donde se utilizan como soporte tridimensional en el cultivo de células o en inmovilización de enzimas, entre otras aplicaciones (Mattiasson, 2014).

1.3.1 Hidrogeles como precursores de criogel

Los hidrocoloides (proteínas y polisacáridos) son polímeros, de origen natural o sintético, de largas cadenas y alto peso molecular que pueden absorber y retener una cantidad significativa de agua. Al ser dispersados en agua proporcionan un efecto espesante, sin embargo sólo algunos, entre ellos el almidón, son capaces de la formación de un gel bajo ciertas condiciones de proceso, por medio de la formación de una red tridimensional de cadenas poliméricas interconectadas, dentro de las cuales se liga al sistema acuoso (Dziezak, 1991).

Los geles poliméricos pertenecen a la clase más importante de polímeros funcionales en la biotecnología moderna. Son materiales utilizados en aplicaciones farmacéuticas, operaciones biotecnológicas de separación, procesamiento de productos agrícolas, sensores, entre otros (Okay y Lozinsky, 2014).

Un gel se define como un polímero inmovilizado por interacción de sus cadenas macromoleculares con un solvente, cuando el solvente es agua se habla de un hidrogel. La morfología del sistema depende de la estructura de los polímeros

que lo constituyen y del método y condiciones de formación (Lozinsky y Okay, 2014).

La gelificación ocurre cuando el agua se difunde en el gránulo de almidón y ocurre primero en la región estructural amorfa, favorecida por interacciones entre el polisacárido y el disolvente (puentes de hidrógeno), y posteriormente se extiende a la región cristalina (Syverud *et al.*, 2011). Este proceso tiene lugar a temperaturas superiores a los 60°C, con variaciones dependientes del tipo de almidón.

En el caso de películas y recubrimientos de polisacáridos, en general, el mecanismo de formación es el rompimiento de segmentos poliméricos y reformación de las cadenas en una matriz o un gel, seguido de la evaporación del solvente (Park *et al.*, 2014).

El cambio más evidente durante la gelificación es el aumento de la viscosidad, efecto del hinchamiento y desordenamiento de las estructuras del almidón. Si se aplican temperaturas mayores a la de gelificación al sistema, los gránulos se hinchan más, hasta que eventualmente pierden su integridad e identidad (retrogradación), liberando amilosa y amilopectina a la solución adyacente (Kramer, 2009).

Durante la gelificación en almidones cerosos en los cuales el contenido de amilosa es despreciable, las moléculas de amilopectina permanecen en el interior del gránulo, donde ocurre el hinchamiento y al prolongar el proceso de calentamiento del sistema, los gránulos se rompen y el sistema se convierte en una dispersión macromolecular de amilopectina (Schirmer *et al.*, 2013).

La presencia de amilopectina reduce el punto de fusión en la región cristalina y por consiguiente, también la cantidad de energía necesaria para comenzar la gelificación del sistema (Roshafima *et al.*, 2012). Cuando un sistema de este tipo se congela y descongela, se produce una interacción polímero-polímero de gran intensidad que finalmente conduce a la formación de uniones estables de

la red tridimensional, es decir un aumento en la proporción de la fase cristalina en el sistema, la cual pasa a convertirse en un criogel.

1.3.2 Mecanismo de formación de un criogel

El arreglo estructural de un hidrogel que es sometido a un proceso de criogelificación (congelación-descongelación) cambia significativamente en función de los parámetros del proceso (concentración del polímero, temperatura, número de ciclos de congelación-descongelación, tipo de solvente).

A nivel microscópico la estructura de un criogel se conforma de tres fases; una fase acuosa con baja concentración de polímero, una fase amorfa, y una fase cristalina que restringe en cierto grado el movimiento de la fase amorfa.

El solvente cristaliza al congelar el hidrogel, (cuando el solvente es agua, los cristales de hielo ocupan 80-95% del volumen del sistema) una congelación rápida resulta en la formación de cristales de agua pequeños y desordenados, mientras que una menor velocidad de congelación resulta en cristales grandes y ordenados (Gun'ko, Savina y Mikhalovsky, 2013; Yang *et al.*, 2016).

El soluto se concentra en la región que aún se encuentra en estado líquido, (microfase de líquido sin congelar) donde se concentra, por efecto del desplazamiento que produce el aumento de volumen del agua al congelar, también conocido como crioconcentración (Gun'ko, Savina y Mikhalovsky, 2013).

Las interacciones polímero-polímero de gran intensidad que ocurren, conducen a la formación de uniones estables de la red tridimensional, es decir, un aumento en la proporción de la fase cristalina en el sistema.

Después de la descongelación el sistema se ha convertido en un criogel, un material macroporoso, cuya estructura de poros interconectados (que pueden

medir entre unos cuantos micrómetros hasta cientos de ellos (Lozinsky et al., 2003), está determinada por el tamaño y geometría de los cristales de hielo formados durante la congelación, que funcionan como porógenos y que a su vez están influenciados por la velocidad de congelación del gel (Yang et al., 2013).

El mecanismo general descrito para la formación de un criogel se esquematiza en la Figura 1.3:

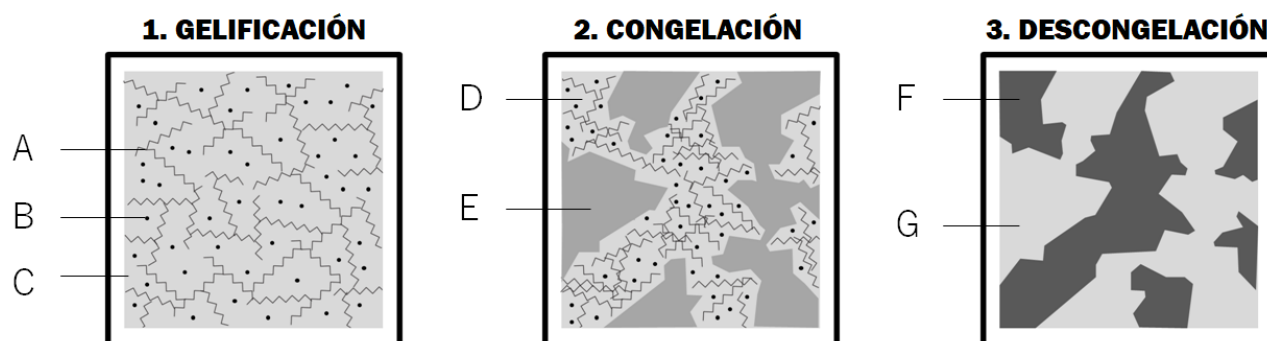


Figura 1.3. Mecanismo general de formación de criogel. A. Moléculas de alto peso molecular precursoras del sistema disperso (gel); B. Compuestos solubles de bajo peso molecular; C. Solvente; D. Microfase de líquido sin congelar; E. Cristales de solvente congelado; F. Estructura polimérica del criogel; G. Solvente descongelado en los macroporos (Lozinsky, 2009).

La estabilidad de la red polimérica incluso a temperaturas ambientales se debe a las interacciones intermoleculares originadas por la vinculación de los grupos hidroxilo (-OH) de las cadenas poliméricas mediante puentes de hidrógeno.

De acuerdo a lo reportado por Kofinas, Cohen y Halasa (1994), las moléculas de un gas son poco capaces de permear a través de polímeros cristalinos, ya que son insolubles en el material. Así que la permeabilidad de un gas o un sistema gaseoso en un polímero cristalino se limita a las regiones amorfas del material. La reducción de la permeabilidad es, entonces, debida a la

disminución del volumen disponible dentro del sistema para la penetración de vapor de agua.

1.4 Galletas saladas

Las galletas saladas o *crackers* representan una línea de producción importante en la industria panadera. Elaboradas a base de harina, grasa y sal, se consumen como sustituto del pan, y tienen una vida de anaquel más prolongada que éste último (Li, Hou y Chen, 2013; Puma-Isuiza *et al.*, 2018; Manley, 2011).

La clasificación de estos productos conocida como galletas tipo *soda crackers*, involucra un período prolongado de fermentación (~24 horas). Posteriormente la masa se lamina y se incorpora la grasa que contribuye a la textura crujiente del producto terminado (Manley, 2011; Filipčev, Bodroža-Solarov y Brkljača, 2012).

1.4.1 Estabilidad y vida útil del producto

La estabilidad durante el almacenamiento se considera como la conservación de las propiedades sensoriales y fisicoquímicas y la ausencia de fenómenos microbiológicos. Los cambios físicos usualmente son acompañados por reacciones químicas subsecuentes y limitan la vida útil del producto (Yang *et al.* 2013; Baixauli, Salvador y Fiszman, 2008; Nhouchi, Botsoa y Karoui, 2018).

En función al contenido de humedad, la vida útil estimada de las galletas saladas es de 123 días a 20 °C (Puma-Isuiza *et al.* 2018)

En galletas saladas el fin de la vida de anaquel se asocia a la presencia de envejecimiento físico y la oxidación lipídica. Las galletas saladas tipo *cracker* contienen una cantidad importante de lípidos, el grado de saturación de éstos influye en la estabilidad oxidativa del producto. A mayor grado de insaturación de la grasa o aceite presente en un alimento, mayor riesgo de enranciamiento.

La rancidez puede ser hidrolítica u oxidativa, cuyos productos son ácidos grasos y peróxidos, respectivamente (Carrillo-Inungaray y Munguía, 2013).

Otro proceso que afecta a los productos de panadería es el endurecimiento o *staling*, que ocurre durante el almacenamiento de productos de panadería y se considera uno de los mayores defectos de este tipo de productos y la principal causa de rechazo del consumidor. El endurecimiento de la miga y degradación son indicadores de la pérdida de frescura (Ying *et al.*, 2007; Zhu, 2016).

La redistribución dinámica de la humedad se ha considerado como la causa del endurecimiento en los productos alveolares. Entre los procesos fisicoquímicos que dan lugar a este fenómeno se encuentra la recristalización del almidón, la modificación de la temperatura de transición vítrea y la disminución de la plasticidad de la red que forma el gluten (Monteau *et al.*, 2017).

La propuesta del proyecto se basa en que al aplicar un recubrimiento de criogel de almidón waxy a galletas saladas, las propiedades del sistema polimérico tienen un efecto positivo, reduciendo la transferencia de la humedad al interior del producto, como consecuencia del grado de interacción intramolecular y proporcionando estabilidad térmica al sistema, retrasando la degradación del mismo.

Capítulo 2

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Objetivo general

Evaluar las propiedades de barrera de un criogel aplicándolo como recubrimiento a galletas saladas para analizar el efecto de la criogelificación sobre el sistema polimérico.

Objetivo particular 1

Establecer la formulación y condiciones de formación de una película a partir de criogel de almidón waxy para analizar la estructura del sistema mediante caracterización fisicoquímica y morfológica.

Objetivo particular 2

Evaluar las propiedades de las galletas con y sin recubrimiento, antes y después de ser expuestas a condiciones ambientales, mediante análisis térmico, textural y espectrométrico para establecer las propiedades de barrera que aporta el criogel.

La secuencia de las actividades realizadas se describe en la Figura 2.1

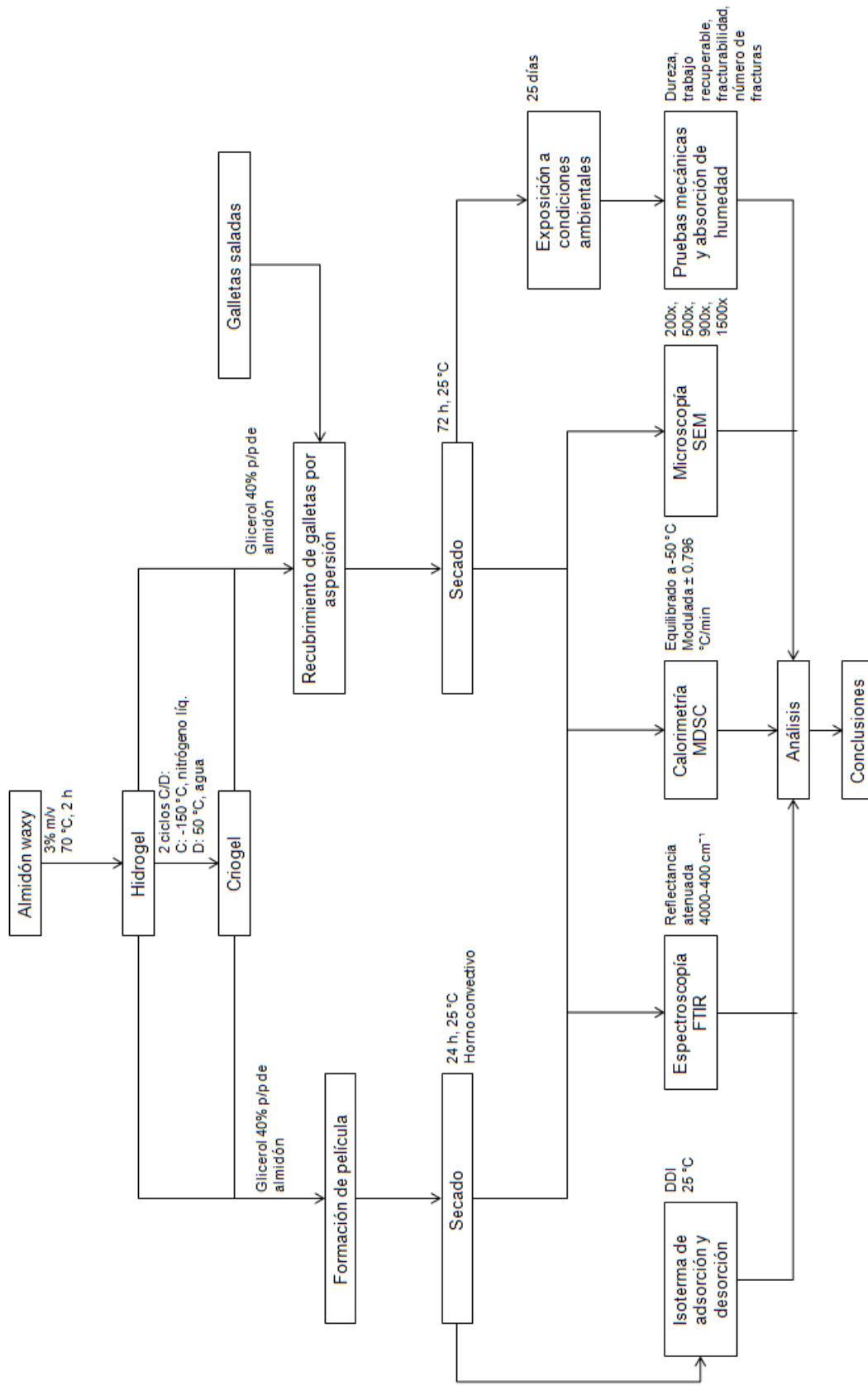


Figura 2.1. Diagrama de flujo de actividades.

2.1 Desarrollo experimental

2.1.1 Preparación del criogel

Para la obtención del criogel, primero se llevó a cabo la formación del sistema precursor; hidrogel de almidón waxy.

El almidón waxy se dispersó con una concentración de 3% m/v en agua destilada a 70 °C durante dos horas, con agitación magnética. La dispersión del polisacárido se envasó en tubos Falcon de 50 mL. El hidrogel que no se utilizó en la misma sesión de su elaboración se mantuvo en refrigeración hasta diez días.

Para la formación del criogel los viales contenedores del hidrogel se sometieron a dos ciclos de congelación-descongelación, en donde en cada ciclo la congelación criogénica consistió en la inmersión en nitrógeno líquido a -150 ± 3 °C por diez minutos y la descongelación se llevó a cabo por inmersión en agua a 50 ± 5 °C por 30 min, de acuerdo a los procedimientos descritos por Giannouli y Morris (2003) y Lozinsky (2002), ambos citados en Coria-Hernández *et al.* (2018).

Los criogeles se mantuvieron en condiciones de refrigeración hasta por diez días.

2.1.2 Formación de la película

Las películas elaboradas con criogel se adicionaron con glicerol como agente plastificante, con el objetivo de mejorar las propiedades mecánicas del producto resultante para facilitar su manejo (menor fracturabilidad y mayor flexibilidad). El glicerol fue medido en una micropipeta Nichiryo Le, con una proporción de 40% p/p de almidón waxy, considerando la densidad del glicerol como 1.26 g/cm³ para los cálculos.

La solución formadora de película se vertió sobre moldes de silicón y se secó a 25 °C por 24 h en horno convectivo. Las películas se almacenaron en bolsas herméticas para minimizar su contaminación por manejo e hidratación por condiciones ambientales.

2.1.3 Recubrimiento de galletas saladas

Las galletas integrales de trigo entero se recubrieron con la finalidad de analizar las propiedades de barrera del sistema polimérico al criogelificar, además de evaluar su interacción con el producto.

El recubrimiento se realizó con la misma solución formadora de película (criogel y 40% p/p de glicerol), por aspersion sobre las galletas con un aerógrafo de gravedad GONI modelo 3503 a 3 bar de presión en el compresor. Se aplicaron cinco capas de recubrimiento a cada lado de las galletas y se dejaron secar almacenándolas por 72 h con gel sílica con cloruro de cobalto como indicador de hidratación.

2.1.4 Propiedades mecánicas y absorción de humedad respecto a tiempo

Las galletas con recubrimiento (después de secar) y las de referencia se expusieron a condiciones ambientales y se evaluó la masa, sin embargo se consideró el día cero de la prueba, hasta el día en que evaluaron las propiedades mecánicas y los valores de masa de ese día fueron considerados como valores iniciales.

Tanto las galletas recubiertas como aquellas de control se dejaron expuestas a condiciones ambientales (~18 °C, 45% humedad relativa), para analizar las propiedades mecánicas del producto en función de la absorción de humedad, la cual se consideró como un cambio en el peso de las muestras, la variación

se determinó en una balanza analítica OHAUS ScoutPro con precisión de 0.01g.

Las propiedades mecánicas se evaluaron en un texturómetro Brookfield CT3 al inicio de la prueba de absorción de humedad y al final, tanto para galletas con recubrimiento de criogel como aquellas sin tratamiento. Como referencia, se evaluaron además galletas recién salidas del envase.

Cada réplica se realizó con tres repeticiones, que a su vez se realizaron en tres zonas distintas de la superficie de cada galleta.

Las condiciones de las pruebas mecánicas fueron las siguientes:

- Valor meta: 10 mm
- Carga de activación: 125 gr
- Velocidad de prueba: 1 mm/s
- Prueba de compresión
- Geometría TA-17, cono de acrílico de 30° y 24 mm de diámetro.

Los parámetros de textura evaluados:

- Dureza [gr]
- Trabajo recuperable [mJ]
- Número de fracturas
- Fracturabilidad [gr]

2.1.5 Microscopía de barrido electrónico (SEM)

La caracterización morfológica del criogel e hidrogel aplicados como películas y el criogel aplicado como recubrimiento en galletas, se realizó mediante microscopía de barrido electrónico (SEM, JEOL JSM-6010LA Intouchscope), a 200x, 500x, 900x, y 1500x. Las muestras fueron recubiertas con oro (Denton Vacuum Desk V), con el fin de dar un carácter conductivo a su superficie, para

analizar los cambios que existen al criogelificar el sistema polimérico y al aplicarlo como recubrimiento a un producto altamente poroso.

2.1.6 Isotherma de adsorción y desorción

Las isothermas de sorción de humedad relacionan a temperatura constante, el contenido de humedad de equilibrio de la muestra y el ambiente con la actividad termodinámica del agua en el producto (Ramírez-Miranda *et al.*, 2014; Schmidt y Won Lee, 2011).

Se realizaron isothermas a 25 °C en un equipo AquaLab VPS (Vapour Sorption Analyzer) para la película de criogel, para evaluar el comportamiento fisicoquímico del sistema.

Se siguió el método dinámico denominado DDI (Dynamic Dew point Isotherm), en el cual se mide la actividad de agua (A_w) utilizando un espejo enfriado como sensor de punto de rocío, y el contenido de humedad en la muestra se mide gravimétricamente con una balanza. Para la curva de adsorción se somete a la muestra a flujo de aire saturado de vapor de agua, mientras que para la curva de desorción se hace pasar aire secado previamente en otra cámara con sulfato de calcio anhidro.

Es un método dinámico ya que la muestra no requiere ser equilibrada a un nivel de A_w conocido, sino que esta última se evalúa directamente en cada punto de la prueba. Sin dichos períodos de equilibrio, el método DDI reduce drásticamente el tiempo requerido para desarrollar la isoterma.

La isoterma se llevó a cabo desde el valor de actividad de agua inicial hasta un valor máximo de 0.920 A_w , con la siguiente configuración:

Tipo: DDI

Resolución: $\pm 0.0100 A_w$

Flujo: 100.0 mL/min

La humedad inicial de la muestra fue 3% y se utilizó para determinar los valores de humedad de la isoterma al someterse a los ciclos de desorción y adsorción y una actividad de agua determinada.

2.1.7 Calorimetría diferencial de barrido modulada (MDSC)

La calorimetría brinda información cualitativa y cuantitativa sobre los cambios físicos y químicos que envuelven procesos exotérmicos, endotérmicos, y cambios en la capacidad calorífica de los materiales (Gill, Sauerbrunn y Reading, 1993).

El análisis térmico se llevó a cabo en un calorímetro TA2920 con nitrógeno como gas de arrastre y tasa de flujo de 60mL/min.

Equilibrado a -50 °C, modulada ± 0.796 °C cada 60 segundos.

Se evaluó una muestra de galleta de referencia (recién desempacada), una de galleta con recubrimiento de criogel de almidón waxy y una sin tratamiento con cuatro días de exposición a condiciones ambientales.

Después de 25 días de exposición a condiciones de humedad y temperatura ambientales se evaluó nuevamente una muestra de galleta con recubrimiento de criogel y una sin tratamiento.

2.1.8 Espectroscopía de transmisión de infrarrojo (FTIR)

La espectroscopía proporciona un espectro de reflexión de las vibraciones de estiramiento de los enlaces de los grupos funcionales diatómicos de las muestras (transmitancia relativa en porcentaje). El equipo dotado de una sonda con fibra óptica permite el análisis directo de la superficie del material de estudio. (Taha *et al.*, 2013; Albert *et al.*, 2011)

La caracterización de los grupos funcionales se llevó a cabo en un espectroscopio FTIR-ATR Frontier SP8000, con un intervalo de reflectancia atenuada de 4000-400cm⁻¹.

Las muestras evaluadas fueron: películas de criogel e hidrogel, galleta sin tratamiento y con recubrimientos de criogel e hidrogel.

Capítulo 3

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se presentan los resultados obtenidos de la fase experimental, con la finalidad de dar solución al problema planteado.

Después de la aplicación del recubrimiento de criogel a las galletas, éstas se almacenaron con gel sílica, ya que si bien la aplicación por aspersion permite un secado más rápido de la solución que otros métodos, se buscó mantener una humedad baja hasta comenzar con las pruebas. Después del almacenamiento, se determinó el peso de las galletas (Figura 3.1).

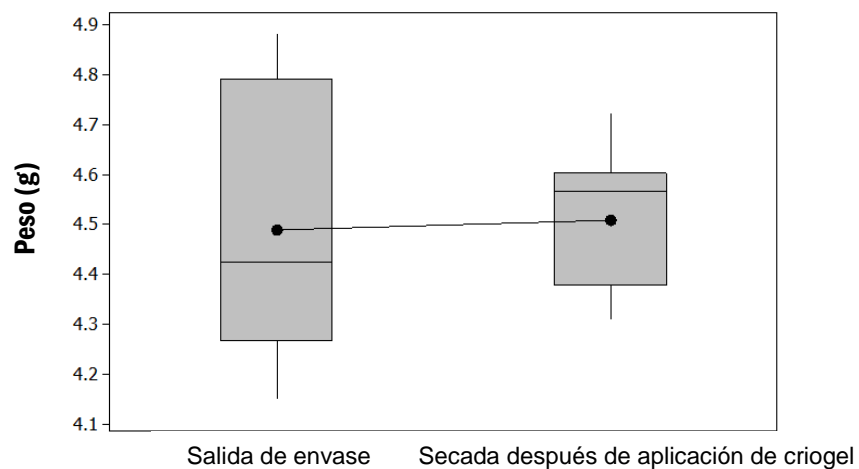


Figura 3.1 Peso de galletas saladas antes y después de la aplicación del recubrimiento de criogel de almidón waxy.

Al aplicar el recubrimiento existe un aumento en el peso en promedio de las muestras, ya que el almidón waxy y parte del agua que conformaba al criogel permanecen sobre la superficie del producto. Sin embargo los valores de peso de las galletas después de la aplicación del recubrimiento no difieren significativamente de las muestras sin tratamiento, así que el aumento de peso no se considera un factor perjudicial sobre la calidad del producto.

3.1 Propiedades mecánicas y absorción de humedad

La Figura 3.2 presenta la absorción de humedad de las galletas saladas sin tratamiento y su contraste respecto a las galletas con aplicación del recubrimiento de criogel.

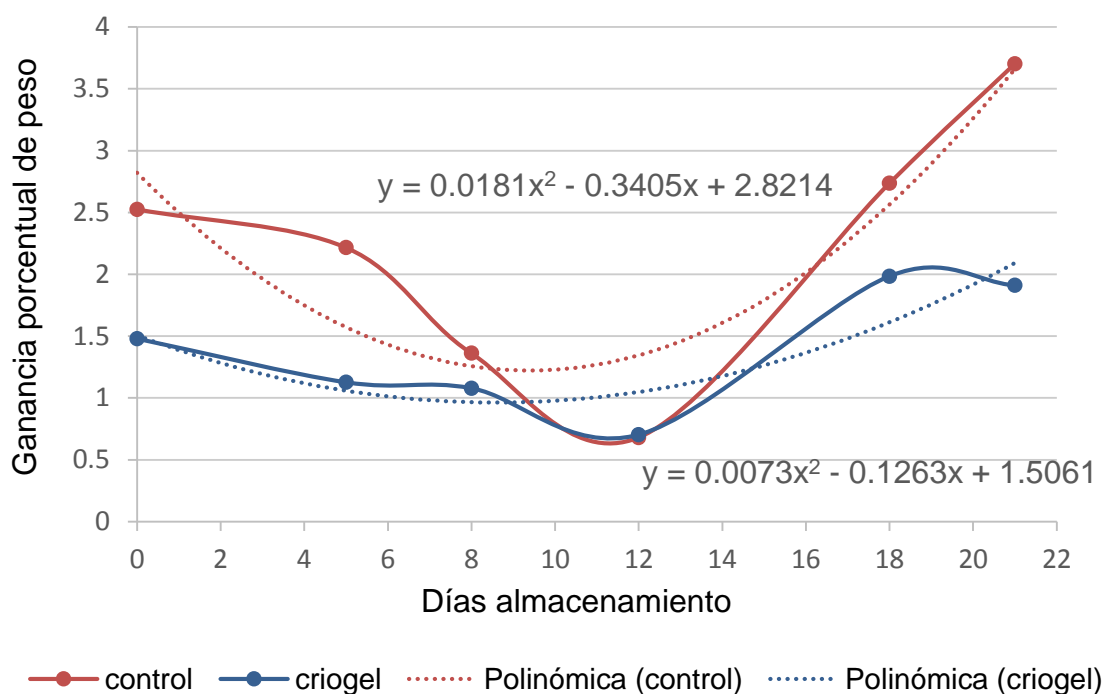


Figura 3.2 Absorción de humedad en peso (%) en galletas saladas como función del tiempo de almacenamiento con exposición a condiciones ambientales.

En la ecuación para las líneas de tendencia polinómica, los términos cuadráticos, que determinan la amplitud de la parábola ($0.0181x^2$ para galleta sin recubrimiento y $0.0073x^2$ para galleta con recubrimiento de criogel) indican que las diferencias entre tratamientos se harán más evidentes en un mayor tiempo de almacenamiento.

Las fluctuaciones en la absorción y desorción de humedad coinciden con aquellas en la humedad relativa (%HR) del ambiente (Tabla 3.1), donde un %HR menor supone una pérdida de humedad en las galletas.

Tabla 3.1 Condiciones ambientales durante prueba de absorción de humedad y propiedades mecánicas de galletas saladas.

Día de prueba	Temperatura (°C)	Humedad relativa (%)
0	18.3	43.2
5	16.7	46.1
8	16.4	41.9
12	15.5	39.8
18	19.1	47.8
21	18.4	47.4

La interacción de un alimento fresco con la humedad y la forma en que ésta se encuentra distribuida en el sistema, afectan sustancialmente las propiedades texturales de un alimento (Hole, 2003).

Las galletas sin tratamiento presentan cambios significativos en la dureza, mientras que las galletas con recubrimiento muestran una disminución desde el día cero respecto a la muestra de referencia, pero presentan menores alteraciones (Figura 3.3).

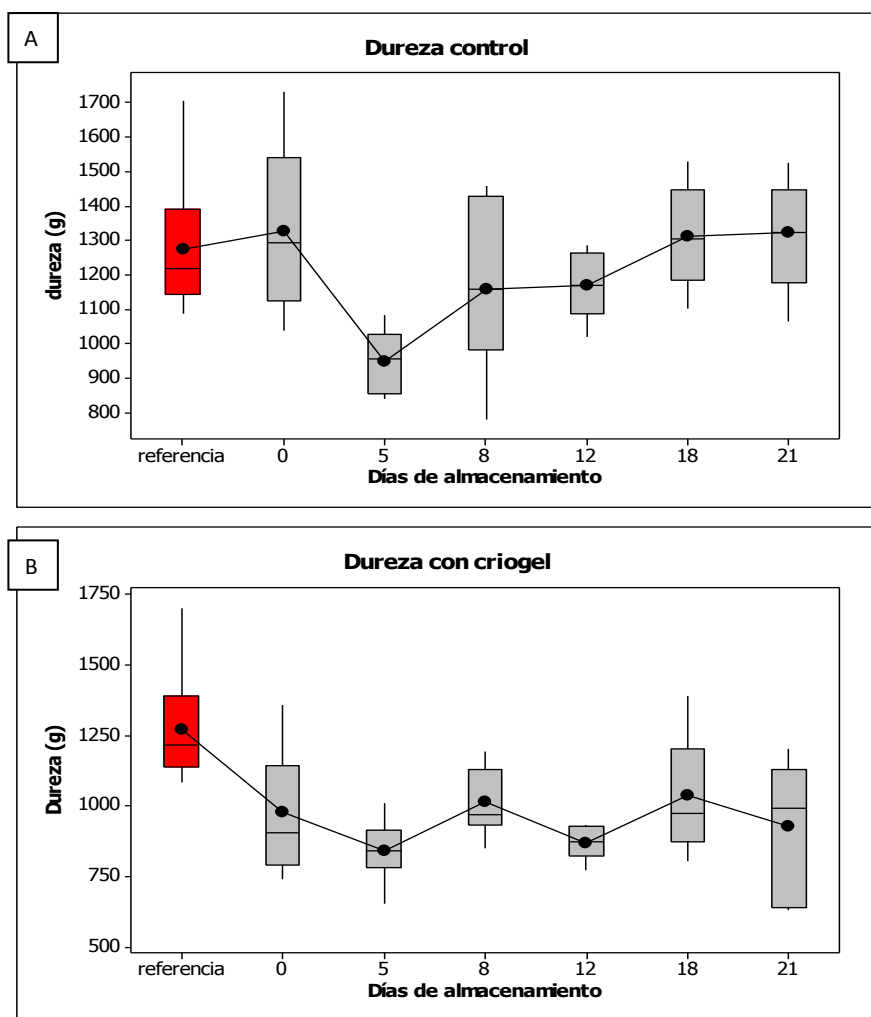


Figura 3.3 Dureza de galletas saladas en función del tiempo de almacenamiento y respecto a valores de galleta de referencia; A: Galletas sin tratamiento, B: galletas con recubrimiento de criogel de almidón waxy.

De acuerdo a lo reportado por Farroni *et al.* (2010), en función del contenido de humedad; un aumento en las fuerzas de compresión de la prueba se ve

acompañado por una disminución de lo crujiente del producto, cuantificable como fracturabilidad y número de fracturas cuando la muestra se encuentra aun a temperatura ambiente y por debajo de su temperatura de transición vítrea (T_g).

Si la transición vítrea contribuye al reblandecimiento de un material vítreo a altos contenidos de humedad, las propiedades texturales en el estado vítreo se ven afectadas por otros procesos, como el envejecimiento físico (Masavang *et al.* 2019).

Las galletas con aplicación de recubrimiento de criogel presentan una disminución notable de la dureza desde el día cero de la prueba, respecto a las galletas evaluadas recién salidas del envase (Figura 3.4). Esto se atribuye a la incorporación de glicerol a la solución del recubrimiento, ya que al ser una sustancia higroscópica, retiene la humedad y altera las propiedades mecánicas iniciales del producto (Bhise y Kaur, 2014). No obstante, respecto al promedio inicial de dureza, la absorción de humedad no provoca variaciones que modifiquen significativamente los valores.

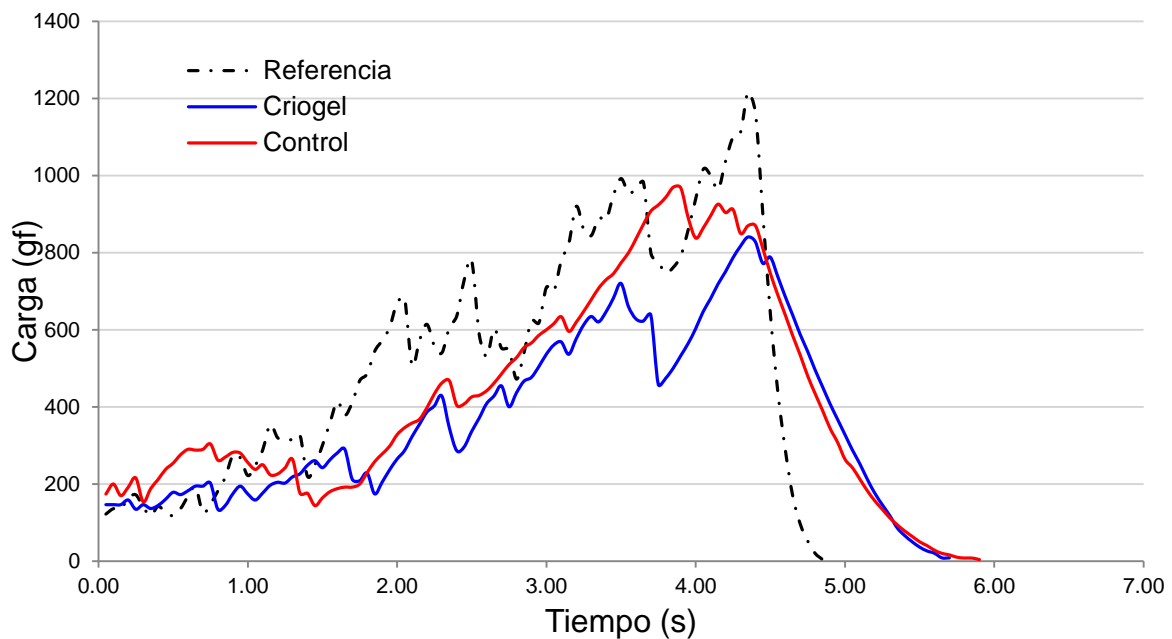


Figura 3.4 Gráfico de textura en muestras de galleta (prueba de compresión).

La fracturabilidad, o crujencia de un producto, se asocia a la frescura y calidad del mismo, y la pérdida de esta propiedad influye fuertemente en el rechazo por parte del consumidor (Lewicki *et al*, 2004).

Para la fracturabilidad (Figura 3.5), en el caso de las galletas control (Figura 3.5A), sí existe una influencia del contenido de humedad, el día 12 en el cual se registraron los mayores valores de fracturabilidad coincide con el menor contenido de humedad, después los días 18 y 21 se registra una disminución de los valores promedio y también coincide con el aumento del porcentaje de humedad, lo cual indica que la humedad absorbida se encuentra en interacción con los componentes de la muestra y afecta la estructura del producto.

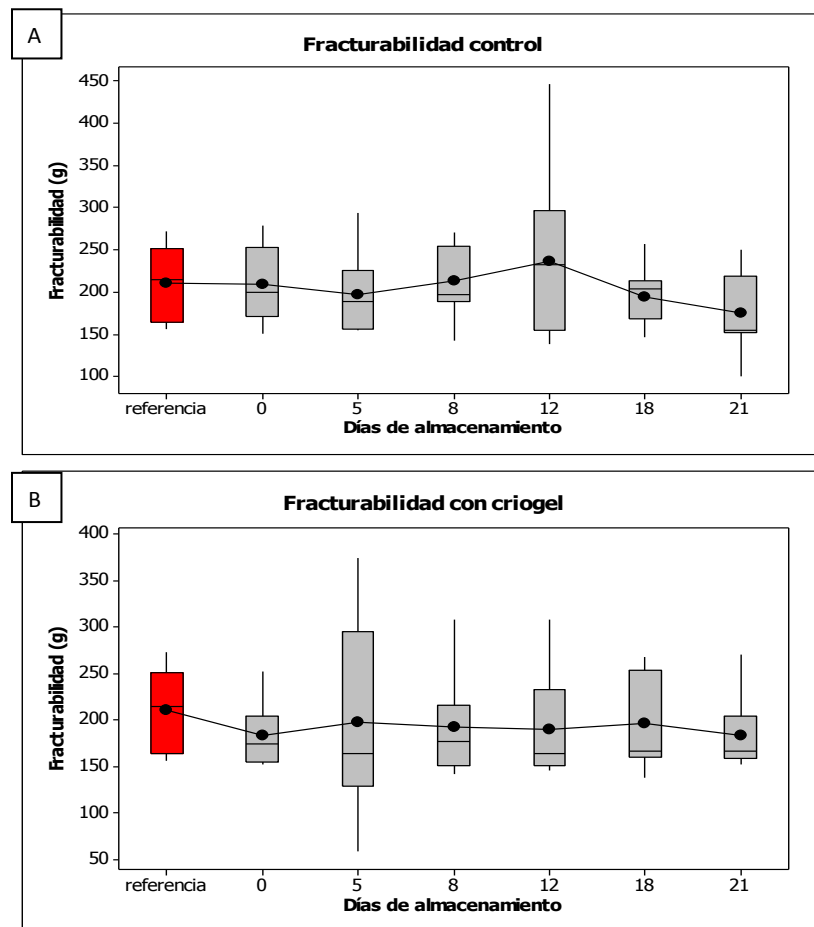


Figura 3.5 Fracturabilidad de galletas saladas en función del tiempo de almacenamiento respecto a valores de galletas de referencia; A: galletas sin tratamiento, B: galletas con recubrimiento de criogel de almidón waxy.

Las galletas con recubrimiento tienen valores medios menores al medio registrado para la galleta de referencia, lo cual también se atribuye a la aplicación de recubrimiento con glicerol (Dick *et al.* 2015), sin embargo la fracturabilidad para estos entra dentro de los valores de galleta de referencia y no presentan variaciones respecto a humedad.

En el caso del número de fracturas (Figura 3.6) no se observan variaciones tan evidentes entre tratamientos, como ocurre con otros parámetros, sin embargo, los valores para las muestras control (Figura 3.6A) se desvían hacia un número menor de fracturas (12 fracturas) que las galletas con recubrimiento (13 fracturas) (Figura 3.6B), lo cual, contrastando con los demás parámetros texturales evaluados, es indicador de la degradación estructural que experimentan las muestras sin tratamiento.

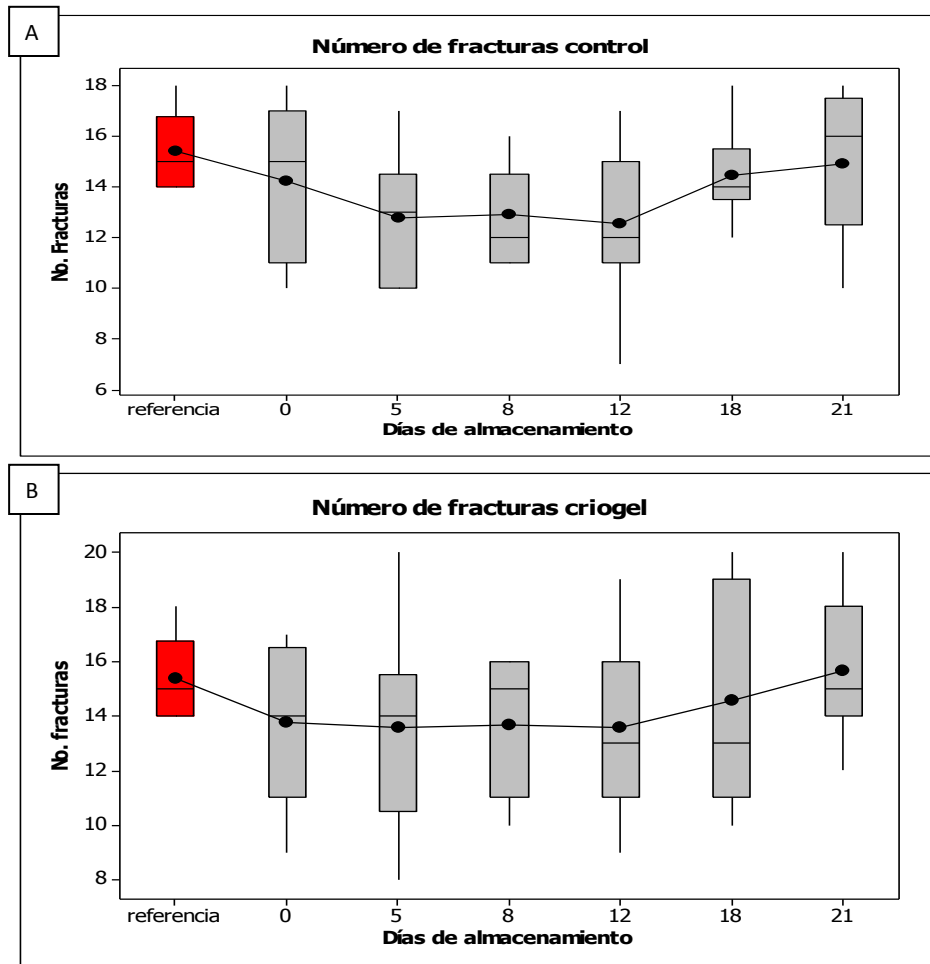


Figura 3.6 Número de fracturas en galletas saladas en función del tiempo de almacenamiento, respecto a valores de galletas de referencia; A: galletas sin tratamiento, B: galletas con recubrimiento de criogel de almidón waxy.

Para las galletas con recubrimiento (Figura 3.7B) las medias del trabajo recuperable muestran una tendencia en función del contenido de humedad, aunque estadísticamente hay valores que aun se encuentran en el intervalo de las galletas de referencia. Por otro lado las galletas evaluadas sin recubrimiento muestran una tendencia que se desvía por completo de los valores de referencia, mostrando una degradación estructural en función del tiempo de exposición, ya que el parámetro no tiende a volver a su valor original.

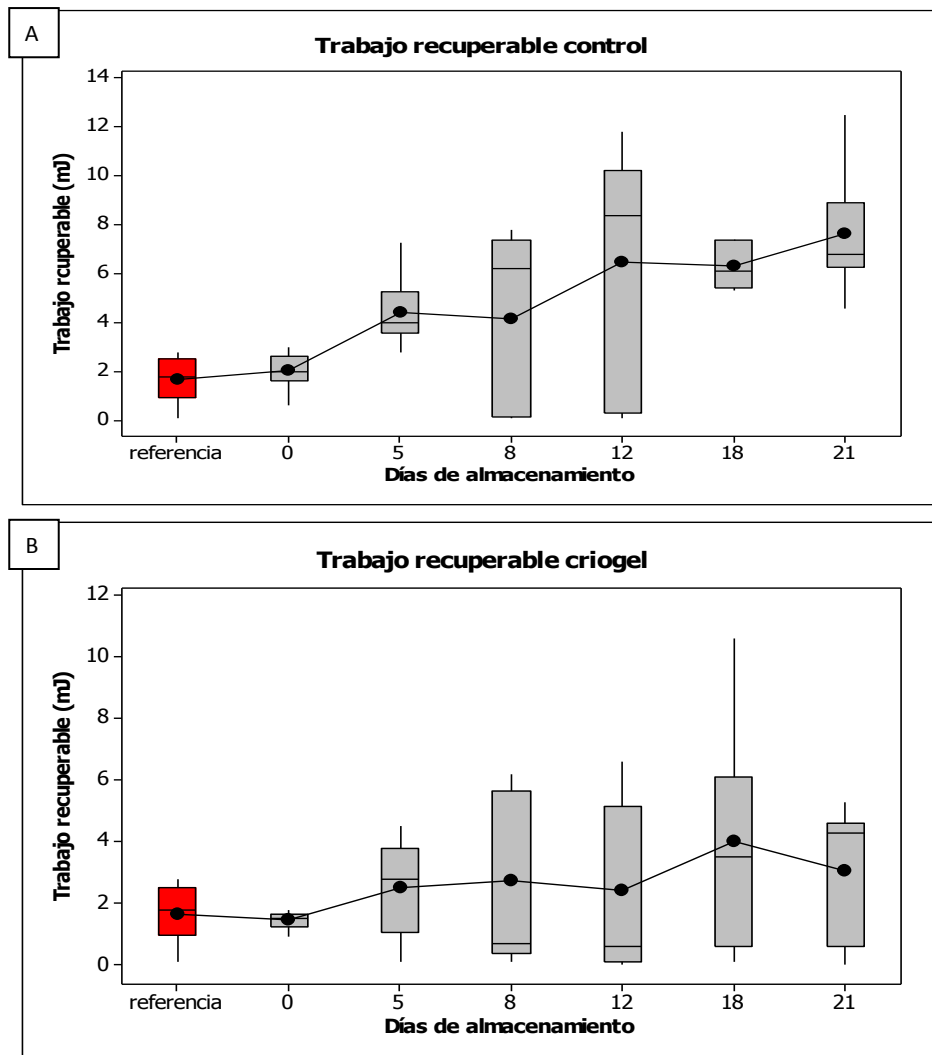


Figura 3.7 Trabajo recuperable en galletas saladas en función del tiempo de almacenamiento respecto a valores de galletas de referencia; A: galletas sin tratamiento, B: galletas con recubrimiento de criogel de almidón waxy.

El trabajo recuperable describe la relación de deformación de la muestra durante los ciclos de compresión y descompresión, para productos sólidos el trabajo recuperable se encuentra entre 10-25% del trabajo total (Kaletung *et al.* 1991).

Las muestras de galleta presentan cambios en las propiedades texturales al ser aplicado el recubrimiento, sin embargo no presentan cambios evidentes en función del tiempo de exposición a condiciones ambientales, lo cual indica que el contenido de agua absorbido durante la prueba no ingresa al interior de las

muestras. Las galletas sin tratamiento, por otro lado, presentan una degradación evidente de las propiedades mecánicas, que puede interpretarse como una degradación estructural debido a la absorción de humedad y al reacomodo del agua propia del producto.

Dado que los cambios en propiedades mecánicas del producto presentan una relación con la absorción de humedad, la menor variación observada en las galletas con recubrimiento de criogel de almidón waxy indica que éste funciona como barrera absorbiendo la humedad, pero reduciendo el ingreso de ésta al interior del producto (Kester y Fennema, 1986).

3.2 Microscopía de barrido electrónico (SEM)

En la Figura 3.8 se observa en la morfología de las películas de hidrogel (A) y criogel (B) al microscopio que ambas presentan impurezas y partículas debido al manejo y exposición al ambiente, así como burbujas, que se ha supuesto tienen origen durante la formación del hidrogel con agitación magnética.

La película de hidrogel presenta una estructura laxa, mientras que en la película de criogel se pueden apreciar pliegues sobre la superficie, que son indicio de la estructura que ocurre con la crioconcentración del almidón (Welzel *et al.*, 2014), y que se tiene efectos sobre las propiedades fisicoquímicas del material que se presentan en la sección 3.3

La reestructuración tiene lugar a nivel molecular durante la criogelificación del sistema, y las diferencias que se observan entre los microgramas entre las películas de criogel e hidrogel indican que dicha modificación estructural ha permanecido hasta la formación y secado de la película.

El aumento de densidad estructural que exhibe la película de criogel tiene efectos sobre el retraso de los procesos de degradación de los componentes, lo cual se presenta en el análisis espectroscópico en la sección 3.5. La estructuración tiene

también influencia sobre la interacción del sistema con la humedad, este efecto se refleja en la isoterma de sorción (sección 3.3) y el análisis térmico (sección 3.4).

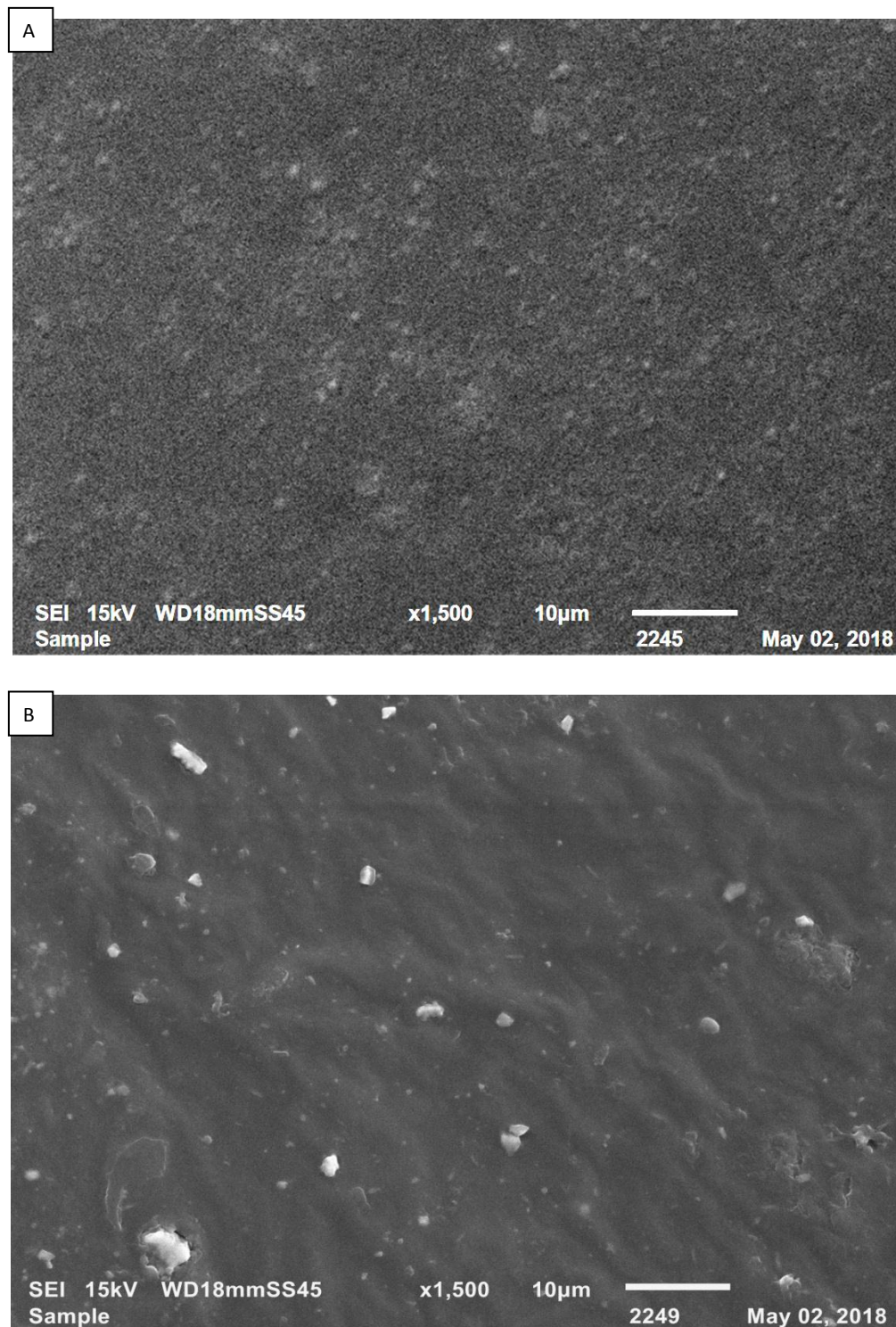


Figura 3.8 Microscopía SEM 1500x en películas; A: película de hidrogel de almidón waxy, B: película de criogel de almidón waxy.

La Figura 3.9 ilustra la superficie de la galleta sin recubrimiento y presenta una morfología altamente porosa, que se observa con mayor aumento en la Figura 3.10.

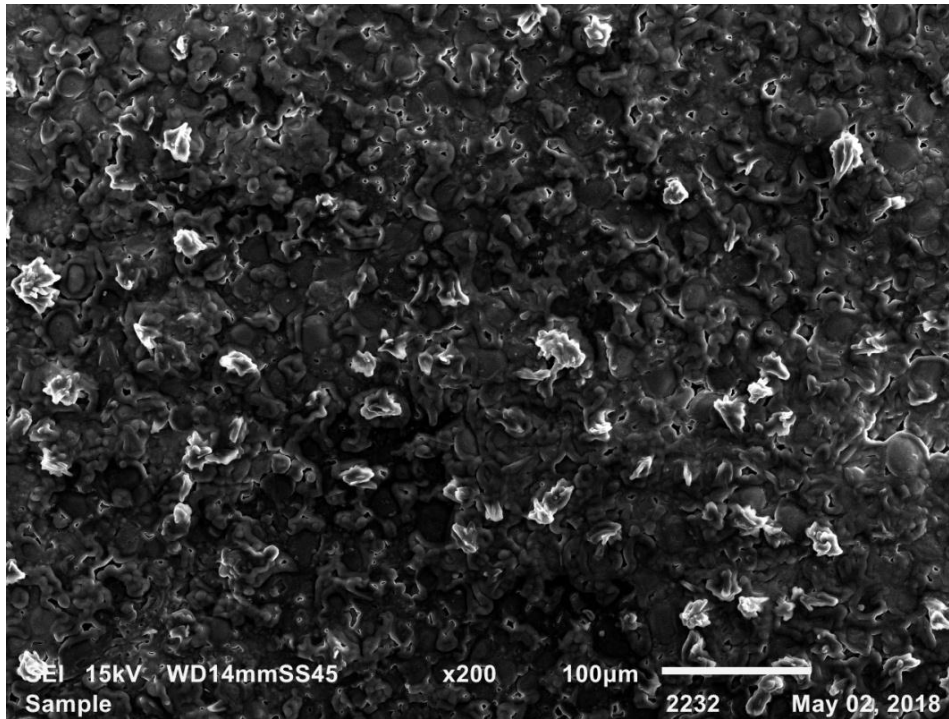


Figura 3.9 Microscopía SEM 200x en galleta salada sin tratamiento.

La estructura porosa de la galleta salada (Figuras 3.9 y 3.10A) la haría un producto candidato a ser recubierto por inmersión, sin embargo dicho método provoca el ingreso de la dispersión formadora de película (criogel y glicerol) al interior de la galleta, esto a su vez causa que se humedezca la galleta, se deforme y pierda las propiedades mecánicas propias del producto, razón por la cual se aplicó el recubrimiento por aspersión, que además permite un secado más rápido que otros métodos.

En la figura 3.10B se observa la superficie de la galleta una vez recubierta con criogel, después del secado. Se aprecia que las gotas propias del método de recubrimiento, cubren en su totalidad los poros de la estructura, por lo cual se

puede asegurar que, realizado adecuadamente, el método de recubrimiento por aspersión se realizó de manera apropiada (Andrade *et al.*, 2012). El recubrimiento es continuo, es decir que no presenta fisuras ni agujeros, lo cual es de suma importancia para la evaluación de las propiedades de barrera del material (García *et al.*, 2009).

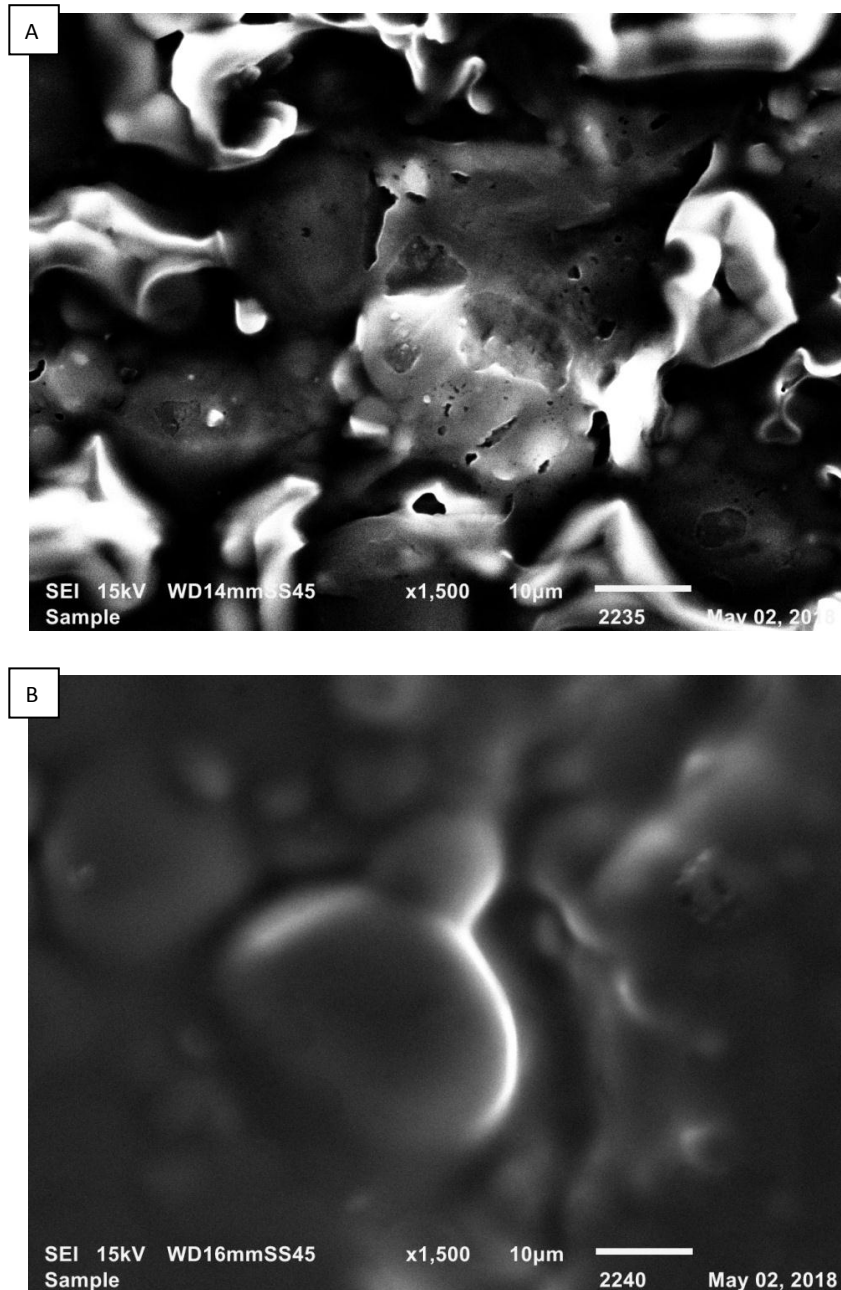


Figura 3.10 Microscopía SEM 1500x en galletas; a) galleta salada sin tratamiento, b) galleta salada con recubrimiento de criogel de almidón waxy.

La muestra presentada en la Figura 3.10B sugiere que después de la aplicación del recubrimiento por aspersion se disminuye sustancialmente la porosidad de la muestra, por consiguiente una menor superficie de contacto disponible para interactuar directamente con la humedad ambiental (Müller, 2010).

3.3 Isotherma de adsorción y desorción

La Figura 3.11 muestra la isoterma de adsorción (azul) y desorción (rojo) de humedad, y representa la interacción fisicoquímica de la muestra con la humedad relativa a temperatura constante (Schmidt *et al.* 2011).

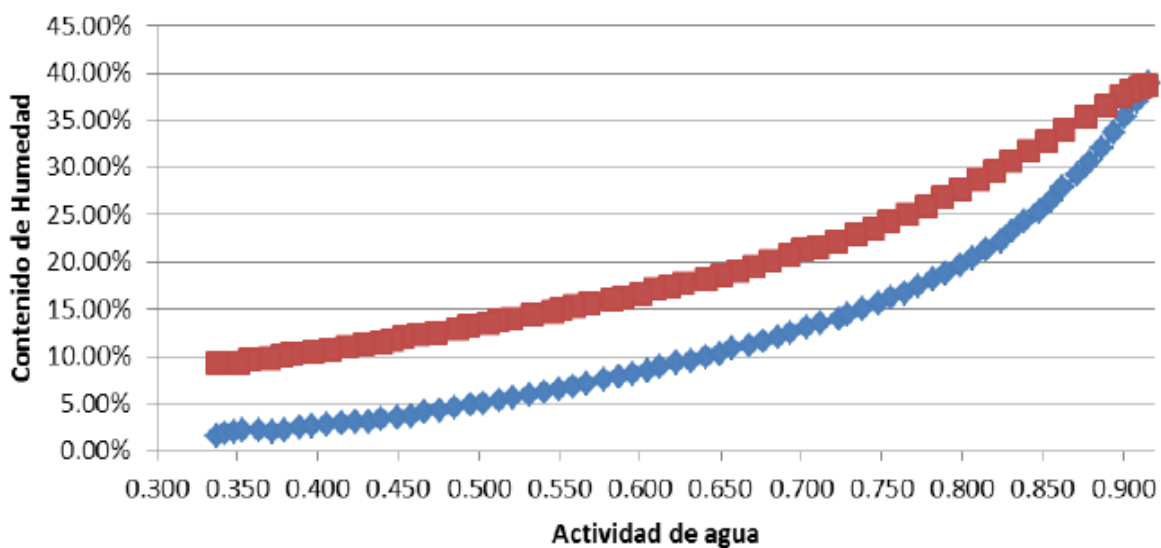


Figura 3.11 Isotherma de adsorción y desorción de película de criogel de almidón waxy (25°C); adsorción (azul) y desorción (rojo).

El grado de interacción intramolecular en la muestra restringe su interacción con la humedad, lo cual es característico de sólidos cristalinos (Bronlund y Paterson, 2003).

La película de criogel exhibe una baja interacción con la humedad en actividad de agua baja. pero aumenta rápidamente en valores altos de A_w , lo cual es característico de materiales macroporosos en los cuales ocurre la adsorción en multicapas, debido a que la interacción entre moléculas de adsorbato es mayor a la interacción con el material adsorbente (Allothman, 2012; Lowell y Shields, 1984), esto indica que la criogelificación tiene influencia sobre la configuración fisicoquímica del material.

En la criogelificación se aumenta la proporción de la fase cristalina sobre la amorfa, esto como consecuencia del entrelazamiento que ocurre en las cadenas de amilopectina (Chaturvedi *et al.*, 2015), el efecto resultante sobre la película es una mayor estabilidad física en un mayor intervalo de humedad relativa, lo cual tiene un efecto positivo sobre sus propiedades de barrera, ya que no pierde su estructura al interactuar con la humedad. La influencia de la estabilidad física sobre las propiedades de barrera del criogel aplicado como recubrimiento se presenta en los resultados de la espectroscopía en la sección 3.5.

La estabilidad física del material también tiene relación con su estabilidad térmica (Varganici *et al.*, 2013), ya que le permite experimentar cambios térmicos sin cambios estructurales irreversibles, estos efectos se describirán en el análisis térmico (sección 3.4).

Durante la adsorción la película sufre cambios físicos, pudiéndose deducir como un rompimiento de los enlaces intramoleculares por acción del agua libre, lo cual explica la histéresis que se observa durante la curva de desorción (Figura 3.11). La pérdida de la estructura que se produce al criogelificar en las cadenas de amilopectina supone una pérdida de la cristalinidad del sistema y conlleva un aumento de los sitios polares disponibles para interactuar con moléculas de agua.

3.4 Calorimetría diferencial de barrido modulada (MDSC)

Se analizó la película de criogel de almidón waxy, la galleta recién salida del envase como referencia, y galletas con y sin recubrimiento en condiciones iniciales y 25 días después de exposición a condiciones ambientales.

El análisis térmico permitió evaluar las transiciones que experimenta cada sistema evaluado al ser sometido a un flujo de calor modulado (Figura 3.12).

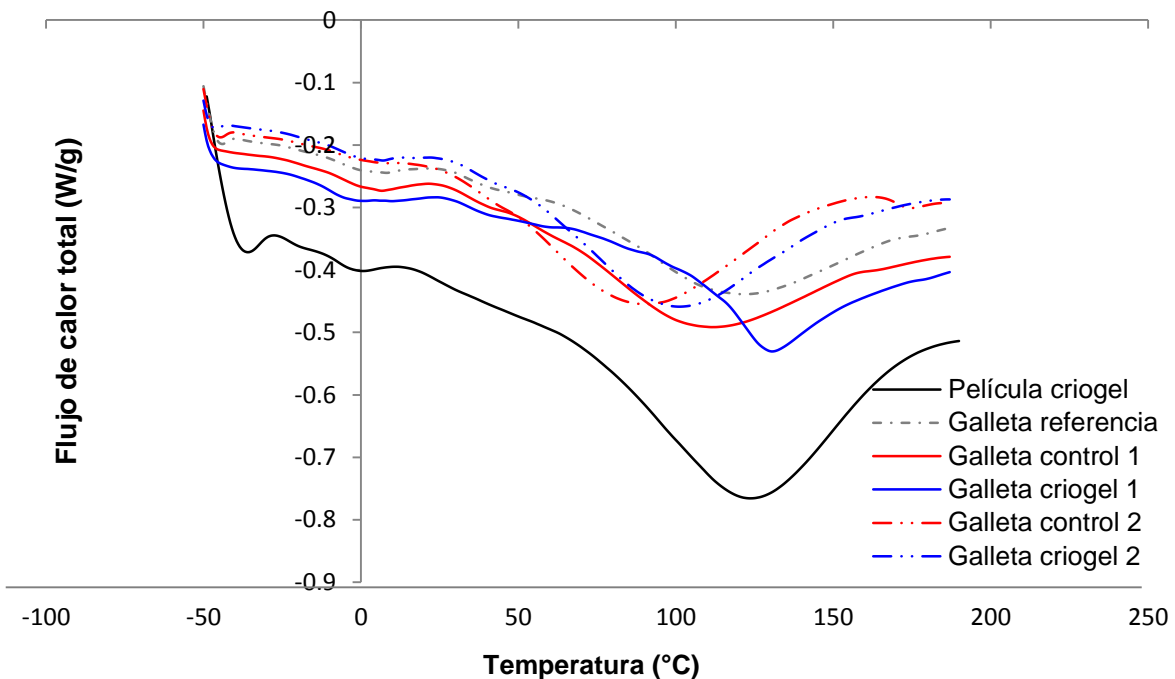


Figura 3.12 Calorimetría MDSC, flujo de calor total; película de criogel de almidón waxy, galleta de referencia (recién salida del envase), galleta control 1 (sin recubrimiento y antes de exposición a condiciones ambientales), galleta criogel 1 (con recubrimiento y antes de exposición a condiciones ambientales), y galletas control y criogel 2 (después de exposición a condiciones ambientales).

Durante la evaporación de la humedad, al ser, de las muestras en condiciones iniciales, la película de criogel la muestra con una mayor entalpía de transición (98.99 J/g), significa que requirió una energía mayor que las demás muestras para evaporar la humedad contenida (Tabla 3.2) (Gill, Moghadam y Ranjbar, 2010).

De las muestras evaluadas antes de la absorción de humedad, la galleta recubierta con criogel corresponde a la menor entalpía de evaporación (77.0 J/g) pero mayor temperatura de inicio de evaporación (64.81 °C), lo cual indica que una parte importante de la humedad contenida en esta se encuentra en interacción con el sistema polimérico de recubrimiento (Fourmentin, Crini y Lichtfouse, 2018).

Respecto a la galleta de referencia, la galleta control 1 tiene temperaturas más bajas de inicio y final de transición y mayor entalpía (Tabla 3.2), lo cual indica un mayor contenido de humedad y baja interacción de ésta con el sistema.

En relación con las muestras sin recubrimiento (control 1 y referencia 1) la galleta con criogel posee mayores temperaturas de transición pero menor entalpía, lo cual indica un menor contenido de humedad, pero un mayor grado de interacción con los componentes del sistema.

Tabla 3.2 Valores de temperaturas y entalpías de evaporación en muestras evaluadas mediante calorimetría MDSC.

Muestra	Inicio (°C)	Máximo (°C)	Final (°C)	Entalpía (J/g)
Película criogel	60.25	123.56	194.33	98.99
Galleta de referencia	60.25	118.83	174.57	88.61
Galleta control 1	45.96	106.29	159.67	96.80
Galleta con criogel 1	64.81	130.2	178.52	77.0
Galleta control 2	48.42	91.12	158.65	113.0
Galleta con criogel 2	54.56	99.84	153.57	109.5

La transición de las galletas control y criogel después de exposición a condiciones ambientales brinda información acerca de cómo sucede la ganancia de humedad en cada una. El aumento en las entalpías de transición en ambas muestras apunta a una variación en el grado de interacción de la humedad en ambas muestras respecto a las aquellas antes de la exposición a condiciones ambientales (Chae *et al.*, 2009).

La galleta con criogel presenta una disminución de las temperaturas de evaporación lo cual indica que la mayor parte del agua que absorbió durante la prueba se encuentra no ligada, lo cual coincide con la isoterma de sorción de humedad (Figura 3.11) que describe una baja interacción fisicoquímica del sistema polimérico en equilibrio con la humedad.

En el caso de la galleta control, experimenta un aumento de la entalpía en la evaporación y en el valor máximo, que es la temperatura que corresponde al máximo flujo de calor en la curva, lo cual indica que una parte importante de la humedad absorbida durante la prueba se encuentra ligada. Ese contenido de agua ligada debe llevar a la degradación de las propiedades mecánicas que se observó en el capítulo 3.1.

En la Figura 3.13, para las muestras de galleta con recubrimiento de criogel se observa un ligero aumento del flujo de calor no reversible alrededor de los 60 °C que no se observa en las demás muestras.

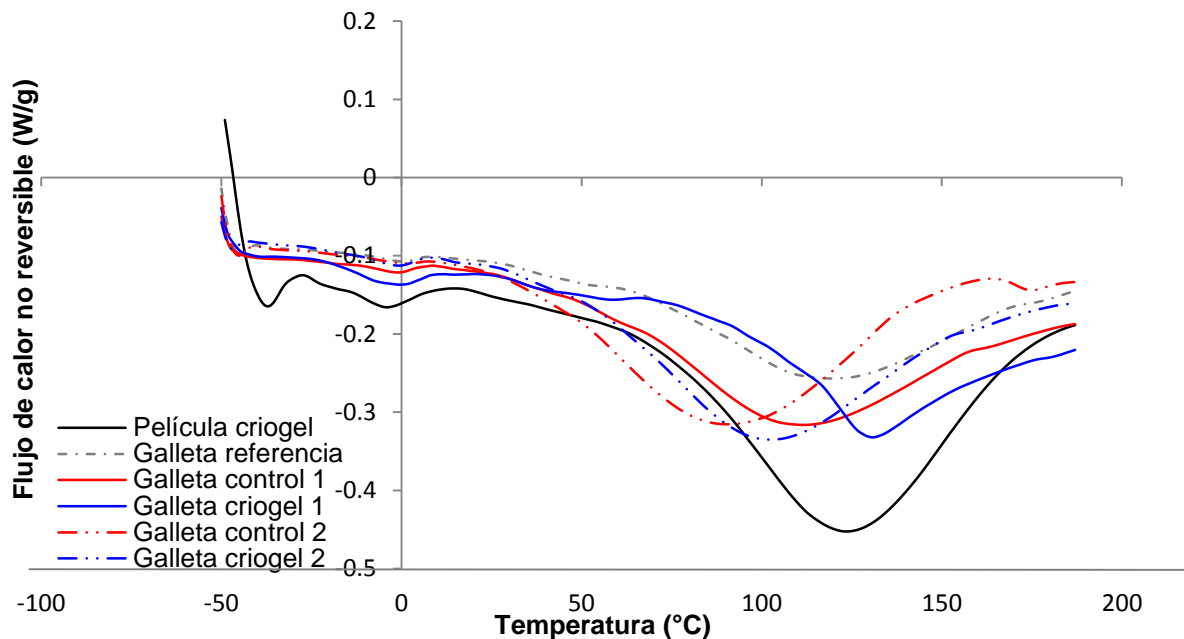


Figura 3.13 Calorimetría MDSC, flujo de calor no reversible; película de criogel de almidón waxy, galleta de referencia (recién salida del envase), galleta control 1 (sin recubrimiento y antes de exposición a condiciones ambientales), galleta criogel 1 (con recubrimiento y antes de exposición a condiciones ambientales), y galletas control y criogel 2 (después de exposición a condiciones ambientales).

Esta variación en el flujo de calor se puede explicar como la migración de la humedad del interior de la galleta a la superficie durante el aumento de temperatura sin cambio de fase, lo cual puede derivar en una reestructuración no reversible del recubrimiento debido a su interacción con la humedad (Avila-Orta *et al.*, 2003). La galleta con recubrimiento de criogel expuesta a condiciones ambientales no presenta dicha reestructuración, es posible que durante la absorción de humedad haya sufrido dicho cambio estructural, cuyo efecto podría afectar las propiedades fisicoquímicas del recubrimiento, tal como se observó en la sección 3.3, la isoterma de sorción de humedad muestra que una reestructuración del material polimérico altera su interacción con la humedad, y es posible que ello tenga consecuencias sobre las propiedades de barrera del recubrimiento.

El flujo de calor no reversible describe la cinética de las transiciones de los componentes del sistema y está ligado a procesos que no se pueden modular por completo, como la reorganización estructural del material, la cristalización irreversible y la pérdida de materiales volátiles (Wunderlich, 2005).

Durante la fusión del agua en las muestras se presenta un aumento en el Cp en todas las muestras de galleta (Figura 3.14) ya que durante las transiciones se requiere un mayor flujo de calor para aumentar la temperatura.

La disminución del Cp después de la transición indica la formación de nuevos enlaces o un reacomodo reversible (Thomas y Aubuchon, 1999). Este cambio no se presenta en la película de criogel, por lo cual se ha deducido que no ocurre un cambio estructural en la muestra.

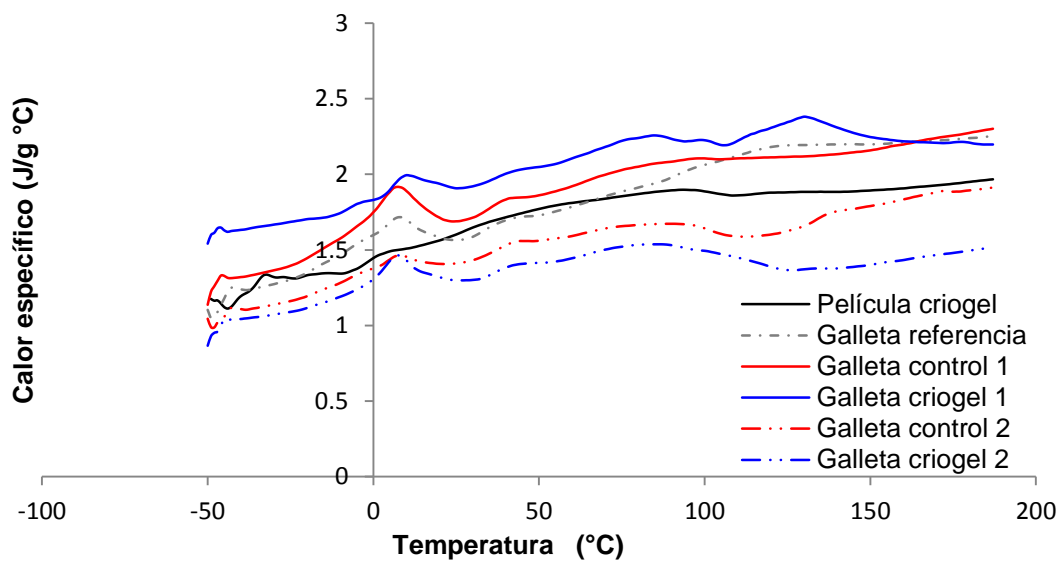


Figura 3.14 Calorimetría MDSC, Cp reversible; película de criogel de almidón waxy, galleta de referencia (recién salida del envase), galleta control 1 (sin recubrimiento y antes de exposición a condiciones ambientales), galleta criogel 1 (con recubrimiento y antes de exposición a condiciones ambientales), y galletas control y criogel 2 (después de exposición a condiciones ambientales).

El calor específico (C_p) es una medida de la cantidad de calor que un material absorbe o libera, es decir, una variación de entalpía en función de la temperatura (Legendre *et al.*, 2006; Zhang, 2011).

Las muestras de galleta control 2 y galleta criogel 2 en la Figura 3.14 alcanzan valores de calor específico menores durante la evaporación que las demás, esto indica que en las muestras antes de la absorción de humedad una mayor proporción del contenido de humedad se encuentra íntimamente ligada y es requerido un mayor flujo de calor para su transición, lo cual concuerda con la figura 3.12 del flujo de calor total para estas muestras y la absorción de humedad que experimentan, descrita en la sección 3.1, que es también responsable de los cambios texturales que sufre el producto, y el deterioro de los componentes que se describirá en la espectroscopía en la sección 3.5.

Un criogel posee una estabilidad térmica elevada debido a los enlaces que se forman con la concentración del polímero en la microfase de líquido sin congelar (Kumar, 2016).

La aplicación del recubrimiento de criogel de almidón waxy a las galletas aumenta la termoestabilidad de éstas, ya que el calor específico experimenta un cambio importante durante la evaporación pero disminuye después de la transición. Ambas galletas con recubrimiento de criogel presentan una disminución de C_p después de la evaporación lo cual puede corresponder a una compactación de la estructura por la presencia de fuertes enlaces intramoleculares.

3.5 Espectroscopía de transmisión de infrarrojo (FTIR)

La espectroscopía aplicada en películas de criogel e hidrogel de almidón waxy brinda información acerca de la conformación de la estructura de cada muestra (Figura 3.15).

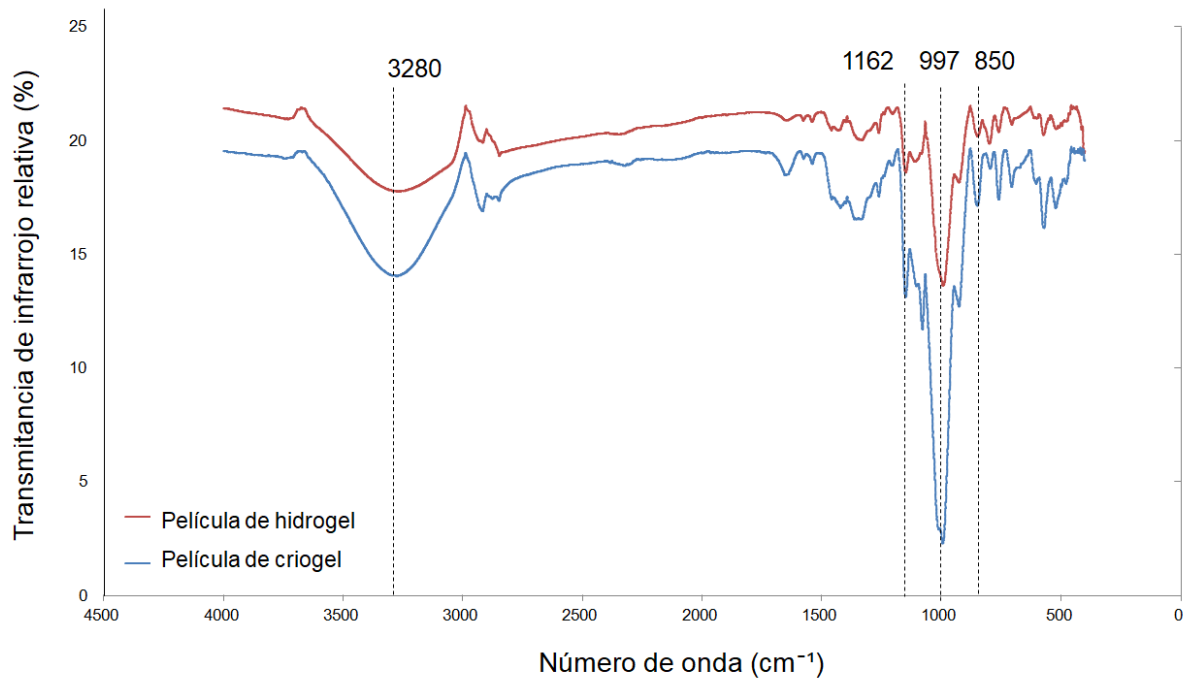


Figura 3.15 Espectroscopía FTIR para películas de almidón waxy; criogel e hidrogel.

Las zonas en las cuales las muestras de películas exhiben diferencias relevantes, se muestran con más detalle en la figura 3.16.

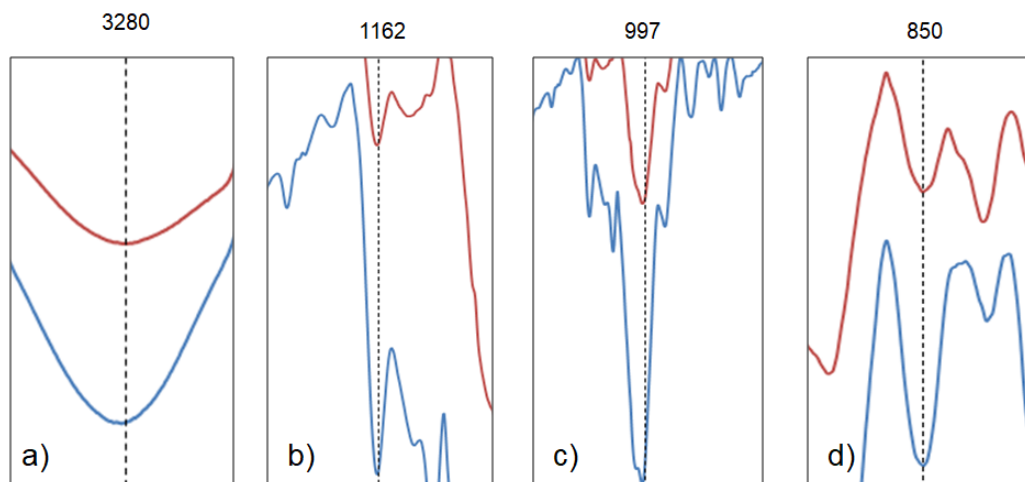


Figura 3.16 Zonas de interés de espectroscopía en películas.

Las muestras presentan una curva amplia (Figura 3.15) que corresponde al grupo hidroxilo (OH) (Figura 3.16a), Las vibraciones características de este grupo funcional comprenden la región entre $3645\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$; sin embargo, al enlazarse por medio de puentes de hidrógeno, se debilita la vibración del enlace del hidroxilo y su frecuencia de vibración disminuye a $3570\text{-}3200\text{ cm}^{-1}$, donde se presenta como una curva más amplia (Cesteros, 2004).

Las películas también presentan variaciones importantes en la transmitancia relativa a los 850 , 997 y 1162 cm^{-1} , que corresponden a las vibraciones esqueléticas de los enlaces C–C, que abarcan desde 1300 hasta 1700 cm^{-1} (Coates, 2000).

Para la película de criogel hay una mayor variación de la transmitancia relativa en estos puntos, lo cual indica una mayor cantidad de enlaces entre carbonos en la matriz polimérica. Durante la criogelificación no se forman nuevos enlaces de este tipo, sino que tiene lugar un aumento de densidad estructural en el sistema (Mattiasson *et al.*, 2009).

Los resultados sobre la estructura de las películas que se observa en la espectroscopía (Figura 3.15) coincide con los microgramas descritos en la sección 3.2, y se reafirma que la crioconcentración a la cual se somete al hidrogel

de almidón waxy tiene efecto sobre la estructura del sistema polimérico y además dicha reestructuración se mantiene hasta la formación de la película.

El aumento de densidad estructural que experimenta el criogel de almidón waxy resulta en una disminución de la permeabilidad al vapor de agua de la película (Shishatskii, Yampol'skii y Peinemann, 1996), cuyo efecto es la estabilidad de las propiedades mecánicas del producto, misma que se describió en la sección 3.1, y un retraso en la degradación de los componentes del producto.

La espectroscopía aplicada en galletas (Figura 3.17) brinda información acerca de las propiedades de barrera del recubrimiento de criogel, ya que con este análisis es posible identificar algunas diferencias que presenta este tratamiento respecto a la galleta recubierta con hidrogel y la galleta sin tratamiento.

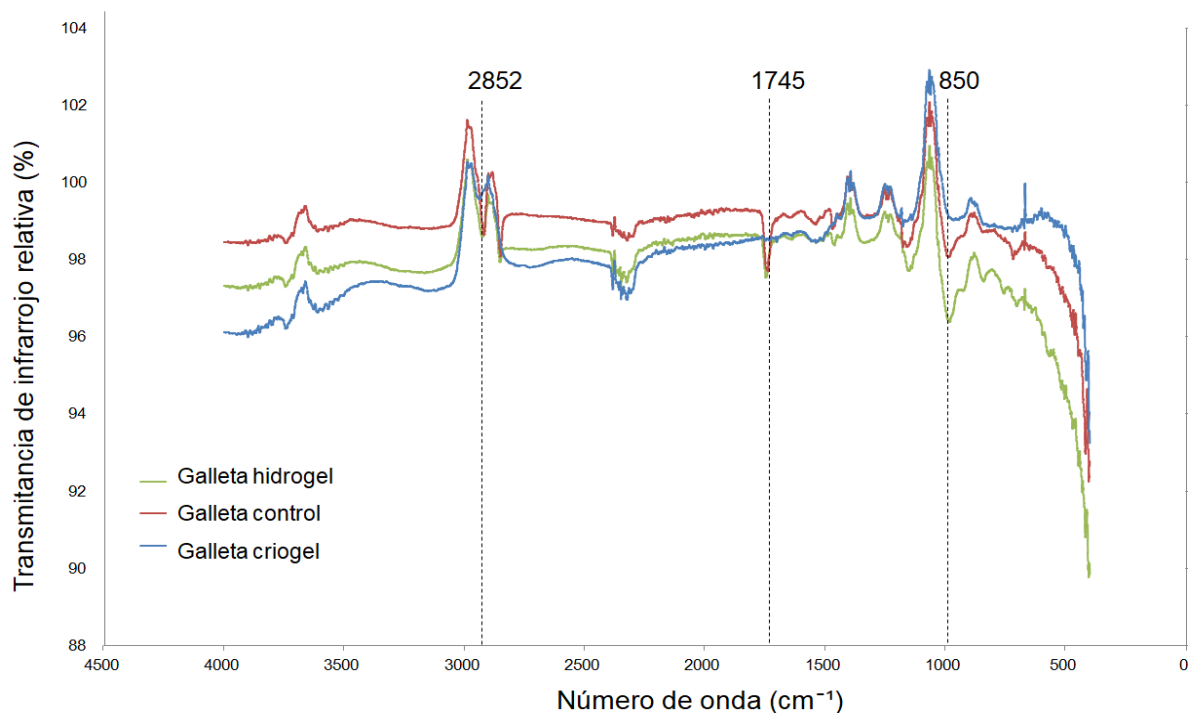


Figura 3.17 Espectroscopía FTIR en galletas; muestra control, y con recubrimiento de hidrogel y criogel de almidón waxy, después de exposición a condiciones ambientales.

En la Figura 3.18 se muestran las frecuencias a las cuales se observan diferencias entre los tratamientos.

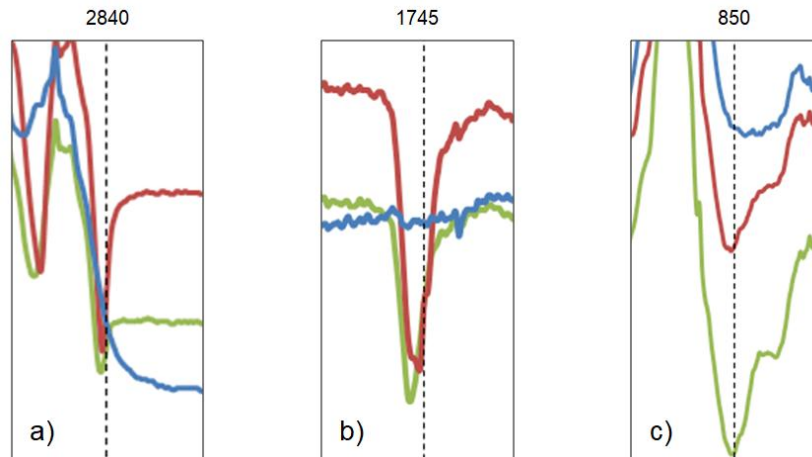


Figura 3.18 Zonas de interés de espectroscopía en galletas; muestra control, con recubrimientos de criogel e hidrogel de almidón waxy, después de exposición a condiciones ambientales.

A los 2840 cm^{-1} (Figura 3.18a), la vibración corresponde a aquella del enlace C–H en el grupo aldehído. La frecuencia característica del enlace C–H se encuentra entre $3200\text{-}2800\text{ cm}^{-1}$, sin embargo en el grupo aldehído la electronegatividad del enlace C=O atrae la densidad electrónica hacia sí, debilitando el enlace entre el carbono y el hidrógeno y disminuyendo su frecuencia hasta $2850\text{-}2700\text{ cm}^{-1}$ (Smith, 2017).

La Figura 3.18b corresponde a una frecuencia de 1745 cm^{-1} , donde se puede identificar al grupo carbonilo (C=O) de los ácidos carboxílicos alifáticos ($\sim 1760\text{ cm}^{-1}$) (Silverstein, Webster y Kiemle, 2005). La frecuencia presentada en la Figura 3.18c (850 cm^{-1}) corresponde a la presencia de peróxidos ($890\text{-}820\text{ cm}^{-1}$). Tanto los peróxidos como los ácidos carboxílicos son productos de la oxidación de lípidos y los aldehídos son productos secundarios de la oxidación de lípidos insaturados (Chasco, Beriain y Bello, 1992; Souza *et al.*, 2017; Shahidi, 2001).

Estos compuestos se identificaron tanto en galletas sin recubrimiento como en galletas con recubrimiento de hidrogel de almidón waxy, y la ausencia de ellos en la galleta con recubrimiento de criogel es indicador de la barrera que representa el sistema contra la humedad y por lo tanto, contra la degradación de la calidad del producto y el prolongamiento de su vida de anaquel.

En la sección 3.4, la calorimetría muestra un aumento de la humedad de las muestras de galleta criogel 2 y galleta control 2, respecto a las muestras en condiciones iniciales, sin embargo la degradación de los compuestos lipídicos que se observa sólo en la galleta sin recubrimiento indica que la humedad en peso que ganó la galleta con recubrimiento se encuentra no ligada o ligada a la matriz de criogel, lo cual impide su ingreso al interior del producto, esto mismo se confirma con la isoterma para la película de criogel (sección 3.3), donde ésta tiene una baja interacción con la humedad ambiental en un intervalo amplio de A_w .

Con una A_w de entre 0.4 y 0.8 se favorece la oxidación por aumento de la movilidad y solubilización de compuestos que aceleran la reacción (Badui, 2006), por lo cual controlar la absorción humedad en un producto que contiene lípidos disminuye la degradación de estos compuestos.

La composición de las galletas declarada en el envase consta de un 13% de lípidos (incluye grasa vegetal en los ingredientes), así que representan un porcentaje importante del producto y su estabilidad es esencial en la vida útil del producto.

CONCLUSIONES

El recubrimiento de criogel de almidón waxy presenta una barrera efectiva contra la absorción de humedad, lo cual resulta en la estabilidad de las propiedades mecánicas del producto, aunque la incorporación de glicerol al recubrimiento tiene un efecto negativo sobre las propiedades texturales de las galletas saladas en específico.

La estabilidad fisicoquímica y térmica del recubrimiento de criogel se debe al aumento de la cristalinidad del sistema, que experimenta una reestructuración mediante la formación de puentes de hidrógeno al ser sometido a ciclos de congelación-descongelación.

El aumento de la cristalinidad resulta en una menor interacción con la humedad ambiental y en una disminución en el espacio libre intramolecular, a lo cual se atribuyen las propiedades de barrera contra el vapor de agua, y el retraso de la degradación de los componentes del producto recubierto.

La estructuración se mantiene al formar la película y al aplicar el criogel como recubrimiento, por lo cual es viable como tecnología de envase.

REFERENCIAS

- Aguilar-Méndez, M., San Martín-Martínez, E., Espinoza-Herrera, N., Sánchez-Florez, M., Cruz-Orea, A., Ramírez-Ortiz, M. (2012) Caracterización y aplicación de películas a base de gelatina-carboximetilcelulosa para la preservación de frutos de guayaba, *Superficies y Vacío*, 25(1) 1-7.
- Albert, S., Keppler-Albert, K., Hollenstein, H., Manca-Tanner, C., Quack, M. (2011) Handbook of High-Resolution Spectroscopy: Fundamentals of Rotation-Vibration Spectra, Zürich, Suiza: John Wiley & Sons.
- Alothman, Z.A. (2012) A Review: Fundamental Aspects of Silicate Mesoporous Materials, *Materials*, 5(12), 2874-2902.
- Andrade, R.D., Skurtys, O., Osorio, F.A. (2012) Atomizing spray systems for application of edible coatings, *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 11(3), 323-337.
- Avila-Orta, C., Medellín-Rodríguez, F., Wang, Z., Navarro-Rodríguez, D., Hsiao, B., Yeh, F. (2003) On the nature of multiple melting in poly(ethylene terephthalate) (PET) and its copolymers with cyclohexylene dimethylene terephthalate (PET/CT), *Polymer*, 44, 1527-1535.
- Ayranci, E., Tunc, S. (2003) A method for the measurement of the oxygen permeability and the development of edible films to reduce the rate of oxidative reactions in fresh foods. *Food Chemistry*, 80(3): 423-431.
- Badui Dergal, S., Valdés Martínez, S.E., Cejudo Gómez, H. (2006). *Química de los alimentos* (4a ed.). Estado de México, México: Pearson Educación.

- Baixauli, R., Salvador, A., Fiszman, S.M., 2008. Textural and colour changes during storage and sensory shelf life of muffins containing resistant starch. *European Food Research and Technology*, 226, 523-530.
- Bertoft, E., Piyachomkwan, K., Chatakanonda, P., Sriroth, K. (2008) Internal unit chain composition in amylopectins, *Carbohydrate Polymers*, 74, 527–543.
- Bhise, S., Kaur, A. (2014) Baking quality, sensory properties and shelf life of bread with polyols, *Journal of Food Science and Technology*, 51(9), 2054-2061.
- Blanshard, J.M.V. (1987) Starch granule structure and function: a physiochemical approach. In Galliard, T. *Starch: Properties and Potential*, 2a edición. Wiley, New York, NY, 16–54
- Briassoulis, D. (2006) Mechanical behaviour of biodegradable agricultural films under field conditions, *Polymer Degradation and Stability*, 91(6), 1256-1272.
- Bronlund, J., Paterson, T. (2003) Moisture sorption isotherm for crystalline, amorphous and predominantly crystalline lactose powders, *International Dairy Journal*, 14, 247-254.
- Campos, C.A., Gerschenson, L.N., Flores, S.K. (2011) Development of edible films and coatings with antimicrobial activity. *Food Bioprocess Technology*, 4, 849-875.
- Cao, Y.N., Hu, W.G., Wang, C.S. (2012) Expression profiles of genes involved in starch synthesis in non-waxy and waxy wheat, *Russian Journal of Plant Physiology*, 59(5), 632-639.
- Carrillo-Inungaray, M.L., Munguía, A.R. (2013) Vida útil de los alimentos, *Revista Iberoamericana de las Ciencias Biológicas y Agropecuarias*, 2(3), 1-25.
- Cesteros, L. (2004) Aplicaciones del FTIR al estudio de las interacciones polímero-polímero, *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 5(3), 111-132.

- Chae, Y., Protsenko, D., Lavernia, E.J., Wong, B. (2008) Effect of Water Content on Enthalpic Relaxations in Porcine Septal Cartilage, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 95(3), 937-943.
- Chasco, J., Beriain, M.J., Bello, J. (1992) La oxidación de componentes grasos y formación de hexanal en la curación del salchichón, *Grasas y Aceites*, 43(3), 143-148.
- Chaturvedi, A., Bajpai, A.K., Bajpai, J., Sharma, A. (2015) Antimicrobial poly(vinyl alcohol) cryogel-copper nanocomposites for possible applications in biomedical fields, *Designed Monomers and Polymers*, 18(4), 385-400.
- Cissé, M., Montet, D., Loiseau, G., Ducamp-Collin, M. (2012) Influence of the concentrations of chitosan and glycerol on edible film properties showed by response surface methodology, *Journal of Polymers and the Environment*, 20(3), 830-837.
- Coates, J. (2000) *Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach, Encyclopedia of Analytical Chemistry*, New Town, Estados Unidos, John Wiley & Sons.
- Coria-Hernández, J., Méndez-Albores, A., Meléndez-Pérez, R., Rosas-Mendoza, M., Arjona-Román, J. (2018) Thermal, Structural, and Rheological Characterization of Waxy Starch as a Cryogel for Its Application in Food Processing, *Polymers*, 10, 359.
- De Oliveira, C.S., Andrade, M.M.P., Colman, T., Oliveira, F., Schnitzler, E. (2014) Thermal, structural and rheological behaviour of native and modified waxy corn starch with hydrochloric acid at different temperatures, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 115, 13-18.
- Dick, M., Haas-Costa, T., Gooma, A., Subirade, M., De Oliveira Rios, A., Hickmann-Flôres, S. (2015) Edible film production from chia seed mucilage: Effect of glicerol concentration on its physicochemical and mechanical properties, *Carbohydrate Polymers*, 130, 198-205.
- Dziezak, J. (1991) A focus on gums, *Food Technology*, 45(3), 116-132.

- Enrione, J., Osorio, F., Pedreschi, F., Hill, S., (2010) Prediction of the glass transition temperature on extruded waxy maize and rice starches in presence of glycerol, *Food and Bioprocess Technology*, 3(6), 791-796.
- Erginkaya Z., Kalkan S., Ünal, E. (2014) Use of Antimicrobial Edible Films and Coatings as Packaging Materials for Food Safety. En: Malik A., Erginkaya Z., Ahmad S., Erten H. (eds) *Food Processing: Strategies for Quality Assessment. Food Engineering Series*. Springer, New York, NY.
- Escobar, D., Sala, A., Silvera, C., Harispe, R., Márquez, R. (2009) Películas biodegradables y comestibles desarrolladas en base a aislado de proteínas de suero lácteo: estudio de dos métodos de elaboración y del uso de sorbato de potasio como conservador, *Revista del Laboratorio Tecnológico del Uruguay*, 4, 33-36.
- Farroni, A.E., Matiacevich, S.B., Guerrero, S., Alzamora, S., Buera, M.P. (2010) Thermal Transitions, Mechanical Properties, and Molecular Mobility in Cornflakes as Affected by Water Content, *Water Properties in Food, Health, Pharmaceutical and Biological Systems: ISOPow*, 10, 583–589.
- Fernández-Cevera, M., Karjalainen, M., Airaksinen, S., Rantanen, J., Krogars, K., Heinämäki, J., Colarte, A., Yliruusi, J. (2004) Physical stability and moisture sorption of aqueous chitosan-amilose starch films plasticized with polyols. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, 58, 68-76.
- Fernández-Valdés, D., Bautista, B., Fernández-Valdés, Ocampo, A., García, A., Falcón, A. (2015) Películas y recubrimientos comestibles: una alternativa favorable en la conservación poscosecha de frutas y hortalizas. *Revista Ciencias Técnicas Agropecuarias*, 24(3), 52-57.
- Figura, L.O., Teixeira, A.A. (2007). Permeability. En *Food Physics* (pp. 235-255). Berlin, Heidelberg: Springer.
- Filipčev, B. V., Bodroža-Solarov, M. I., Brkljača, J. (2012) Characterization of Organically Grown Spelt Cultivars fo Cracker-Making Applications. *Food & Feed Research*, 39(2), 61-68.

- Fourmentin, S., Crini, G., Lichtfouse, E. (2018) *Cyclodextrin Fundamentals, Reactivity and Analysis*, Gewerbestrasse, Suiza: Springer International Publishing.
- Gago, F., Horváthová, V., Ondáš, V., Šturdík, E. (2014) Assessment of waxy and non-waxy corn and wheat cultivars as starch substrates for ethanol fermentation, *Chemical Papers*, 68(3), 300-307.
- García, M.A., Pinotti, A., Martino, M.N., Zaritzky, N.E. (2009) Characterization of Starch and Composite Edible Films and Coatings. In: Huber K., Embuscado M. (eds) *Edible Films and Coatings for Food Applications*. Springer, New York, NY
- Giannouli, P., Morris, E.R. (2003) Cryogelation of xanthan, *Food Hydrocolloids*, 17, 495–501.
- Gill, P., Moghadam, T., Ranjbar, B. (2010) Differential Scanning Calorimetry Techniques: Applications in Biology and Nanoscience, *Journal of Biomolecular Techniques*, 21(4), 167-193.
- Gill, P., Sauerbrunn, S., Reading, M. (1993) Modulated Differential Scanning Calorimetry, *Journal of Thermal Analysis*, 40, 931-939.
- Guan, H., Ball, S., James, M., Myers, A., Keeling, P., Mouille, G., Buleón, A., Colonna, P., Preiss, J. (1996) From glycogen to amilopectin: A model for the biogenesis of the plant starch granule, *Cell*, 86, 349-352.
- Guilbert, S., Gontard, N., Gorris, L.G.M. (1996) Prolongation of the shelf-life of perishable food products using biodegradable films and coatings, *Lebensmittel Wissenschaft und Technology*, 29, 10-17.
- Gunarathe, A., Corke, H. (2004) Starch, Analysis of Quality, *Encyclopedia of Grain Science*, 3, 202-212.
- Gun'ko, V., Savina, I., Mikhalovsky, S., (2013) Cryogels: Morphological, structural and adsorption characterization, *Advances in Colloid and Interface Science*, 187–188, 1-46.
- Hagenmaier, R., Shaw, P. (1990) Moisture permeability of edible films made with fatty acid and (Hydroxypropyl)methylcellulose, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 38, 1799-1803.

- Henrique, C., Teófilo, R., Sabino, L., Ferreira, M., Cereda, M. (2007) Classification of cassava starch films by physicochemical properties and water vapor permeability quantification by FT-IR and PLS, *Journal of Food Science*, 72(4), 184-189.
- Hole, M. (2003) Encyclopedia of Food Sciences and Nutrition, Grimsby, Reino Unido: Academic Press.
- Hung, P., Maeda, T., Morita, N. (2007) Study on Physicochemical Characteristics of Waxy and High amylose Wheat Starches in Comparison with Normal Wheat Starch, *Wiley Online Library*, 59(3-4), 117-196.
- Jenkins, P.J., Cameron, R.E., Donald, A.M. (1993) A universal feature in the structure of starch granules from different botanical sources, *Stärke*, 45(12), 417-420.
- Joaqui, D. Villada, H. (2013) Propiedades ópticas y permeabilidad de vapor de agua en películas producidas a partir de almidón, *Bioteología en el Sector Agropecuario y Agroindustrial*, 2, 59- 68.
- Julinová, M., Dvořáčková, M., Kupec, J., Hubáčková, J., Hoffmann, J., Alexy, P., Nahálková, A., Vašková, I. (2008) Influence of technological process on biodegradation of PVA/waxy starch blends in an aerobic and anaerobic environment, *Journal of Polymers and the Environment*, 16(4), 241-249.
- Kaletung, G., Normand, M.D., Johnson, E.A., Peleg, M. (1991). Degree of elasticity determination in solid foods, *Journal of Foods Science*, 56(4), 950-953.
- Kamper, S., Fennema, O. (1984) Water vapor permeability of an edible, fatty acid, bilayer film. *Journal of Food Science*. 49, 1482–1484.
- Kester, J., Fennema, O. (1986) Edible films and coatings: a review. *Food Technology*, 12, 47–59.
- Ketthaisong, D., Suriham, B., Tangwongchai, R., Jane, J., Lertrat, K. (2015) Physicochemical and morphological properties of starch from fresh waxy corn kernels. *Journal of Food Science and Technology*. 52(10), 6529-6537.

- Kofinas, P., Cohen, R.E., Halasa, A.F. (1994) Gas permeability of polyethylene/poly(ethylene-propylene) semicrystalline diblock copolymers, *Polymer*, 35(6), 1229–1235.
- Kramer, M.E. (2009) Structure and Function of Starch-Based Edible Films and Coatings. In: Huber K., Embuscado M. (eds) *Edible Films and Coatings for Food Applications*. Springer, New York, NY.
- Krochta, J., De Mulder-Johnston, C., (1997) Edible and biodegradable films: challenges and opportunities, *Food Technology*, 51, 61-74.
- Kumar, A. (2016) Supermacroporous Cryogels: Biomedical and biotechnological applications, Boca Raton, Estados Unidos: CRC Press.
- Kumari, M., Mahajan, H., Joshi, R., Gupta, M. (2017) Development and structural characterization of edible films for improving fruit quality. *Food Packaging Shelf Life*, 12, 42–50.
- Lacroix, M. (2009) Mechanical and Permeability Properties of Edible Films and Coatings for Food and Pharmaceutical Applications. In: Huber K., Embuscado M. (eds) *Edible Films and Coatings for Food Applications*. Springer, New York, NY.
- Legendre, B. (2006) Détermination des capacités thermiques en fonction de la température par calorimétrie de chute, *Revue Française de Métrologie*, 5, 23-30.
- Lertrat, K., Thongnarin, N. (2008) Novel approach to eating quality improvement in local waxy corn: Improvement of sweet taste in local waxy corn variety with mixed kernels from super sweet corn. *Acta Horti*, 769, 145–150.
- Lewicki, P., Jakubczyk, E., Marzec, A., Do Carmo Cabral, M., Pereira, P. (2004) Effect of water activity on mechanical properties of dry cereal products, *Acta Agrophysica*, 4(2), 381-391.
- Li, J., Hou, G. G, Chen, Z. (2013) Whole Grain Saltine Crackers: Formulation, Processing, and Quality Improvements, *Cereal Foods World*, 58(4), 180-185.

- Liu, Z., Gong, B., Zhang, L., An, H., Liu, B. (2012) The Influence of Emulsifiers on Retrogradation Properties of Waxy Starch. In: Lee G. (eds) *Advances in Computational Environment Science. Advances in Intelligent and Soft Computing*, 142. Springer, Berlin, Heidelberg.
- Lowell, S., Shields, J.E. (1984) Adsorption isotherms In: Powder surface area and porosity. Dordrecht, Países Bajos: Springer.
- Lozinsky, V., Galaev, I., Plieva, F., Savina, I., Jungvid, H., Mattiasson B. (2003) Polymeric cryogels as promising materials of biotechnological interest, *Trends in Biotechnology*, 21(10), 445-451.
- Lozinsky, V., Okay, O. (2014), Basic Principles of Cryotropic Gelation, *Polymeric Cryogels, Advances in Polymer Science*, 263.
- Lozinsky, V.I. (2002) Cryogels on the basis of natural and synthetic polymers: preparation, properties and application, *Russian Chemical Reviews*, 71, 489.
- Lozinsky, V.I. (2009) Polymeric cryogels as a new family of macroporous and supermacroporous materials for biotechnological purposes, *Russian Chemical Bulletin*, 57(5), 1015-1032.
- Malucelli, L., Lacerda, G., Silva da Carvalho, M., Rodríguez, D., Mottin, I., Soltovski, C., Schnitzler, E. (2015) Porous waxy maize starch, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 120(1), 525-532.
- Manley, D. (2011) Soda crackers, *Woodhead Publishing Series in Food Science, Technology and Nutrition*, 4, 293-297.
- Masavang, S., Roudaut, G., Champion, D. (2019) Identification of complex glass transition phenomena by DSC in expanded cereal-based food extrudates: impact of plasticization by water and sucrose, *Journal of Food Engineering*, 245, 43-52.
- Mattiasson, B. (2014) Cryogels for Biotechnological Applications. In: Okay O. (eds) *Polymeric Cryogels. Advances in Polymer Science*, 263. Springer, Cham, 245-281.

- Mattiasson, B., Kumar, A., Galaev, I. (2009) Macroporous polymers: production, properties and biotechnological/biomedical applications, Boca Raton, Estados Unidos, Taylor & Francis Group.
- McHugh, T.H., Krochta, J.M. (1994a) Permeability properties of edible films. In: J Krochta, E.A Baldwin, M Nisperos-Carriedo (Eds.), *Edible coatings and films to improve food quality*. Technomic Publishing Company, Lancaster, PA. 139-188
- McHugh, T.H., Krochta, J.M. (1994b) Water vapor permeability properties of edible whey protein-lipid emulsion films, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, 71 (3), 307-312.
- Miao, M., Jiang, B., Zhang, T., Jin, Z., Mu, W. (2011) Impact of mild acid hydrolysis on structure and digestion properties of waxy maize starch. *Food Chemistry*, 126(2), 506–513.
- Monteau, J. Y., Purlis, E., Besbes, E., Jury, V., & Le-Bail, A. (2017). Water transfer in bread during staling: Physical phenomena and modelling. *Journal of Food Engineering*, 211, 95-103.
- Müller, B.R. (2010) Effect of particle size and surface area on the adsorption of albumin-bonded bilirubin on activated carbon, *Carbon*, 48, 3607-3615.
- Nhouchi, Z., Botosoa, E. P., Karoui, R. (2018) Critical assessment of formulation, processing and storage conditions on the quality of alveolar baked products determined by different analytical techniques: A review, *Trends in Food Science & Technology*, 81, 158-171.
- Nur Hanani, Z., Roos, Y., Kerry, J. (2014) Use and application of gelatin as potential biodegradable packaging materials for food products, *International Journal of Biological Macromolecules*, 71, 94-102.
- Okay O., Lozinsky V.I. (2014) Synthesis and Structure–Property Relationships of Cryogels. In: Okay O. (eds) *Polymeric Cryogels. Advances in Polymer Science*, 263.

- Ong, M., Blanshard, J. (1995) Texture determinants in cooked, parboiled rice. I: Rice starch amylose and the fine structure of amylopectin. *Journal of Cereal Science*. 21(3), 251-260.
- Otoni, C.G., Avena-Bustillos R.J., Azeredo, H., Lorevice, M., Moura, M.R., Mattoso, L., McHugh, T. (2017) Recent Advances on Edible Films Based on Fruits and Vegetables, *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 16(5), 1151-1169.
- Park, H.J., Byun, Y.J., Kim, Y.T., Whiteside, W.S., Bae, H.J. (2014) Processes and applications for edible coating and film materials from agropolymers, Chapter 10. In: Han, J.H. (ed) *Innovations in food packaging (second edition). A volume in food science and technology*. Academic, London, pp 257–275.
- Parra, D.F., Tadini, C.C., Ponce, P. Lugao, A.B. (2004). Mechanical properties and water vapor transmission in some blends of cassava starch edible films. *Carbohydrate Polymers*, 58(4), 475-481.
- Pérez, B., Báez, R., Bringas, E., Cruz, L., (2003) Aplicación de cera comestible en mango. Parte I efecto en las característica físico-químicas durante el almacenamiento comercial, *Revista Iberoamericana de Tecnología Postcosecha*, 5(2), 100-112.
- Perez-Gago, M., Krochta, J. (2000) Drying temperature effect on water vapor permeability and mechanical properties of whey protein-lipid emulsion films. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 48, 2687–2692.
- Ploypetchara, T., Gohtani, S. (2018) Effect of sugar on starch edible film properties: plasticized effect, *Journal of Food Science and Technology*, 55(9), 3757-3766.
- Puma-Isoiza, G. G., Liñan-Perez, J. F., Coavoy-Sánchez, I., Coronado-Olano, J., Salas-Valerio, W. F., Vargas-Delgado, L. F. (2018) Vida en anaquel de galletas saladas utilizando pruebas aceleradas, *Anales Científicos*, 79(1), 218-225.
- Ramírez-Miranda, M., Cruz y Victoria, M., Vizcarra-Mendoza, M., Anaya-Sosa, I. (2014) Determinación de las isoterms de sorción y las

propiedades termodinámicas de harina de maíz nixtamalizada, *Revista Mexicana de Ingeniería Química*, 13, 165-178.

- Roshafima, R.A. Abdul-Rahman, W.A., Kasmani, R.M., Ibrahim, N. (2012) Starch Based Biofilms for Green Packaging. *International Journal of Materials and Metallurgical Engineering*, 6(10), 937-941.
- Santana, A., Kieckbusch, T., (2013) Physical Evaluation of Biodegradable Films of calcium alginate plasticized with polyols, *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 30(4).
- Schirmer, M., Höchstötter, A., Jekle, M., Arendt, E., Becker, T. (2013) Physicochemical and morphological characterization of different starches with variable amylose/amylopectin ratio. *Food Hydrocolloids*. 32, 52-63.
- Schmidt, S., Won Lee, J. (2011) Comparison between water vapor sorption isotherms obtained using the new dynamic dewpoint isotherm method and those obtained using the standard saturated salt slurry method, *International Journal of Food Properties*, 15(2), 236-248.
- Shahidi, F. (2001) Headspace volatile aldehydes as indicators of lipid oxidation in foods, *Advances in experimental medicine and biology*, 488, 113-123.
- Shishatskii, A.M., Yampol'skii, Y., Peinemann, K. (1996) Effects of film thickness on density and gas permeation parameters of glassy polymers, *Journal of Membrane Science*, 112(2), 275-285.
- Siepman, J., Paeratakul, O., Bodmeier, R., (1998) Modeling plasticizer uptake in aqueous polymer dispersions, *International Journal of Pharmaceutics*, 165(2) 191-200.
- Silverstein, R., Webster, F., Kiemle, D. (2005) Spectrometric identification of organic compounds, Nueva York, Estados Unidos, John Wiley & Sons.
- Skurtys, O., Acevedo, C., Pedreschi, F., Enronoe, J., Osorio, F., Aguilera, J.M. (2011). Food hydrocolloid edible films and coatings. *Nova Science Publishers, Inc*, 41-80.
- Smith, B. (2017) The C=O bond, part II: Aldehydes, *Spectroscopy*, 32(11), 28-34.

- Souza, P., Ansolin, M., Batista, E., Meirelles, A., Tubino, M. (2017) Kinetic of the formation of short chain carboxylic acids during the induced oxidation of lipid samples using chromatography, *Fuel*, 199, 239-247.
- Syverud, K., Kirsebom, H., Hajizadeh, S., Chinga-Carrasco, G. (2011), Cross-linking cellulose nanofibrils for potential elastic cryo-structured gels. *Nanoscale Research Letters*, 6, 626-632.
- Taha, M., Hassan, M., Essa, S., Tartor, Y. (2013) Use of Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) spectroscopy for rapid and accurate identification of Yeasts isolated from human and animals, *International Journal of Veterinary, Science and Medicine*, 15-20.
- Tapia-Blácido, D., Maniglia, B., Tosi, M. (2018) Transport Phenomena in Edible Films. In: Gutiérrez T. (eds) *Polymers for Food Applications*. Springer, Cham, 149-192.
- Thomas, L., Aubuchon, S. (1999) Heat capacity measurements using quasi-isothermal MDSC, *TA Instruments Technical Bulletin*, 230, 1-5.
- Tomasula, P. (2009) Chapter 23. Using dairy ingredients to produce edible films and biodegradable packaging materials. In: Corredig, M., Dairy-derived ingredients. *Series in food science, technology and nutrition*. Woodhead, Cambridge, 589–624.
- Trinetta, V., Cutter, C. (2016) Pullulan: A Suitable Biopolymer for Antimicrobial Food Packaging Applications, *Antimicrobial Food Packaging*, 30, 385-397.
- Trznadel, M. (1995) Biodegradable polymer materials. *International Polymer Science and Technology*. 22(12), 58–65.
- Varganici, C., Paduraru, O.M., Rosu, L., Rosu, D., Simionescu, B. (2013) Thermal stability of some cryogels base don poly(vinyl alcohol) and cellulose, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 104, 77-83.
- Velázquez-Moreira, A., Guerrero, J. (2014) Algunas investigaciones recientes en recubrimientos comestibles aplicados en alimentos, *Temas Selectos de Ingeniería en Alimentos*, 18(2), 5-12.

- Welzel, P.B., Friedrichs, J., Grimmer, M., Vogler, S., Freudenberg, U., Werner, C. (2014) Cryogel micromechanics unraveled by atomic force microscopy-based nanoindentation, *Advanced Healthcare Materials*, 3(11), 1849-1853.
- Wunderlich, B. (2005) *Thermal Analysis of Polymeric Materials*, Nueva Delhi, India, CBS Publishers.
- Yang, C., Zhao, M., Luan, X., Liu, G., Wang, J., Hu, X. (2013). Preparation of immobilized lipase by being imprinted in cryogel polymer and its catalytic properties. *Modern Chemical Industry*, 33(10), 80–82.
- Yang, C., Zhou, X., Liu, Y., Zhang, Y., Wang, J., Tian, L., Yan, Y. (2016) Extensive imprinting adaptability of polyacrylamide-based amphoteric cryogels against protein molecules. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 44(9), 1322–1326
- Yang, L., Paulson, A.T. (2000) Mechanical and Water Vapour Barrier Properties of Edible Gellan Films, *Food Research International*, 33, 563-570.
- Yang, N., Hort, J., Linforth, R., Brown, K., Walsh, S., Fisk, I.D., 2013. Impact of flavor solvent (propylene glycol or triacetin) on vanillin, 5-(hydroxymethyl)furfural, 2,4-decadienal, 2,4-heptadienal, structural parameters and sensory perception of shortcake biscuits over accelerated shelf life testing. *Food Chemistry*, 141, 1354-1360.
- Ying, J., Zhu, K., Qian, H., & Zhou, H. (2007). Staling of cake prepared from rice flour and sticky rice flour. *Food Chemistry*, 104, 53–58.
- Yoo, S.H., Jane, J.L. (2002) Structural and physical characteristics of waxy and other wheat starches. *Carbohydrate Polymers*. 49(3), 297–305.
- Zhang, H. (2011) *Building Materials in Civil Engineering*, Cambridge, Reino Unido, Woodhead Publishing.
- Zhang, H., Zhang, F., Wu, J. (2013) Physically crosslinked hydrogels from polysaccharides prepared by freeze–thaw technique, *Reactive and Functional Polymers*, 73(7), 923-928.

- Zhao, Y., McDaniel, M. (2005) Sensory quality of foods associated with edible film and coating systems and shelf-life extension, *Food Science and Technology: Innovations in Food Packaging*. 24, 434-453.
- Zhu, F. (2016). Staling of Chinese steamed bread: Quantification and control. *Trends in Food Science & Technology*, 55, 118–127.