

AUTORIZACIÓN DE USO DE DERECHOS DE AUTOR OTORGADO POR

Frida Margarita Del Angel Purata, mayor de edad, con domicilio ubicado en Primera Privada #106 entre calle 0 y calle 1, Col. Jardín 20 de noviembre, Cd. Madero, en mi calidad de titular y autor de la tesis denominada PELÍCULAS PARA RECUBRIMIENTO DE ALIMENTOS BASE PECTINA, ALGINATO Y QUITOSANO quien para todos los fines del presente documento se denominará **EL AUTOR Y/O TITULAR**, suscribo el presente documento de autorización de uso de derechos patrimoniales de autor a favor del Instituto Tecnológico de Ciudad Madero el cual se registrá por clausulas siguientes:

PRIMERA - AUTORIZACIÓN: **EL AUTOR Y/O TITULAR**, mediante el presente documento autoriza la utilización de los derechos patrimoniales de autor al Instituto Tecnológico de Ciudad Madero, de la tesis denominada PELÍCULAS PARA RECUBRIMIENTO DE ALIMENTOS BASE PECTINA, ALGINATO Y QUITOSANO, a través del Repositorio Institucional del Tecnológico Nacional de México (en lo sucesivo TecNM) y en el Repositorio Nacional, que puede ser consultado en la liga electrónica: (<https://www.repositorionacionalcti.mx/>).

SEGUNDA - OBJETO: Por medio del presente escrito, **EL AUTOR Y/O TITULAR** Autoriza al Instituto Tecnológico de Ciudad Madero, a través del Repositorio Institucional del Tecnológico Nacional de México (en lo sucesivo TecNM) y en el Repositorio Nacional para que de conformidad con la Ley Federal del Derecho de Autor y la Ley de la Propiedad Industrial, use los derechos del documento antes referido, con fines exclusivamente académicos.

TERCERA - TERRITORIO: Los derechos aquí Autorizados se dan sin limitación geográfica o territorial alguna.

CUARTA - ALCANCE: La presente autorización se da tanto para formato o soporte material, y se extiende a la utilización en medio óptico, magnético, electrónico, en red, mensajes de datos o similar conocido o por conocer, del ejemplar o número respectivo de la publicación.

QUINTA - EXCLUSIVIDAD: La autorización de uso aquí establecida no implica exclusividad en favor del Instituto Tecnológico de Ciudad Madero. Por lo tanto **EL AUTOR Y/O TITULAR** en su carácter de autor de la obra objeto del presente documento se reserva el derecho de publicar directamente, u otorgar a cualquier tercero, autorizaciones de uso similares o en los mismos términos aquí acordados.


SEXTA - DERECHOS MORALES (Créditos y mención): La Autorización de los derechos antes mencionados no implica la cesión de los derechos morales sobre los mismos por cuanto en conformidad con lo establecido en los artículos 18, 19, 20, 21, 22 y 23 de la Ley Federal de Derechos de Autor, dada la cuenta que estos derechos son inalienables, imprescriptibles, irrenunciables e inembargables. Por lo tanto, los mencionados derechos seguirán radicados en cabeza de **EL AUTOR Y/O TITULAR**, y siempre deberá mencionarse su nombre cuando se utilice la obra.


SÉPTIMA - AUTORIA: **EL AUTOR Y/O TITULAR**, declara y ratifica que el material objeto de la presente y fue realizada por él (o ella) sin violar o usurpar derechos de Propiedad Intelectual de terceros.

Ciudad Madero, Tamps. a 27 días del mes de Noviembre de 2019.

Autor de la Tesis


Asesor de la Tesis


Frida Margarita Del Angel Purata SEP


Dr. José Luis Rivera Armenta

Indicar Nombre

Indicar Nombre


TECNOLÓGICO NACIONAL DE MÉXICO
INSTITUTO TECNOLÓGICO DE CIUDAD MADERO

77 NOV 2019



EDUCACIÓN
SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA



TECNOLÓGICO
NACIONAL DE MÉXICO®

INSTITUTO TECNOLÓGICO DE CIUDAD MADERO
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN
MAESTRÍA EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA



Tesis

**PELÍCULAS PARA RECUBRIMIENTO DE ALIMENTOS BASE PECTINA,
ALGINATO Y QUITOSANO**

**Que para obtener el Grado de
Maestro en Ciencias en Ingeniería Química**

Presenta

**Ing. Frida Margarita Del Angel Purata
G12070741**

Director de Tesis

Dr. José Luis Rivera Armenta

Co-director de Tesis

Dra. Verónica Saucedo Rivalcoba

Ciudad Madero, Tamaulipas

Noviembre, 2019



"2019, Año del Caudillo del Sur, Emiliano Zapata"

Cd. Madero, Tamps., a **25 de Noviembre de 2019**

OFICIO No.: U1.269/19
ASUNTO: AUTORIZACIÓN DE IMPRESIÓN DE TESIS

C. ING. FRIDA MARGARITA DEL ÁNGEL PURATA
No. DE CONTROL G12070741
P R E S E N T E

Me es grato comunicarle que después de la revisión realizada por el Jurado designado para su Examen de Grado de Maestro en Ciencias en Ingeniería Química, se acordó autorizar la impresión de su tesis titulada:

"PELÍCULAS PARA RECUBRIMIENTO DE ALIMENTOS BASE PECTINA, ALGINATO Y QUITOSANO"

El Jurado está integrado por los siguientes catedráticos:

PRESIDENTE :	DR. JOSÉ LUIS RIVERA ARMENTA
SECRETARIO :	DRA. VERÓNICA SAUCEDO RIVALCOBA
VOCAL :	DR. HUGO EDUARDO DE ALVA SALAZAR
SUPLENTE :	DRA. ANA BEATRIZ MORALES CEPEDA
DIRECTOR DE TESIS :	DR. JOSÉ LUIS RIVERA ARMENTA
CO-DIRECTOR DE TESIS :	DRA. VERÓNICA SAUCEDO RIVALCOBA

Es muy satisfactorio para la División de Estudios de Posgrado e Investigación compartir con Usted el logro de esta meta. Espero que continúe con éxito su desarrollo profesional y dedique su experiencia e inteligencia en beneficio de México.

ATENTAMENTE

Excelencia en Educación Tecnológica
"Por mi patria y por mi bien"

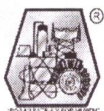
DR. JOSÉ AARÓN MELO BANDA
JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS
DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN



SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA
TECNOLÓGICO NACIONAL DE MÉXICO
INSTITUTO TECNOLÓGICO DE CIUDAD MADERO
DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN

c.c.p.- Archivo
Minuta

JAMB 'MIAQ



RESUMEN

El desarrollo de nuevas técnicas de preservación en alimentos, principalmente frutas y verduras, con el fin de aumentar la vida útil durante traslado y almacenamiento y disminuir los desechos post cosecha, ha sido un área de constante investigación y avance. Entre las nuevas tecnologías desarrolladas está el empleo de recubrimientos y películas a base de biopolímeros, que impartan propiedades específicas al alimento en sustitución de los plásticos convencionales y a su vez disminuir la cantidad de desechos generados.

En el presente trabajo se prepararon películas, por el método de casting y evaporación de solvente, a base de Quitosano-Pectina y Quitosano-Alginato, con el fin de determinar la influencia de estos materiales en una matriz de Quitosano, donde la concentración de Quitosano fue constante al 2 % w para todas las películas y se varió la concentración de Pectina y Alginato en 3 cantidades: 0.1, 0.35, 0.5 % w y 1, 1.5, 2 % w respectivamente. Las condiciones de preparación fueron 60 °C y 1 hr de agitación para las soluciones, a las cuáles se les midió viscosidad, y 1 día de secado a temperatura ambiente para la formación de películas. Finalmente, los productos obtenidos se caracterizaron mediante Análisis Dinámico Mecánico (DMA), Análisis Térmico Simultáneo (TGA-DSC), Espectroscopia Infrarroja de Transformada de Fourier (FTIR) y permeabilidad de vapor de agua.

ABSTRACT

The development of new preservation techniques in food, mainly fruits and vegetables, in order to increase the shelf life during transport and storage and reduce post-harvest losses, has been an area of constant research and progress. Among the new technologies developed, there is the use of coatings and films based on biopolymers, which impart specific properties to the food instead of conventional plastics and in turn decreases the amount of waste generated.

In the present work films were prepared by solution casting and solvent evaporation method, based on Chitosan-Pectin and Chitosan-Alginate, in order to determine the influence of these materials on a Chitosan matrix, where the Chitosan concentration was constant at 2% w for all films and the concentration of Pectin and Alginate was varied in 3 quantities: 0.1, 0.35, 0.5% w and 1, 1.5, 2% w respectively. The preparation conditions were 60 ° C and 1 hour of stirring for the solutions, at which viscosity was measured, and 1 day of drying at room temperature for film formation. Finally, the films obtained were characterized by Dynamic Mechanical Analysis (DMA), Simultaneous Thermal Analysis (TGA-DSC), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) and water vapor permeability.

ÍNDICE

Introducción	1
Objetivos	2
CAPÍTULO I.- MARCO TEORICO	3
1.1 Antecedentes	3
1.2 Generalidades de los polímeros biodegradables	8
1.3 Películas y recubrimientos para preservación de alimentos	10
1.3.1 Proceso de maduración y conservación	10
1.3.2 Características y propiedades de los recubrimientos	14
1.4 Materiales usados para recubrimientos	17
1.4.1 Quitosano	20
1.4.2 Pectina	22
1.4.3 Alginato	23
CAPITULO II.- METODOLOGÍA	25
2.1 Materiales	25
2.2 Procedimiento de formación de películas	25
2.2.1 Preparación de soluciones formadoras de películas	25
2.2.2 Formación de películas por casting	26
2.3 Diseño de experimentos	27
2.4 Técnicas de caracterización	27
2.4.1 Viscosímetro Brookfield	27
2.4.2 Análisis Dinámico Mecánico (DMA)	28
2.4.3 Espectroscopia Infrarroja de Transformada de Fourier (FTIR)	29
2.4.4 Análisis Térmico Simultáneo (TGA/DSC)	31
2.4.5 Permeabilidad de gases	31
CAPÍTULO III.- RESULTADOS	32
3.1 Preparación de soluciones y formación de películas	32
3.2 Viscosidad	40
3.3 Análisis Dinámico Mecánico (DMA)	43
3.4 Espectroscopia Infrarroja de Transformada de Fourier (FTIR)	49

3.5	Análisis Térmico Simultáneo (TGA/DSC)	56
3.6	Permeabilidad	64
	CONCLUSIONES	68
	Recomendaciones	70
	Referencias Bibliográficas	71

ÍNDICE DE FIGURAS

1.1	Biopolímeros usados como recubrimientos	17
1.2	Estructura química Quitosano	20
1.3	Estructura Química Pectina	23
1.4	Estructura Química Alginato	24
2.1	Agitador mecánico y parrilla de calentamiento	26
2.2	Cajas Petri para la formación de las películas	26
2.3	Viscosímetro Brookfield	28
2.4	a) Muestras empleadas en el equipo. b) Equipo DMA	29
2.5	Equipo FTIR	29
2.6	Equipo TGA-DSC	30
3.1	Soluciones de mezclas Quitosano-Pectina y Quitosano -Alginato	33
3.2	Secado de películas en moldes de poliestireno	34
3.3	Película formada	34
3.4	PHmetro utilizado en el análisis	37
3.5	Películas en proceso de secado	38
3.6	Resultado de películas después de las modificaciones	39
3.7	Módulo de almacenamiento de películas de Alginato, Pectina y Quitosano	44
3.8	Tan D de películas de Alginato, Pectina y Quitosano	44
3.9	Módulo de almacenamiento películas Quitosano-Pectina	46
3.10	Tan D películas Quitosano-Pectina	46
3.11	Módulo de almacenamiento películas Quitosano-Alginato	48
3.12	Tan D películas Quitosano-Alginato	48
3.13	Espectro FTIR película Quitosano puro	49
3.14	Espectro FTIR película Pectina pura	50
3.15	Espectro FTIR película Alginato puro	51
3.16	Espectro FTIR películas: a) Quitosano 2%-Alginato 1%, b) Quitosano 2%-Alginato 1.5%, c) Quitosano 2%-Alginato 2%	53

3.17	Espectro FTIR películas: a) Quitosano 2%-Pectina 0.1%, b) Quitosano 2%-Pectina 0.35%, c) Quitosano 2%-Pectina 0.5%.	55
3.18	Termograma TGA películas Quitosano, Alginato y Pectina	58
3.19	Termograma DTG películas Quitosano, Alginato y Pectina	58
3.20	Termograma TGA películas Quitosano-Pectina	60
3.21	Termograma DTG películas Quitosano-Pectina	61
3.22	Termograma TGA películas Quitosano-Alginato	63
3.23	Termograma DTG películas Quitosano-Alginato	63

ÍNDICE DE TABLAS

1.1	Vida de almacenaje de algunas frutas y hortalizas	13
2.1	Diseño experimental	27
3.1	Guía de preparación de soluciones formadoras de películas	32
3.2	pH inicial de las soluciones formadoras de películas	35
3.3	Análisis pH Alginato	35
3.4	Análisis pH Pectina	36
3.5	Análisis pH Quitosano	36
3.6	Esquema de películas preparadas	39
3.7	Viscosidad Quitosano a 25°C y 60 °C	40
3.8	Viscosidad Alginato a 25 °C y 60°C	41
3.9	Viscosidad Pectina a 25 °C y 60 °C	41
3.10	Viscosidad mezclas Quitosano-Alginato	42
3.11	Viscosidad mezclas Quitosano-Pectina	42
3.12	Propiedades de permeabilidad de películas de Pectina, Alginato y Quitosano	65
3.13	Propiedades de permeabilidad de películas de Quitosano-Pectina	66
3.14	Propiedades de permeabilidad de películas de Quitosano-Alginato	67

INTRODUCCIÓN

El desarrollo de nuevas técnicas de preservación en alimentos, principalmente frutas y verduras, para aumentar la vida útil y disminuir los desechos post cosecha ha sido un área de constante investigación y avance con el fin de obtener alimentos con características mejoradas.

Entre las nuevas tecnologías desarrolladas está el empleo de recubrimientos o películas que impartan propiedades específicas al alimento en sustitución de los plásticos convencionales y a su vez disminuir la cantidad de desechos generados. Como alternativa a los plásticos sintéticos para empaquetado se encuentra el uso de materiales biodegradables.

Las películas basadas en materiales biodegradables aportan diversas propiedades a los alimentos, reducen la pérdida de agua, permiten el control respiratorio, retrasan el envejecimiento y mejoran la calidad y valor comercial de los mismos al prolongar la vida de anaquel, manteniendo sus atributos de calidad y valor nutritivo.

Los materiales más utilizados para este tipo de recubrimientos y películas incluyen proteínas, lípidos, polisacáridos y aditivos para mejorar sus características. Dentro de las proteínas más utilizadas se encuentra el colágeno, caseínas, quinoa, proteína de suero de leche, proteína de maíz, gluten de trigo, proteínas de huevo, soya y queratina. Los materiales a base de lípidos incluyen ceras, acilgliceroles y ácidos grasos. Los polisacáridos son los más utilizados para este fin, entre los que destacan la celulosa, quitosano, pectina, almidón, alginato, carragenina, entre otros.

Los materiales más estudiados en la elaboración de recubrimientos para alimentos son los polisacáridos debido a su viabilidad, bajo costo y aportación de propiedades específicas y funcionales, siendo las principales la barrera de agua y permeabilidad de gases (propiedades de importancia en la preservación de alimentos).

OBJETIVOS

Objetivo general:

Desarrollar películas mecánicamente resistentes que sirvan como recubrimiento para preservación de alimentos, principalmente frutas, a partir de pectina, alginato y quitosano.

Objetivos específicos:

- Desarrollar empaques para alimentos (películas), a base de una mezcla de Quitosano-Pectina y Quitosano-Alginato.
- Variar concentraciones de Pectina (0.5, 0.35 y 0.1 % w) y Alginato (2, 1.5 y 1 % w) para la preparación de las películas.
- Variar condiciones de preparación de soluciones
- Realizar pruebas de viscosidad (viscosímetro Brookfield) en las soluciones a las diferentes concentraciones.
- Caracterizar los productos obtenidos mediante FTIR, TGA-DSC, DMA.
- Realizar pruebas de permeabilidad de gases (vapor de agua).

CAPITULO I.- MARCO TEÓRICO

1.1 Antecedentes

En 2010 S. Tripathi y co. prepararon y evaluaron una película ternaria de Quitosano/Alcohol polivinílico/Pectina para aplicaciones de empaques de alimentos, utilizaron el método de casting y fue caracterizada mediante Espectroscopia Infrarroja de Transformada de Fourier (FTIR), Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) y Difracción de Rayos X (DRX). El resultado de DRX demostró que la película ternaria de Quitosano, Alcohol Polivinílico y Pectina es cristalina y mediante SEM se observó que la superficie de la película es rugosa y heterogénea. El resultado de TGA (Análisis Termogravimétrico) muestra pérdidas de peso a 200-300 °C correspondientes a la degradación de la molécula del Quitosano. La película ternaria también mostró buena actividad antimicrobiana. Su estudio confirmó el potencial de la película ternaria de Quitosano, Alcohol Polivinílico y Pectina como un material antimicrobiano para empaquetado de alimentos. [2]

En 2012, Israel Arzate-Vázquez y co. realizaron y caracterizaron la microestructura de películas comestibles de Quitosano y Alginato por técnicas de microscopia y textura de imagen. Las películas se obtuvieron por el método de casting y evaporación de solvente. Las técnicas utilizadas fueron microscopia óptica (LM), microscopia electrónica de barrido ambiental (ESEM) y microscopia de fuerza atómica (AFM). Se encontró que las películas preparadas con una mezcla de Quitosano y Alginato tuvieron una estructura más áspera, mientras que las películas de alginato y quitosano por si solas mostraron una estructura más suave. Las técnicas de microscopia combinadas con análisis de textura son herramientas eficientes para evaluar cuantitativamente la morfología de la superficie de películas comestibles de Quitosano y Alginato. [3]

En 2013, Sabina Galus y co. desarrollaron películas comestibles de Pectina y Alginato. Se caracterizaron propiedades como el grosor, color, cinética de absorción de vapor de agua e isoterma, permeabilidad al vapor de agua, fuerza de tensión, elongación al corte y microestructura de películas compuestas de alginato de sodio y pectina en proporciones de: 100-0%, 75-25%, 50-50%, 25-75% y 0-100%. Con la combinación de ambos polisacáridos se obtuvieron películas continuas, homogéneas y transparentes. El cambio en la composición de las películas no afecta su aspecto visual, sin embargo, el espesor de las películas si depende

de su composición de la solución. La cinética de absorción e isothermas muestran el carácter hidrofílico de ambos componentes. Las películas de alginato muestran tasas más altas de sorción de vapor de agua en comparación con las películas de pectina o las compuestas. Las propiedades mecánicas y de barrera de las películas compuestas no solo dependen de los compuestos utilizados, si no también de su compatibilidad. Un mayor contenido de pectina tiende a afectar la estructura interna de las películas, debido a que la estructura interna de la pectina es menos organizada que la de alginato. [4]

En 2015, Marcos Vinicius Lorevice y co. estudiaron el efecto de nanopartículas de quitosano para mejorar las propiedades térmicas, de barrera y mecánicas de películas de pectina de alto y bajo metoxilo. Las nanopartículas de quitosano fueron caracterizadas mediante potencial zeta, diámetro promedio y FTIR, también se analizaron el espesor, apariencia, estructura, morfología y propiedades mecánicas, térmicas y de barrera de las películas. Las nanopartículas de quitosano presentaron diámetro promedio y potencial zeta cerca de 110 nm y 50 mV, respectivamente. La adición de nanopartículas mejoró las propiedades mecánicas, siendo la tensión de rotura la propiedad mecánica más afectada (aumentando de 30.81 MPa a 46.95 MPa). Estos resultados muestran que las películas realizadas de pectina/nanopartículas de quitosano han mejorado las propiedades mecánicas comparadas con las películas de control de pectina, permitiendo que estos materiales sean una alternativa a la producción de empaquetado de alimentos. [5]

En 2016, Maria Rapa y co. estudiaron la influencia del quitosano en las propiedades mecánicas, térmicas, de barrera y antimicrobianas en biocompuestos de ácido poli-láctico para empaques alimenticios. El efecto de la concentración de quitosano en las propiedades de biocompuestos de PLA con acetil tributil citrato fue estudiado en respecto a cambios en propiedades y actividades antifúngicas y antimicrobianas. Encontraron que las películas obtenidas de PLA/Quitosano tienen buena transparencia, y propiedades mecánicas y térmicas mejoradas. Sólo los biocompuestos que contenían quitosano presentaron actividad antimicrobiana en la reducción de *S. aureus* and *E. coli* en la superficie de contacto. Se encontró que la concentración óptima de quitosano es del 1%. [6]

En 2018, Tanara Sartori y co. estudiaron las propiedades de películas a partir de pectina y gluten. Se estudiaron 3 diferentes proporciones de pectina (P) y gluten (G) y se evaluó

cómo afecta la interacción del polisacárido y la proteína en las características de las películas. Se prepararon películas con 3 proporciones diferentes: P(1)/G(3.75), P(1)/G(1), P(3.75)/G(1) (w/w), cómo también películas de pectina y gluten para comparativos. El análisis estructural muestra que la interacción entre los polímeros mejora las propiedades mecánicas de las películas comparadas con las individuales. Las películas P(1)/G(1) y P(3.75)/G(1) mostraron mejor alargamiento a la rotura que P(1)/G(3.75), sin embargo esta última mostró mejores propiedades de barrera al vapor de agua y menos solubilidad, comparada con las otras películas producidas. Sin importar la formulación, todas las películas exhibieron mejores propiedades de barrera de luz UV comparadas con películas de polietileno. [7]

En 2018, Laís B. Norcino y co. evaluaron el comportamiento reológico y termo-mecánico de películas de quitosano/pectina con entrecruzamiento iónico. Las películas se prepararon por el método de casting y se caracterizaron en términos de sus propiedades viscoelásticas, termo-mecánicas y afinidad. Análisis de dispersión dinámica de luz (DLS) y reología se utilizaron para comprobar que se formaron polielectrolitos a través de un entrecruzamiento iónico $\text{COO}^-/\text{NH}_3^+$, cambiando el comportamiento de las soluciones de quitosano/pectina de newtoniano a pseudoplástico. El mayor grado de entrecruzamiento fue encontrado en una proporción específica de quitosano/pectina 25/75 y los datos en estado sólido fueron obtenidos por medio de análisis dinámico termo-mecánico. El entrecruzamiento iónico fue determinante en las propiedades de las películas de quitosano/pectina, lo cual se demostró en el espectro termo-mecánico, ángulo de contacto y fuerza de tensión de las películas. Las propiedades termo-mecánicas de las películas de quitosano/pectina son específicamente moduladas acorde a la proporción de quitosano/pectina para asegurar aplicaciones en medicina, agricultura y recubrimientos de alimentos. [8]

En 2018, Foroud Bagheri y co. estudiaron la influencia de las condiciones de secado en las características de películas de alginato plastificadas con glicerol. Se aplicó la metodología de superficie de respuesta para estudiar los efectos de la temperatura de secado (25-92 °C) y la velocidad de flujo de aire (0-12 L/s) en la velocidad de secado, contenido de glicerol, isoterma de desorción y propiedades físicas, morfológicas, mecánicas y de barrera de las películas. Todos los aspectos de las propiedades de las películas, a excepción del color, fueron significativamente dependientes de las temperaturas de secado, mientras que el efecto

del flujo de aire no fue significativo. El contenido de glicerol de las películas disminuyó con el incremento de la temperatura de secado, eso influyó otras propiedades de las películas. La velocidad de secado, el módulo de elasticidad y la fuerza de tensión incrementaron, mientras que el grosor, elongación al corte, permeabilidad al vapor de agua, opacidad y contenido de humedad de las películas disminuyó con el incremento de la temperatura de secado. El análisis SEM y AFM mostraron mayor compacto y suavidad en la superficie con el incremento de la temperatura de secado, al igual que el resultado DRX muestra que el grado de cristalinidad de las películas incrementa con la temperatura de secado. DTGA (Derivada de la temperatura) muestra 3 picos distintos; los picos de pérdida de agua y glicerol se mostraron a menores temperaturas, mientras que el tercer pico correspondiente a la descomposición térmica no fue diferente. Los resultados de este estudio comprobaron que el secado de películas de alginato plastificadas con glicerol a temperaturas altas, reducen considerablemente el tiempo de secado y mejoran las características de las películas. [9]

En 2018, Marwa Hamdi y co. estudiaron el efecto del grado de acetilación en las propiedades reológicas, térmicas y de formación de películas de Quitosano. La determinación de propiedades dinámicas viscoelásticas (módulo elástico G' y módulo viscoso G'') de soluciones de quitosano revelaron un típico comportamiento viscoso Newtoniano, con valores de viscosidad más altos a bajos grados de acetilación. Además, la temperatura de gelificación del quitosano era fuertemente dependiente de su grado de acetilación, con valores más bajos a grados de acetilación más bajos. Con respecto a la estabilidad térmica del quitosano, los perfiles termogravimétricos revelaron una mayor resistencia térmica para el Quitosano con grados de acetilación más bajos, mostrando una temperatura de degradación significativamente más alta. Asimismo, los valores de temperatura de transición vítrea disminuyeron con el aumento del grado de acetilación. Por otro lado, las películas a base de quitosano, con grados de acetilación más bajos, son más flexibles, resistentes y transparentes. Por lo tanto, el grado de acetilación del quitosano moduló con fuerza su viscosidad, alargamiento a la rotura, resistencia a la tracción y resistencia térmica. Además, quitosano con grado de acetilación inferiores al 20% parecían tener posibles aplicaciones industriales. [19]

En 2018 Hend E. Salama y co. prepararon películas comestibles bioactivas sintetizadas a partir de alginato de sodio (A) y clorhidrato de biguanidina de quitosano (CG) con diferentes porcentajes en peso. El análisis FTIR confirmó la reacción exitosa entre CG y A. La interacción entre CG y A se confirmó a través de la reducción de los picos cristalinos usando difracción de rayos X de CG y A. El análisis termogravimétrico confirmó que CG mejoró la estabilidad térmica de las películas, detectado a partir de los valores calculados de temperatura de descomposición del procedimiento integral (IPDT). La incorporación de CG mejoró las propiedades mecánicas de las muestras secas y húmedas. Las películas A / CG exhibieron una permeabilidad al vapor de agua reducida y buenas propiedades de color. El estudio antibacteriano demostró que las películas preparadas mostraron una notable capacidad antibacteriana. Estos resultados revelaron que las películas A / CG podrían ser un candidato alternativo para ser utilizadas como películas comestibles antibacterianas en las industrias alimentarias. [25]

Mei Liu y co. en 2014 investigaron el efecto del sorbitol sobre las propiedades fisicoquímicas, mecánicas y térmicas de las películas de quitosano con diferentes grados de desacetilación (DD; DD85% y DD95%). Evaluaron el espesor, el contenido de humedad (MC), la solubilidad en agua (WS) y la permeabilidad al vapor de agua (WVP) de las películas. La adición de sorbitol redujo la MC, aumentó el WS y significativamente ($p < 0.01$) redujo el WVP de ambos tipos de película. Las películas DD95% tenían MC y WVP más bajas, y WS más altas que las películas DD85%. Las pruebas estáticas (análisis termomecánico) y dinámicas (análisis mecánico dinámico) indicaron que el sorbitol aumentó la tensión y disminuyó el estrés para ambas películas, pero DD95% podría soportar una mayor tensión y DD85% podría soportar un mayor estrés. El análisis termogravimétrico y la calorimetría diferencial de barrido mostraron que el sorbitol provocó una temperatura de degradación más baja para ambas películas, y que las películas de DD95% exhibieron mayor estabilidad térmica que las películas con DD85% [31].

Spatofora Salazar y co. en 2018 estudiaron la permeabilidad al vapor de agua (WVP) de las películas de pectina conteniendo nanopartículas de dióxido de silicio a diferentes temperaturas y condiciones de humedad relativa (RH), utilizando cáscaras de naranja y mango como fuentes de pectina. No observaron ningún efecto significativo de la fuente de

pectina en WVP. Se descubrió que WVP aumentaba con los gradientes crecientes de RH creados por diferentes presiones de vapor de agua en ambos lados de las películas. Las pruebas de permeabilidad mostraron que las nanopartículas de dióxido de silicio en las películas redujeron significativamente el WVP (30-60%), en comparación con las películas sin nanopartículas [32].

Lili Ren y co. en 2017 analizaron y caracterizaron los efectos de la concentración del Quitosano (0, 21, 41, 61 y 81 % w de almidón) en las propiedades fisicoquímicas, mecánicas y de barrera a vapor de agua así como de las características morfológicas de películas de almidón/quitosano (CS/CH). Las moléculas de almidón y quitosano pueden interactuar a través de puentes de hidrógeno, confirmado en el análisis FTIR y XRD. Los resultados arrojaron que la incorporación de quitosano incrementó la solubilidad e la película, diferencias de color, resistencia a la tensión y elongación al corte, y disminuyó el módulo de Young y la permeabilidad al vapor de agua (WVP). La WVP de las películas de CS/CH incrementó con un aumento en la concentración de quitosano y la misma tendencia se observó en el contenido de humedad [33].

1.2 Generalidades de los polímeros biodegradables

Un polímero biodegradable es aquel que se degrada completamente por el medio ambiente, reduciendo así el impacto ambiental que estos materiales producen. Por lo tanto, de acuerdo con esta definición, cuando un envase plástico biodegradable es desechado al final de su vida útil, comienza a transformar su estructura molecular, y por lo tanto sus propiedades físicas y químicas, debido a la influencia de agentes ambientales. Así, el polímero es transformado en sustancias simples o en componentes menores como agua, dióxido de carbono y biomasa que finalmente se asimilan al medio ambiente. Atendiendo a su origen, es posible clasificar los polímeros biodegradables en:

- Polímeros de origen natural: se extraen de animales marinos, vegetales e incluso bacterias. Ejemplos de este tipo de polímeros son el almidón, celulosa, polisacáridos, proteínas, polihidroxialcanoatos.
- Polímeros naturales modificados: como el acetato de celulosa

- Polímeros sintéticos: los más importantes son el ácido poli-láctico y la policaprolactona, tanto por su facilidad de obtención y procesabilidad, como por su versatilidad y obtención relativamente económica.
- Combinaciones de los anteriores: son aquellos materiales que están formados por un polímero natural y un polímero sintético. Por ejemplo, una mezcla de almidón y poliestireno. Estos materiales son muy interesantes ya que sus costos de producción son menores, se obtienen propiedades mecánicas muy notables y además controlar la velocidad de degradación del polímero.

Estos materiales presentan una serie de claras ventajas respecto a los plásticos tradicionales. La primera de ellas es que se evita la dependencia del petróleo como materia prima para su producción.

La segunda ventaja que presentan es que son susceptibles de degradarse completamente en un lapso relativamente corto (en comparación con los plásticos típicos), y los subproductos obtenidos de su degradación son por lo general agua, dióxido de carbono y biomasa.

Por último, estos biomateriales han abierto una puerta a la investigación médica, ya que muchos de los avances realizados en medicina han sido gracias al descubrimiento de algunos polímeros biodegradables, que son compatibles con el organismo humano y que, tras cumplir su función, desaparecen sin necesidad de intervenciones quirúrgicas.

Sin embargo, los polímeros biodegradables también presentan desventajas frente a los polímeros tradicionales. La principal desventaja es que, en general, el costo de producción de un polímero biodegradable es considerablemente superior al costo de producción de un plástico derivado del petróleo. Además, en muchos casos, las propiedades mecánicas de los polímeros biodegradables son inferiores a las de los plásticos típicos, presentando menor resistencia física. [10]

Una de las aplicaciones más prometedoras de los polímeros biodegradables es la fabricación de envases destinados a contener alimentos. Indudablemente, los polímeros tradicionales con los que actualmente se envasan la mayoría de los productos alimentarios, como el polietileno o el poliestireno, supone un gran costo ambiental debido al enorme

volumen de residuos que se generan. Además, no se emplean como envases alimentarios productos reciclados ya que se contaminan y su limpieza es complicada.

Por esta razón, se ha incrementado el desarrollo y empleo de plásticos biodegradables para esta aplicación, y en la actualidad supone el consumo del 50% de los polímeros biodegradables en el mundo.

De entre todos los polímeros biodegradables, el almidón, el ácido poli láctico y los polihidroxicanoatos son los más interesantes desde el punto de vista comercial para esta aplicación, ya que no solo poseen las propiedades adecuadas, sino que además se obtienen de una manera relativamente económica.

Para que el material sea útil, ha de poseer ciertas propiedades mecánicas para ser capaz de contener y proteger al alimento, y además ha de poseer otras características como:

- No afectar a las propiedades organolépticas del producto que contenga
- Poseer propiedades de barrera frente al vapor de agua, para evitar la variación de humedad del alimento, tanto la pérdida de agua hacia el exterior como la ganancia de humedad proveniente del exterior.
- Poseer propiedades de barrera para el oxígeno, ya que la presencia de oxígeno en el interior del envase oxida al alimento y favorece el desarrollo de microorganismos.
- Ser impermeable al dióxido de carbono, ya que muchos productos se envasan con atmósfera inerte para evitar que en el interior del envase se desarrollen microorganismos como mohos o levaduras. [10]

1.3 Películas y recubrimientos para preservación de alimentos

1.3.1 Proceso de maduración y conservación

Tras el periodo de recolección las frutas y verduras continúan vivas y, por tanto, madurando y envejeciendo. Esto tiene un efecto negativo sobre los frutos, ya que supone que se inicien procesos de maduración que implican toda una serie de cambios.

Por lo tanto, la vida útil de las frutas y verduras en postcosecha depende de una serie de factores que se presentan a continuación:

La respiración: Este proceso es básico para que la fruta obtenga la energía que necesita para realizar procesos biológicos esenciales. Durante el proceso respiratorio entran en escena sustancias de reserva como los azúcares y el almidón, las cuales son oxidadas, con el consiguiente consumo de oxígeno (O_2) y producción de dióxido de carbono (CO_2). La respiración en las frutas depende de varios factores como la especie, la variedad y el grado de maduración, así como de la temperatura y la composición de los gases ambiente que la rodean. Cuanto mayor es el ritmo respiratorio de un fruto menor es su vida útil, por lo que es muy importante poder controlar este proceso durante el periodo de almacenamiento y postcosecha de frutas y verduras.

La maduración: Es el conjunto de procesos de desarrollo y cambios observados en las frutas y verduras. Como consecuencia de la maduración, las frutas desarrollan una serie de características físico-químicas que permiten definir distintos estados de madurez. Todo esto afecta al periodo de postcosecha de frutas y verduras, ya que se deben conocer al detalle estos procesos para poder aplicar las técnicas adecuadas para el manejo, la conservación, el transporte y la comercialización de estos productos. Algunos de los cambios más comunes durante la madurez de la mayoría de las frutas y verduras son los cambios en la textura, color, sabor y aroma, así como la reducción de la firmeza.

La humedad y temperatura: El contenido de agua en cada fruta y verdura se sitúa en torno al 90%. Por ello, la pérdida de humedad es una de las principales causas del deterioro de esta. La deshidratación provoca que los frutos luzcan arrugados y marchitos, por lo que se hace esencial controlar los niveles de humedad en los lugares de almacenamiento. También es importante la temperatura a la que estas se encuentran, puesto que contribuye a alargar la vida útil de los frutos. Es necesario conocer la temperatura óptima para cada tipo de fruta y respetar la cadena de frío que afecta al almacenamiento, transporte, centros minoristas/mayoristas y punto de venta. [11]

La temperatura influye directamente sobre la respiración y si se permite que incremente la temperatura del producto igualmente incrementará velocidad de la respiración, generando una mayor cantidad de calor. Así, manteniendo baja la temperatura, se reduce la respiración del producto y ayudar a prolongar su vida de post-cosecha .

La temperatura además de la influencia que ejerce sobre la respiración, también causa daño al producto mismo. Si el producto se mantiene a una temperatura superior a los 40°C, se dañan los tejidos y a los 60°C toda la actividad enzimática se destruye, quedando el producto afectivamente muerto. El daño causado por la alta temperatura se caracteriza por sabores alcohólicos desagradables, generalmente como resultado de reacciones de fermentación y de una degradación de la textura del tejido. Ocurre con frecuencia cuando el producto se almacena amontonado a temperaturas ambientes tropicales.

Bajo temperaturas de refrigeración inadecuadas, el producto fresco se congela a alrededor de -2°C, ocasionando el rompimiento de los tejidos y sabores desagradables al retornar a temperaturas más altas, por lo que el producto generalmente no es comerciable. La mayoría de las frutas tropicales experimentan daño por frío a temperatura entre 5 y 14°C. Frutas tales como la papaya, el plátano y la piña muestran degradación de tejidos, ennegrecimiento y sabores desagradables si se las mantiene a temperaturas bajas por algún tiempo.

La mayoría de los alimentos son fácilmente alterables por bacterias, hongos, mohos y levaduras y su preservación fundamental no se basa en la destrucción o eliminación de estos, sino en retrasar su germinación o impedir su crecimiento. Una manera de hacerlo es crear condiciones desfavorables a su actividad vital, a partir de diferentes métodos, uno de ellos es el uso de bajas temperaturas como ocurre en la refrigeración y la congelación. Mientras menor sea la temperatura, más lentas serán las reacciones químicas, las acciones enzimáticas y el desarrollo microbiano, porque las bajas temperaturas retardan el metabolismo.

Actualmente, la producción y la aplicación del frío en la comercialización de alimentos perecederos implica el cumplimiento de aspectos de mucha importancia; los productos alimenticios de esta categoría inicialmente de buena calidad deben estar sometidos ininterrumpidamente a la acción del frío desde la postcosecha hasta el consumo o su utilización por la industria. Por tal motivo, es necesario disponer de adecuadas instalaciones de almacenamiento en las zonas de producción, en los centros de abasto, o bien en las industrias procesadoras de alimentos; así como, el contar con transporte especializado con temperatura regulada y con los medios apropiados de distribución para la venta al detalle. A este conjunto de elementos para la mejor conservación de productos alimenticios perecederos se le conoce como Cadena de Frío. [1]

El pre enfriamiento alarga la duración del producto al reducir:

- El calor del campo
- La tasa de respiración y el calor generado por el producto
- La velocidad de maduración
- La pérdida de humedad (agotamiento y marchitamiento)
- La producción de etileno (gas que genera el producto durante la Maduración)
- La difusión de la pudrición

En la Tabla 1 se muestran las temperaturas y humedades relativas recomendadas de algunas frutas y hortalizas para el almacenaje y el tiempo de vida aproximado.

Tabla 1.1- Vida de almacenaje de algunas frutas y hortalizas

Fruta/hortaliza	Temperatura de refrigeración (°C)	Humedad (%)	Vida aproximada de almacenaje
Aguacate	7	85-90	2 semanas
Cebolla	0	95	3-4 semanas
Fresa	0	90-95	5-7 días
Jicama	13-18	65-70	1-2 meses
Kiwi	0	90-95	3-5 meses
Lechuga	0	98-100	2-3 semanas
Limón	10-13	85-90	1-6 meses
Mango	13	85-90	2-3 semanas
Manzana	-1 – 4	90-95	1-12 meses
Melón	12-13	85-90	2-3 semanas
Naranja	0-5	85-90	3-8 semanas
Papa	4-13	90-95	5-10 meses
Papaya	7-13	85-90	1-3 semanas
Pepino	10-13	95	10-14 días
Pera	-1.5-0.5	90-95	2-7 meses
Piña	7-13	85-90	2-4 semanas
Plátano	13-14	90-95	1-4 semanas
Sandía	10-15	90	2-3 semanas
Tomate	13-15	90-95	4-7 días
Uva	-0.5 – 0	85	2-8 semanas
Zanahoria	0	95-100	2-6 semanas

1.3.2 Características y propiedades de los recubrimientos

Un recubrimiento comestible (RC) se define como una matriz transparente continua, comestible y delgada, que se estructura alrededor de un alimento generalmente mediante la inmersión del mismo en una solución formadora del recubrimiento con el fin de preservar su calidad y servir de empaque. Por otra parte, una película comestible (PC) es una matriz preformada, obtenida por moldeo, cuyo espesor es siempre mayor al de los RC. Dichas soluciones formadoras de la película o recubrimiento están conformadas por un polisacárido, un compuesto de naturaleza proteica, lipídica o por una mezcla de éstos. A pesar de sus diferencias, ambas proceden de igual manera frente a diversas sustancias que actúan sobre el alimento, como barrera frente al transporte de gases y vapor de agua durante su conservación.

Esta clase de películas y recubrimientos no reemplazan los materiales de empaquetamiento tradicionales pues sus propiedades no son equivalentes a las de ellos. Sin embargo, constituyen uno de los factores a aplicar en la preservación de alimentos. Sus atributos funcionales hacen que esto sea posible, ayudando a afrontar los desafíos inherentes a la producción, distribución y almacenamiento de alimentos nutritivos, seguros, de alta calidad y estables. Asimismo, desarrollan una función complementaria de barrera por su baja permeabilidad al oxígeno, permitiendo usar envases tradicionales de menor espesor, contribuyendo así a disminuir los problemas ambientales generados por estos últimos.

Estos recubrimientos pueden:

- Soportar aditivos alimentarios: Son usados para incorporar agentes antimicrobianos, antioxidantes y otros, en localizaciones específicas de los alimentos. Así, se exalta una propiedad funcional en forma localizada sin elevar excesivamente la concentración general del aditivo en el alimento.
- Retardar la migración de humedad: La velocidad de transferencia de humedad entre un alimento y la atmósfera que lo rodea se reduce si el producto entero es recubierto por una película. Un ejemplo típico es el uso de ceras para recubrir frutas y vegetales.
- Retardar la migración de aceites y grasas: películas basadas en polímeros hidrofílicos, son altamente impermeables a grasas y aceites, atributo deseable cuando el alimento está destinado a ser freído en aceite. Algunas películas tienen la capacidad de retardar

la absorción del aceite hacia el interior del alimento y, por lo tanto, mejoraría su calidad nutricional y organoléptica.

- Retener compuestos volátiles del sabor: Películas basadas en hidrocoloides desarrollan este efecto.
- Retardar el transporte de gases (O_2 , CO_2): Un modo primario de deterioro de muchos alimentos involucra la oxidación de lípidos, vitaminas, componentes del sabor o pigmentos. Tal es el caso de las nueces cuya vida útil aumenta si se recubren con una película impermeable al oxígeno. Las películas también disminuyen la velocidad de la respiración aeróbica de frutas frescas y vegetales.
- Retardar el transporte de solutos: Las películas comestibles mantienen una alta concentración de distintos compuestos sobre la superficie del alimento colaborando a su concentración en la interfase de interés. Ello ha servido, por ejemplo, para mantener altas concentraciones de sorbato de potasio en la superficie de alimentos modelo, retardando el crecimiento microbiano. O también se utiliza esta propiedad para minimizar la difusión de solutos hacia el interior del alimento, en la deshidratación osmótica.
- Mejorar las propiedades mecánicas frente a la manipulación e impartir integridad estructural adicional a los alimentos: El refuerzo de la estructura por una película comestible podría mejorar la integridad durante el procesamiento, almacenamiento y/o distribución.

En general, se requiere la neutralidad de los mismos, o sea que su aplicación no modifique el sabor, olor y otras características organolépticas del alimento. [11]

Para la preparación de las películas, las materias primas deben ser disueltas o dispersadas usando solventes como agua, alcohol, mezcla de agua y alcohol o una mezcla de otros disolventes. Plastificantes, agentes antimicrobianos, colorantes o saborizantes se añaden en este proceso.

Dependiendo de las características de los materiales utilizados, se ajusta el pH o se calientan las soluciones para facilitar la solubilidad de algunos polímeros.

Después la solución formadora de la película es moldeada y secada a una temperatura deseada y condiciones de humedad relativas para obtener las películas independientes.

Las soluciones formadoras de películas se aplican a los alimentos como un recubrimiento por diversos métodos incluyendo inmersión, dispersión, pinceado, seguido de un secado [12].

En la mayoría de los casos, la adición de plastificantes es requerido para obtener películas de polisacáridos y proteínas. Sin la adición de un plastificante, las películas obtenidas de polisacáridos son frágiles debido a las interacciones entre las cadenas del polímero. Los plastificantes reducen la cohesión dentro de la película al debilitar las fuerzas intermoleculares entre las cadenas del polímero, de esta manera, los plastificantes modifican o mejoran las propiedades mecánicas, reducen la tensión de deformación, dureza, densidad y viscosidad e incrementan la flexibilidad de la cadena al igual que la resistencia a la fractura. En materiales hidrofílicos, los plastificantes modifican las propiedades de barrera y usualmente incrementan la permeabilidad al vapor de agua. En contraste, la adición de plastificantes hidrofóbicos podría provocar una disminución en la absorción de agua.

Algunos de los plastificantes comúnmente usados son los polioles (glicerol, sorbitol y polietilenglicol), azúcares (glucosa y sacarosa) y lípidos (monoglicéridos, fosfolípidos y surfactantes). El uso de plastificantes naturales, como los triglicéridos de aceites vegetales o ésteres de ácidos grasos, va en incremento debido a que tienen baja toxicidad y migración de gases hacia el exterior. [12]

Otra propiedad importante de las películas para empaquetado de alimentos es la permeabilidad. La permeabilidad es la capacidad que tiene un material de permitirle a un fluido que lo atraviese sin alterar su estructura interna. Se afirma que un material es permeable si deja pasar a través de él una cantidad apreciable de fluido en un tiempo dado, e impermeable o no permeable si la cantidad de fluido es despreciable.

La velocidad con la que el fluido atraviesa el material depende de tres factores básicos:

- Porosidad del material y su estructura.
- Viscosidad del fluido considerado, afectada por su temperatura..
- Presión a que está sometido el fluido.

Para ser permeable, un material debe ser poroso, es decir, debe contener espacios vacíos o poros que permitan un paso fácil del fluido a través del material. A su vez, tales espacios

deben estar interconectados para que el fluido disponga de caminos para pasar a través del material.

1.4 Materiales usados para recubrimientos

Las películas y recubrimientos son sintetizados a partir de sustancias con propiedades formadoras de películas. Durante la fabricación, las materias primas se disuelven en diversos solventes, como agua, alcohol o una mezcla de agua y alcohol. Algunos tipos de colorantes, agentes antimicrobianos, saborizantes y plastificantes se pueden usar en este sistema. Para obtener películas altamente efectivas, las soluciones son sintetizadas y secadas a específicas temperaturas y humedades relativas, también es necesario ajustar el pH o calentar las soluciones para lograr la dispersión del polímero. En la figura 1.1 se muestra un esquema con la clasificación de los biopolímeros usados para recubrimiento de alimentos, sin embargo, los componentes mayormente utilizados para sintetizar las películas se clasifican en 4 clases: proteínas, polisacáridos, lípidos y compuestos. Estos materiales son usualmente derivados de plantas y biodegradables.

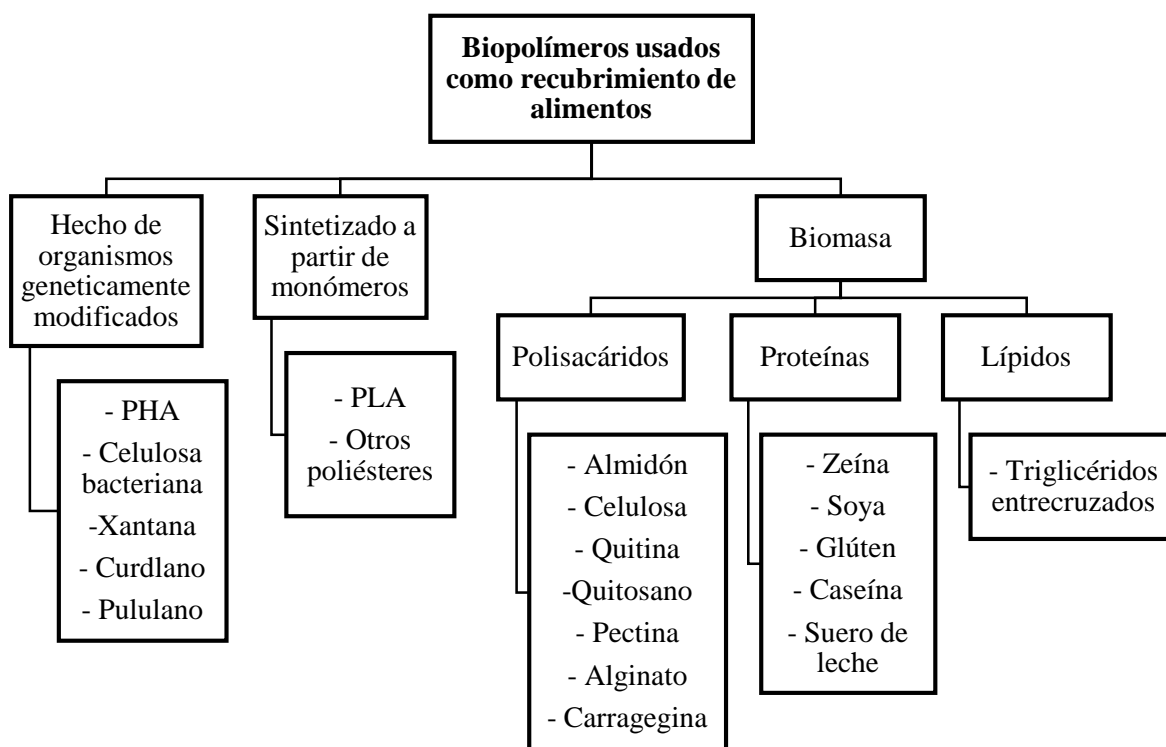


Figura 1.1.- Biopolímeros usados como recubrimiento de alimentos [14].

Los polisacáridos son polímeros naturales ampliamente utilizados para preparar películas y recubrimientos, como el almidón, celulosa, pectina, alginato, quitosano y derivados de estos. Los polisacáridos forman películas con buena barrera al oxígeno debido a su estructura de puentes de hidrógeno bien ordenados, pero no tienen buena barrera a la humedad porque son hidrofílicos en naturaleza. Las películas de polisacáridos son incoloras, tienen una apariencia libre de aceite y un mínimo contenido calórico y son aplicadas para prolongar la vida de anaquel de frutas, vegetales, mariscos o carnes, al reducir significativamente la deshidratación, oscurecimiento de la superficie y rancidez oxidativa. [13]

Los lípidos son excelentes barreras contra la migración de humedad, combinados con proteínas y polisacáridos producen recubrimientos con mejores propiedades mecánicas y de barrera, pero estas películas compuestas tienen mayor permeabilidad de humedad en comparación al lípido puro. Las películas a base de lípidos están compuestas de cera, monoglicéridos acetilados y surfactantes, los compuestos lipídicos más simples son la parafina y cera de abejas. Estas películas son consideradas altamente efectivas para bloquear el transporte de humedad debido a su baja polaridad. Normalmente las películas a base de lípidos son extra quebradizas y gruesas ya que son hidrofóbicas. Sin embargo se ha reportado que los recubrimientos a base de lípidos dañan la apariencia y brillo de los productos alimenticios.

Las proteínas generalmente se presentan como proteínas fibrosas o globulares. Las características físico químicas dependen en el arreglo de los sustituyentes aminoácidos y su cantidad relativa a lo largo de la cadena polimérica. Diferentes tipos de proteínas globulares como: proteína de soya, gluten, proteína de suero de leche y zeína han sido estudiadas por sus propiedades para formar películas. La solución o dispersión de proteínas es usada para sintetizar películas y recubrimientos y los solventes usados para este propósito son limitados a etanol, agua o una combinación de ambos.

Típicamente, la desnaturalización de la proteína se realiza mediante el uso de ácido, base, solvente y calor para dar forma a los sistemas extra prolongados que se requieren para la formación de la película. Tan pronto como se prolongan, las cadenas de proteínas se unen a través de enlaces de hidrógeno, iónicos y covalentes. La colocación equitativa de grupos polares a lo largo de la cadena de polímero aumenta la posibilidad de las interacciones

requeridas. La interacción cadena a cadena determina la resistencia de la película, mayores interacciones produce películas más fuertes, pero menos permeables a vapores, líquidos y gases. Por lo tanto, las películas o recubrimientos a base de proteínas son considerados buenos bloqueadores de oxígeno altamente efectivos incluso a baja humedad relativa (RH). Se han utilizado diferentes tipos de proteínas para producir películas o recubrimientos para alimentos que se componen de proteína de suero, gluten de trigo, gelatina, zeína de maíz, caseína y proteína de soya.

Recientemente, la mayoría de los trabajos de investigación de recubrimientos para alimentos se han enfocado en películas compuestas o multicomponentes para explorar las ventajas de cada componente así también para minimizar sus desventajas. El principal objetivo de fabricar películas y recubrimientos compuestos es para mejorar las propiedades mecánicas y de permeabilidad. Las películas son realizadas a través de suspensión, emulsión, dispersión o en capas sucesivas.

El inconveniente principal de películas en capas es que el método de preparación implica 4 etapas: 2 de casting y 2 de secado. Debido a esta razón las películas en capas son menos populares en la industria alimentaria a pesar de dar buenas propiedades de barrera contra el vapor de agua. Los estudios también han demostrado que las películas de doble capa tienden a delaminarse con el paso del tiempo y desarrollan agujeros o grietas y exhiben una superficie no uniforme. Los componentes emulsionados se adquieren durante un solo proceso de fundición y un proceso de secado. Sus propiedades funcionales dependen del método de preparación, tipo y cantidad de componentes (hidrocoloide y lípidos) y su compatibilidad.

Las películas y recubrimientos a base de emulsión se fabrican mediante el uso de ácidos grasos y metilcelulosa para mejorar las propiedades de barrera de vapor de agua. Muchas investigaciones han descrito la mejora de los compuestos comestibles y recubrimientos. Estos estudios comprenden el uso de recubrimientos compuestos de lípidos e hidroxipropil metil celulosa, recubrimientos compuestos de metil celulosa (MC) y lípidos, recubrimiento compuesto de zeína de maíz, metilcelulosa y ácido graso, recubrimiento compuesto de gelatina y ácido graso, recubrimiento compuesto de gelatina y almidón soluble, recubrimientos compuestos de zeína de maíz y almidón de maíz, entre otros. [13]

En esta sección se describirán las características generales de la pectina, el alginato y quitosano por ser los componentes base de las películas estudiadas en el presente trabajo.

1.3.3 Quitosano

El segundo polisacárido más abundante encontrado en la naturaleza después de la celulosa es la quitina. El quitosano se obtiene por la deacetilación alcalina de la quitina. La quitina se encuentra en el exoesqueleto de crustáceos y algunos insectos. Por esta razón, el quitosano está disponible de una gran cantidad de recursos renovables, principalmente desechos de la industria de mariscos.

No es tóxico, es biodegradable, biofuncional y biocompatible. Además, el quitosano ha atraído la atención como un potencial preservador de alimentos debido a su actividad antimicrobiana contra un amplio rango de hongos, levaduras y bacterias.

Aunque el mecanismo de la actividad antimicrobiana del quitosano no está discernida todavía, existen algunas hipótesis. La más aceptada atribuye la actividad antimicrobiana a un cambio en la permeabilidad celular debido a las interacciones entre las moléculas de quitosano cargadas positivamente y la membrana de la célula microbiana con carga negativa.

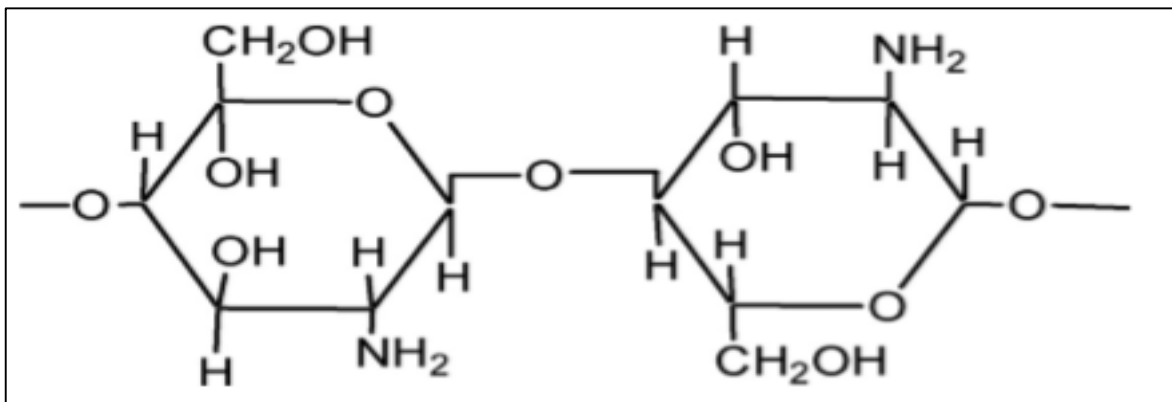


Figura 1.2.- Estructura química del Quitosano [13].

La otra hipótesis es la interacción de productos difusos de hidrólisis con el ADN microbiano inhibiendo la síntesis de ARN y proteínas y metales quelantes, elementos de esporas y nutrientes esenciales.

El quitosano es insoluble en agua y en solventes orgánicos comunes. Sin embargo, la solubilidad depende del grado de N-acetilación y el peso molecular. Puede ser fácilmente

disuelto en soluciones ácidas debajo de un pH de 6.3, aunque a concentraciones por encima del 2% w la solución resultante se vuelve muy viscosa.

Han sido reportados muchos métodos para obtener películas a partir del quitosano. En el método de moldeo, el quitosano es disuelto en solventes adecuados o en agua ligeramente acidificada, y si es necesario, se añade un plastificante. La solución se vierte sobre una superficie plana y se deja evaporar el solvente.

Para obtener láminas, la extrusión es la opción más económica. En la extrusión, se utilizan uno o dos tornillos giratorios montados en un barril para aumentar progresivamente la presión y mezclar los ingredientes durante la fabricación de las películas. Al final de los tornillos, la mezcla se expande después de pasar por un molde. Pero en este caso, el quitosano tiene una desventaja, porque el quitosano no es un termoplástico ya que se degrada antes del punto de fusión. Por lo tanto, a diferencia de los polímeros termoplásticos convencionales, el quitosano no puede ser extruido o moldeado y las películas no pueden ser termo selladas. Este comportamiento limita la producción de películas de quitosano a nivel comercial y reduce las aplicaciones. La mezcla de quitosano con polímeros termoplásticos, como poli (butileno succinato), poli (butilentereftalato adipato), poli (butileno succinato adipato), representa una alternativa para mejorar las propiedades térmicas de este material.

Las buenas propiedades de formación de película del quitosano permiten la producción de películas y recubrimientos con buenas propiedades mecánicas y una permeabilidad selectiva al CO₂ y al O₂. Sin embargo, las películas de quitosano son altamente permeables al vapor de agua y limitan su uso en productos alimenticios porque, generalmente, un control efectivo de la transferencia de humedad es una propiedad importante para la preservación de la calidad de los alimentos, especialmente en ambientes de alta humedad relativa.

Por esta razón, varias estrategias han sido propuestas para mejorar las propiedades funcionales de las películas de quitosano. Por ejemplo, modificaciones del grado de deacetilación, pH, tipo de solvente o plastificantes. Mezclas con otros componentes (proteínas o polisacáridos) mejoran las propiedades funcionales de las películas de quitosano. Desafortunadamente, la alta sensibilidad del quitosano a la humedad, limita la aplicación a empaques de alimentos ya que las películas de quitosano son sensibles al agua o incluso solubles en agua. Entrecruzamiento del quitosano con reactivos como la genipina,

glutaraldehído o formaldehído han sido propuestos para prevenir la disolución o hinchamiento de las películas basadas en quitosano [6, 12, 13, 15,18].

1.3.4 *Pectina*

La pectina es uno de los principales componentes de la célula vegetal y constituye aproximadamente la tercera parte, en base seca, de la pared celular de cáscaras en varias frutas. Solo unas pocas plantas se utilizan como materias primas para la producción comercial de pectinas, principalmente manzana y cáscaras de cítricos, con 10-15% y 20-30% en peso en base seca, respectivamente. La selección de estas fuentes depende del rendimiento, el tiempo y el costo de los procedimientos de extracción, las propiedades deseadas de la extracción pectinas y la disponibilidad de las materias primas.

Las propiedades de las pectinas están estrictamente relacionadas con la microestructura, a pesar de que todavía no se entiende por completo. Hay una hipótesis tradicional sobre la estructura de la pectina, que asume que el polisacárido está constituido por ácidos poli α -1-4-galacturónicos, conocidos como homogalacturonanos. La pectina se compone de al menos tres dominios de polisacáridos: homogalacturonanos, ramnogalacturonano I y ramnogalacturonano II., pero el homogalacturonano es el componente principal de los polisacáridos de pectina.

Los grupos carboxilo de las unidades de ácido galacturónico son esterificados con metanol y a veces, parcialmente acetil-esterificado. Dependiendo de su grado de esterificación con metanol, la pectina se clasifica como pectina de alto metoxilo (que contiene más de 50% de grupos carboxilo esterificados) o pectina con bajo contenido de metoxilo (pectinas con <50% de grupos carboxilo esterificados).

El peso molecular, el grado de esterificación y la acetil-esterificación depende de la fuente y las condiciones de extracción. Estos parámetros determinan las propiedades de la pectina incluyendo gelificación, propiedades de textura y estabilidad.

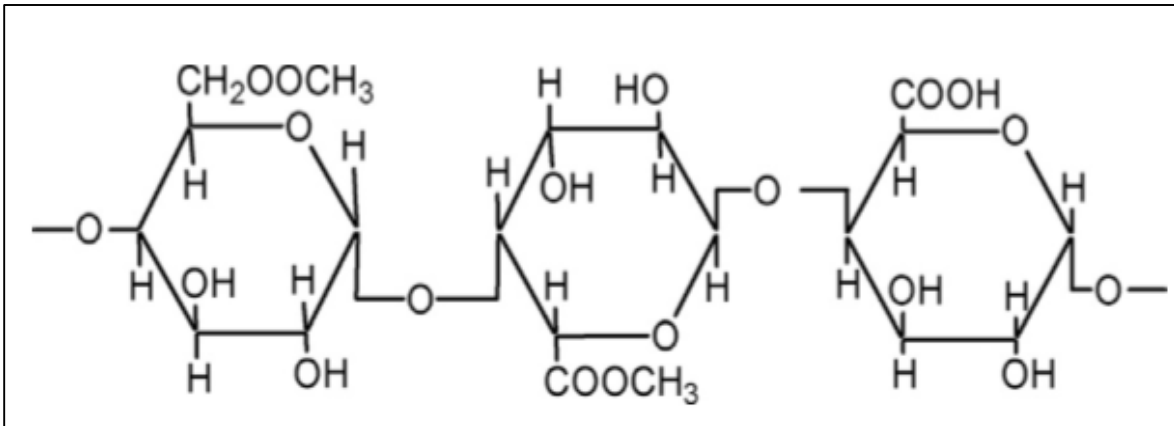


Figura 1.3.- Estructura química de la Pectina [13].

Las pectinas son ácidas y solubles en agua, y se usan principalmente como agente gelificante en la producción de mermeladas, jugos de fruta y rellenos de panadería y como agentes estabilizadores en bebidas lácteas y yogurt. Además, debido a sus propiedades gelificantes, el uso de pectina como materia prima para preparar películas comestibles se ha investigado en los últimos años. Las películas a base de pectina tienen buenas propiedades de permeabilidad a los gases, pero bajas propiedades de barrera de agua, aunque estas películas han sido utilizadas para retrasar la pérdida de humedad y la migración de lípidos. Además, la pectina no tiene propiedades antimicrobianas. Películas elaboradas con pectina pura promueven el crecimiento microbiano porque los hongos y bacterias utilizan la pectina como fuente de carbono. [12, 13, 16].

1.3.5 Alginato

Los alginatos se extraen de algas pardas llamadas feofíceas. Los alginatos son las sales del ácido algínico, un copolímero lineal compuesto por 1-4 β -D-ácido manurónico (M) y α -L-ácido gulurónico (G). En cadenas de polímeros, los monómeros se organizan alternativamente en bloques GG y MM, junto con bloques de MG.

La propiedad más importante de los alginatos es su capacidad de reaccionar con cationes di y trivalentes para formar películas. Los iones de calcio son más efectivos que el magnesio, manganeso, aluminio y iones ferroso y férricos como agentes gelificantes. Los iones establecen una asociación entre los bloques M y G, lo que resulta en un orden estable y ordenado de red tridimensional representada como el modelo "eggbox". El proceso de

entrecruzamiento con cationes polivalentes ha sido utilizado para mejorar las propiedades de barrera de agua, resistencia mecánica, cohesión y rigidez y para retrasar la liberación de algunas drogas. Debido al rápido proceso de entrecruzamiento con iones calcio, se producen áreas gelificantes localizadas que comprometen la uniformidad de películas. Se ha propuesto una técnica para formar matrices homogéneas a través de una lenta liberación de calcio en un medio ácido.

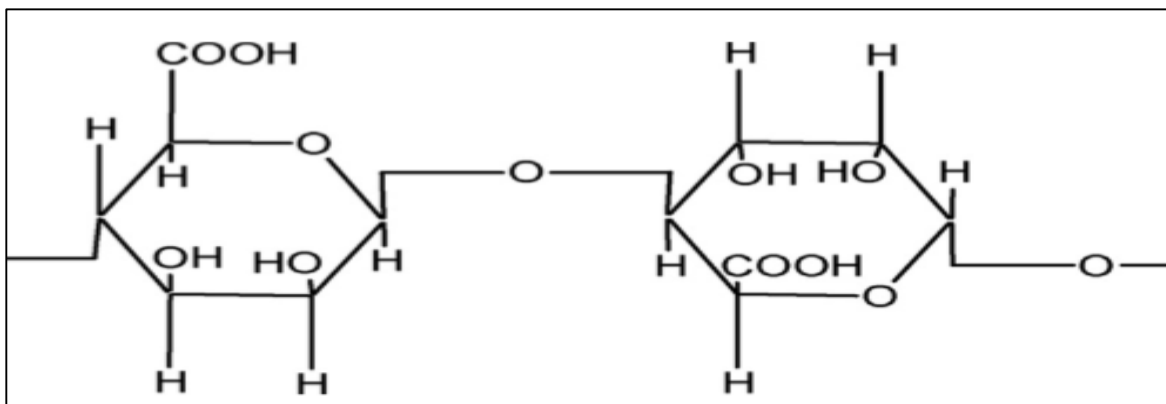


Figura 1.4.- Estructura química del alginato [13].

El alginato forma películas después de la evaporación del solvente y el entrecruzamiento promovido por el calcio agregado mejora las propiedades mecánicas y de barrera. Como se mencionó anteriormente, aunque las películas o revestimientos de alginato tienen barreras de humedad deficientes, su higroscopicidad minimiza la deshidratación de los alimentos en la que se aplica. Las películas comestibles hechas de pectinas poseen características similares a las de alginato, retardando la pérdida de humedad. [12,13,17]

CAPITULO II.- METODOLOGÍA

2.1 Materiales

Para la preparación de las películas se utilizó Quitosano de caparazón de camarón 75% desacetilado (polvo, insoluble en agua, solubilidad 10 mg/ml en ácido acético, coloración amarillo claro), Pectina de manzana (polvo, solubilidad 0.02 g/10 ml en agua, coloración amarillo claro, 74 % base seca), Alginato de Sodio (polvo, de algas cafés, coloración blanca a beige), Cloruro de Calcio (granular, anhidro, MW: 110.98 g/mol, MP: 772 °C, solubilidad 100 mg/ml en agua, sin color). Todos los materiales son comerciales marca SIGMA-ALDRICH y la información mencionada de cada uno es lo reportado por la marca.

Los solventes utilizados fueron Ácido Acético glacial y agua destilada y se utilizó glicerol cómo plastificante.

2.2 Procedimiento de formación de películas

2.2.1 Preparación de solución formadora de películas

El procedimiento empleado consiste en una adaptación de metodologías reportadas en la literatura de referencia.

Se prepararon 100 ml de solución formadora de película de cada material por separado de acuerdo con el siguiente procedimiento: para la solución de Quitosano se pesaron 2 gr de material correspondiente a una concentración del 2% w, se utilizó ácido acético al 2 % v cómo solvente y se llevó a agitación en un agitador mecánico a 300 RPM y 60 °C por 1 hora hasta completa solubilización, posteriormente se agregó 0.5% w de glicerol. Para las soluciones de Pectina se pesaron 0.1, 0.35 y 0.5 gr para realizar 3 soluciones a las concentraciones establecidas, y se siguió el mismo procedimiento descrito para el Quitosano a las mismas condiciones de agitación, temperatura y tiempo. Para la preparación de las soluciones de Alginato se pesaron 1, 1.5 y 2 gr correspondientes a las concentraciones establecidas en las formulaciones, se siguió el mismo procedimiento a las mismas condiciones. Todas las soluciones se dejaron en reposo un día para eliminar las burbujas formadas. Se obtuvieron soluciones base para la formación de las películas. En la figura 2.1 se muestra el sistema utilizado.

2.2.2 Formación de películas por casting

Una vez preparadas las soluciones de cada material se procedió a realizar las mezclas con las formulaciones establecidas para las películas. Tomando como base una concentración fija de Quitosano (2 % w) se prepararon mezclas en relación 1:1 de Quitosano-Pectina (0.1, 0.35 y 0.5 % w) y Quitosano-Alginato (1, 1.5 y 2% w). Se disminuyó la viscosidad del Quitosano aplicando temperatura (60 °C) para una mejor solubilidad de los compuestos al mezclarse, una vez alcanzada esa temperatura se añadió constantemente la Pectina o Alginato, se emplearon las mismas condiciones de agitación, tiempo y se mantuvo la temperatura durante la agitación. Se dejó en reposo para la eliminación de burbujas. Formada la mezcla se procedió a realizar el “casting” o moldeo de las películas, para esto se utilizaron cajas Petri de plástico de 9 cm de diámetro (figura 2.2) y se tomaron 30 ml de la mezcla para cada película. El secado se llevó a cabo a 23 °C (temperatura ambiente) de 1 a 2 días hasta completa evaporación de solvente. Formadas las películas se retiraron del molde y se procedió a las caracterizaciones.



Figura 2.1.- Agitador mecánico y parrilla de calentamiento



Figura 2.2.- Cajas Petri para la formación de películas.

2.3 Diseño de experimentos

Para el diseño experimental se establecieron dos combinaciones de materiales: Quitosano-Pectina y Quitosano-Alginato, tomando como base de las películas la concentración de Quitosano al 2 % (constante) y variando las concentraciones de Pectina y Alginato (Tabla 2.1). Se realizaron 9 películas en total: 3 de Quitosano-Pectina, 3 de Quitosano-Alginato y 3 individuales de cada material para ser tomadas como referencia. Se tomó en cuenta el orden y forma de preparación de las soluciones ya que esto influye en la homogeneidad y formación de películas, y así se llegó a lo descrito en el punto 2.2.1 y 2.2.2.

Tabla 2.1.- Diseño experimental

Constante	Quitosano 2 %	
	Pectina	Alginato
Variable	0.1 %	1 %
	0.35 %	1.5 %
	0.5 %	2 %

2.4 Técnicas de caracterización

2.4.1 Viscosímetro Brookfield

Viscosímetro tipo rotacional, mide la viscosidad captando el par de torsión necesario para hacer girar a cierta velocidad por un tiempo determinado un husillo (spindle) inmerso en la solución.

Ésta prueba se realizó en un viscosímetro Brookfield modelo Evo Expert marca Fungilab, a cada una de las soluciones formadoras de películas a dos temperaturas diferentes (temperatura ambiente y 60 °C) para determinar su viscosidad y los cambios en esta propiedad de acuerdo con la concentración, se hará una relación entre los datos obtenidos y los resultados de DMA. Las mediciones se hicieron en un rango de 50 a 200 RPM para cada solución. En la figura 2.3 se muestra el viscosímetro utilizado para el análisis.



Figura 2.3.- Viscosímetro Brookfield

2.4.2 *Análisis Dinámico Mecánico (DMA)*

Técnica utilizada para analizar en función de temperatura y tiempo, la deformación de las películas y la fuerza resultante transmitida a través de ellas y realizar una comparación entre el comportamiento mecánico y viscoelástico. El equipo DMA utiliza el principio de estímulo-respuesta, para ello una fuerza oscilante es aplicada a la muestra y el desplazamiento resultante es medido, la rigidez de la muestra puede ser determinada y el módulo de la muestra puede ser calculado. Por medio de la medición del lapso entre el desplazamiento y la fuerza aplicada es posible determinar las propiedades de deformación del material.

Los materiales viscoelásticos como los polímeros existen típicamente "en dos estados", es decir, muestran propiedades vítreas con un módulo considerablemente alto a bajas temperaturas y un estado ahulado, con un módulo relativamente bajo a temperaturas altas. Por medio de un barrido de temperaturas durante un estudio de DMA, se obtiene este cambio de estado entre vítreo y ahulado

Se utilizó un equipo DMA TA-Instruments Q-800, se cortaron muestras de las películas para el análisis de 20 x 7.36 x 0.13 mm y se sujetaron con la mordaza empleada para películas. El rango de temperatura fue de – 50 °C a 200 °C con una velocidad de calentamiento de 5°C/min. En la figura 2.4 se muestra las películas cortadas para el análisis y el equipo utilizado.

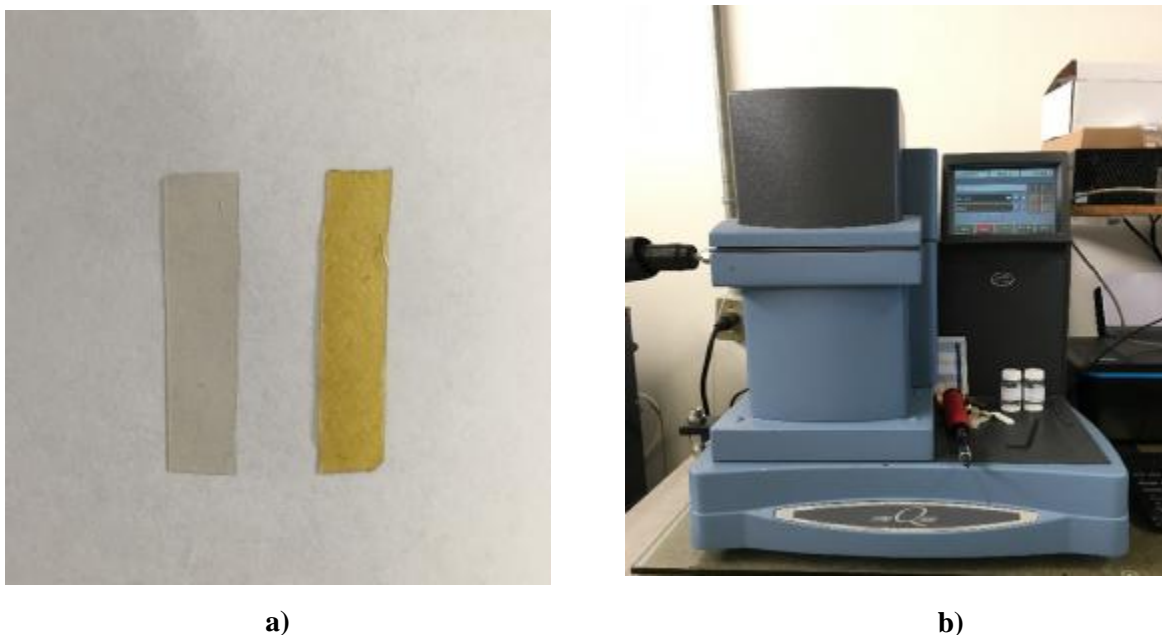


Figura 2.4.- a) Muestras empleadas en el equipo. b) Equipo DMA

2.4.3 Espectroscopia Infrarroja de Transformada de Fourier (FTIR)

Técnica utilizada para la identificación de grupos funcionales característicos de los materiales empleados para las películas, así como la interacción entre ellos y si se produjo reacción o formación de nuevos compuestos.

El análisis se llevó a cabo en un equipo FTIR modelo Spectrum One marca Perkin Elmer, accesorio ATR con placa de muestra de Seleniuro de Zinc, el barrido fue de 4000 a 600 cm^{-1} , 12 scans a una resolución de 4 cm^{-1} . En la figura 2.5 se muestra el equipo utilizado.



Figura 2.5.- Equipo FTIR.

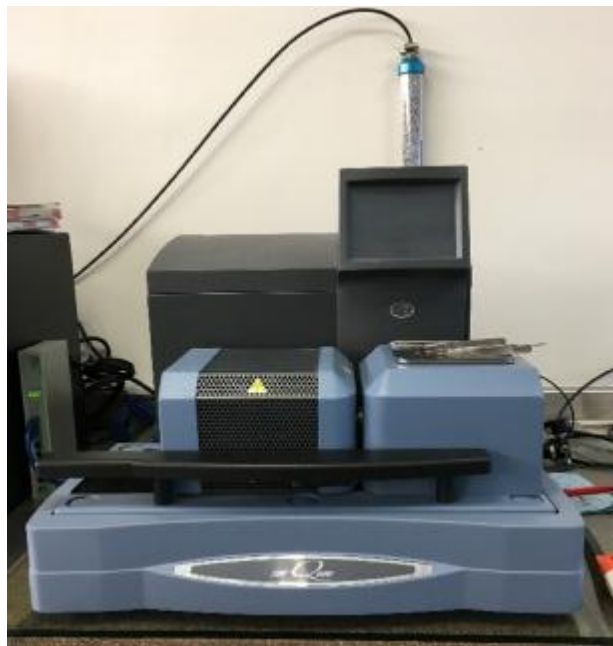


Figura 2.6.- Equipo TGA-DSC.

2.4.4 Análisis Térmico Simultáneo (TGA/DSC)

Técnica que aplica simultáneamente TGA y DSC, en la cual se miden tanto cambios en el flujo de calor como de masa en una muestra en función de la temperatura o tiempo bajo una atmósfera controlada.

El análisis se llevó a cabo en un equipo TGA-DSC TA-instruments Q-600, las muestras se cortaron en pequeños cuadros para conseguir el peso requerido (10 ± 2 mg), el rango de temperatura fue de $30 - 800$ °C a una velocidad de 10 °C/min en ambiente de Nitrógeno con un flujo de 100 ml/min. En la figura 2.6 se muestra el equipo utilizado.

2.4.5 Permeabilidad de gases

La permeabilidad al vapor de agua fue evaluada de acuerdo con el método gravimétrico basado en la norma ASTM E96/E96M. El análisis se llevó a cabo por triplicado. Cada una de las películas fueron colocadas de manera independiente en las tazas que contenían un volumen de 20 ml de agua destilada, el borde de estas fue sellado con parafilm y almacenadas en un desecador. La velocidad de transmisión de vapor de agua fue analizada en un área de muestra de 3.14×10^{-4} m² por 8 horas, tomando valores cada hora durante el ensayo, a una temperatura que oscilaba entre $25-28$ °C. Posteriormente el vapor del índice de permeabilidad de agua (WVTR, medida en g/h·m²), fue calculado mediante la gráfica de tiempo (h) contra la diferencia en peso cada hora (g) y, en donde la pendiente obtenida fue dividida entre el área de la taza.

CAPITULO III.- RESULTADOS

3.1 Preparación de soluciones y formación de películas

El proceso de preparación tanto de las soluciones como de las películas pasó por una serie de pruebas y modificaciones hasta llegar al idóneo.

Las primeras soluciones preparadas corresponden a los materiales individuales o de referencia (Qitosano, Pectina y Alginato), se prepararon 100 ml de cada uno de acuerdo con lo mostrado en la Tabla 3.1. Las concentraciones fueron establecidas de acuerdo con lo reportado en la literatura y previas experimentaciones, siendo estas en las que mejor se comportan los materiales.

Tabla 3.1.- Guía de preparación de soluciones formadoras de películas

Compuesto	Concentración	Peso (g)	Solvente
Qitosano	2 %	2	Ácido Acético 2 %
Alginato	1 %	1	Agua destilada
	1.5 %	1.5	
	2 %	2	
Pectina	0.1 %	0.1	Agua destilada
	0.35 %	0.35	
	0.5 %	0.5	

De primera instancia se probaron dos velocidades de agitación para la preparación de las soluciones, una baja y una alta, las cuáles serían 200 RPM y 1000 RPM, esto con el fin de determinar si la velocidad de agitación desempeñaba un papel importante en las características de las soluciones y las películas, sin embargo dadas las condiciones del agitador y las soluciones se generaba mucha turbulencia y movimiento con el riesgo de romper el material, por lo que fue necesario disminuir la velocidad a 600 RPM, pero finalmente se estableció la velocidad de 300 RPM para la preparación de todas las soluciones debido a que no representaba diferencia notoria la variación en las velocidades.

Las soluciones fueron preparadas en vasos de precipitado de 500 ml (debido al tamaño del agitador), a temperatura ambiente, en un tiempo de 1 hora aproximadamente. A simple vista se observó la diferencia de viscosidades entre las soluciones, lo cual se comprobó después en el análisis de viscosidad que se hizo, cuyos resultados se mostrarán posteriormente.

Para hacer las combinaciones para las películas se tomó una relación 1:1, siendo la concentración de quitosano constante, variando las concentraciones de pectina y alginato. Siguiendo las mismas condiciones que las soluciones individuales, se prepararon 100 ml de cada combinación, a temperatura ambiente y 1 hora de agitación a 300 RPM. Se siguió un orden de adición que consistió en agregar primero la relación de quitosano, mantenerlo en agitación por unos segundos y posteriormente, siguiendo en agitación, agregar poco a poco la relación de pectina o alginato, según sea el caso. Debido a la diferencia de viscosidades entre el quitosano y los demás compuestos se presentó una incompatibilidad en las soluciones, presentándose impurezas como “grumos o piedras”, hilos y coagulación, tal como se muestra en la figura 3.1.

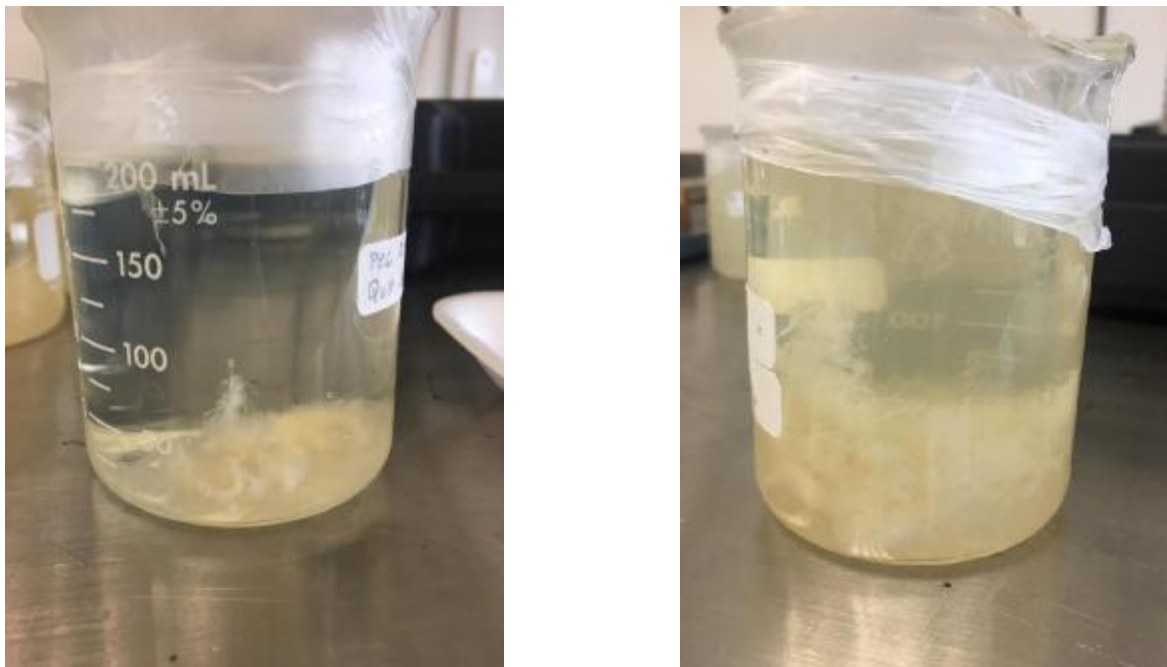


Figura 3.1.- Soluciones de mezclas Quitosano-Pectina y Quitosano-Alginato.

Para la formación de las películas se utilizaron charolas de poliestireno (figura 3.2), el secado se llevó a temperatura ambiente (23 °C) hasta completa evaporación de solvente por aproximadamente de 1 a 2 días.



Figura 3.2.- Secado de películas en moldes de poliestireno.

Debido a la composición y falta de homogeneidad de las soluciones, sumado a que los moldes utilizados no fue el mejor medio, el secado y formación de películas no fue lo deseado, dando como resultado películas completamente rígidas, contraídas, no flexibles, cómo se muestra en la figura 3.3.



Figura 3.3.- Película formada.

Después de los resultados obtenidos en la preparación de soluciones y formación de películas se llevó a cabo una serie de modificaciones.

Se siguió el mismo procedimiento para las soluciones, pero en este caso agregando glicerol como plastificante a las mezclas (0.5 % w del total de la solución) para incrementar la flexibilidad de las películas.

Otro punto por considerar fue el pH y cómo este parámetro influía en las características de las soluciones. Se realizó una prueba de titulación ácido-base a las 3 soluciones individuales (Quitosano, Pectina y Alginato) para observar en qué pH se comenzaban a presentar cambios de coagulación o apariencia, se prepararon 100 ml de cada solución a la máxima concentración establecida, se utilizó HCl 0.1 M (pH = 1.5) y NaOH 0.1 M (pH = 12.2) para la modificación de pH, un vaso de precipitado de 250 ml para la solución y un soporte universal con una bureta de 25 ml. A continuación, se muestran los resultados obtenidos del análisis de pH.

Tabla 3.2.- pH inicial de las soluciones individuales

Compuesto	pH inicial
Alginato	7.0
Pectina	3.3
Quitosano	3.5

Alginato 2 %

Tabla 3.3.- Análisis pH de Alginato.

Titulación ácido		Titulación base	
pH	HCl gastado (ml)	pH	NaOH gastado (ml)
7 (inicial)	0	7 (inicial)	0
6	2	11	2 (al agregar NaOH el cambio de pH fue rápido, no fue posible registrar el pH de 7-11)
5	3.5 (comenzó a coagular, formación de geles)	12	25 (bureta completa, tardó mucho el cambiar el pH)
4	18.5	-	-
3.3	Se gastaron dos buretas completas (50 ml), ya no disminuyó significativamente el pH.	-	-

Primero se realizó la titulación con HCl 0.1 M para observar el comportamiento de la solución en ambiente ácido, iniciando con un pH de 7 en la solución se fue agregando gota a gota HCl y registrando los cambios. Cuando se llegó a un pH de 5 (3.5 ml gastados de HCl), la solución presentó formación de geles y coagulado. Gastando el contenido de dos buretas de 25 ml bajó el pH hasta 3.3.

Se realizó el mismo procedimiento con NaOH 0.1 M para observar el comportamiento de la solución en ambientes alcalinos. Con el pH inicial de 7 se agregó NaOH y el cambio fue rápido, con 2 ml gastados aumentó el pH a 11, posteriormente no hubo cambios significativos de pH, gastando el contenido de una bureta (25 ml) se llegó a un pH de 12.

Pectina 0.5 %

Tabla 3.4.- Análisis pH de Pectina.

Titulación base	
pH	NaOH gastado (ml)
3.3 (inicial)	0
4	5
5	7.5
10	9.5 (el cambio de pH de 5-10 fue repentino, no se registró)
11	11
11.7	25 (primer bureta)
12	50 (segunda bureta gastada)

Debido al pH ácido inicial de la solución de Pectina (3.3), sólo se realizó titulación con NaOH 0.1 M. Al agregar gota a gota NaOH al inicio los cambios fueron notorios, el pH aumentó de 3.3 a 11 con 11 ml gastados, a partir de ese punto el cambio de pH fue mínimo, se gastaron 50 ml en total y el pH final fue de 12. La solución de Pectina se mantuvo líquida en todo momento, no hubo cambios de consistencia, sólo de color.

Quitosano 2%

Tabla 3.5.- Análisis pH de Quitosano.

Titulación base	
pH	NaOH gastado (ml)
3.5 (inicial)	0
4	25 (primer bureta)
5	100 (cuatro buretas gastadas)

Se realizó la titulación con NaOH 0.1 M. Comenzando con un pH inicial de la solución de 3.5, se agregó gota a gota NaOH y se gastó un volumen mayor a 25 ml para modificar el pH, finalmente no hubo cambios significativos en cuanto a la consistencia de la solución, sólo se llegó a un pH de 5.5 utilizando más de 100 ml de NaOH.

Finalmente se observó que las 3 soluciones presentan comportamiento ácido, determinando que el pH óptimo oscila entre 4 y 5, por lo que no representan un factor importante a considerar ya que no es necesario modificar su pH previo a la preparación de las mezclas, las cuales tienen un pH de 4.2 aproximadamente. En la figura 3.4 se muestra el instrumento utilizado para las mediciones de pH.



Figura 3.4.- pH-metro usado en el análisis.

Otro parámetro por considerar fue la temperatura, la cual no se había tomado en cuenta dentro de las primeras formulaciones hechas. Se volvieron a preparar las mezclas de las soluciones, a las mismas proporciones y concentraciones antes mencionadas, en este caso incorporando temperatura para una mejor solubilización entre los compuestos. La temperatura de preparación fue de 60 °C para todas las soluciones, tanto individuales como las mezclas (de acuerdo con lo reportado en la literatura, a mayores temperaturas los compuestos comienzan a degradarse y el solvente a evaporar). El procedimiento fue el mismo, tanto en tiempo y velocidad de agitación. El orden de adición consistió en agregar primero la proporción de Quitosano, el cual se mantuvo en agitación a 60 °C hasta

homogenización, esto con el fin de disminuir su viscosidad, una vez llegado a la temperatura se agregó de manera constante la proporción de Pectina o Alginato, según el caso, y se mantuvo la mezcla en agitación por aproximadamente 1 hora a esa misma temperatura. Las soluciones se dejaron enfriar y reposar por un día para la eliminación de burbujas. Posteriormente se realizó el “casting” de las películas.

Para el “casting” o moldeo de las películas se cambió el uso de los moldes de poliestireno por cajas Petri de plástico (mostradas en la figura 2.2), debido a que la superficie de los moldes provocaba irregularidades en la formación de las películas. El proceso de secado fue el mismo descrito anteriormente, a temperatura ambiente (23 °C) de 1 a 2 días o hasta completa evaporación de solvente. Este cambio en los moldes tuvo como resultado películas mejor formadas, de superficie lisa y un menor tiempo de secado, en comparación con las charolas de poliestireno. En la figura 3.5 se muestran algunas de las películas en proceso de secado en las cajas Petri utilizadas.

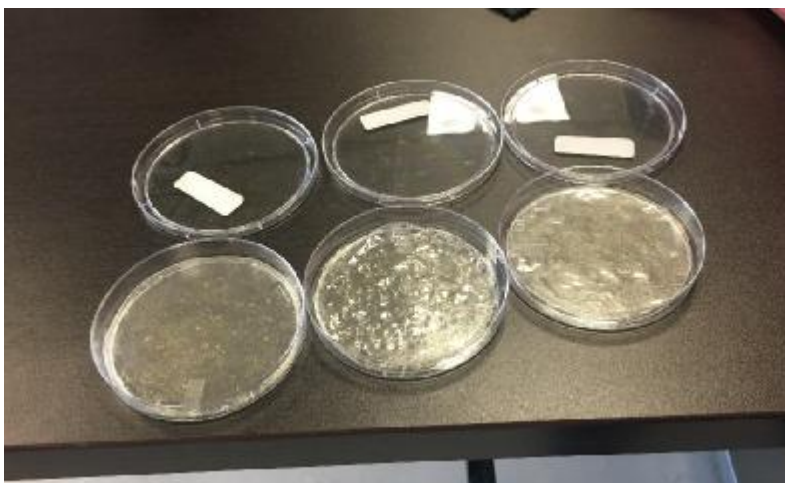


Figura 3.5.- Películas en proceso de secado.

Se realizaron en total 9 películas con las concentraciones ya establecidas anteriormente: 3 películas de la combinación Quitosano-Alginato, 3 películas de la combinación Quitosano-Pectina y 1 película de cada material individual para tomarse como referencia. En la Tabla 3.6 se muestra el número de películas realizadas y la composición de cada una y en la figura 3.6 se muestra el resultado final de algunas de las películas después de las modificaciones.

Tabla 3.6.- Esquema de películas preparadas.

Película	Quitosano	Alginato	Pectina
1	2 %	-	-
2	-	2 %	-
3	-	-	0.5 %
4	2 %	1 %	-
5	2 %	1.5 %	-
6	2 %	2 %	-
7	2 %	-	0.1 %
8	2 %	-	0.35 %
9	2 %	-	0.5 %

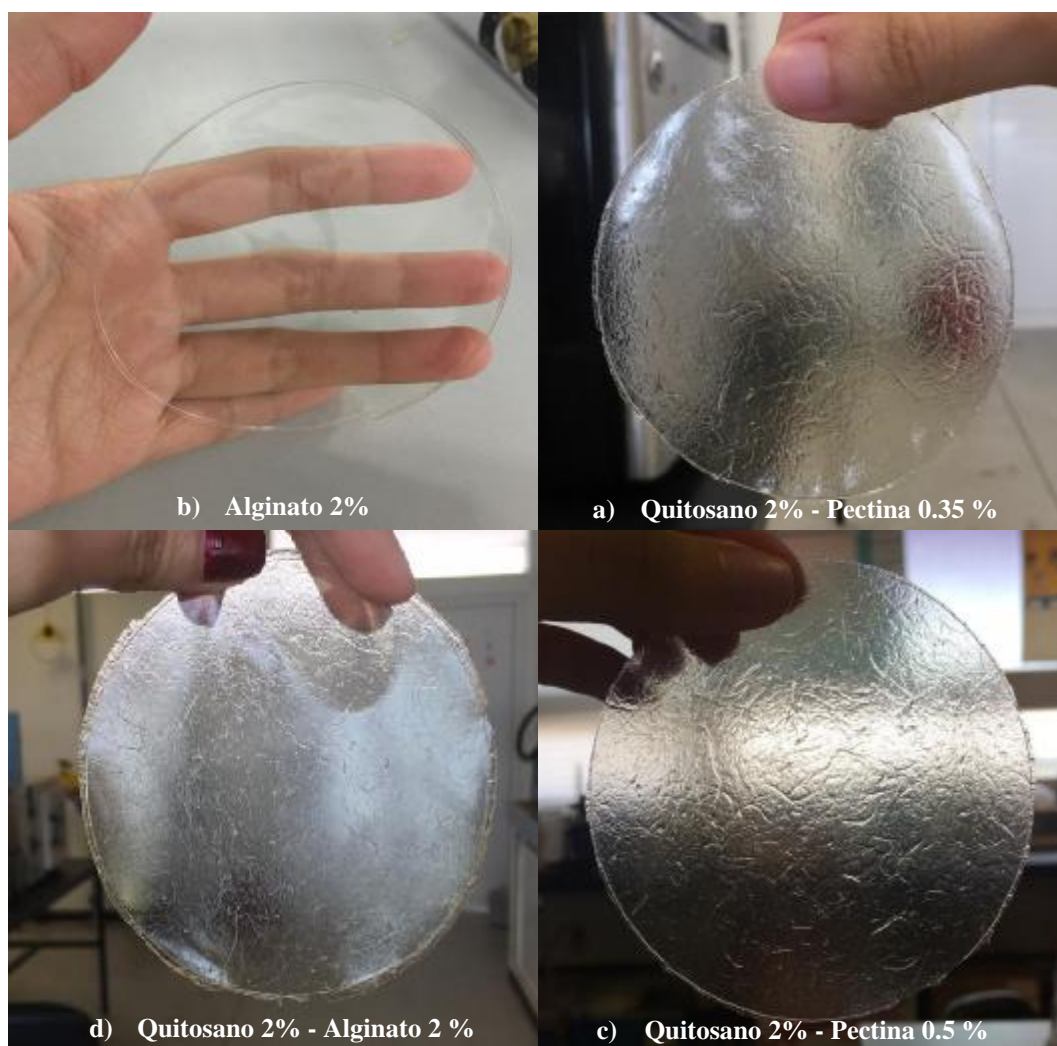


Figura 3.6.- Resultado de películas después de las modificaciones

3.2 Viscosidad

Se realizaron mediciones de viscosidad a cada solución individual y en combinaciones, a temperatura ambiente y 60 °C, con el fin de observar su comportamiento y el efecto de la temperatura en esta propiedad, para posteriormente relacionar los datos de viscosidad con los datos obtenidos del análisis DMA.

A continuación, se muestran los resultados obtenidos de todas las soluciones, individuales y mezclas, respectivamente.

Quitosano

Se midió la viscosidad de la solución de Quitosano al 2 % a 25 °C (temperatura ambiente) y 60 °C, el rango de velocidades en el viscosímetro fue de 50-150 RPM, usando el spindle R3. En la Tabla 3.7 se muestran los datos obtenidos del viscosímetro.

Tabla 3.7.- Viscosidad de Quitosano a 25 °C y 60 °C

RPM	Viscosidad [Cp]	
	25 °C	60 °C
50	3220	465
70	3155	455
100	3000	443
135	2940	434
150	2715	423

Cómo se observa en la Tabla 3.6, la viscosidad del Quitosano se ve fuertemente afectada por la temperatura, disminuyendo en un 90 % aproximado, dato que fue de importancia en la preparación de las soluciones, ya que se presentaba incompatibilidad entre los compuestos debido a la diferencia de viscosidades, después de este análisis se modificó la temperatura de preparación de soluciones. La viscosidad del Quitosano disminuye a mayor velocidad de corte.

Alginato

Se midió la viscosidad de las soluciones de Alginato a las 3 concentraciones establecidas (1, 1.5 y 2 %) a 25 °C y 60 °C, rango de velocidades de 100-200 RPM y spindle R2. A diferencia del Quitosano, se emplearon velocidades en el viscosímetro mayores, ya que a

menores RPM no se registraban valores de viscosidad. En la Tabla 3.8 se muestran los resultados.

Tabla 3.8.- Viscosidad de Alginato a 25 °C y 60 °C

RPM	Viscosidad [Cp]					
	1 %		1.5 %		2 %	
	25 °C	60 °C	25 °C	60 °C	25 °C	60 °C
100	-	-	-	-	73.32	-
150	42.78	-	69	-	88.39	-
160	44	-	70.62	-	90.92	-
180	46.41	-	74.19	-	95.58	-
200	48.62	-	77.48	-	99.78	-

La viscosidad se ve afectada por la concentración de las soluciones, es decir conforme aumenta la concentración, aumenta la viscosidad, sin embargo, estos valores son bajos, por lo que al determinar la viscosidad de las soluciones a 60 °C no se registraron datos en el viscosímetro, ya que la viscosidad está en función de la temperatura.

Pectina

Se midió la viscosidad de las soluciones de Pectina a las 3 concentraciones establecidas (0.1, 0.35 y 0.5 %) a 25 °C y 60 °C, en un rango de velocidades de 100-200 RPM y spindle R2. Al igual que en las soluciones de Alginato, se emplearon velocidades en el viscosímetro mayores, ya que a menores RPM no se registraban valores de viscosidad, sin embargo, las soluciones de Pectina al tener menor viscosidad (líquidas, similar a agua común) incluso a temperatura ambiente, no fue posible registrar valores en el viscosímetro, por lo que en este caso no hubo resultados que reportar, así como se muestra en la Tabla 3.9.

Tabla 3.9.- Viscosidad de Pectina a 25 °C y 60 °C

RPM	Viscosidad [Cp]					
	0.1 %		0.35 %		0.5 %	
	25 °C	60 °C	25 °C	60 °C	25 °C	60 °C
100	-	-	-	-	-	-
150	-	-	-	-	-	-
160	-	-	-	-	-	-
180	-	-	-	-	-	-
200	-	-	-	-	-	-

Quitosano-Alginato

Se midió la viscosidad de las mezclas Quitosano-Alginato a las formulaciones establecidas, a 25 °C y 60 °C, en un rango de velocidades de 50-150 RPM, y spindle R3. El rango de velocidades en el viscosímetro se iba determinando conforme se hacían los análisis y el % de torque que indicaba el equipo. En la Tabla 3.10 se muestran los resultados.

Tabla 3.10.- Viscosidad de las mezclas Quitosano-Alginato

Quitosano/Alginato	Viscosidad [Cp]					
	2% / 1 %		2% / 1.5 %		2% / 2 %	
	25 °C	60 °C	25 °C	60 °C	25 °C	60 °C
RPM						
50	283	135	478	246	1150	431
80	280	131	455	231	825	419
100	260	124	415	223	720	398
135	232	120	408	201	665	377
150	250	113	405	190	635	361

Cómo se observa en la Tabla, la adición de Alginato influye en la viscosidad del Quitosano disminuyéndola en comparación con los resultados individuales, y de manera similar al análisis de las soluciones de Alginato conforme aumenta la concentración aumenta la viscosidad. La viscosidad depende de la temperatura, es decir, si se aumenta la temperatura disminuyen los valores de viscosidad.

Quitosano-Pectina

Se midió la viscosidad de las mezclas Quitosano-Pectina a las formulaciones establecidas, a 25 °C y 60 °C, en un rango de velocidades de 50-150 RPM, y spindle R3. En la Tabla 3.11 se muestran los resultados.

Tabla 3.11.- Viscosidad de las mezclas Quitosano-Pectina

Quitosano/Pectina	Viscosidad [Cp]					
	2 % / 0.1 %		2 % / 0.35 %		2 % / 0.5 %	
	25 °C	60 °C	25 °C	60 °C	25 °C	60 °C
RPM						
50	248	187	390	224	800	310
80	236	172	364	205	745	297
100	230	160	366	204	680	293
135	221	155	375	210	630	285
150	213	148	370	210	610	280

Los resultados del análisis de viscosidad de las mezclas Quitosano-Pectina fue muy similar al de las mezclas Quitosano/Alginato, la baja viscosidad de la Pectina provocó una disminución de los valores en comparación a la viscosidad del Quitosano. De la misma manera la temperatura y la concentración influyen en la viscosidad de las soluciones; si se aumenta la temperatura de las soluciones se disminuye la viscosidad, caso contrario a la concentración, donde si se aumenta este parámetro también aumenta la viscosidad.

3.3 Análisis Dinámico Mecánico (DMA)

El análisis DMA se realizó para estudiar el efecto de la combinación de los materiales (Quitosano-Pectina y Quitosano-Alginato) en las propiedades mecánicas de las películas en comparación al comportamiento individual de cada uno de los materiales. Se analizó el módulo de almacenamiento (E') y $\tan D$. El módulo de almacenamiento mide la energía absorbida y la capacidad de un material de soportar cargas o esfuerzos, mientras que la $\tan D$ da información acerca de las transiciones asociadas al movimiento de las cadenas en los polímeros, determina la temperatura de transición vítrea (T_g) y el comportamiento viscoelástico de un material.

En la figura 3.7 se muestra el módulo de almacenamiento de las películas individuales de Quitosano, Pectina y Alginato. Como se observa en la figura, de los tres compuestos el Alginato es el que presenta un módulo de almacenamiento más alto, lo que significa que presenta mejores propiedades mecánicas reflejándose en mayor rigidez a esas temperaturas en comparación a los otros compuestos. Caso contrario, el quitosano es el que presenta un módulo más bajo, lo cual se debe su fragilidad, razón por la que se busca mejorar esa propiedad haciéndolo más resistente. Conforme aumenta la temperatura los módulos de los 3 compuestos disminuyen, lo que significa que las películas pasan por una transición de un estado rígido a uno más suave. Si se observa la figura 3.8, los valores de la $\tan D$ aumentan a medida que el módulo de almacenamiento disminuye, lo cual significa que a esas zonas se presentan las transiciones en los materiales. El ancho de las señales se refiere a la dispersión de las moléculas, lo que indica un comportamiento no homogéneo al presentarse zonas muy anchas y no definidas.

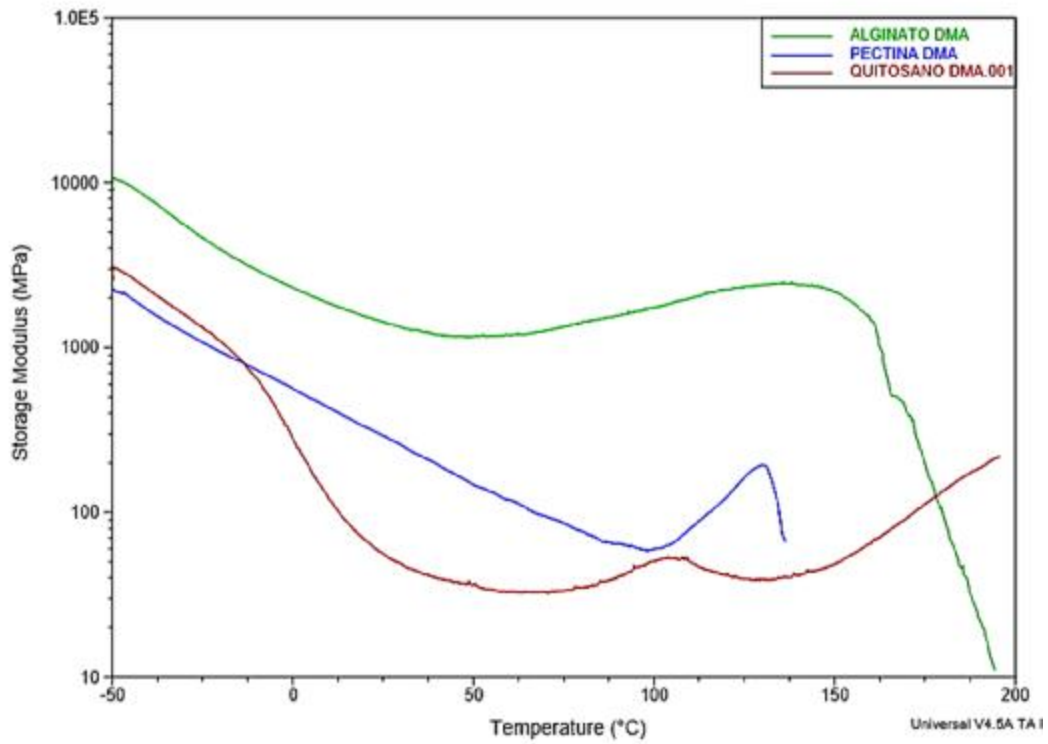


Figura 3.7.- Modulo de almacenamiento de películas de Alginato, Pectina y Quitosano.

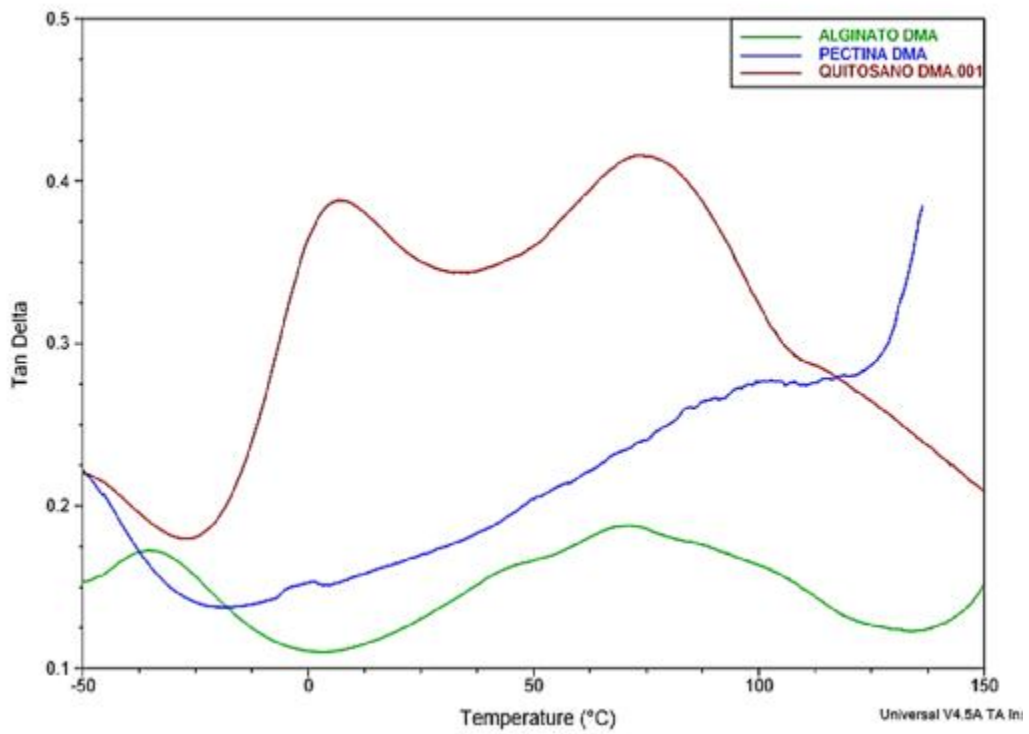


Figura 3.8.- Tan D de películas de Alginato, Pectina y Quitosano.

En las figuras 3.9 y 3.10 se muestran los termogramas de módulo de almacenamiento y Tan D para las películas de Quitosano-Pectina a las diferentes formulaciones establecidas, y a su vez la comparación con los polímeros individuales.

Como se observa en la figura 3.9, los módulos de almacenamiento de las películas combinadas presentan características similares al Quitosano, lo que indica una mayor presencia de Quitosano en la matriz de las películas y una mayor influencia de este compuesto debido a la concentración de la Pectina, incluso se observa una disminución del módulo en estas películas combinadas, esto se relaciona con la viscosidad de las soluciones formadoras de películas, donde el Quitosano presentaba alta viscosidad, mientras que la Pectina presentaba bajos valores, al mezclarse estos compuestos, la Pectina actúa como adelgazante en la película del Quitosano, y esto se ve reflejado en la disminución del módulo de almacenamiento.

En el termograma de Tan D (figura 3.10) se observa un comportamiento similar a lo descrito anteriormente. El quitosano presenta dos picos característicos que también se pueden distinguir en las curvas de las películas combinadas, indicando una mayor presencia del Quitosano, sin embargo, después del segundo pico se observa un pequeño hombro que se atribuye a la presencia de la Pectina.

P. Guerrero y co. [30] reportan para películas de Quitosano que presentan valores más altos de módulo de almacenamiento (E') que de módulo de pérdida (E''), lo que determina el comportamiento elástico. Conforme aumenta a temperatura, el módulo de almacenamiento disminuye lentamente hasta $0\text{ }^{\circ}\text{C}$, después disminuye bruscamente hasta alcanzar un mínimo en $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, indicando que el material se volvió más suave con el incremento de la temperatura. Esta disminución brusca del módulo de almacenamiento se lo atribuyen a la transición del material de un estado vítreo a uno más elástico, dicha transición se dio en $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ que se definió como la temperatura de transición vítrea.

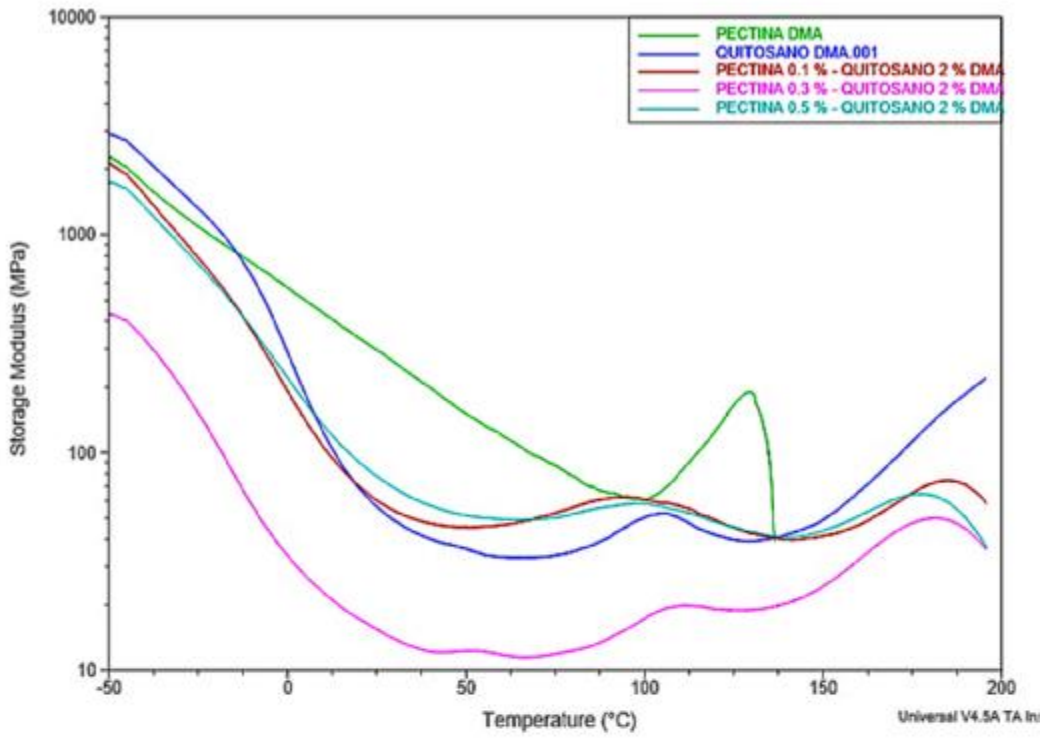


Figura 3.9.- Modulo de almacenamiento de películas Quitosano-Pectina.

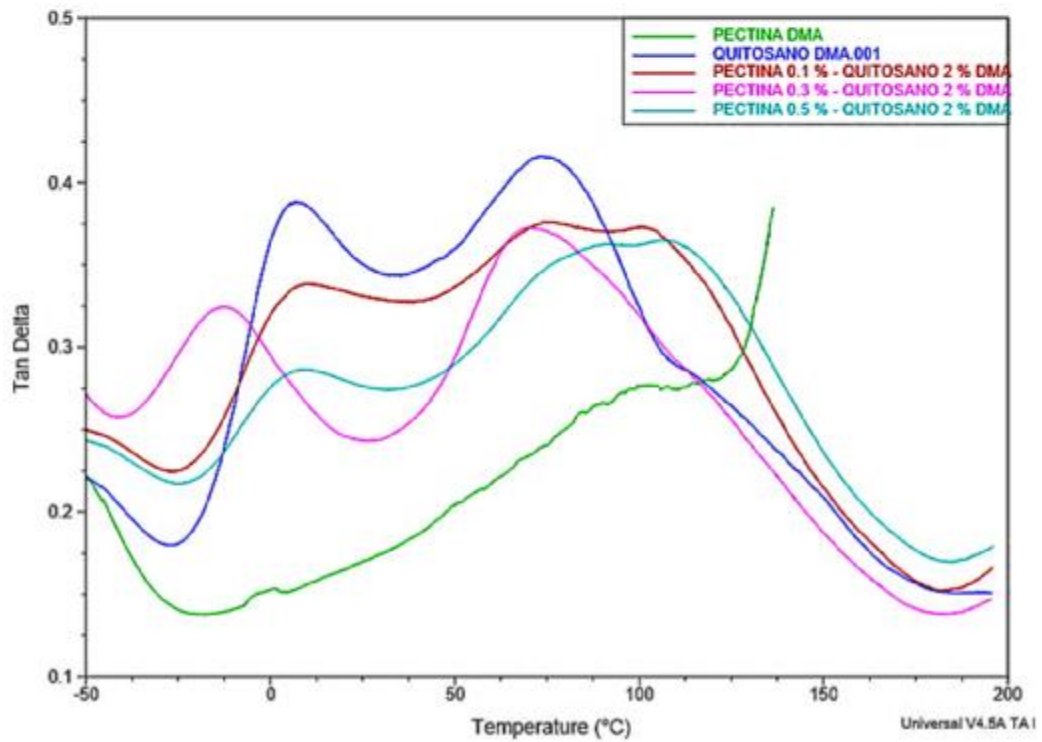


Figura 3.10.- Tan D de películas Quitosano-Pectina.

En las figuras 3.11 y 3.12 se muestran los termogramas de módulo de almacenamiento y Tan D para las películas de Quitosano-Pectina a las diferentes formulaciones establecidas, y a su vez la comparación con los polímeros individuales.

Cómo se observa en la figura 3.11, los módulos de almacenamiento de las películas combinadas presentan valores más altos en comparación al Quitosano puro, lo que indica que la presencia del Alginato mejora sus propiedades mecánicas. En la película con la menor concentración de Alginato se distingue un pico ancho cerca de 100 °C al igual que el Quitosano, sin embargo, al aumentar la concentración ese hombro se disminuye debido a la interacción del Alginato. El hecho que la película con 1.5 % de Alginato tenga un módulo mayor que las otras dos concentraciones, podría indicar un límite de compatibilidad entre los polímeros, significando que a mayores concentraciones no se tendría resultados óptimos.

En el termograma Tan D (figura 3.12) también se observa la interacción entre los dos polímeros. A medida que el módulo de almacenamiento disminuye, las señales de Tan Delta aumentan. El Quitosano presenta dos zonas principales de transición (6°C y 74 °C), mientras que el Alginato una en 71 °C, las películas combinadas muestran una zona de mayor transición, pero se recorrió un poco hacia la izquierda indicando la presencia del Quitosano en la matriz y la interacción entre los polímeros. La película con el menor contenido de Alginato (1%) presenta un pico más definido similar al Quitosano y conforme aumenta la concentración esa señal disminuye su intensidad, indicando una mayor influencia del Alginato en las películas. Las señales son anchas y no definidas, lo que indica la dispersión de las cadenas.

Sarinya P. [26] reporta que películas de Quitosano y glicerol presentan una temperatura de transición vítrea (T_g) menor al Quitosano puro debido al efecto plastificante, lo cual se ve reflejado en módulos de almacenamiento y de pérdida más altos. M Liu [31] reporta que las propiedades mecánicas del Quitosano dependen del grado de desacetilación, los módulos de almacenamiento y de pérdida presentaron valores más altos cuando el Quitosano tenía alto grado de desacetilación.

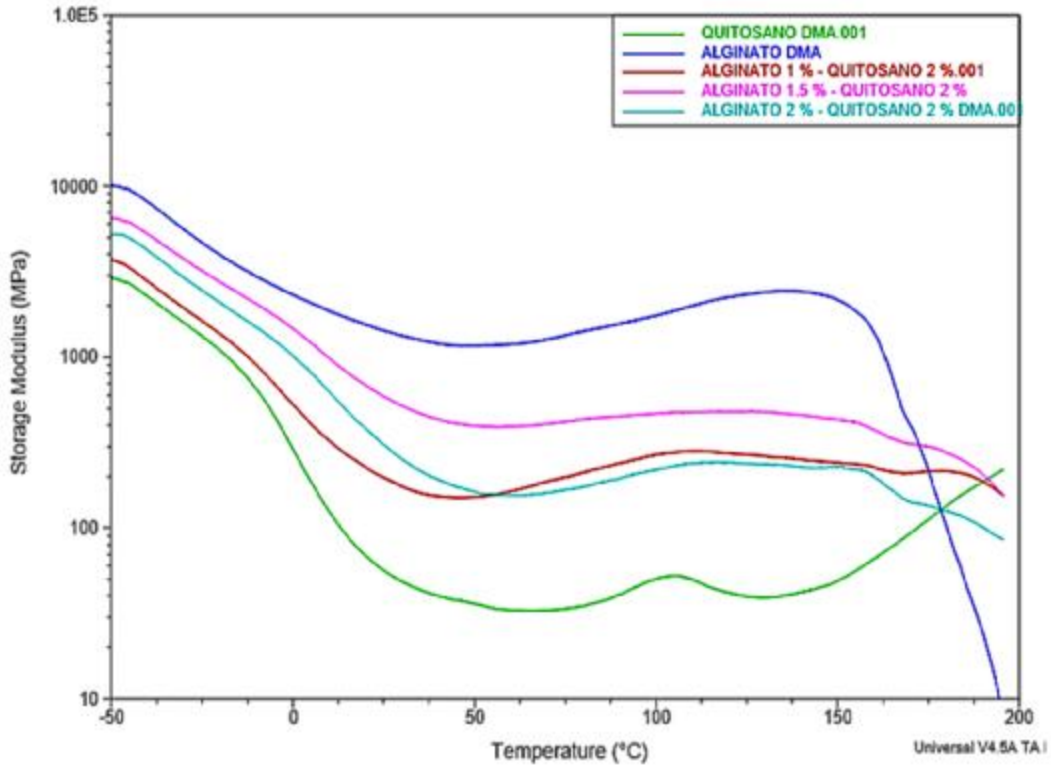


Figura 3.11.- Módulo de almacenamiento de películas Quitosano-Alginato.

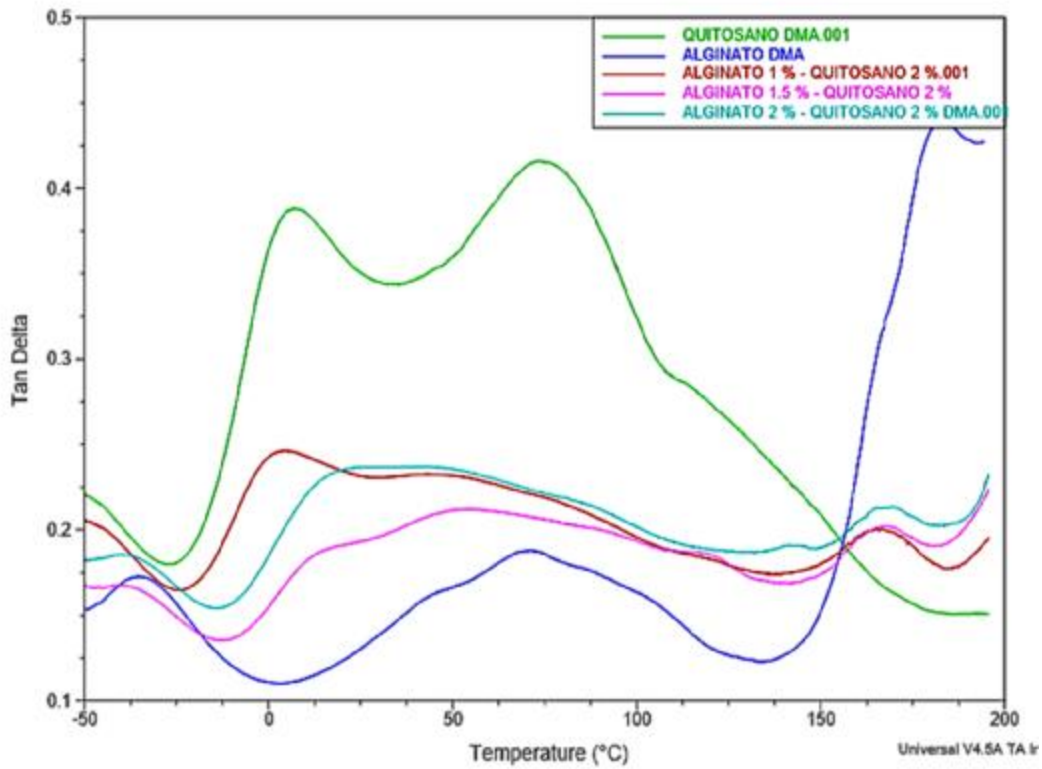


Figura 3.12.- Tan D de películas Quitosano-Alginato.

3.4 Espectroscopia Infrarrojo de Transformada de Fourier (FTIR)

El análisis FTIR se realizó para identificar los principales grupos funcionales de los compuestos en las películas, la interacción entre ellos y también la existencia de nuevos grupos funcionales como consecuencia de alguna reacción entre los compuestos. El análisis se aplicó a las 9 películas, tomando como referencia los materiales individuales (Quitosano, Pectina y Alginato por separado), y posteriormente comparando los resultados con las películas combinadas y observar la interacción entre los compuestos.

El espectro de Quitosano puro (figura 3.13) presenta señales acordes a lo reportado en la literatura. La banda ancha presente en 3257 cm^{-1} corresponde a señales atribuidas por los grupos O-H y N-H presentes en la estructura del quitosano, mientras que la señal en 2924 cm^{-1} refiere un estiramiento C-H de grupos CH₂ y CH₃. El pico mostrado en 1638 cm^{-1} se atribuye a una vibración del grupo C = O y en 1549 cm^{-1} a un estiramiento N-H. La señal en 1409 y 1028 cm^{-1} corresponden a estiramientos C-N y C-O respectivamente. Las señales mostradas después de 852 cm^{-1} se atribuyen a estiramientos C-C de la cadena del polímero. Sarinya P. y co. [26] reportaron en su trabajo que la película preparada a partir de quitosano puro exhibió picos de absorción a 1633 y 1530 cm^{-1} , que están relacionados con señales de amida-I (estiramiento C = O) y amida-II (flexión N-H), respectivamente. La banda de amida-III también se caracterizó como pequeños picos alrededor de 1400 - 1380 cm^{-1} (estiramiento C-N y flexión N-H).

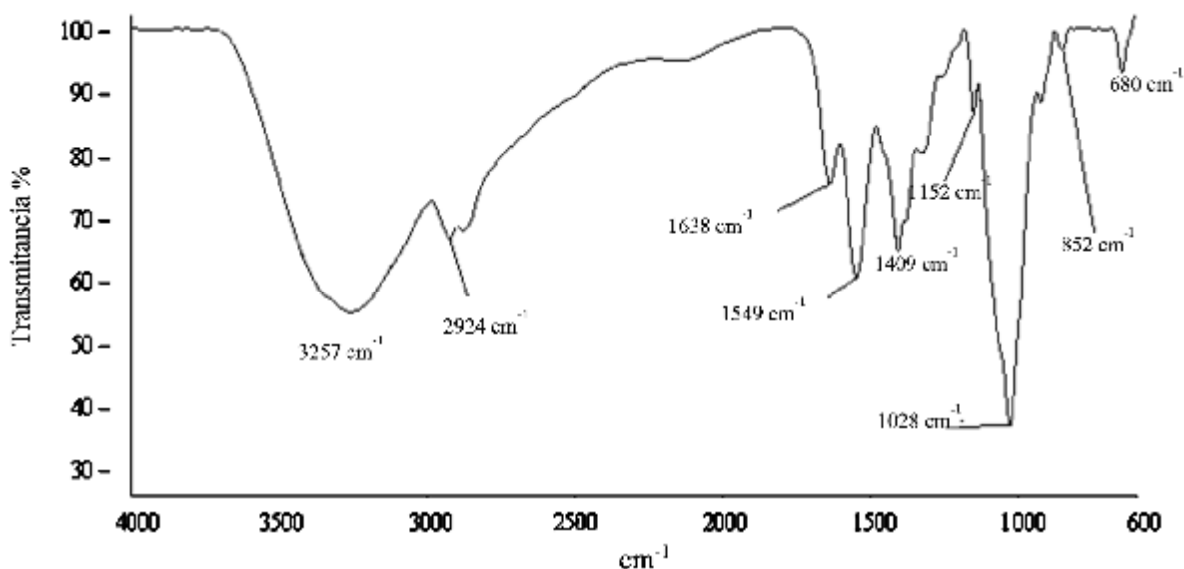


Figura 3.13.- Espectro FTIR película de Quitosano puro.

En la figura 3.14 se muestra el espectro para la película de Pectina pura. La banda ancha presente en 3274 cm^{-1} corresponde a un estiramiento O-H y la señal en 2935 cm^{-1} es producida por el estiramiento C-H. La señal en 1741 cm^{-1} hace referencia a un estiramiento C = O debido a los grupos carboxilo esterificados (COOCH_3), la intensidad de esta señal depende del tipo de pectina. La siguiente señal en 1645 cm^{-1} se debe a la absorción de aniones carboxilatos (COO^-). Los picos presentes en 1436 , 1328 , 1226 cm^{-1} se atribuyen a la flexión O-H del grupo carboxilo ($-\text{COOH}$).

De acuerdo a lo reportado por Tanara Sartori y co. [7], las señales entre $1200\text{-}800\text{ cm}^{-1}$ se consideran huellas dactilares asociadas a estiramientos C – O y C – C de la molécula del polisacárido. Heba G. R. y co. [27] reportan para películas de pectina que la señal en 2929 cm^{-1} se atribuye a un estiramiento C-H de grupos CH_2 , la banda presente en 1734 cm^{-1} debido a los grupos carboxilatos esterificados y una señal en 1015 cm^{-1} se debe a un característico estiramiento C – O – C presente en el ácido poligaracturónico. Meli Güzel y co. [22] reporta un resultado similar en el espectro de películas de pectina, dónde la señal presente en 1740 cm^{-1} se le atribuye a un estiramiento C = O derivado del grupo COOCH_3 , una señal en 1630 cm^{-1} relacionado a una tensión O-H, las señales presentes en 1015 y 1100 cm^{-1} debido a un estiramiento C- O.

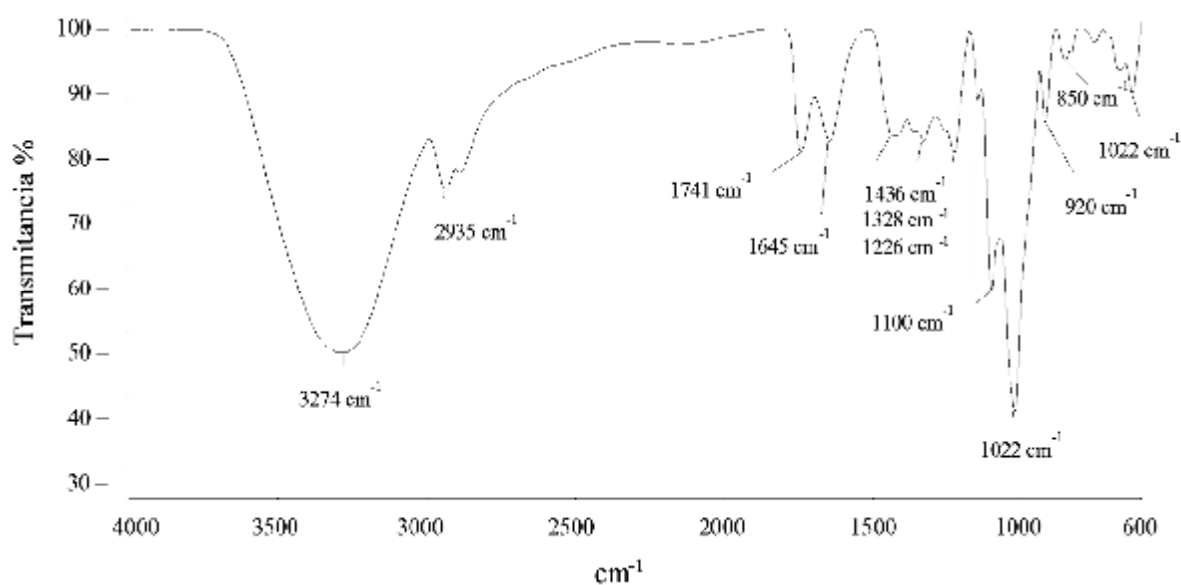


Figura 3.14.- Espectro FTIR película de Pectina pura.

En la figura 3.15 se muestra el espectro para la película de Alginato puro. La señal producida en 3246 cm^{-1} se debe a la vibración de grupos O-H. El pico presente en 2928 cm^{-1} se atribuye a la absorción C-H. Tanto la señal en 1597 cm^{-1} como en 1408 cm^{-1} se deben a estiramientos del grupo carboxilo (COOH), mientras que el pequeño pico presente en 1316 cm^{-1} se atribuye a una flexión del grupo O-H. De acuerdo a lo reportado por Sujim Kim [20] para películas de Alginato, las señales en 1086 y 1025 cm^{-1} representan los grupos Manurónico y Galurónico en la cadena del polisacárido, respectivamente, la intensidad de cada señal indica la relación entre M/G. Las señales presentes en 946 , 812 y 616 cm^{-1} hacen referencia a estiramientos C – O y C – C de la estructura del Alginato.

Hend E. Salama y co. [25] reportan un comportamiento similar en el espectro para películas de Alginato, en el cual se muestran bandas características del estiramiento -OH en 3446 cm^{-1} , y otras señales principales en 1615 y 1419 cm^{-1} atribuidas a estiramientos asimétricos y simétricos del grupo COO^- , respectivamente.

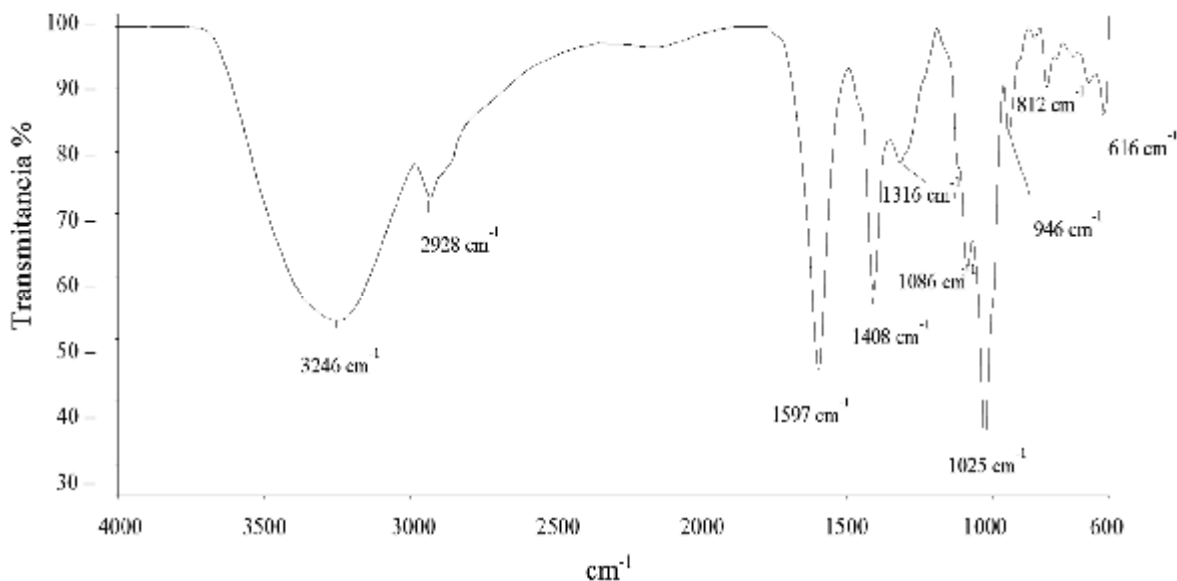
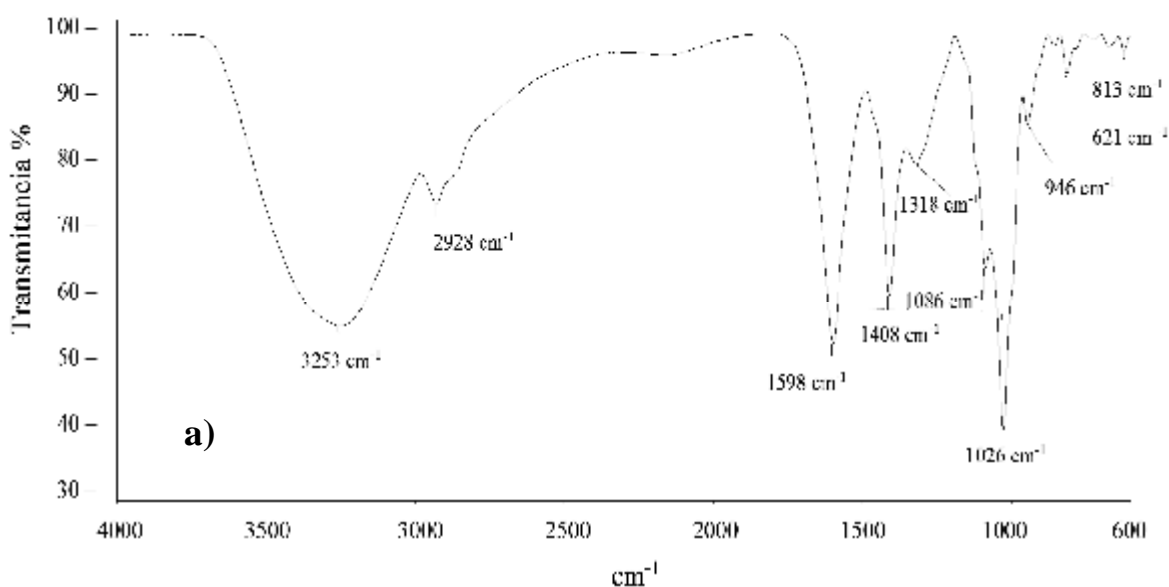


Figura 3.15.- Espectro FTIR película de Alginato puro.

En la figura 3.16 se muestran los espectros de las películas de Quitosano-Alginato a las diferentes formulaciones establecidas. En comparación a los polímeros individuales, los espectros de las películas de Quitosano-Alginato presentan dominancia de los picos característicos de absorción del Alginato, variando únicamente en intensidad de señales, lo que sugiere que la película está mayormente compuesta por este polímero. De la misma manera, este comportamiento indica la dispersión o compatibilidad de los polímeros. Bernal Sibaja y co. [28] reportan un comportamiento muy similar en películas de Quitosano-Alginato, donde el espectro de esta mezcla presenta mayor influencia de las señales del Alginato. Se observa que conforme aumenta la concentración, la intensidad de las señales varía, indicando una interacción entre los dos polímeros.

De acuerdo con Kangjing Li y co. [29] para películas de Quitosano-Alginato, la banda de absorción en 3251 cm^{-1} se debió a una superposición de los picos de vibración de estiramiento de los enlaces -OH y -NH en el mismo lugar. Los picos a 2938 cm^{-1} y 2879 cm^{-1} se atribuyeron a la absorbancia de vibración de -CH . Las bandas de absorción a 1596 cm^{-1} y 1296 cm^{-1} generalmente corresponden a la flexión de N-H (amida II) y C-N (amida III), respectivamente. Un pequeño pico detectado a 1407 cm^{-1} corresponde a la vibración de $\text{-CH}_2\text{-}$. La banda a 1026 cm^{-1} representa el estiramiento de C-O . La banda de absorción a 933 cm^{-1} corresponde al estiramiento C-O-C y es el pico de absorción característico del polisacárido.



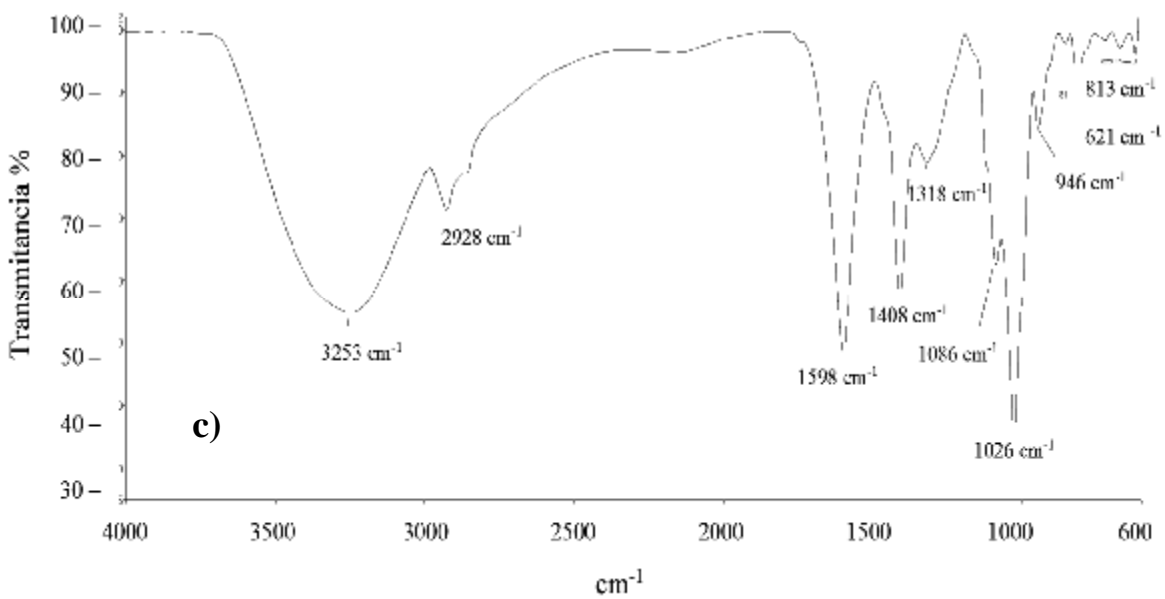
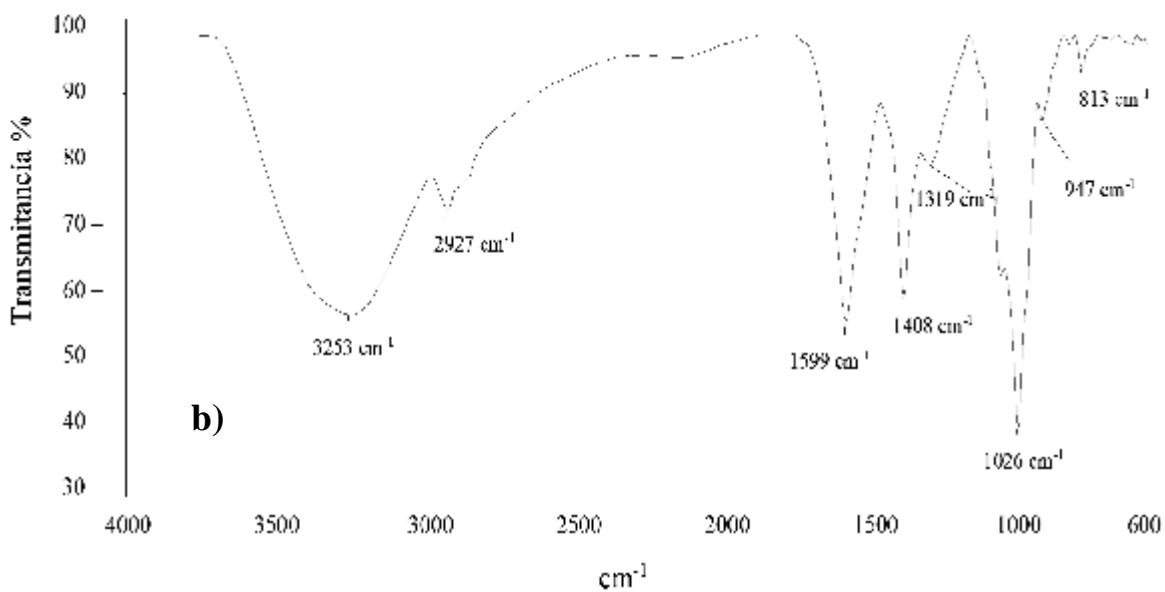
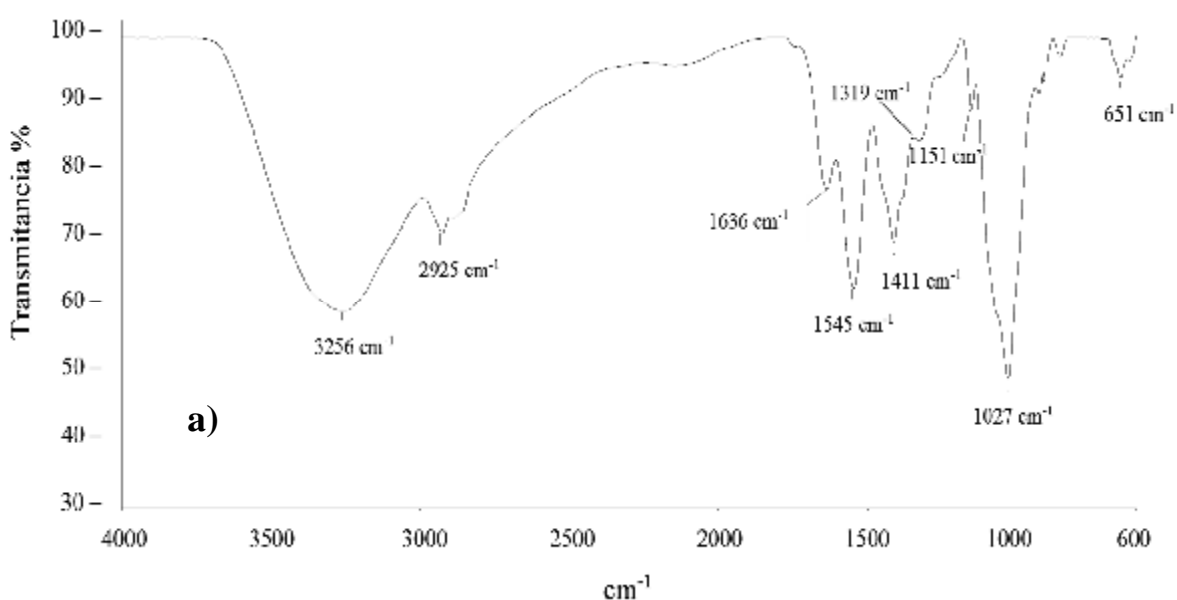


Figura 3.16.- Espectros FTIR películas de Qitosano-Alginato.

a) Qitosano 2% - Alginato 1% **b)** Qitosano 2% - Alginato 1.5% **c)** Qitosano 2% - Alginato 2%.

En la figura 3.17 se muestran los espectros de las películas de Quitosano-Pectina a las formulaciones establecidas. En comparación a los polímeros individuales, las películas combinadas de Quitosano-Pectina se ven mayormente influenciadas por el espectro y señales características del Quitosano, variando únicamente la intensidad de las señales, sin embargo, a medida que aumenta la concentración de las películas en la matriz, se distinguen nuevas señales atribuidas a la Pectina (figura 3.17 b y c), lo que indica una mayor interacción entre los compuestos. Estos cambios se observan principalmente en las señales en 1742 cm^{-1} para la película con 0.35% de Pectina y 1746 cm^{-1} para la película con 0.5%, que no se presentan en el primer espectro con 0.1%, indicando la presencia de los grupos carboxilos esterificados (COOCH_3) característicos de la molécula de este polímero. En la película con 0.5% de Pectina se presenta una señal en 1239 cm^{-1} , debido al estiramiento C-O-C.

Heba G.R. y co. [27] compararon los espectros de películas individuales de Quitosano y Pectina contra películas combinadas de estos compuestos. Se encontraron diferencias en la intensidad o corrimiento de señales de la Pectina en 1634 , 832 y 764 cm^{-1} , así también en la señal de Quitosano en 1530 cm^{-1} . Las intensidades de estas señales son determinadas por el nivel de cada uno de los polímeros. El autor menciona que los cambios en las señales son consecuencia de la interacción entre los grupos principales de los polímeros (NH_3^+ y COO^-)



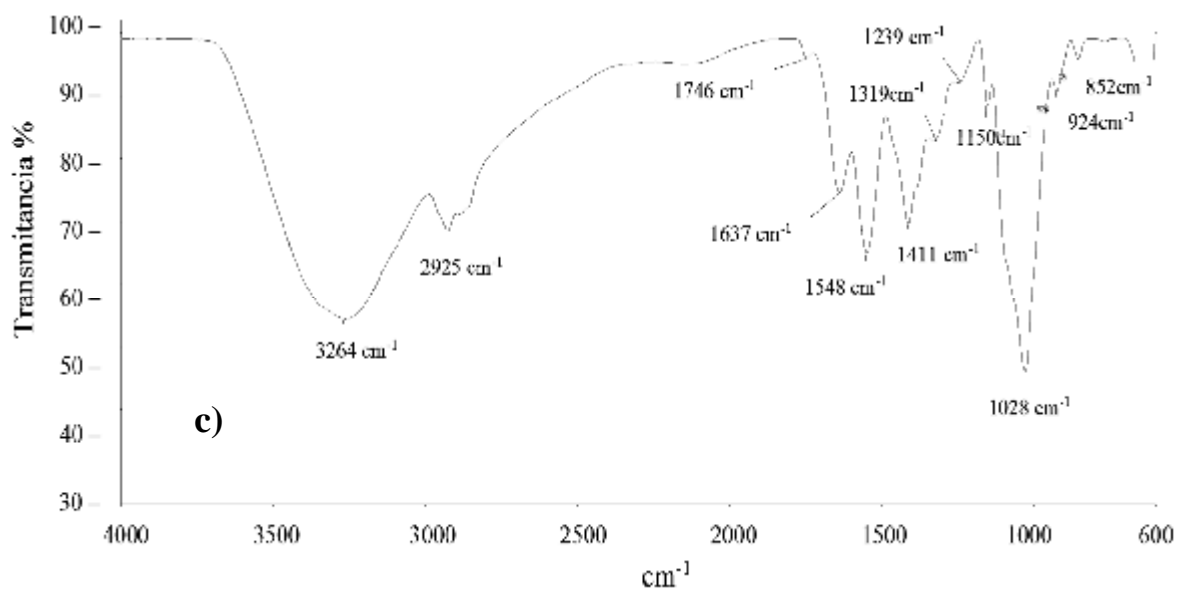
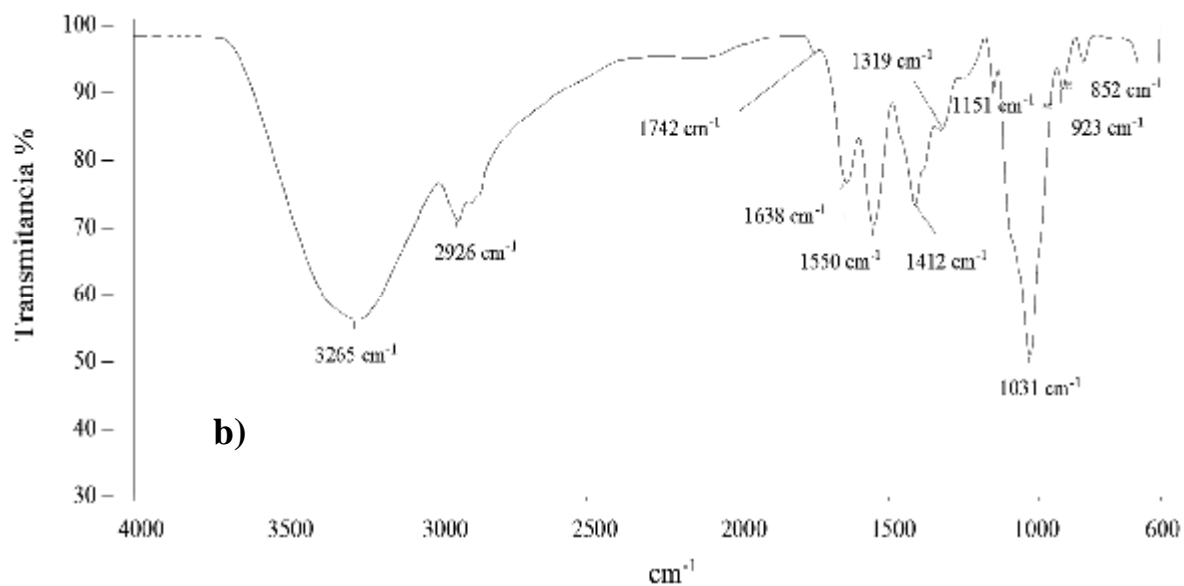


Figura 3.17.- Espectros FTIR películas de Quitosano-Pectina.

a) Quitosano 2% - Pectina 0.1%. **b)** Quitosano 2 % - Pectina 0.35. %. **c)** Quitosano 2 % - Pectina 0.5 %

3.5 Análisis Térmico Simultáneo (TGA/DSC)

Técnica utilizada para conocer la estabilidad térmica de las películas, tanto individuales como las combinaciones, la pérdida de peso con respecto a la temperatura, descomposición de los materiales y la interacción entre los compuestos.

En la figura 3.18 se muestran los termogramas para pérdida de peso de las películas con los materiales base para analizar su comportamiento de manera individual y poder compararse posteriormente con las combinaciones. Todos los compuestos presentan 3 etapas de pérdida de peso, estas etapas se pueden comprobar en el termograma DTG en la figura 3.19.

La primera etapa de pérdida de peso para los 3 compuestos corresponde de un 10 – 20 % del peso total alrededor de 50 – 150 °C y se debe a la evaporación de agua y solventes.

La película de quitosano presenta dos etapas de mayor pérdida de peso (53 % total) aproximadamente de 150 – 350 °C, estas etapas se pueden observar en el termograma DTG (figura 3.18), siendo la temperatura máxima de degradación a 272 °C, la cual corresponde al pico máximo de la curva DTG, ésta pérdida de peso se atribuye a la descomposición de la estructura del quitosano y la ruptura de las unidades desacetiladas. A una temperatura de 600 °C queda alrededor de 21 % de residuo. Soni B. y co. [13] reportaron un comportamiento similar acerca del quitosano, dónde la primera etapa de descomposición alrededor de 100 °C corresponde a la evaporación de agua, ácido acético y compuestos volátiles, y la mayor pérdida de peso se da entre 220 – 380 °C correspondiente a la degradación térmica de la estructura. Marwa Hamdi y co. [19] reportaron que de 50 – 250 °C se pierde un 10 % debido a pérdida de agua y volátiles, y la etapa de mayor degradación debido a la ruptura de la cadena del quitosano se da entre 270 – 490 °C. Estas diferencias entre las temperaturas se deben a que el porcentaje de degradación y la estabilidad térmica del quitosano depende del grado de acetilación del mismo.

La película de Alginato presenta 3 zonas de pérdida de peso. La primer pérdida de peso (20 %) hasta 170 °C corresponde a la evaporación de agua y compuestos volátiles de la película, la segunda pérdida entre 170 °C y 275 °C corresponde a un 40 % y se refiere a la zona de descomposición del polímero, siendo la temperatura de máxima degradación a

218 °C que se observa en el termograma DTG, en la figura 3.19 se da una tercera pérdida de peso mínima correspondiente a un 7% alrededor de 350 °C y 500 °C y esto se puede observar en la figura 3.19 al presentarse un hombro después de 400 °C. Esto último concuerda con lo reportado por Sujin Kim y co. [20] donde mencionan que después de 400 °C todavía se presenta descomposición del glicerol y estructura del polímero. Foround Bagheri y co. [9] en su trabajo reportan una temperatura máxima de degradación en 212 °C, correspondiente a la degradación de los anillos y grupos funcionales de la cadena del alginato, también mencionan una tercera pérdida de peso a 430 °C, de manera similar a lo encontrado en este trabajo. A 600 °C queda un residuo de 25 % del peso inicial.

La película de Pectina, al igual que los otros compuestos, presenta 3 etapas de pérdida de peso. La primera etapa hasta 100 °C corresponde a la evaporación de agua y compuestos volátiles de la película, esta etapa se observa en el primer pico del termograma DTG en la figura 3.19. En la segunda etapa (100 – 290 °C) se da una pérdida de peso de 60 %, lo cual corresponde a la descomposición de las cadenas del polímero, sin embargo, en esta zona se presentan dos picos que se observan en el termograma DTG, siendo la temperatura de máxima degradación 194 °C. Se observa una tercera etapa de pérdida de peso (290 – 423 °C) correspondiente a un 8 % debido a descomposición de residuos del polímero. A 600 °C queda un 10 % del peso inicial. Rami H. Al Amoudi y co. [21] reportan un comportamiento similar en su trabajo, con 3 etapas de pérdida de peso, siendo la primera debido a la evaporación de agua, la segunda etapa de mayor pérdida de peso se debe a la descomposición pirolítica del polisacárido y la degradación de las cadenas del ácido galacturónico, dónde la temperatura de máxima degradación fue 192 °C, de manera muy similar a lo encontrado en este trabajo, y una tercera etapa debido a la descomposición de residuos. Meli Güzel y co [22] también reportaron un comportamiento térmico similar, dónde se presentan 3 etapas de descomposición de la pectina.

Se observa en el termograma de la pérdida de peso (figura 3.18) que el compuesto menos estable a la temperatura es la pectina, ya que fue el que presentó mayor pérdida de peso, mientras el quitosano y el alginato tuvieron más estabilidad.

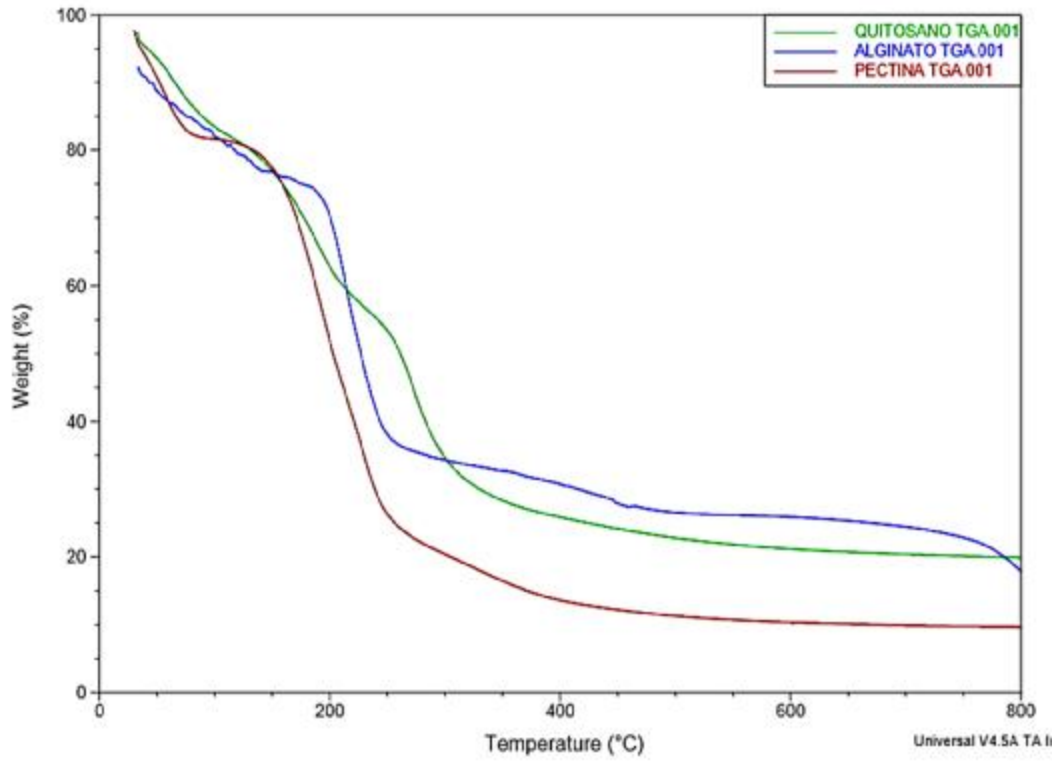


Figura 3. 18- Termograma TGA de películas de Quitosano, Alginato y Pectina individuales.

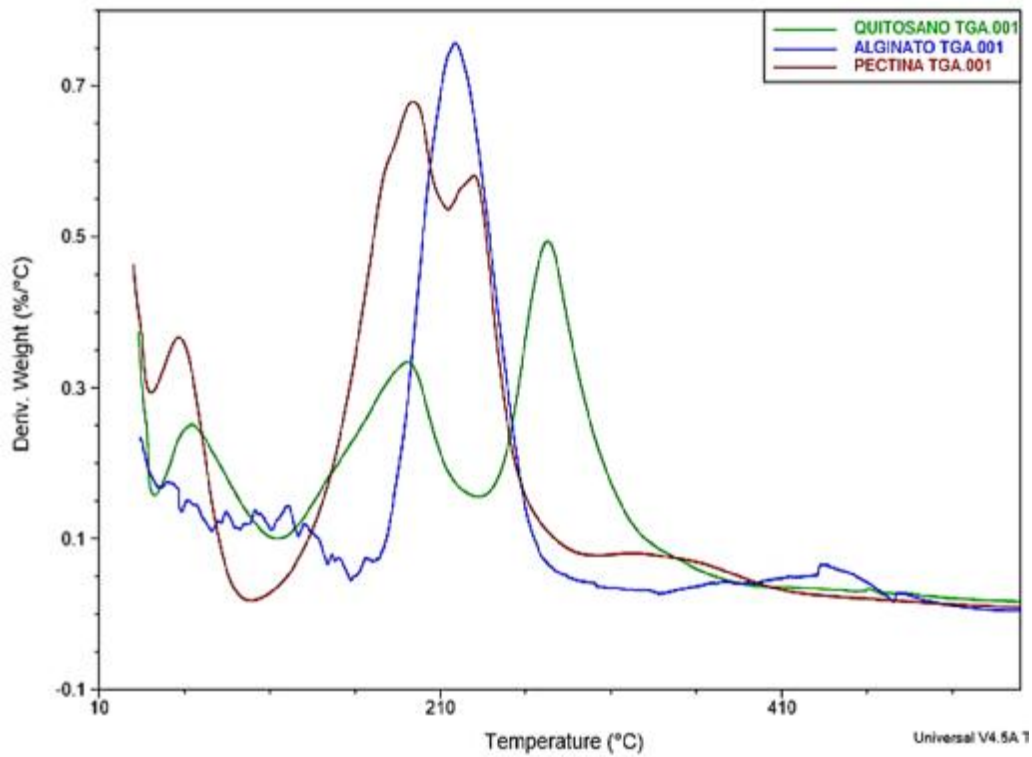


Figura 3.19.- Termograma DTG de películas de Quitosano, Alginato y Pectina individuales.

En las figuras 3.20 y 3.21 se muestran los termogramas de las películas de Quitosano-Pectina con las formulaciones que se establecieron, y la comparativa a las películas de referencia. Se manejará la abreviatura Q-P1 para referirse a la película de Quitosano 2 % - Pectina 0.1 %, Q-P2 para la película de Quitosano 2 % - Pectina 0.35 % y Q-P3 para la película de Quitosano 2 % - Pectina 0.5 %.

Las 3 películas presentan dos zonas de mayor descomposición. En la película Q-P1 la primera pérdida de peso se da entre 42 – 133 °C correspondiente a un 18 % y se refiere a la evaporación de agua y solventes, la segunda etapa de pérdida de peso corresponde a la zona de mayor descomposición de los polímeros (41 %) y se da entre 133 – 360 °C, con una temperatura de máxima de degradación en 252 °C. Hay una tercera mínima pérdida de peso (6 %) después de los 360 °C hasta 590 °C. A 600 °C queda un residuo de 29 %. El comportamiento en las otras dos formulaciones se da de manera similar. La película Q-P2 tiene una primera pérdida de peso entre 40 – 130 °C correspondiente a un 20 % y se refiere a la pérdida de humedad de las películas. La siguiente pérdida de peso (47 %), entre 130 – 360 °C, corresponde a la degradación de ambos compuestos donde se presenta la máxima degradación a 256 °C, y la última pérdida de peso (5 %) entre 360 °C y 570 °C se refiere a la degradación de residuos. A 600 °C queda un residuo de 25 %. Las etapas en la película Q-P3 son similares, pero con algunas diferencias en las temperaturas. La primera etapa, al igual que las películas anteriores, corresponde a la evaporación de agua y solventes, entre 42 °C y 140 °C. La segunda etapa corresponde a un 41 % de pérdida de peso, donde ocurre la descomposición de los polímeros entre 140 °C y 363 °C, con una temperatura de máxima degradación a 253 °C, la última etapa corresponde a una mínima pérdida de peso (5 %) que se da entre 363 °C y 570 °C. A 600 °C queda un residuo de 26 %.

En el termograma TGA (figura 3. 20) se observa que en comparación con las películas de referencia (Quitosano y Pectina individuales), las formulaciones presentan mejor estabilidad térmica al registrar menor pérdida de peso a 600 °C, esto quiere decir que se degradan más lentamente. En el termograma DTG (figura 3. 21) se observan las etapas de descomposición de las películas. La Pectina presenta una temperatura de máxima degradación a 194 °C, mientras que el Quitosano presenta 2, siendo la temperatura máxima 272 °C, y se observa que en las películas combinadas dicha temperatura de máxima degradación se encuentra en

un punto intermedio entre los dos polímeros (252, 256 y 253 °C para cada película respectivamente), lo cual se debe a la interacción entre los compuestos. También se observa que el cociente de la derivada de peso con respecto a la temperatura de las películas combinadas, en la zona de mayor degradación, es menor lo que indica que es menos susceptible a la pérdida de peso a esa temperatura, en comparación con las películas de referencia, donde la Pectina y Quitosano tienen cocientes más elevados lo que indica que se degradan con mayor rapidez y pierden más peso, lo cual se ve reflejado en el termograma TGA (figura 3.20).

Jolanta Kowalonek [23] reportó en su trabajo, que películas de quitosano se descomponen en 3 etapas y de pectina en 2, pero las películas con ambos materiales se descomponen en 2 etapas, distinguiéndose un pequeño hombro en la segunda etapa debido al quitosano, donde el proceso de descomposición inicia en 178 °C y la temperatura máxima de degradación de los polímeros se da en 226 °C, se menciona que estas películas combinadas son menos estables que los homopolímeros, debido a la desorganización de las moléculas en las mezclas. S. Tripathi y co. [2] reportan que para películas de quitosano y pectina la primer pérdida de

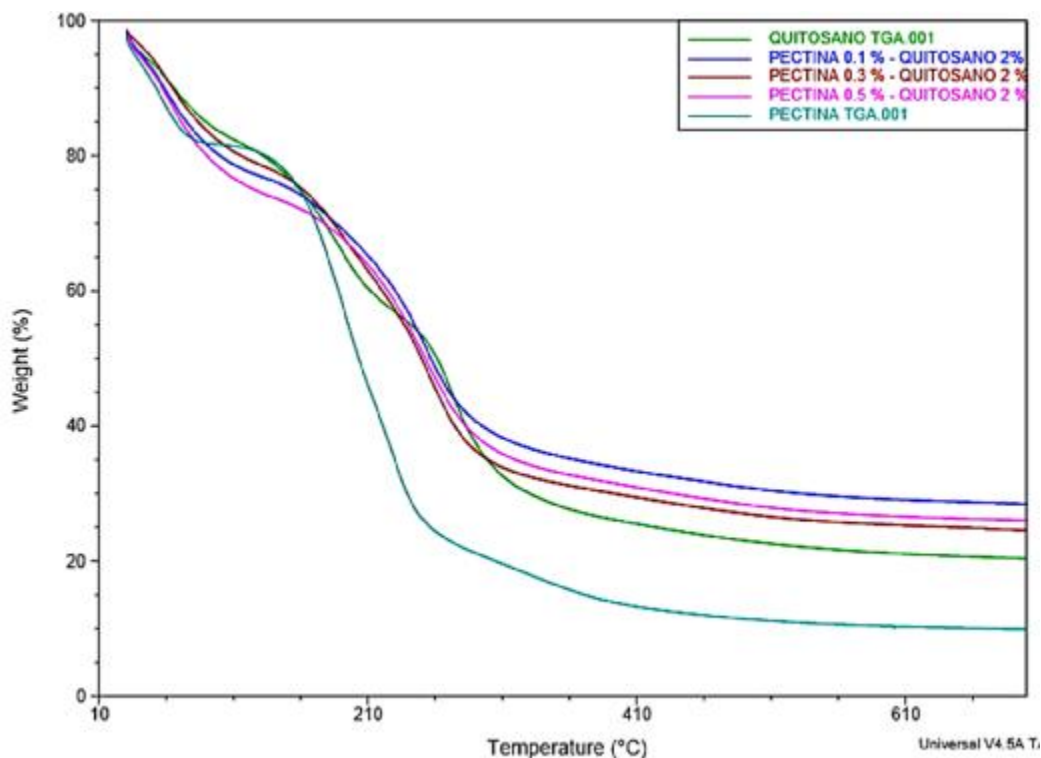


Figura 3.20 .- Termograma TGA de películas de Quitosano-Pectina.

peso se da entre 50 °C y 150 °C correspondiente a la pérdida de agua, y en 250 – 350 °C sucede la degradación térmica de las estructuras de quitosano y pectina.

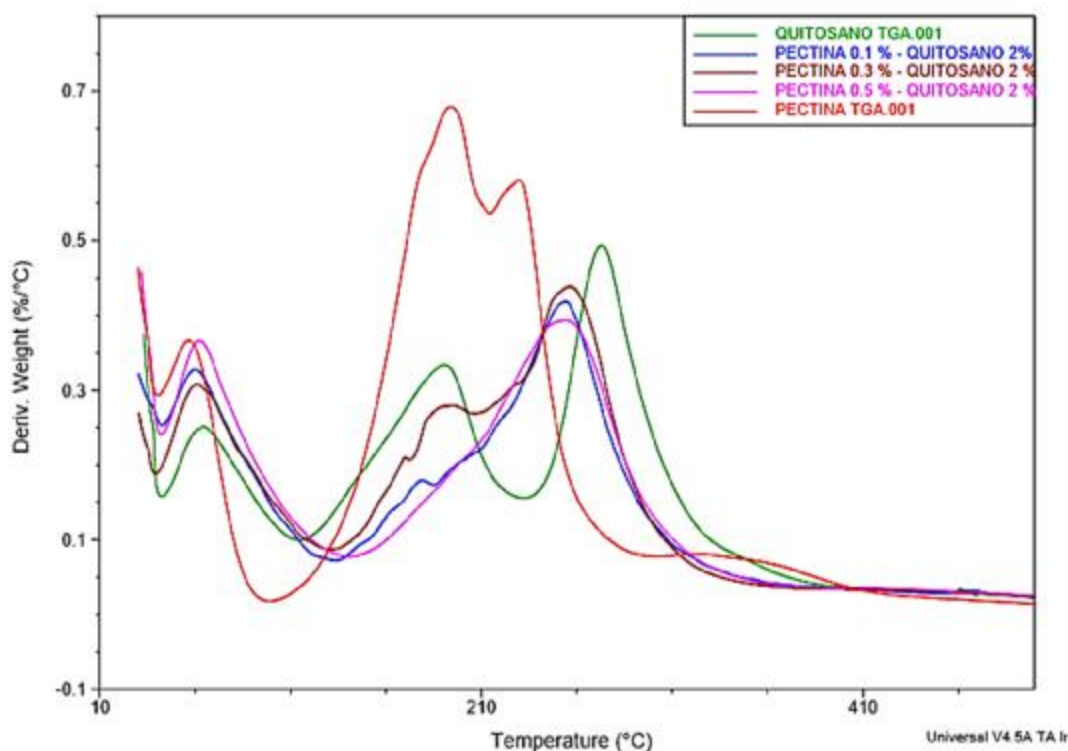


Figura 3.21.- Termograma DTG de películas de Quitosano-Pectina.

En las figuras 3.22 y 3.23 se muestran los termogramas de las películas de Quitosano-Alginato con las formulaciones que se establecieron, y la comparativa a las películas de referencia. Se manejará la abreviatura Q-A1 para referirse a la película de Quitosano 2 % - Alginato 1 %, Q-A2 para la película de Quitosano 2 % - Alginato 1.5 % y Q-A3 para la película de Quitosano 2 % - Alginato 2 %.

Las 3 películas presentan 2 etapas de degradación con mayor pérdida de peso y una 3er etapa con mínima pérdida de peso. En la película Q-A1 la primer etapa se da en 40 – 133 °C correspondiente a un 16 % debido a la evaporación de agua y solventes. En la segunda etapa (133 – 370 °C), la zona de mayor descomposición (52 %) se observa un pico máximo (temperatura de máxima degradación de la película a 241 °C) y un pico menor a 206 °C, se presenta una 3era etapa después de 370 °C que sólo corresponde a un 6 % debido a

descomposición de residuos. A 600 °C queda un 21 % del peso inicial. En la película Q-A2 el comportamiento es similar. La primer zona de descomposición (18 %) corresponde a la pérdida de humedad de la película, entre 41 – 139 °C. La segunda etapa es la zona de mayor descomposición (50 %), también presenta dos picos, entre 139 – 357 °C, uno en mayor proporción que corresponde a la temperatura de máxima degradación de los polímeros (235 °C) y otro pico en menor proporción (206 °C), a la misma temperatura que la película anterior, sin embargo, con un menor coeficiente de pérdida de peso, esto se puede observar en el termograma DTG (figura 3.23). La última pérdida de peso se presenta entre 357 °C y 552 °C correspondiente solo a un 7 %, debido a la degradación de residuos de la etapa anterior. A 600 °C queda un 19 % del peso inicial de la muestra. En la película Q-A3 la pérdida de agua en la primer etapa es de un 23 %, lo que significa una mayor absorción y contenido de humedad de la película, el rango de temperaturas se presenta similar a las películas anteriores, entre 40 °C y 130 °C. En la segunda etapa, la de mayor descomposición de los materiales (45 %), a diferencia del comportamiento de las dos películas anteriores, se presenta solo un pico entre 130 °C y 362 °C (temperatura de máxima degradación en 228 °C), esta diferencia indica la influencia del Alginato en las películas, ya que se observó que conforme aumenta la concentración dicho pico tiende a disminuir. La última pérdida de peso se presenta entre 362 °C y 556 °C correspondiente a un 6 %. A 600 °C queda un 19 % del peso inicial de la muestra.

Junxiang Zhu y co. [24] reportan dos etapas de descomposición en películas compuestas de Quitosano y Alginato. La primera debajo de 100 °C debido a la deshidratación de las películas, correspondiente a un 19 %. La segunda etapa representa la zona de mayor descomposición debido a la degradación térmica de las estructuras de los polímeros. La temperatura máxima de degradación de las películas combinadas es mayor que en comparación con los polímeros individuales, lo que indica una mayor estabilidad y buena interacción entre los compuestos.

Hend E. Salama [25] reportan dos etapas de descomposición, dónde la temperatura de máxima degradación de las películas es 238 °C, dato similar a lo obtenido en este trabajo para películas quitosano-alginato. Los autores reportan que las películas combinadas tienen menor pérdida de peso final en comparación con los polímeros individuales.

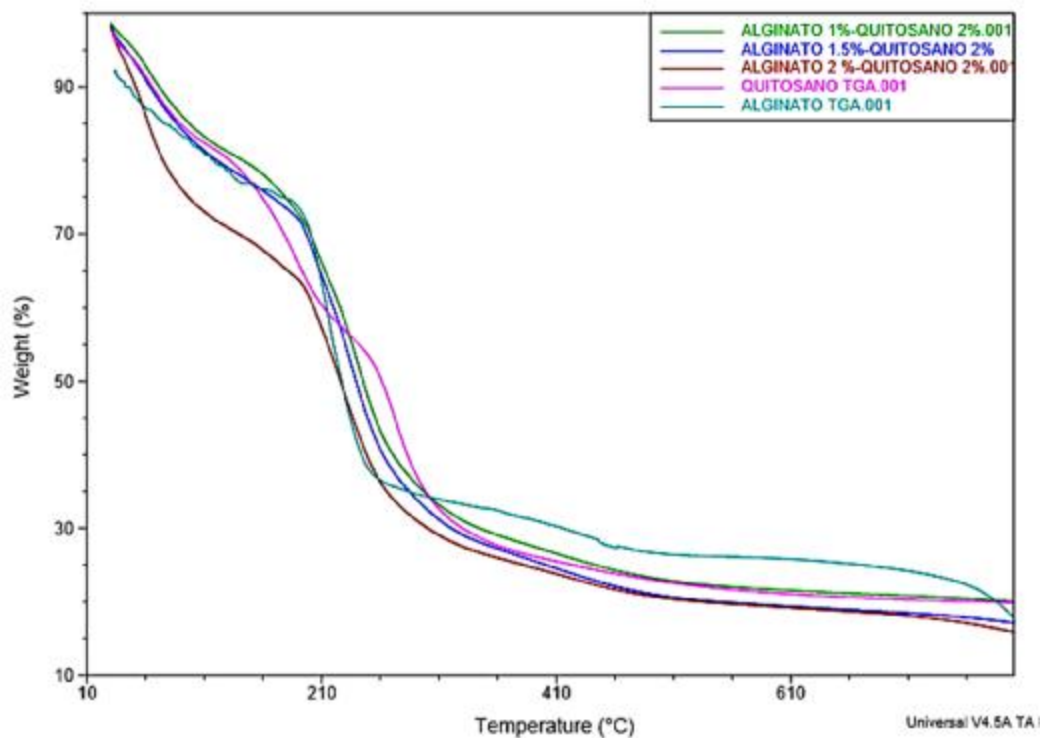


Figura 3.22.- Termograma TGA de películas de Quitosano-Alginato.

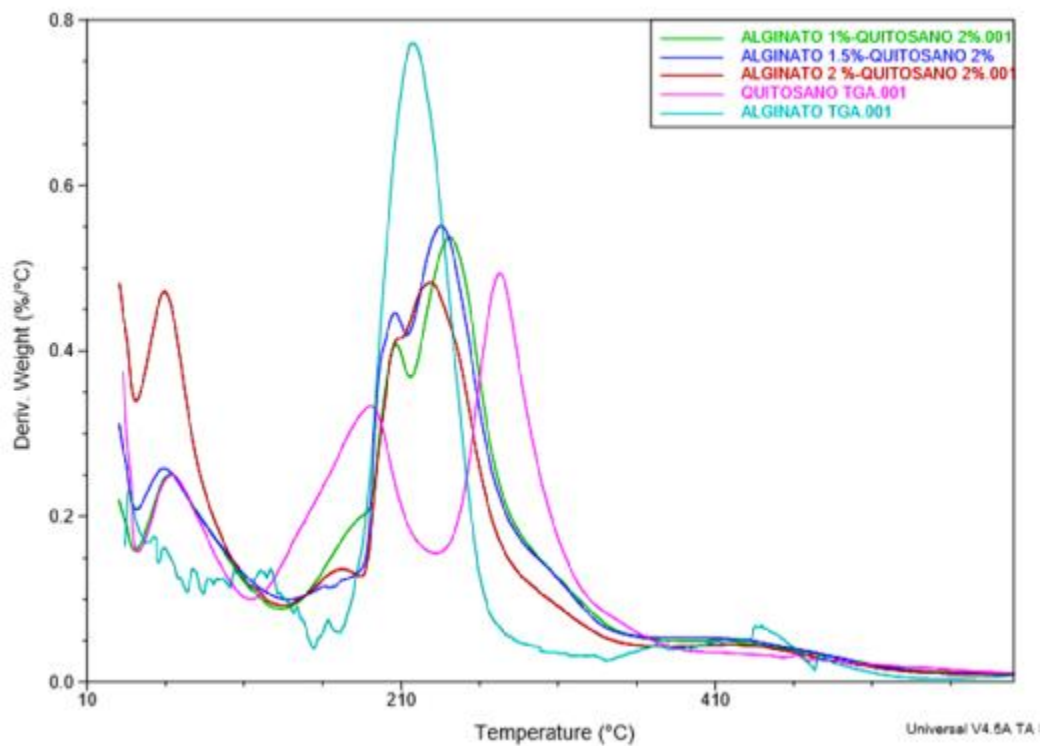


Figura 3.23.- Termograma DTG de películas de Quitosano-Alginato.

3.6 Permeabilidad

El análisis se realizó a cada una de las combinaciones y materiales puros, tomándose como referencia una concentración de Quitosano 2 %, Pectina 0.5 % y Alginato 2%, que corresponden a las concentraciones máximas establecidas. Esta prueba arrojó datos de Velocidad de transporte de vapor de H₂O, Permanencia de vapor de H₂O y permeabilidad de vapor de H₂O, siendo esta última la propiedad de mayor relevancia en el análisis.

La permeabilidad al vapor de agua (WVP) es una de las propiedades más estudiadas en películas para recubrimiento debido al papel importante que juega la presencia de agua en el deterioro de los alimentos. Las películas (films) reducen el intercambio de gases entre el producto empaquetado y el ambiente, de esta manera la pérdida de agua se limita. Para que una película sea apta para empaquetado, la permeabilidad al vapor de agua debe ser reducida para prevenir la deshidratación del alimento [4].

En la tabla 3.12 se muestran los resultados obtenidos para las películas de los materiales individuales. Como se observa en la tabla hay una notable variación en los valores de cada una de las películas, esto se debe a la estructura interna de los materiales, donde el Quitosano tiene una estructura más rígida lo cual se ve reflejado en los valores bajos de permeabilidad. La película de Pectina presenta una permeabilidad al vapor de agua más alta en comparación a los otros dos materiales. Sabina Galus [4] reporta en su trabajo que películas con contenido de Alginato presentan valores menores de WVP en comparación a películas con contenido de Pectina, cuyos valores son 0.84×10^{-10} g/m.s.Pa y 1.73×10^{-10} g/m.s.Pa, respectivamente, lo cual concuerda con el comportamiento presentado en este trabajo, sin embargo, las diferencias entre los resultados se deben al modo de preparación empleado, entrecruzamientos, diferencias en el método de análisis, entre otras. Patricia Cazón [34] y Zhang X. [35] reportan un valor de 3.84×10^{-11} g/m.s.Pa y 1.32×10^{-10} g/m.s.Pa, respectivamente, para películas de Quitosano, mencionando que los valores en películas de este material pueden variar de acuerdo al peso molecular, grado de deacetilación del Quitosano y solvente utilizado.

Tabla 3.12.- Propiedades de permeabilidad de películas de Pectina, Alginato y Quitosano puros.

FORMULACIÓN	Velocidad transporte vapor H₂O (g/h . m²)	Permanencia vapor H₂O (g/h . m² . mm Hg)	Permeabilidad vapor H₂O (g/m . s . Pa)
Pectina 0.5 %	69.9658 ± 0.5655	9.2177 ± 0.0745	5.7385E-06 ± 4.6386E-08
Alginato 2 %	46.7471 ± 2.8855	4.0111 ± 0.2476	2.6776E-06 ± 1.6528E-07
Quitosano 2 %	0.9706 ± 0.0256	0.8885 ± 0.0234	1.3662E-06 ± 3.6024E-08

En la tabla 3.13 se muestran los resultados de las películas de la formulación Quitosano-Pectina a las diferentes concentraciones y su comparación con los polímeros puros. Las películas con las diferentes concentraciones de Pectina no presentan variación notable en los valores de permeabilidad entre ellas, y se observa que conforme aumenta la concentración de Pectina hay una ligera disminución en la permeabilidad. Sin embargo, son valores más altos en comparación a las películas individuales de Pectina 0.5 % y Quitosano 2 % y a lo reportado por trabajos previos. Sanja Šešlija [36] reporta que para películas de Pectina la adición de plastificantes modifica las propiedades de permeabilidad reduciendo las fuerzas intermoleculares entre las cadenas del polímero, lo que provoca una estructura discontinua en la matriz de la película, a esto se le atribuyen las variaciones entre los resultados. Ingrid Souza [37] reporta una permeabilidad de 5.17×10^{-7} g/m.s.Pa para películas de pectina, mencionando que la diferencia de resultados de un trabajo a otro se relaciona con la fuente de pectina y el método de preparación utilizado.

Heba G. R. [27] reporta valores de permeabilidad de 5.53×10^{-10} g/m.s.Pa y 3.30×10^{-10} g/m.s.Pa para películas de Pectina y Quitosano, respectivamente, las películas de pectina presentan valores más altos en comparación con las películas de quitosano, lo cual sucede de manera similar a lo reportado en el presente trabajo, debido a una mayor porosidad de la estructura de la pectina en contraste con la del quitosano. Las películas compuestas de Quitosano-Pectina presentan propiedades de permeabilidad mayores en comparación a los polímeros individuales, en el presente trabajo se reportan resultados contrarios, dónde las propiedades de permeabilidad e las películas compuestas son menores.

Tabla 3.13.- Propiedades de permeabilidad de películas de Quitosano-Pectina.

FORMULACIÓN	Velocidad transporte vapor H₂O (g/h . m²)	Permanencia vapor H₂O (g/h . m² . mm Hg)	Permeabilidad vapor H₂O (g/m . s . Pa)
Pectina 0.5 %	69.9658 ± 0.5655	9.2177 ± 0.0745	5.7385E-06 ± 4.6386E-08
Quitosano 2 %	0.9706 ± 0.0256	0.8885 ± 0.0234	1.3662E-06 ± 3.6024E-08
Quitosano 2 % Pectina 0.1 %	64.2261 ± 0.3317	8.3093 ± 0.0429	1.3088E-05 ± 6.7602E-08
Quitosano 2 % Pectina 0.35 %	75.2946 ± 1.7349	10.8829 ± 0.2508	1.1265E-05 ± 2.5956E-07
Quitosano 2 % Pectina 0.5 %	69.0885 ± 1.8798	7.3033 ± 0.1987	1.0572E-05 ± 2.8767E-07

En la tabla 3.14 se muestran los resultados de permeabilidad de las películas compuestas por Quitosano-Alginato y la comparación con los polímeros individuales. Como se observa en la tabla, la película de Alginato 2 % presenta mayor permeabilidad al vapor de agua que la película de Quitosano 2 %, sin embargo, los resultados son similares, en comparación con las películas compuestas de Quitosano-Alginato, que presentan valores de permeabilidad más altos y conforme se aumenta la concentración de Alginato estos valores van incrementando, lo cual no es deseable ni favorable para la aplicación deseada.

Wang H. [38] reporta para películas compuestas de Quitosano-Alginato valores de permeabilidad menores en comparación a películas de Quitosano puro, lo cual se debe al uso de entrecruzantes o nanopartículas que mejoran la interacción entre las moléculas, dando como resultado una red más compacta, lo que disminuye la permeabilidad al vapor de agua.

Kangjing Li [29] menciona en su trabajo que el entrecruzamiento en películas de Quitosano-Alginato mejora las propiedades de transmisión y permeabilidad de vapor de agua, presentando valores menores que aquellas sin entrecruzante, lo cual se observa en los resultados de este trabajo, debido a los enlaces intermoleculares entre el Quitosano-Alginato en la matriz de la película, ya que se mejora el área de contacto entre los componentes dificultando el paso de las moléculas de agua a través de la superficie de la película.

Tabla 3.14.- Propiedades de permeabilidad de películas de Quitosano-Alginato.

FORMULACIÓN	Velocidad transporte vapor H₂O (g/h . m²)	Permanencia vapor H₂O (g/h . m² . mm Hg)	Permeabilidad vapor H₂O (g/m . s . Pa)
Alginato 2 %	46.7471 ± 2.8855	4.0111 ± 0.2476	2.6776E-06 ± 1.6528E-07
Quitosano 2 %	0.9706 ± 0.0256	0.8885 ± 0.0234	1.3662E-06 ± 3.6024E-08
Quitosano 2% Alginato 1%	59.5439 ± 3.1946	5.8567 ± 0.3142	5.3154E-06 ± 2.8518E-07
Quitosano 2% Alginato 1.5%	51.6586 ± 1.7058	6.3193 ± 0.2087	7.6786E-06 ± 2.5355E-07
Quitosano 2% Alginato 2%	58.5520 ± 2.4488	8.0494 ± 0.3366	8.7544E-06 ± 3.6613E-07

CONCLUSIONES

Se prepararon películas de Quitosano con diferentes porcentajes de Pectina y Alginato.

Fue necesario modificar las condiciones de preparación hasta llegar al procedimiento adecuado.

Es importante tomar en cuenta parámetros como temperatura y pH al momento de preparar las soluciones formadoras de películas, y se llegó a la conclusión que un pH óptimo se encuentra alrededor de 4 y la temperatura de preparación en 60 °C.

El uso de plastificantes y moldes adecuados, en este caso glicerol y cajas Petri, es de suma importancia para la formación de las películas.

La viscosidad de las soluciones se ve afectada por la concentración, siendo que a mayor concentración se genera una mayor viscosidad. El Quitosano presenta los valores de viscosidad más altos en comparación con la Pectina y Alginato. La viscosidad disminuye si se aumenta la temperatura. La adición de Pectina y Alginato disminuyen la viscosidad del Quitosano.

El análisis DMA mostró que, de los 3 materiales principales, el que presenta un mayor módulo de almacenamiento es el Alginato, por lo que tiene mejores propiedades mecánicas. La película de Quitosano es la más frágil al mostrar un módulo de almacenamiento menor. La adición de Pectina no genera un cambio notorio en el módulo de almacenamiento del Quitosano, esto debido a que la Pectina genera un efecto adelgazante en el Quitosano y esto se ve reflejado en una disminución de la viscosidad. El Alginato mejora las propiedades mecánicas del Quitosano, lo cual se ve reflejado en un aumento del módulo de almacenamiento.

En el análisis FTIR se analizó la interacción entre los polímeros. Todos los espectros mostraron los picos característicos para cada grupo funcional de los compuestos. Los espectros de las películas Quitosano-Alginato mostraron características muy similares al Alginato puro, indicando una mayor influencia en la matriz de las películas. En el caso de las películas Quitosano-Pectina presentan espectros similares al Quitosano puro y conforme se aumenta la concentración de Pectina se muestran algunas señales características.

El análisis TGA muestra el comportamiento térmico de las películas. La película de Pectina pura es la que menor estabilidad térmica presenta, sin embargo, las películas compuestas Quitosano-Pectina tienen una mayor estabilidad en comparación a los polímeros individuales, registrando una menor pérdida de peso. De manera contraria las películas compuestas Quitosano-Alginato no presentan grandes cambios en comparación a los polímeros individuales, teniendo un comportamiento térmico similar.

En el análisis de permeabilidad de vapor de agua los resultados no fueron los esperados para la aplicación deseada, ya que se presentaron valores de permeabilidad elevados de acuerdo a trabajos previos reportados, se requieren que los valores de permeabilidad y transferencia de vapor de agua sean bajos para minimizar la deshidratación del alimento. Las formulaciones Quitosano-Pectina presentan valores de permeabilidad muy similares entre ellas, indicando que la concentración de pectina no influye notablemente en esta propiedad, sin embargo, las películas compuestas presentan permeabilidad elevada en comparación a los polímeros individuales. Para las formulaciones Quitosano-Alginato se obtuvieron resultados menores en comparación con las películas de Quitosano-Pectina, conforme aumenta la concentración de Alginato aumenta la permeabilidad de las películas, por lo tanto, a menor concentración mejor comportamiento, sin embargo no son los resultados esperados al ser valores elevados de permeabilidad y transferencia de vapor de agua.

Recomendaciones

Los resultados obtenidos, principalmente en la prueba de permeabilidad, indica una posible falta de interacción entre los compuestos generando una matriz discontinua, lo que se ve reflejado en la alta permeabilidad de las películas, por lo tanto se recomienda el uso de entrecruzantes o compatibilizantes para facilitar la interacción y fortalecer los enlaces intermoleculares de las cadenas poliméricas; con estos cambios se mejoran las propiedades de las películas de acuerdo a lo esperado para la aplicación deseada.

Referencias Bibliográficas

- [1] FAO (2019), Pérdida y desperdicio de alimentos, recuperado 10 de octubre de 2019, página disponible: www.fao.org/food-loss-and-food-waste/es/
- [2] S. Tripathi, G.K. Mehrotra, P.K. Dutta, “Preparation and physicochemical evaluation of chitosan/poly(vinyl alcohol)/pectin ternary film for food-packaging applications”, *Carbohydrate Polymers*; 2010, 79: 711-716.
- [3] Arzate-Vázquez I., Chanona-Pérez J. J., Calderón-Domínguez G., Terres-Rojas E., Garibay-Febles V., Martínez-Rivas A., Fidel Gutiérrez-López G. F., “Microstructural characterization of chitosan and alginate films by microscopy techniques and texture image analysis”, *Carbohydrate Polymers*; 2012, 87: 289-299.
- [4] Galus S., Lenart A., Development and characterization of composite edible films based on sodium alginate and pectin, *Journal of Food Engineering*; 2013, 115: 459-465.
- [5] Lorevice, M.V., Otoni, C.G., Moura, M.R.d., Mattoso, L.H.C., Chitosan nanoparticles on the improvement of thermal, barrier, and mechanical properties of high- and low-methyl pectin films, *Food Hydrocolloids* (2015), doi: 10.1016/j.foodhyd.2015.08.003.
- [6] Rapa M., Mitelut A.C., Tanase E.E., Grosu E., Popescu P., Popa M.E., Rosnes J. T., Sivertsvik M., Darie-Nita R.N., Vasile C., “Influence of chitosan on mechanical, thermal, barrier and antimicrobial properties of PLA biocomposites for food packaging”, *Composites Part B*; 2016, 102: 112-121.
- [7] Sartori T., Feltre G., do Amaral Sobral P J., Lopes da Cunha R., Menegalli., F. C., “Properties of films produced from blends of pectin and gluten”, *Food Packaging and Shelf Life*; 2018, 18: 221-229.
- [8] Laís B. Norcino, Juliano E. de Oliveira, Francys K.V. Moreira, José M. Marconcini, Luiz H.C. Mattoso, Rheological and thermo-mechanical evaluation of bio-based chitosan/pectin blends with tunable ionic cross-linking. *Biomac* (2018), doi:10.1016/j.ijbiomac.2018.07.027
- [9] Bagheri, F., Radi, M., Amiri, S., Drying conditions highly influence the characteristics of glycerol-plasticized alginate films, *Food Hydrocolloids* (2019), doi: <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2018.12.001>.

- [10] Aitziber Labeaga, Polímeros biodegradables, importancia y aplicaciones, 2018, recuperado 10 de octubre de 2018, página disponible en: <http://e-spacio.uned.es>
- [11] Miramont, S., Recubrimientos elaborados a partir de biopolímeros para el soporte de sustancias con actividad antimicrobiana: carvacrol y sorbatos, MTA Tesis, Universidad Tecnológica de Buenos Aires, 2012.
- [12] Cazón P., Velazquez G., Ramírez J. A., Vázquez M., “Polysaccharid-based films and coatings for food packing”, *Food Hydrocolloids*; 2017, 68: 1-13.
- [13] Hassan B., Chatha S. A. S., Hussain A. I., Zia K. M., Akhtar N., “Recent advances on polysaccharides, lipids and protein based edible films and coatings: A review”, *International Journal of Biological Macromolecules*; 2018, 109: 1095-1107.
- [14] Ahmadzadeh S., Khaneghah A. M., “Role of Green Polymers in Food Packaging”, Elsevier, (2019), doi:10.1016/B978-0-12-803581-8.10576-4.
- [15] Soni B., Hassan E. B., Schilling M. W., Mahmoud., “Transparent bionanocomposite films base don chitosan and TEMPO-oxidized cellulose nanofibers with enhanced mechanical and barrier properties”, *Carbohydrate Polymers*; 2016, 151: 779-789.
- [16] Alves V. D., Costa N., Coelho I.M., “Barrier properties of biodegradable composite films based on kappa-carrageenan/pectin blends and mica flakes”, *Carbohydrate Polymers*; 2010, 79: 269-276.
- [17] Tavassoli-Kafrani E., Shekarchizadeh H., Masoudpour-Behabadi M., “Development of edible films and coating from alginates and carrageenans”, *Carbohydrate Polymer*; 2016, 137: 360-374.
- [18] Muhammad Mujtaba, Rania E. Morsi, Garry Kerch, Maher Z. Elsabee, Murat Kaya, Jalel Labidi, Khalid Mahmood Khawar , Current advancements in chitosan-based film production for food technology; A review. *Biomac* (2018), doi:10.1016/j.ijbiomac.2018.10.109
- [19] : Hamdi, M., Nasri, R., Hajji, S., Nigen, Michaë., Li, S., Nasri, M., Acetylation degree, a key parameter modulating chitosan rheological, thermal and film-forming properties, *Food Hydrocolloids* (2018), doi: 10.1016/j.foodhyd.2018.07.027.

- [20] Kim S., Baek S., Song K. B., “Physical and antioxidant properties of alginate films prepared from *Sargassum fulvellum* with black chokeberry extract”, *Food Packaging and Shelf Life*; 2018, 18: 157-163.
- [21] Al-Amoudi, R.H., Taylan, O., Kutlu, G., Muslu Can, A., Sagdic, O., Dertli, E., Tahsin Yilmaz, M., Characterization of chemical, molecular, thermal and rheological properties of medlar pectin extracted at optimum conditions as determined by Box-Behnken and ANFIS models, *Food Chemistry* (2018), doi: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.07.211>
- [22] Güzel M, Akpınar Ö, Valorisation of fruit by-products: Production characterization of pectins from fruit peels, *Food and Bioprocess Processing* (2019), <https://doi.org/10.1016/j.fbp.2019.03.009>
- [23] Jolanta Kowalonek, Studies of chitosan/pectin complexes exposed to UV radiation, *International Journal of Biological Macromolecules* (2017) <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.05.081>
- [24] J. Zhu, H. Wu and Q. Sun, Preparation of crosslinked active bilayer film based on chitosan and alginate for regulating ascorbate-glutathione cycle of postharvest cherry tomato (*Lycopersicon esculentum*), *International Journal of Biological Macromolecules* (2019) <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.03.006>
- [25] Hend E. Salama, Mohamed S. Abdel Aziz, Magdy W. Sabaa , Novel biodegradable and antibacterial edible films based on alginate and chitosan biguanidine hydrochloride. *Biomac* (2017), doi:10.1016/ j.ijbiomac.2018.04.183
- [26] Prateepchanachai, Sarinya., Thakhiew, Wasina., Devahastin, Sakamon., & Soponronnarit, Somchart., Mechanical properties improvement of chitosan films via the use of plasticizer, charge modifying agent and film solution homogenization, *Carbohydrate Polymers* (2017) <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.06.069>
- [27] H.G.R. Younis and G. Zhao, Physicochemical properties of the edible films from the blends of high methoxyl apple pectin and chitosan, *International Journal of Biological Macromolecules* (2019) <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.03.096>

- [28] Sibaja, Bernal., Culbertson, Edward., Marshall, Patrick., Broughton, Roy M., Solano, Alejandro Aguilar., Esquivel, Marianelly., Parker, Jennifer., Fuente, Leonardo De La., & Auad, Maria L., Preparation of AlginatemdashChitosan Fibers with Potential Biomedical Applications, Carbohydrate Polymers (2015) <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.07.076>
- [29] Kangjing Li, Junxiang Zhu, Guilin Guan, Hao Wu, Preparation of chitosan-sodium alginate films through layer-by-layer assembly and ferulic acid crosslinking: Filmproperties, characterization, and formation mechanism, Biomac (2018), <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.10.188>
- [30] Guerrero P, Muxika A, Zarandonal ,de la Caba K, Crosslinking of chitosan films processed by compression molding, Carbohydrate Polymers (2018), <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.11.064>
- [31] Liu M., Zhou Y., Shang Y., Yu C., Cao S., “Physicochemical, mechanical and termal properties of chitosan films with and without sorbitol”, International Journal of Biological Macromolecules; 2014, 70: 340-345
- [32] Spatafora Salazar, A.S., Sáenz Cavazos, P.A., Mújica Paz, H., Valdez Fragoso, A., External factors and nanoparticles effect on water vapor permeability of pectin-based films, Journal of Food Engineering (2018), doi: <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2018.09.002>.
- [33] Ren L., Yan X., Zhou J., Tong J., Su X., “Influence of chitosan concentration on mechanical and barrier properties of corn starch/chitosan films”, International Journal of Biological Macromolecules; 2017, 105: 1636-1643.
- [34] P. Cazón, M. Vázquez, G. Velazquez, Novel composite films based on cellulose reinforced with chitosan and polyvinyl alcohol: Effect on mechanical properties and water vapour permeability, Polymer Testing (2018), doi: 10.1016/j.polymeresting.2018.06.016.
- [35] X. Zhang, H. Lian, J. Shi, et al., Plant extracts such as pine nut shell, peanutshell and jujube leaf improved the antioxidant ability and gas permeability of chitosan films, International Journal of Biological Macromolecules (2019), <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.11.108>

[36] Sanja Šešlija, Aleksandra Nešić, Jovana Ružić, Melina Kalagasidis Krušić, Sava Veličković, Roberto Avolio, Gabriella Santagata, Mario Malinconico, Edible blend films of pectin and poly(ethylene glycol): Preparation and physico-chemical evaluation, *Food Hydrocolloids* (2017), doi: 10.1016/j.foodhyd.2017.10.027

[37] da Silva ISV, de Sousa RMF, de Oliveira A, de Oliveira WJ, Motta LAC, Pasquini D, Otaguro H, Polymeric blends of hydrocolloid from chia seeds/apple pectin with potential antioxidant for food packaging applications, *Carbohydrate Polymers* (2018), <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.08.061>

[38] Wang, H., Gong, X., Miao, Y., Guo, X., Liu, C., Fan, Y-Y., Zhang, J., Niu, B., Li, W., Preparation and characterization of multilayer films composed of chitosan, sodium alginate and carboxymethyl chitosan-ZnO nanoparticles, *Food Chemistry* (2019), doi: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.01.022>