



EDUCACIÓN
SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA



TECNOLÓGICO
NACIONAL DE MÉXICO

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



"POR MI PATRIA Y POR MI BIEN"

TESIS

**EVALUACIÓN DE UN AGENTE DE ENTRECruzAMIENTO EN LA ELABORACIÓN DE
PELÍCULAS PARA ALIMENTOS A BASE DE PECTINA, ALGINATO Y QUITOSANO**

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

Presenta
Saldívar Guevara Margarita María
G12071483
No. CVU: 1042663

Director de Tesis
Dr. José Luis Rivera Armenta
No. CVU: 121513

Co-director de Tesis
Dra. Verónica Saucedo Rivalcoba

Cd. Madero, Tamaulipas

Abril 2022



Cd. Madero, Tam. **16 de diciembre de 2021**

OFICIO No. : U.196/21
ASUNTO: AUTORIZACIÓN DE
IMPRESIÓN DE TESIS

C. MARGARITA MARÍA SALDÍVAR GUEVARA
No. DE CONTROL G12071483
PRESENTE

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

“EVALUACIÓN DE UN AGENTE DE ENTRECruzAMIENTO EN LA ELABORACIÓN DE PELÍCULAS PARA ALIMENTOS A BASE DE PECTINA, ALGINATO Y QUITOSANO”

El Jurado está integrado por los siguientes catedráticos:

PRESIDENTE:	DR.	JOSÉ LUIS RIVERA ARMENTA
SECRETARIA:	DRA.	VERÓNICA SAUCEDO RIVALCOBA
VOCAL:	DR.	HUGO EDUARDO DE ALVA SALAZAR
SUPLENTE:	DRA.	BEATRIZ ADRIANA SALAZAR CRUZ
DIRECTOR DE TESIS:	DR.	JOSÉ LUIS RIVERA ARMENTA
CO-DIRECTORA:	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"

MARCO ANTONIO CORONEL GARCÍA
JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE
POSGRADO E INVESTIGACIÓN



c.c.p.- Archivo
MACG 'jar'



RESUMEN

El desarrollo de películas comestibles aplicadas a la postcosecha de frutas y hortalizas ha generado avances en cuanto al efecto sinérgico de los componentes en la vida útil de los productos.

En la actualidad existen películas comestibles elaboradas combinando varios biopolímeros entre ellos el quitosano, almidón, pectina, alginato, entre otros y que han sido perfeccionadas para aprovechar las propiedades funcionales complementarias de cada componente, y minimizar así sus desventajas.

La aplicación de barreras físicas como películas en la superficie de frutos puede regular la permeabilidad al O_2 , CO_2 y vapor de agua, retardando el proceso natural de madurez fisiológica. Además de preservarlos contra la infestación de insectos y crecimiento de microorganismos, estas películas son una alternativa viable de conservación. El uso de películas también mejora las propiedades mecánicas en el manejo de productos hortícolas las cuales pueden mejorar al aplicarles un agente de entrecruzamiento lo cual se realizó en este proyecto.

En el presente trabajo se sintetizó y caracterizó películas a base de alginato de sodio, pectina y quitosano, con quitosano como (agente antimicrobiano)- pectina (agente gelificante), quitosano - alginato de sodio y quitosano -pectina como matriz polimérica, glicerol (plastificante) y cloruro de calcio (agente de reticulación entre la matriz del biopolímero) Se estudiaron las propiedades dinámicas mecánicas, térmicas y estructurales, especialmente la evaluación de la adición de un agente de reticulación a una mezcla de pectina-quitosano y alginato-quitosano mediante Análisis Dinámico Mecánico (DMA), Análisis Térmico Simultáneo (TGA-DSC) y Espectroscopia Infrarroja de Transformada de Fourier (FTIR).

ABSTRACT

The development of edible films applied to fruits and vegetables postharvest have generated recent advances regarding the components synergistic effect on products shelf life.

Currently, there are edible films made by combining several biopolymers, including chitosan, almidon, pectin, alginate, among others, and that have been perfected to take advantage of the complementary functional properties of each component, and this minimize their disadvantages.

The application of physical barriers such as films on the surface of fruits can regulate the permeability to O_2 , CO_2 and water vapor, delaying the natural process of physiological maturity. In addition to preserving them against insect infestation and growth of microorganisms, these films are viable conservation alternative. The use of films also improves the mechanical properties in the handling of horticultural products, which can be improved by applying a crosslinking agent, which was carried out in this project.

In the present work, films based on sodium alginate, pectin and chitosan were synthesized and characterized, with chitosan (antimicrobial agent), pectin (gelling agent), chitosan – sodium alginate as a biopolymer matrix, glycerol (plasticizer), and calcium chloride (cross-linking agent between biopolymer matrix) The dynamic mechanical, thermal and structural properties were studied, specially the evaluation of addition of a crosslinking agent to a blend of Pectin and Chitosan are evaluated by means infrared spectroscopy (FTIR), thermogravimetric analysis (TGA), dynamic mechanical analysis (DMA) and dynamic viscosity.

Índice

Introducción	1
CAPITULO I. Marco Teórico.....	4
1.1 Antecedentes.....	4
1.2 Generalidades de los polímeros biodegradables.....	8
1.3 Películas para preservación de alimentos.....	12
1.3.1 Características y propiedades de las películas.....	13
1.4 Materiales usados para las películas.....	17
1.4.1 Quitosano.....	20
1.4.2 Pectina.....	23
1.4.3 Alginato.....	24
CAPITULO II. Metodología	27
2.1 Materiales.....	28
2.2 Procedimiento de formación de películas.....	28
2.2.1 Preparación de solución formadora de películas.....	28
2.2.2 Formación de películas por casting método 1.....	29
2.2.2 Formación de películas por casting método 2.....	30
2.3 Diseño de experimentos.....	30
2.4 Técnicas de caracterización.....	31
2.4.1 Viscosímetro Brookfield.....	31
2.4.2 Análisis dinámico mecánico (DMA).....	31
2.4.3 Espectroscopia infrarroja de Fourier (FTIR).....	33
2.4.4 Análisis térmico simultaneo (TGA/DSC).....	34
CAPITULO III. Resultados.....	35
3.1 Preparación de soluciones y formación de películas.....	35
3.2 Viscosidad.....	37
3.2.1 Quitosano.....	38
3.2.2 Alginato.....	39

3.2.3 Pectina.....	39
3.2.4 Quitosano-Pectina.....	39
3.2.5 Quitosano-Alginato.....	40
3.2.6 Quitosano-Pectina-CaCl ₂	40
3.2.7 Quitosano-Alginato-CaCl ₂	41
3.3 Análisis Dinámico Mecánico (DMA)	42
3.4 Espectroscopia Infrarrojo de Transformada de Fourier (FTIR).....	46
3.5 Análisis Térmico Simultáneo (TGA/DSC).....	54
3.6 Comparación Método 1 (utilizado) vs Método 2 (reportado en bibliografía).....	64
3.6.1 Quitosano-Alginato.....	64
3.6.1.1 FTIR.....	64
3.6.1.2 DMA.....	65
3.6.1.3 TGA/DSC.....	65
3.6.2 Quitosano-Pectina	66
3.6.2.1 FTIR.....	66
3.6.2.2 DMA.....	67
3.6.2.3 TGA/DSC.....	67
Conclusiones.....	68
Bibliografía.....	70

Índice de Figuras

Figura 1. Ejemplos de aplicaciones de polímeros biodegradables	8
Figura 2. Clasificación de polímeros de acuerdo con su origen y biodegradabilidad	10
Figura 3. Proceso de maduración del plátano	12
Figura 4. Películas comestibles	14
Figura 5. Manzanas con películas de ceras	16
Figura 6. Estructura química del Quitosano	21
Figura 7. Estructura química de la Pectina	24
Figura 8. Estructura química del alginato	25
Figura 9. Agitador magnético RH digital	29
Figura 10. Cajas Petri de vidrio	30
Figura 11. Viscosímetro Brookfield modelo Evo Expert marca Fungilab	31
Figura 12. Equipo DMA TA-Instruments Q-800	32
Figura 13. Equipo FTIR modelo Spectrum One marca Perkin Elmer, accesorio ATR con placa de muestra de Seleniuro de Zinc	33
Figura 14. Equipo TGA-DSC TA-Instruments Q-600	34
Figura 15. Soluciones de mezclas Quitosano-Pectina y Quitosano-Alginato	35
Figura 16. Películas en proceso de secado	36
Figura 17. Películas formadas	36
Figura 18. Determinación de Viscosidad Dinámica de la mezcla Quitosano-Alginato- CaCl_2	41
Figura 19. Comparación del Módulo de Almacenamiento en películas de Quitosano-Pectina 0.1% con/sin CaCl_2	43
Figura 20. Comparación del Módulo de Almacenamiento en películas de Quitosano-Pectina 0.35% con/sin CaCl_2	43
Figura 21. Comparación del Módulo de Almacenamiento en películas de Quitosano-Pectina 0.5% con/sin CaCl_2	44
Figura 22. Comparación del Módulo de Almacenamiento en películas de Quitosano-Alginato 1% con/sin CaCl_2	44
Figura 23. Comparación del Módulo de Almacenamiento en películas de Quitosano-Alginato 1.5% con/sin CaCl_2	44

Figura 24. Comparación del Módulo de Almacenamiento en películas de Quitosano-Alginato 2% con/sin CaCl ₂	46
Figura 25. Espectro FTIR Película de Quitosano puro	47
Figura 26. Espectro FTIR Película de Pectina pura	47
Figura 27. Espectro FTIR Película de Alginato puro	49
Figura 28. Espectro FTIR Película de Quitosano 2%-Pectina 0.1% con/sin CaCl ₂	51
Figura 29. Espectro FTIR Película de Quitosano 2%-Pectina 0.35% con/sin CaCl ₂	51
Figura 30. Espectro FTIR Película de Quitosano 2%-Pectina 0.5% con/sin CaCl ₂	51
Figura 31. Espectro FTIR Película de Quitosano 2%-Alginato 1% con/sin CaCl ₂	52
Figura 32. Espectro FTIR Película de Quitosano 2%-Alginato 1.5% con/sin CaCl ₂	53
Figura 33. Espectro FTIR Película de Quitosano 2%-Alginato 2% con/sin CaCl ₂	53
Figura 34. Termograma TGA de películas de Quitosano 2%-Pectina 0.1% con/sin CaCl ₂	56
Figura 35. Termograma DTG de películas de Quitosano 2%-Pectina 0.1% con/sin CaCl ₂	56
Figura 36. Termograma TGA de películas de Quitosano 2%-Pectina 0.35% con/sin CaCl ₂	57
Figura 37. Termograma DTG de películas de Quitosano 2%-Pectina 0.35% con/sin CaCl ₂	57
Figura 38. Termograma TGA de películas de Quitosano 2%-Pectina 0.5% con/sin CaCl ₂	58
Figura 39. Termograma DTG de películas de Quitosano 2%-Pectina 0.5% con/sin CaCl ₂	58
Figura 40. Termograma TGA de películas de Quitosano 2%-Alginato 1% con/sin CaCl ₂	61
Figura 41. Termograma DTG de películas de Quitosano 2%-Alginato 1% con/sin CaCl ₂	61
Figura 42. Termograma TGA de películas de Quitosano 2%-Alginato 1.5% con/sin CaCl ₂	62
Figura 43. Termograma DTG de películas de Quitosano 2%-Alginato 1.5% con/sin CaCl ₂	62

Figura 44. Termograma TGA de películas de Quitosano 2%-Alginato 2% con/sin CaCl_2	63
Figura 45. Termograma DTG de películas de Quitosano 2%-Alginato 2% con/sin CaCl_2	63
Figura 46. Espectro FTIR Película de Quitosano 2%-Alginato 2% - CaCl_2 . Comparación Met1 vs Met2	64
Figura 47. Comparación del Módulo de almacenamiento en películas de Quitosano 2%-Alginato 2%- CaCl_2 . Por Met1 y Met2	65
Figura 48. Termograma TGA de películas de Quitosano 2%-Alginato 2%- CaCl_2 . Comparación Met1 y Met2	65
Figura 49. Termograma DTG de películas de Quitosano 2%-Alginato 2%- CaCl_2 . Comparación Met1 y Met2	66
Figura 50 Espectro FTIR Película de Quitosano 2%-Pectina 0.5% - CaCl_2 . Comparación Met1 vs Met2	66
Figura 51. Termograma TGA de películas de Quitosano 2%-Pectina 0.5%- CaCl_2 . Comparación Met1 y Met2	67
Figura 52. Termograma DTG de películas de Quitosano 2%-Pectina 0.5%- CaCl_2 . Comparación Met1 y Met2	67

Índice de Tablas

Tabla 2.1. Diseño experimental	31
Tabla 3.1. Guía de preparación de soluciones formadoras de películas	35
Tabla 3.2. Esquema de películas preparadas	37
Tabla 3.3. Resultados de viscosidad dinámica	38

INTRODUCCIÓN

La demanda de productos de mayor calidad y seguridad, y que además sean cómodos en cuanto a su preparación y respetuosos con el medio ambiente, ha hecho que en los últimos años se haya impulsado el desarrollo de películas y recubrimientos comestibles. [1]

Los términos de recubrimientos comestibles (RC) y películas comestibles (PC) se utilizan indistintamente para referirse a la aplicación de matrices transparentes y comestibles sobre las superficies de los alimentos, con el fin de servir de empaque y de preservar su calidad. Sin embargo, ambos se distinguen por el modo en que son obtenidos y aplicados sobre el producto. [33]

Un RC es una matriz fina y continua que se dispone sobre la superficie del alimento mediante la inmersión o aplicación de un spray de la solución filmogénica formulada. Por otra parte, las PC son matrices preformadas obtenidas por moldeo, cuyo espesor es siempre mayor al de los RC. Estas son aplicadas sobre la superficie o como separador de los distintos componentes de un alimento, luego de ser producidas. A pesar de esto ambos funcionan de igual manera como barrera frente a las distintas sustancias que interactúan con el alimento (O_2 , CO_2 , vapor de agua, lípidos, sales, minerales, etc.) durante su almacenamiento y comercialización. Es por esto que la característica más importante e innovadora de los RC y PC es su capacidad de servir al mismo tiempo de empaque y de tratamiento para la conservación del alimento. [33]

Las películas o recubrimientos pueden estar adicionados por una serie de agentes antimicrobianos que se liberan de forma gradual en la superficie del alimento al que envuelven. De esta forma produce un efecto bacteriostático que impide, como su nombre indica, la proliferación de bacterias, y así se consigue reducir la velocidad del crecimiento de patógenos, es decir, que se deteriore. Con esta técnica, se amplía la vida útil y comercial del producto garantizando la seguridad alimentaria. [33]

En estudios recientes las tecnologías de películas comestibles y biodegradables contemplan la producción de PC mediante la combinación de diversos polisacáridos, proteínas y lípidos, con la tarea de aprovechar las

propiedades de cada compuesto y la sinergia entre los componentes implementados, ya que las propiedades mecánicas y de barrera dependen de los compuestos que integran la matriz polimérica y de su compatibilidad. [25]

Los materiales más utilizados para este tipo de recubrimientos y películas incluyen proteínas, lípidos, polisacáridos y aditivos que ayudan a 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. En el caso de los 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 películas 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). Sin embargo, una de las desventajas en los polímeros naturales son sus bajas propiedades mecánicas, por lo cual una buena alternativa es el uso de técnicas de entrecruzamiento. [25]

Los entrecruzamientos y los puntos de ramificación, son uniones reales de conexión entre dos o más segmentos de la misma cadena o de diferentes cadenas.

Los polímeros entrecruzados exhiben considerables diferencias en sus propiedades, dependiendo del grado de entrecruzamiento y del método de preparación. Los geles son polímeros entrecruzados con un 0.5 – 2.0 % de agente entrecruzante, se considera de leve a bajo grado de entrecruzamiento. Esto, le permite tener altos porcentajes de hinchamiento, cuando se los coloca en un disolvente adecuado y en estado seco los poros colapsan. En este tipo de polímeros, las cadenas son muy móviles y los tamaños de poros no están bien definidos. Comparado con los polímeros lineales, estos son levemente menos reactivos, ya que el agente modificante llega a los sitios de reacción dependiendo de la velocidad de difusión dentro de los poros. Los rendimientos de reacción pueden ser afectados por el grado de entrecruzamiento; cuanto mayor sea el grado

de entrecruzamiento, menor será el rendimiento de modificación química. A medida que aumenta el índice de hinchamiento, resulta en una mayor accesibilidad. Una desventaja adicional, es que cuando se trabaja con geles con muy bajo grado de entrecruzamiento, comienza a ser difícil su manejo y se pueden producir fragmentos solubles. [30]

Por lo anterior mencionado en este proyecto se trabajó con polímeros naturales (Alginato, Pectina, Quitosano), a los cuales se les adicionará un agente entrecruzante (CaCl_2), para mejorar sus propiedades mecánicas y así obtener una estructura altamente entrecruzada con mejores propiedades de barrera.

CAPITULO I.- MARCO TEÓRICO

1.1 Antecedentes

En 2010 S. Tripathi y col. 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 Análisis Termogravimétrico (TGA) 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 col. 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 sí 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 col. desarrollaron películas comestibles de Pectina y Alginato. Se caracterizaron propiedades como el grosor, color, cinética de absorción de vapor de agua e isothermas, 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, sino también de su compatibilidad. Un mayor contenido de pectina tiende a afectar la estructura interna de las películas, debido a que dicha estructura de la pectina es menos organizada que la de alginato. [4]

En 2015, Marcos Vinicius Lorevice y col. 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 col. estudiaron la influencia del quitosano en las propiedades mecánicas, térmicas, de barrera y antimicrobianas en biocompuestos del ácido poliláctico para empaques alimenticios. El efecto de la concentración de quitosano en las propiedades de biocompuestos de Ácido Polifacético (PLA) con acetyl tributyl citrate fue estudiado en respecto a cambios en propiedades y actividades antifúngicas y antimicrobianas. Encontraron que las películas obtenidas de, Ácido Polifacético/ acetyl tributyl citrate (PLA/CH) tienen buena transparencia, y

propiedades mecánicas y térmicas mejoradas. Sólo los biocompuestos que contenían quitosano presentaron actividad antimicrobiana en la reducción de *S. aureus* y *E. coli* en la superficie de contacto. Se encontró que la concentración óptima de quitosano es del 1%. [6]

En 2018, Tanara Sartori y col. 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) (peso/peso), como 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 col. evaluaron el comportamiento reológico y termomecánico 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 pueden ser 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 col. 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 sorción 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 Microscopía de fuerza atómica (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. La derivada de la curva de termogravimetría (DTGA) 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, reduce considerablemente el tiempo de secado y mejoran las características de las películas. [9]

En 2021 María Azucena Castro-Yobal y col. sintetizaron y caracterizaron películas a base de alginato de sodio, con alginato como matriz de biopolímero, glicerol (plastificante), ácido oleico (control de la hidrofilia) y cloruro de calcio (agente reticulante). Estudiaron las propiedades dinámicas mecánicas, térmicas, estructurales y de hidrofobicidad. En el caso de propiedades mecánicas dinámicas, se analizaron a una temperatura de - 50 ° C, porque los envases de alimentos pasan

por el almacenamiento durante su cadena de frío, mostrando estabilidad en la biopelícula en estas condiciones. Por otro lado, el análisis de espectroscopía infrarroja mostró que los grupos funcionales carboxilato y carboxi sirven como enlace para todos los componentes, y el ácido oleico también sirve como plastificante y, en menor grado, como controlador de hidrofiliidad. [32]

1.2 Generalidades de los polímeros biodegradables

Un polímero biodegradable es aquel que puede ser degradado 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 (Figura 1), 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.



Figura 1. Ejemplos de aplicaciones de polímeros biodegradables.

Atendiendo a su origen, se pueden 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 poliláctico 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 (el cual no es degradado completamente). Por ejemplo, una mezcla de almidón y poliestireno. Estos materiales son muy interesantes ya que sus costos de producción son menores, se pueden obtener 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 mayor 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 (Figura 2), 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 pueden emplearse como envases alimentarios productos reciclados ya que se contaminan y su limpieza es complicada. [10]

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.

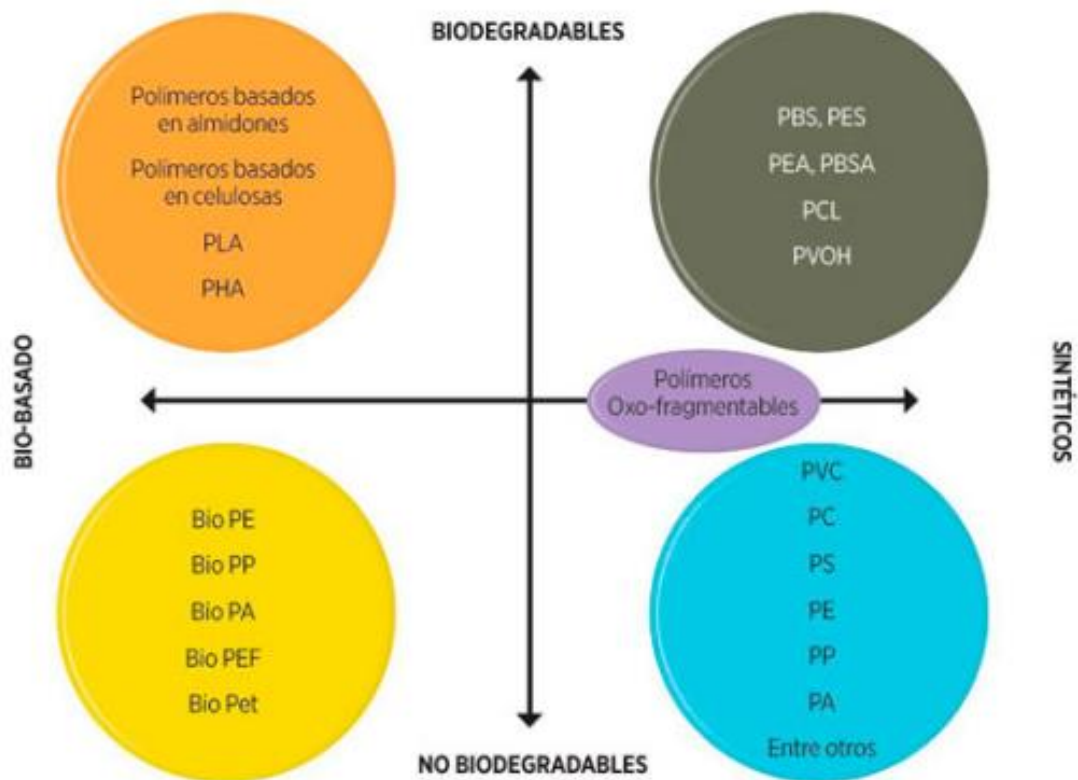


Figura 2. Clasificación de Polímeros de acuerdo con su origen y biodegradabilidad.

De entre todos los polímeros biodegradables, el almidón, el ácido poliláctico 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 pueden obtener 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 puede oxidar al alimento y favorecer 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]

Los términos de recubrimientos comestibles (RC) y películas comestibles (PC) se utilizan indistintamente para referirse a la aplicación de matrices transparentes y comestibles sobre las superficies de los alimentos, con el fin de servir de empaque y de preservar su calidad. Sin embargo, ambos se distinguen por el modo en que son obtenidos y aplicados sobre el producto.

Un RC es una matriz fina y continua que se dispone sobre la superficie del alimento mediante la inmersión o aplicación de un spray de la solución filmogénica formulada. Por otra parte, las PC son matrices preformadas obtenidas por moldeo, cuyo espesor es siempre mayor al de los RC. Estas son aplicadas sobre la superficie o como separador de los distintos componentes de un alimento, luego de ser producidas. A pesar de esto ambos funcionan de igual manera como barrera frente a las distintas sustancias que interactúan con el alimento (O_2 , CO_2 , vapor de agua, lípidos, sales, minerales, etc.) durante su almacenamiento y comercialización. Es

por esto que la característica más importante e innovadora de los RC y PC es su capacidad de servir al mismo tiempo de empaque y de tratamiento para la conservación del alimento. [11]

1.3 Películas para preservación de alimentos

Tras el periodo de recolección las frutas y verduras continúan vivas y, por tanto, madurando y envejeciendo (Figura 3). Esto tiene un efecto negativo sobre los frutos, ya que supone que se inicien procesos de maduración que implican toda una serie de cambios.



Figura 3. Proceso de maduración del plátano.

Por lo tanto, la vida útil de las frutas y verduras en postcosecha depende de una serie de factores que se presentan a continuación: [11]

- 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.

1.3.1 Características y propiedades de las películas

Una película comestible (PC) es una matriz preformada, obtenida por moldeo, cuyo espesor es siempre es 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. Proporcionan 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 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 (Figura 4) 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.



Figura 4. Películas comestibles.

Estas películas 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. [11]

- 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: Algunas 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 (Figura 5). [11]



Figura 5. Manzanas con películas de ceras.

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, pincelado, 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. [12]

1.4 Materiales usados para películas

Las películas son sintetizadas 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 temperaturas específicas y humedades relativas, también puede ser necesario ajustar el pH o calentar las soluciones para lograr la dispersión del polímero. Los componentes mayormente utilizados para sintetizar las películas pueden categorizarse en 4 clases: proteínas, polisacáridos, lípidos y compuestos. Estos materiales son usualmente derivados de plantas y biodegradables.[13]

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 pueden ser 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 pueden dañar la apariencia y brillo de los productos alimenticios.[13]

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. [13]

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 pueden requerirse 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 a base de proteínas son consideradas buenas bloqueadoras de oxígeno altamente efectivos incluso a baja humedad relativa (RH). Se han utilizado diferentes tipos de proteínas para producir películas para alimentos que se componen de proteína de suero, gluten de trigo, gelatina, zeína de maíz, caseína y proteína de soya. [13].

Recientemente, la mayoría de los trabajos de investigación de películas 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 compuestas para mejorar las propiedades mecánicas y de permeabilidad. Las películas se pueden realizar a través de suspensión, emulsión, dispersión o en capas sucesivas. [13].

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. [13]

Las películas 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 las películas comestibles. Estos estudios comprenden el uso de películas compuestas de lípidos e hidroxipropil metil celulosa, películas compuestas de metil celulosa (MC) y lípidos, películas compuestas de zeína de maíz, metilcelulosa y ácido graso, películas compuestas de gelatina y ácido graso, películas compuestas de gelatina y almidón soluble, películas compuestas de zeína de maíz y almidón de maíz, entre otros. [13]

En la formulación de películas se necesita el uso de por lo menos un componente capaz de formar una matriz estructural con suficiente cohesividad.

Películas comestibles elaboradas, combinando varios compuestos, han sido perfeccionadas para aprovechar las propiedades funcionales complementarias de cada componente, y minimizar así sus desventajas. Las sustancias formadoras de películas crean una estructura continua mediante interacciones entre moléculas,

bajo la acción de un tratamiento químico o físico. La formación de una película involucra uno de los siguientes procesos [33].

1. La coacervación compleja, en la que dos soluciones de hidrocoloides con cargas opuestas se combinan, provocando la interacción y la precipitación de la mezcla de polímeros.
2. La gelificación o coagulación térmica, mediante la cual el calentamiento de la macromolécula implica su desnaturalización seguida de gelificación o precipitación, o incluso el enfriamiento de una dispersión de hidrocoloide que provoca una transición gel-sol, por ejemplo, la gelatina o el agar.
3. La eliminación del disolvente (Casting), en el que la formación de una película sólida se lleva a cabo gracias a la evaporación del solvente en el que se aplica. Siendo una técnica sencilla, fácil de realizar y bajo costo ya que no requiere de otros procesos para llevarse a cabo.
4. La fusión y solidificación, empleada en películas de naturaleza lipídica. Consiste en el calentamiento de la sustancia empleada por encima de su punto de fusión y su posterior enfriamiento.

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.

1.4.1 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.

Su estructura (Figura 6), cuyo nombre químico es poli [β -(1-4)-2-amino-2-desoxi-D-glucopiranos], puede contener entre 6-9 % de nitrógeno y variados pesos moleculares promedios, purezas y propiedades fisicoquímicas como color, solubilidad, viscosidad, reactividad y cristalinidad. Por tal motivo, es de gran

importancia el proceso experimental para deacetilar la Quitina, ya que ello define las aplicaciones finales y el mecanismo de acción de su derivado

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.

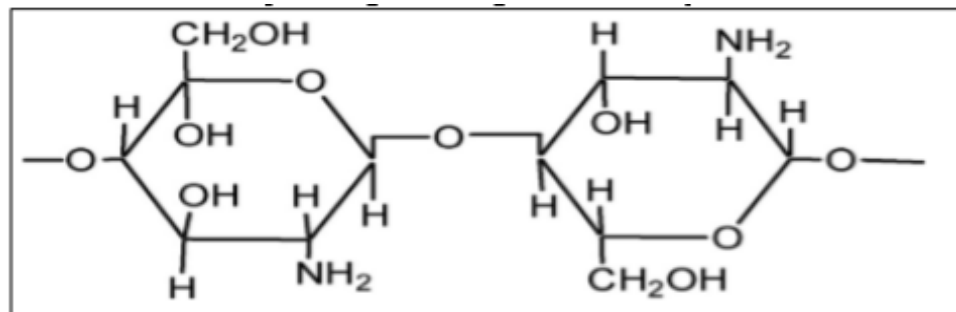


Figura 6. Estructura química del Quitosano [13]

Aunque el mecanismo de la actividad antimicrobiana del quitosano no está discernido 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. 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 con buenas propiedades mecánicas y una permeabilidad selectiva al O₂, CO₂. 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.
- Modificaciones de pH.
- Modificaciones en el tipo de solvente.
- Modificaciones en los plastificantes.

Mezclas con otros componentes (proteínas o polisacáridos) pueden mejorar 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 pueden seguir siendo 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].

Por lo anterior mencionado con respecto al quitosano se utilizará el glicerol como plastificante ya que tiene gran capacidad para formar puentes de hidrogeno con el agua debido a sus grupos polares (-OH) a lo largo de las cadenas del plastificante, mejorando sus propiedades permeables contra el agua y no es toxico lo cual hace que las películas sean comestibles. [12, 13, 15].

1.4.2 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 (Figura 7).

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 puede clasificarse 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).

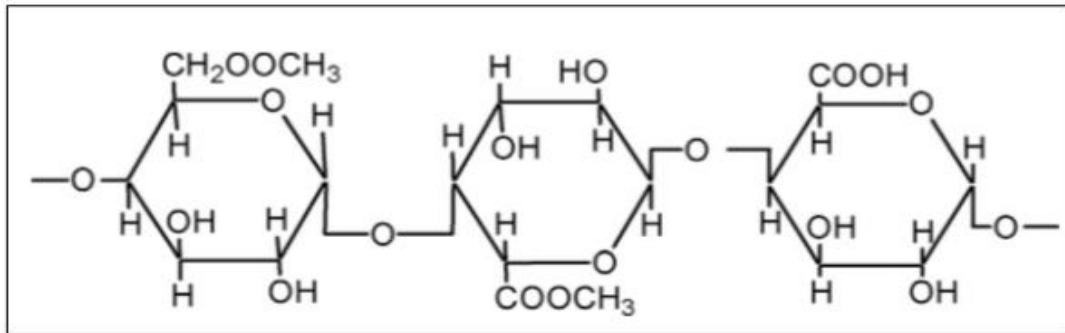


Figura 7. Estructura química de la Pectina [13].

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.

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].

1.4.3 Alginato

Los alginatos se extraen de algas pardas llamadas Feoficeas. 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 (Figura 8).

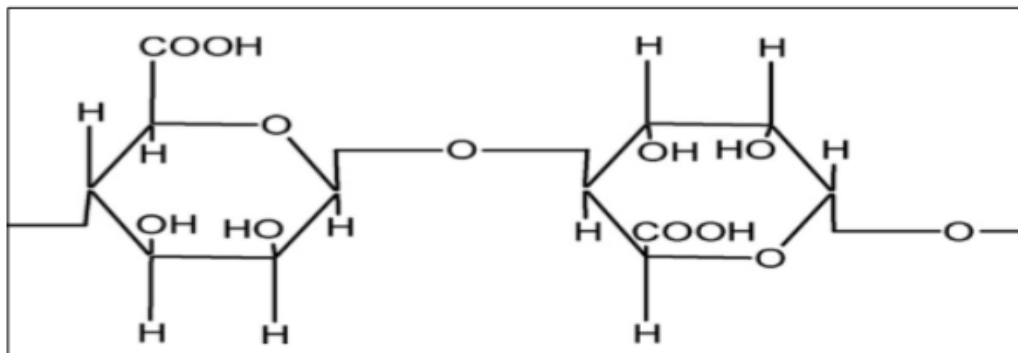


Figura 8. Estructura química del alginato [13].

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.

El alginato forma películas después de la evaporación del solvente y el entrecruzamiento promovido por el calcio agregado puede mejorar las propiedades mecánicas y de barrera. Como se mencionó anteriormente, aunque las películas o revestimientos de alginato tienen barreras de humedad deficientes, su higroscopicidad ralentiza 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]

Las resinas macroporosas, son preparadas por polimerización en suspensión usando una alta concentración de agente entrecruzante y un diluyente inerte (porógeno). Esto resulta en la formación de un producto altamente entrecruzado, rígido, con muy buena estabilidad mecánica. Cuando el disolvente es removido, los poros no colapsan. La principal ventaja de estas resinas es la presencia de una gran área de superficie de los macroporos, lo cual permite el acceso de los reactivos (Horak et al., 1996; Iwata et al., 1976; Kucuk et al., 1995; Kuroda et al., 1995; Svec et al., 1995) Como la reactividad de los materiales macroporosos no depende del hinchamiento o expansión de la matriz, estos se pueden usar en contacto con una gran variedad de disolventes sin que sufran cambios en las velocidades de reacción. Esto no significa que no se puedan realizar reacciones con geles en un medio no hinchable, sino que las reacciones pueden llevarse a cabo a mayores tiempos y temperaturas, aumentando la velocidad de difusión. Otra ventaja adicional de estos polímeros, es su estabilidad dimensional, lo cual los convierte en materiales ideales como soportes de columnas cromatográficas. Una de las desventajas puede ser su menor reactividad, pero sólo en algunos casos.

En conclusión, existen dos grandes diferencias entre las reacciones que se llevan a cabo con polímeros solubles e insolubles. En primer lugar, se necesitan condiciones más drásticas de reacción para alcanzar buenos rendimientos, debido a las dificultades en la accesibilidad y reactividad, observadas en geles y macroporosos. La segunda diferencia, es la purificación del producto después de la modificación, ya que los materiales solubles pueden ser purificados por precipitación, cromatografía de exclusión molecular (SEC o GPC), etcétera, mientras que los materiales insolubles, sólo deben ser lavados para la remoción del resto de los reactivos.

En el caso de los polímeros solubles se pueden usar las técnicas espectroscópicas habitualmente usadas en la caracterización de moléculas pequeñas, con algunas limitaciones en la resolución, es decir, ^1H y ^{13}C -NMR, FT-IR, UV-Visible, etcétera.

Una densidad de entrecruzamiento baja permite tener una red más abierta, un valor mayor de este parámetro permite un hinchamiento potencial, pero a su vez el gel es menos deformable.

CAPITULO II.- METODOLOGÍA

2.1 Materiales

Para la realización 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 que se emplearon son Ácido Acético glacial y agua destilada y se utilizó glicerol como plastificante.

2.2 Procedimiento de formación de películas

2.2.1 Preparación de solución formadora de películas

El procedimiento a emplear 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%, se utilizó ácido acético al 2 % como solvente y llevó a agitación en un agitador magnético RH digital (Figura 9) a 300 rpm y 60 °C por 1 hora o hasta completa solubilización, posteriormente se agregaron 0.5% de glicerol. Para las soluciones de Pectina se pesaron 0.1, 0.35 y 0.5 gr para realizar 3 soluciones (diluyente: agua) a las concentraciones establecidas, siguiendo 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 (diluyente: agua), siguiendo el mismo procedimiento a las mismas condiciones. Todas las soluciones se dejarán

en reposo un día para eliminar las burbujas formadas. Obteniéndose soluciones base para la formación de las películas.



Figura 9. Agitador magnético RH digital

2.2.2 Formación de películas por casting método 1

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, empleando 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 vidrio de 9 cm de diámetro (Figura 10) y se tomaron 30 ml de la mezcla para cada película. Se utilizó el mismo procedimiento para las películas con el agente entrecruzante, una vez solubilizada la mezcla, se adicionó el 1% de la solución total de CaCl_2 al 1%. El secado se llevó a cabo a 23 °C (temperatura ambiente) de 1 a 2 días o hasta completa evaporación de solvente. Una vez formadas las películas se retiraron del molde y se procedió a la caracterización.

Para que el espesor sea uniforme las soluciones formadoras de películas deben estar completamente solubilizadas, el espesor de las películas influye en las propiedades mecánicas de la película.



Figura 10. Cajas Petri de vidrio.

2.2.3 Formación de películas por casting método 2

Se utilizó el mismo procedimiento que en el método 1 para las películas sin el agente entrecruzante, una vez formadas las películas se sumergieron durante 5 minutos en una solución al 1% del agente entrecruzante. El secado se llevó a cabo a 40 °C durante 20 minutos o hasta completa evaporación del agua.

2.3 Diseño de experimentos

Para el diseño experimental se establecieron dos combinaciones de materiales: Quitosano-Pectina y Quitosano-Alginato con y sin el agente entrecruzante (CaCl_2), tomando como base de las películas la concentración de Quitosano al 2 % (constante) y variando las concentraciones de Pectina y Alginato (tabla 1). Se realizaron 15 películas en total: 3 de Quitosano-Pectina, 3 de Quitosano-Alginato, 3 de Quitosano-Pectina- CaCl_2 , 3 de Quitosano-Alginato- CaCl_2 y 3 individuales, una 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. En la siguiente tabla se pueden observar las combinaciones que se establecieron.

Tabla 2.1.- Diseño experimental

Constante	Quitosano 2% CaCl2 1%	
Variable	Pectina	Alginato
	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 realizará en un viscosímetro Brookfield modelo Evo Expert marca Fungilab (Figura 11), 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 harán en un rango de 50 a 200 rpm para cada solución.



Figura 11. Viscosímetro Brookfield modelo Evo Expert marca Fungilab,

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 estímulorespuesta, 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 (Figura 12), cortándose muestras de las películas para el análisis de 20 x 7.36 x 0.13 mm y sujetándolas con la mordaza empleada para películas. El rango de temperatura será de $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ con una velocidad de calentamiento de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$.



Figura 12. Equipo DMA TA-Instruments Q-800

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 hay reacción o formación de nuevos compuestos. El análisis se llevará a cabo en un equipo FTIR modelo Spectrum One marca Perkin Elmer, accesorio ATR con placa de muestra de Seleniuro de Zinc (Figura 13), el barrido será de 4000 a 600 cm^{-1} , 12 scans a una resolución de 4 cm^{-1} .



Figura 13. Equipo FTIR modelo Spectrum One marca Perkin Elmer, accesorio ATR con placa de muestra de Seleniuro de Zinc.

2.4.4 Análisis Térmico Simultáneo (TGA/DSC)

Técnica que aplica simultáneamente TGA y DSC, en la cual se puede medir 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 llevará a cabo en un equipo TGA-DSC TA-instruments Q-600 (Figura 14), las muestras se cortarán en pequeños cuadros para conseguir el peso requerido (10 \pm 2 mg), el rango de temperatura será de 30 – 800 $^{\circ}\text{C}$ a una velocidad de 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ en ambiente de Nitrógeno con un flujo de 100 ml/min .

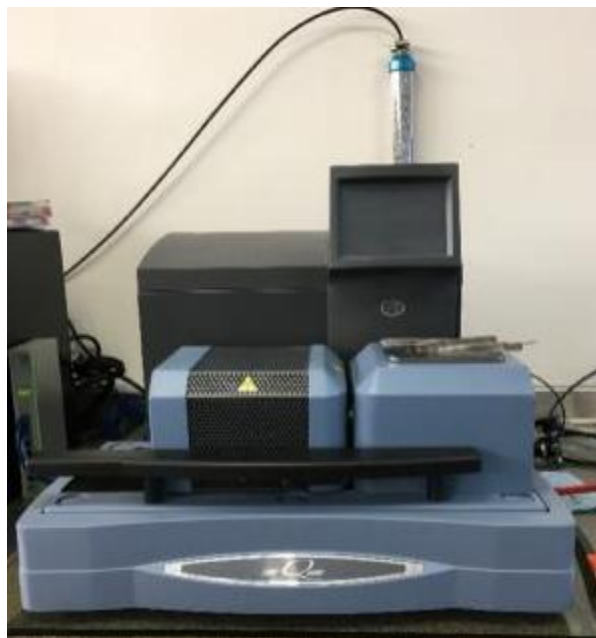


Figura 14. Equipo TGA-DSC TA-instruments Q-600

CAPITULO III.- RESULTADOS

3.1 Preparación de soluciones y formación de películas

Las primeras soluciones preparadas corresponden a los materiales individuales o de referencia (Quitosano, Pectina y Alginato) (Figura 15, 16 y 17), 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 se muestra un mejor comportamiento de los materiales.

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

Compuesto	Concentración %	Peso (g)	Solvente
Quitosano	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	

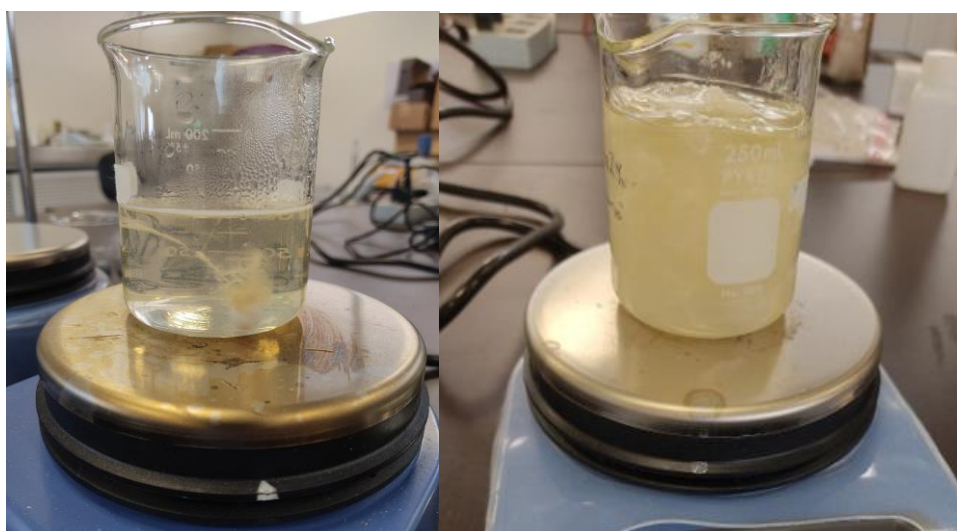


Figura 15. Soluciones de mezclas Quitosano-Pectina y Quitosano-Alginato.

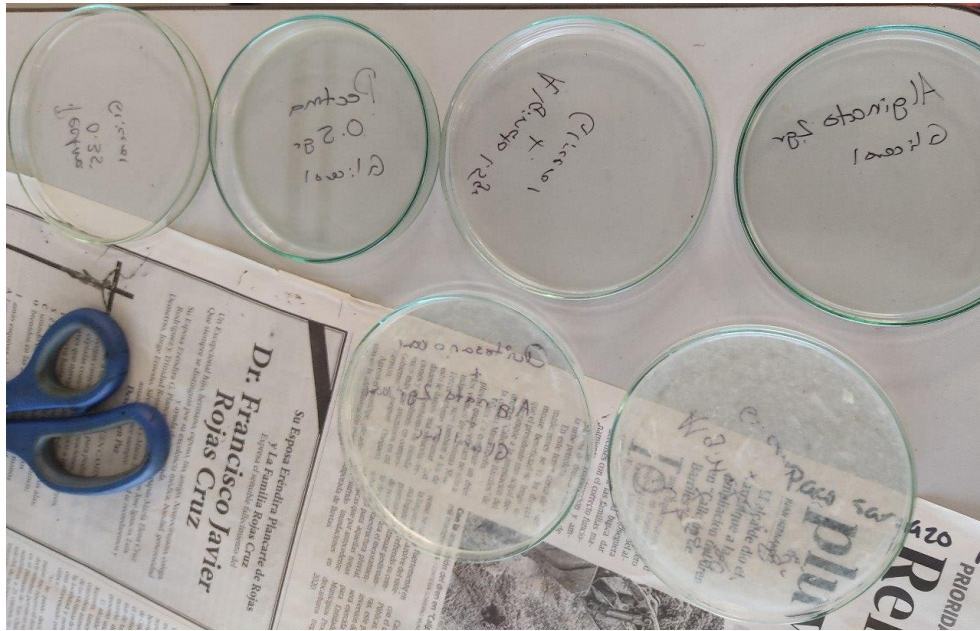


Figura 16. Películas en proceso de secado.



Figura 17. Películas formadas.

Tabla 3.2.- Esquema de películas preparadas.

Película	Quitano	Alginato	Pectina	CaCl ₂
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%	-
10	2%	1%	-	1%
11	2%	1.5%	-	1%
12	2%	2%	-	1%
13	2%	-	0.1%	1%
14	2%	-	0.35%	1%
15	2%	-	0.5%	1%

3.2 Viscosidad

Se realizaron mediciones de viscosidad a cada solución individual y en combinaciones, a temperatura ambiente y 60 °C como se muestra en la figura 3.4, 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.

Tabla 3.3.- Resultados de viscosidad dinámica.

Viscosidad Dinámica (Cp)			
Quitosano	2%		
25°C	1083		
60°C	212		
Pectina	0.1%	0.35%	0.5%
25°C	7.67	8.81	15
60°C	-----	-----	-----
Alginato	1%	1.5%	2%
25°C	20.26	31.03	47.4
60°C	-----	-----	-----
Quitosano/Pectina	2%/0.1%	2%/0.35%	2%/0.5%
25°C	132.8	261.8	314.9
60°C	36.52	65.8	86.88
Quitosano/Pectina/CaCl ₂	2%/0.1%/1%	2%/0.35%/1%	2%/0.5%/1%
25°C	146.5	188.2	200.6
60°C	45.33	58.2	80.2
Quitosano/Alginato	2%/1%	2%/1.5%	2%/2%
25°C	506.0	525.4	568.2
60°C	136.7	164.8	169.8
Quitosano/Alginato/CaCl ₂	2%/1%/1%	2%/1.5%/1%	2%/2%/1%
25°C	991.4	1070	2721
60°C	970.4	1048	2673

3.2.1 Quitosano

Se midió la viscosidad de la solución de Quitosano al 2 % a 25 °C (temperatura ambiente) y 60 °C, a una velocidad de 60 rpm, usando el spindle R3. En la Tabla 3.3 se muestran los datos obtenidos del viscosímetro.

Cómo se observa en la Tabla 3.3, la viscosidad del Quitosano se ve fuertemente afectada por la temperatura, disminuyendo en un 80.42% aproximadamente, 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, observándose que la viscosidad del Quitosano disminuye a mayor velocidad de corte.

3.2.2 *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, a una velocidad de 60 rpm y spindle R2.

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.

3.2.3 *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, a una velocidad de 60 rpm y spindle R2. Las soluciones de Pectina al tener menor viscosidad (líquidas, similar a agua común) arrojaron resultados muy bajos a temperatura ambiente en el viscosímetro a 60°C, por lo que en este caso no hubo resultados que reportar, así como se muestra en la Tabla 3.3.

3.2.4 *Quitosano-Pectina*

Se midió la viscosidad de las mezclas Quitosano-Pectina a las formulaciones establecidas, a 25 °C y 60 °C, a una velocidad de 60 rpm, y spindle R2.

Los resultados del análisis de viscosidad de las mezclas Quitosano-Pectina presentaron el mismo comportamiento al de las mezclas Quitosano/Alginato, la baja viscosidad de la Pectina provocó una disminución en la viscosidad del Quitosano de 87.7%, 75.83%, 70.9% a 25°C y 82.8%, 69%, 59% a 60°C para cada una de las concentraciones de Pectina (0.1%, 0.35% y 0.5%) en comparación con los resultados individuales.

3.2.5 Quitosano-Alginato

Se midió la viscosidad de las mezclas Quitosano-Alginato a las formulaciones establecidas, a 25 °C y 60 °C, a una velocidad de 60 rpm, y spindle R3.

Cómo se observa en la Tabla 3.3, la adición de Alginato influye en la viscosidad del Quitosano disminuyéndola un 53.3%, 51.5%, 47.6% a 25°C y 35.5%, 22.3%, 19.9% a 60°C para cada una de las concentraciones de Alginato respectivamente en comparación con los resultados individuales, y de manera similar al análisis de las soluciones de Alginato conforme aumenta la concentración (1%, 1.5% y 2%) aumenta la viscosidad. La viscosidad depende de la temperatura, es decir, si se aumenta la temperatura disminuyen los valores de viscosidad.

3.2.6 Quitosano-Pectina-CaCl₂

Se midió la viscosidad de las mezclas Quitosano-Pectina-CaCl₂ a las formulaciones establecidas, a 25 °C y 60 °C, a una velocidad de 60 rpm, y spindle R2.

Los resultados del análisis de viscosidad de las mezclas Quitosano-Pectina-CaCl₂ fue muy similar al de las mezclas Quitosano/Pectina sin el agente entrecruzante, los valores de viscosidad no se vieron afectados de forma considerable presentando una disminución del 10.3% utilizando una concentración de Pectina al 0.1% y conforme aumentó la concentración (0.35% y 0.5%) la viscosidad presentó una disminución del 28.3% y 36.3% respectivamente a 25°C, presentando el mismo comportamiento a 60°C aumentando en 23.2% al 0.1% y disminuyendo conforme aumentaba la concentración en un 11.55% y 7.69% para 0.35% y 0.5% de Pectina, sin embargo, en la apariencia de la solución se observó un ligero cambio a forma gelosa.

3.2.7 Quitosano-Alginato-CaCl₂

Se midió la viscosidad de las mezclas Quitosano-Alginato-CaCl₂ a las formulaciones establecidas, a 25 °C y 60 °C, a una velocidad de 60 rpm, y spindle R3 y R4 para la de mayor concentración.

Cómo se observa en la Tabla 3.3, la adición del agente entrecruzante (CaCl₂) influye de manera considerable en la viscosidad de la mezcla aumentándola un 95,9%, 103.7%, 378.9% a 25°C y 609.9, 535.9, 1474.2% 60°C en comparación con los resultados de la mezcla Quitosano-Alginato sin el agente entrecruzante, se observaron cambios en la consistencia de la mezcla como gel, y de manera similar al análisis de las soluciones de Alginato conforme aumenta la concentración aumenta la viscosidad, así mismo, se observó que el efecto de la temperatura en la solución final es mínimo una vez que se adiciona el agente entrecruzante en comparación con las soluciones que no lo contenían.(Figura 18).



Figura 18. Determinación de Viscosidad Dinámica de la mezcla Quitosano-Alginato-CaCl₂.

3.3 Análisis Dinámico Mecánico (DMA)

El análisis DMA se realizó para determinar el efecto de los componentes adicionados: glicerol y el agente entrecruzante (CaCl_2) en la matriz polimérica de Quitosano-Pectina y Quitosano-Alginato para cada una de las formulaciones establecidas, así mismo para determinar la influencia de estos en el módulo de almacenamiento (E') con respecto a la temperatura.

El módulo de almacenamiento mide la energía absorbida y la capacidad de un material de soportar cargas o esfuerzos, mientras que la $\text{Tan } \delta$ 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. El análisis se llevó a cabo desde bajas temperaturas (-50°) hasta 200°C , ya que estas películas están destinadas a ser utilizadas como envasado primario en alimentos climatéricos como frutas y verduras. [7]

En las Figuras 19, 20, 21, 22, 23 y 24 se muestra la comparación del módulo de almacenamiento de las películas Quitosano-Alginato y Quitosano-Pectina para cada una de las formulaciones establecidas que contienen el agente entrecruzante y las que no lo contienen, observándose un aumento en el módulo de almacenamiento de las películas que contienen el agente entrecruzante (CaCl_2) con respecto a los que no lo contienen esto se relaciona con la función del agente entrecruzante en la formación de una estructura más estable debido a una unión física entre los componentes sin llevarse a cabo una reacción química. En la viscosidad de las soluciones formadoras de películas sin el agente entrecruzante (CaCl_2) 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 las películas que no contenían el agente entrecruzante por lo cual se les adicionó el agente de entrecruzamiento para mejorar sus propiedades mecánicas. En las películas que contenían Quitosano-Alginato el módulo de almacenamiento fue mayor al de las de Quitosano-Pectina debido a que el Alginato es el que presenta un módulo más alto, lo que significa que presenta mejores

propiedades mecánicas reflejándose en mayor rigidez a esas temperaturas y obteniéndose películas con una estructura más estable al adicionarle el agente de entrecruzamiento (CaCl_2).

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 la temperatura, el módulo de almacenamiento disminuye lentamente hasta 0°C , después disminuye bruscamente hasta alcanzar un mínimo en 20°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°C que se definió como la temperatura de transición vítrea.

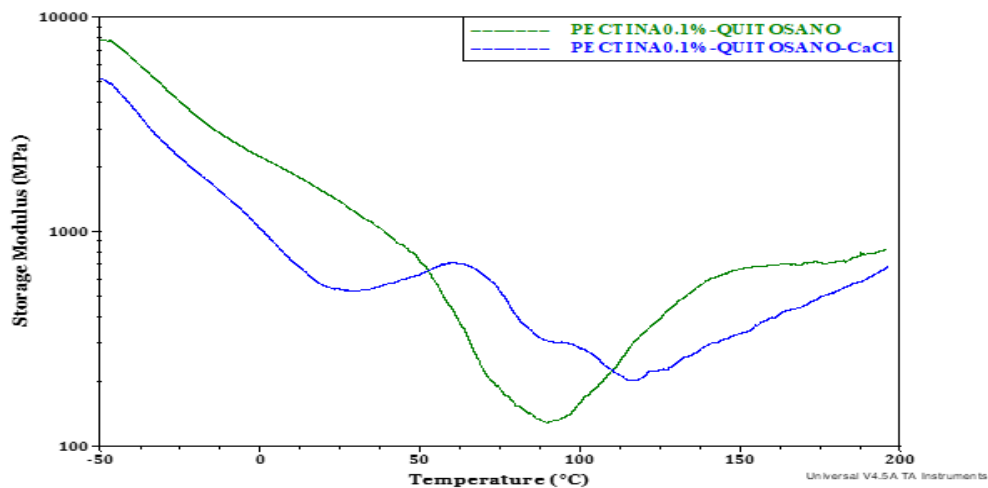


Figura 19. Comparación del Módulo de Almacenamiento en películas de Quitosano 2%-Pectina 0.1% con/sin CaCl_2).

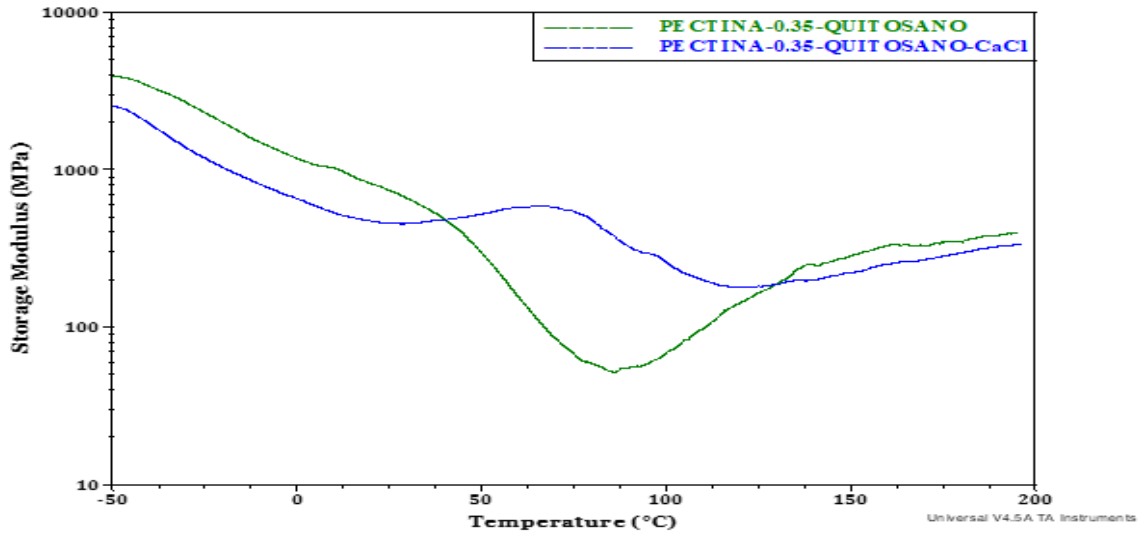


Figura 20. Comparación del Módulo de Almacenamiento en películas de Quitosano 2%-Pectina 0.35% con/sin CaCl_2).

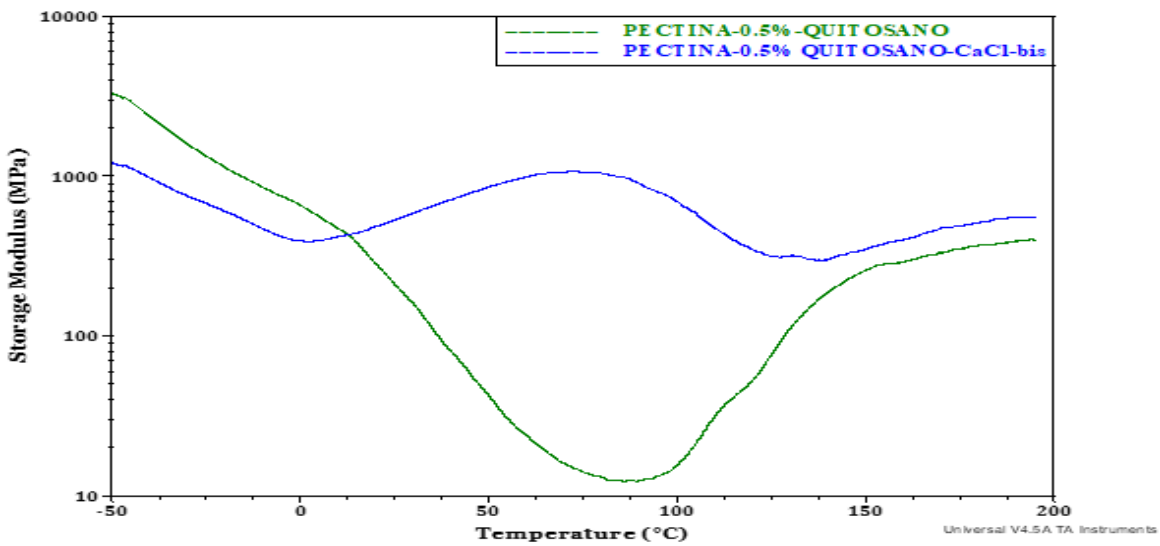


Figura 21. Comparación del Módulo de Almacenamiento en películas de Quitosano 2%-Pectina 0.5% con/sin CaCl_2).

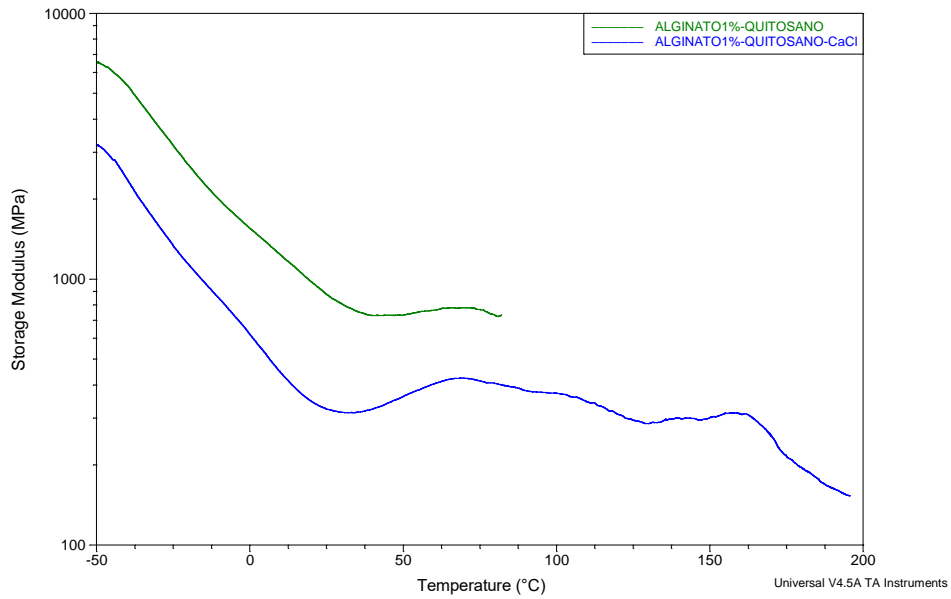


Figura 22. Comparación del Módulo de Almacenamiento en películas de Quitosano 2%-Alginato 1% con/sin CaCl_2).

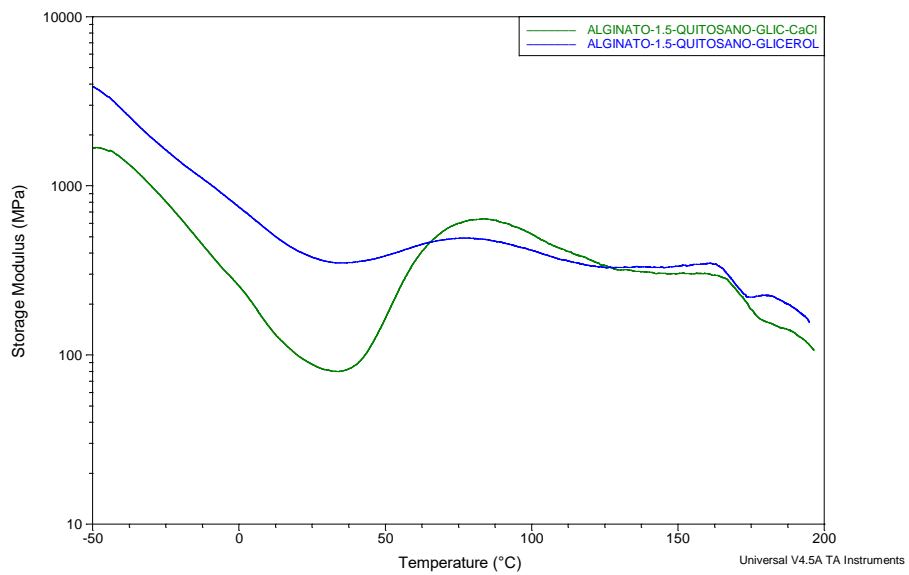


Figura 23. Comparación del Módulo de Almacenamiento en películas de Quitosano 2%-Alginato 1.5% con/sin CaCl_2).

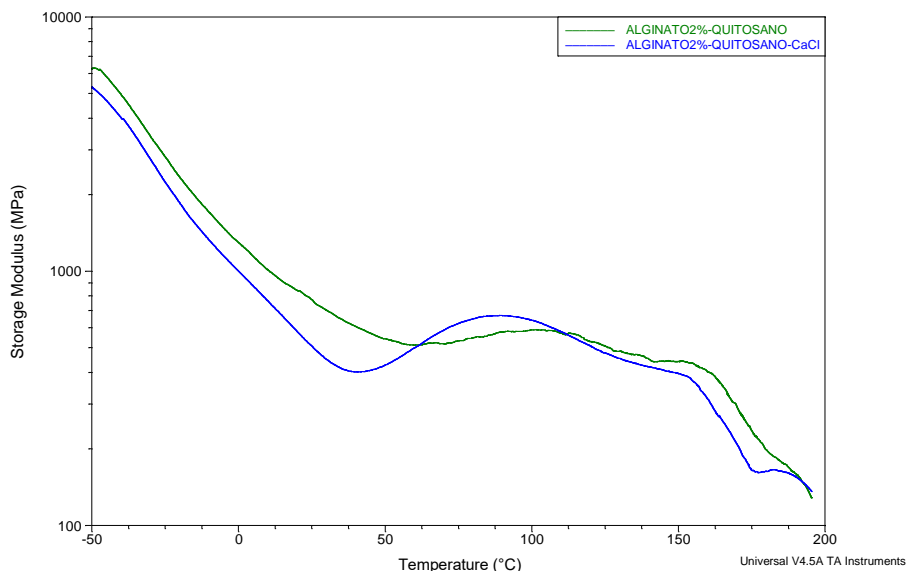


Figura 24. Comparación del Módulo de Almacenamiento en películas de Quitosano 2%-Alginato 2% con/sin CaCl₂).

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 debido a la adición del agente entrecruzante. El análisis se aplicó a las 15 películas, tomando como referencia los materiales individuales (Quitosano, Pectina y Alginato por separado), las películas combinadas sin el agente entrecruzante y posteriormente comparando los resultados con las películas combinadas que contenían el CaCl₂ observando la interacción entre los compuestos. El espectro de Quitosano puro (Figura 25), presenta señales acordes a lo reportado en la literatura. La banda ancha presente en 3271 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 2921 cm⁻¹ refiere un estiramiento C-H de grupos CH₂ y CH₃. El pico mostrado en 1645 cm⁻¹ se atribuye a una vibración del grupo

C=O y en 1553 cm^{-1} a un estiramiento N-H. La señal en 1407 y 1024 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 la amida III, también se caracterizó como pequeños picos alrededor de 1400 - 1380 cm^{-1} (estiramiento C-N y flexión N-H).

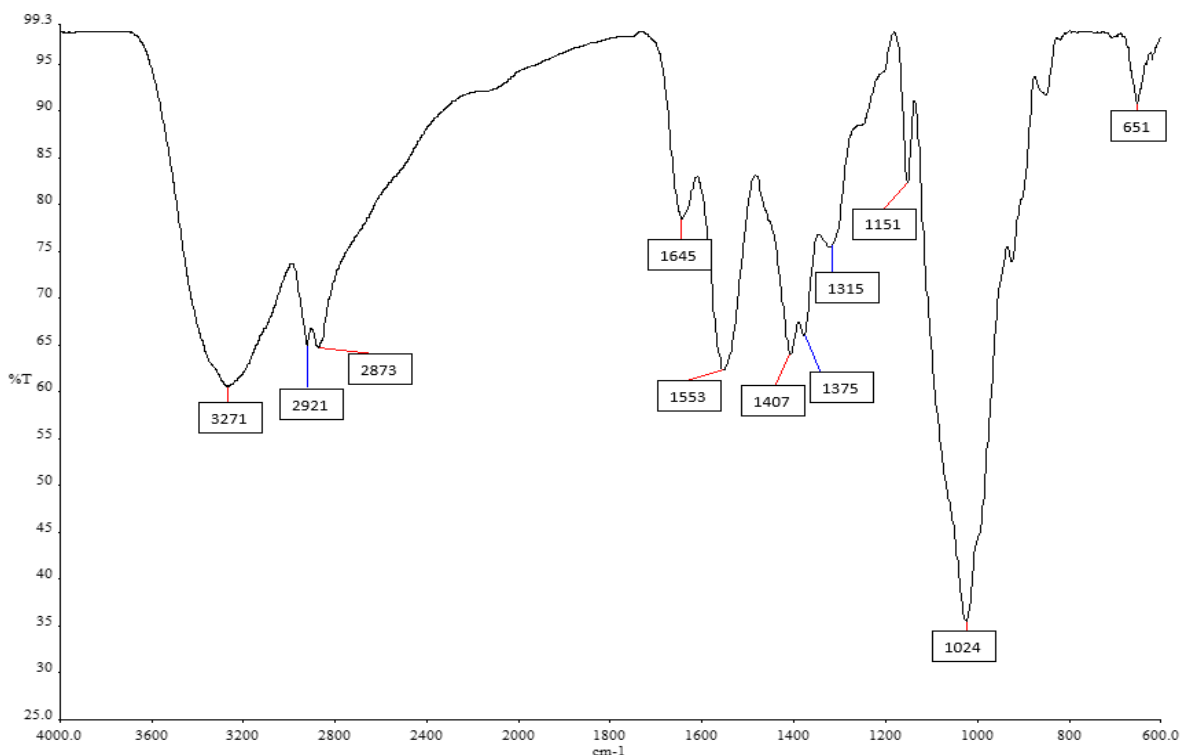


Figura 25. Espectro FTIR Película de Quitosano puro.

En la Figura 26, se muestra el espectro para la película de Pectina pura. La banda ancha presente en 3292 cm^{-1} corresponde a un estiramiento O-H y la señal en 2933 cm^{-1} es producida por el estiramiento C-H. La señal en 1743 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 1649 cm^{-1} se debe a la absorción de aniones carboxilatos (COO^-). Los picos presentes en 1414 , 1328 , 1223 cm^{-1} se atribuyen a la flexión O-H del grupo

carboxilo (-COOH). De acuerdo a lo reportado por Tanara Sartori y co. [7], las señales entre 1200-800 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 2882 cm^{-1} se atribuye a un estiramiento C-H de grupos CH_2 , la banda presente en 1743 cm^{-1} debido a los grupos carboxilatos esterificados y una señal en 1026 cm^{-1} se debe a un característico estiramiento C-O-C presente en el ácido poligacturónico. Meli Güzel y co. [22] reporta un resultado similar en el espectro de películas de pectina, dónde la señal presente en 1743 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 1026 y 1102 cm^{-1} debido a un estiramiento C-O.

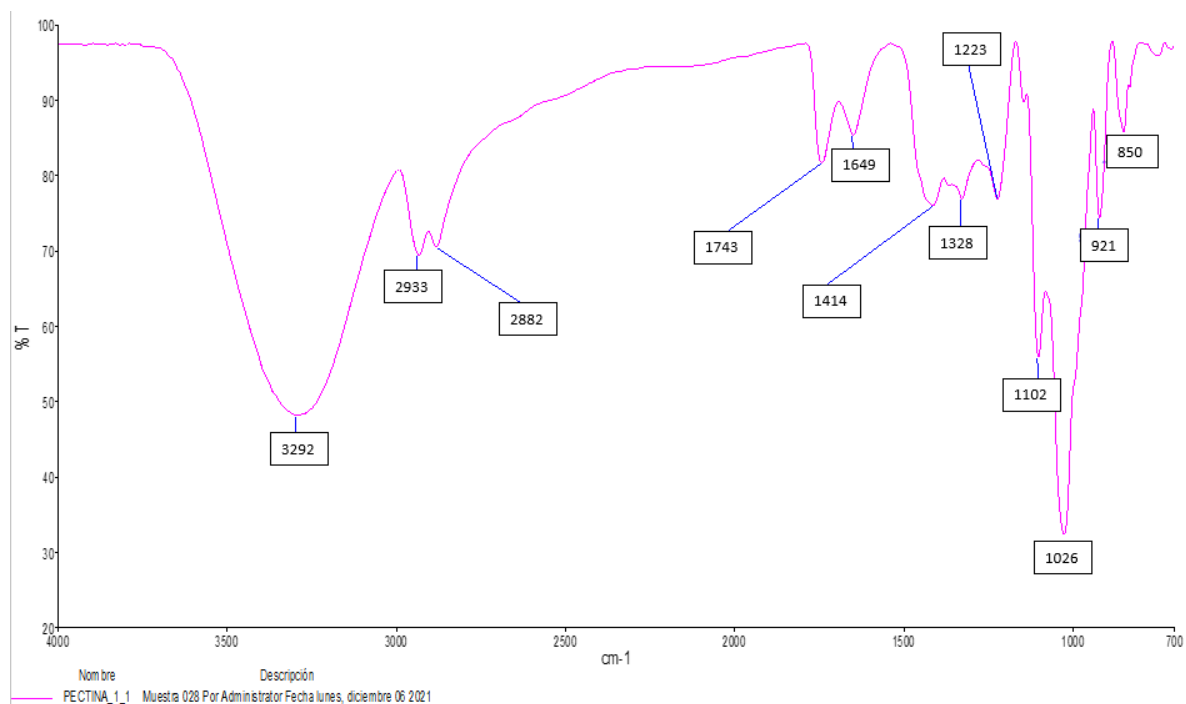


Figura 26. Espectro FTIR película Pectina pura.

En la Figura 27, se muestra el espectro para la película de Alginato puro. La señal producida en 3254 cm^{-1} se debe a la vibración de grupos O-H. El pico presente en 2935 cm^{-1} se atribuye a la absorción C-H. Tanto la señal en 1599 cm^{-1} como en 1408 cm^{-1} se deben a estiramientos del grupo carboxilo (COOH), mientras que el

pequeño pico presente en 1317 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 1087 y 1026 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 947 , 855 y 614 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.

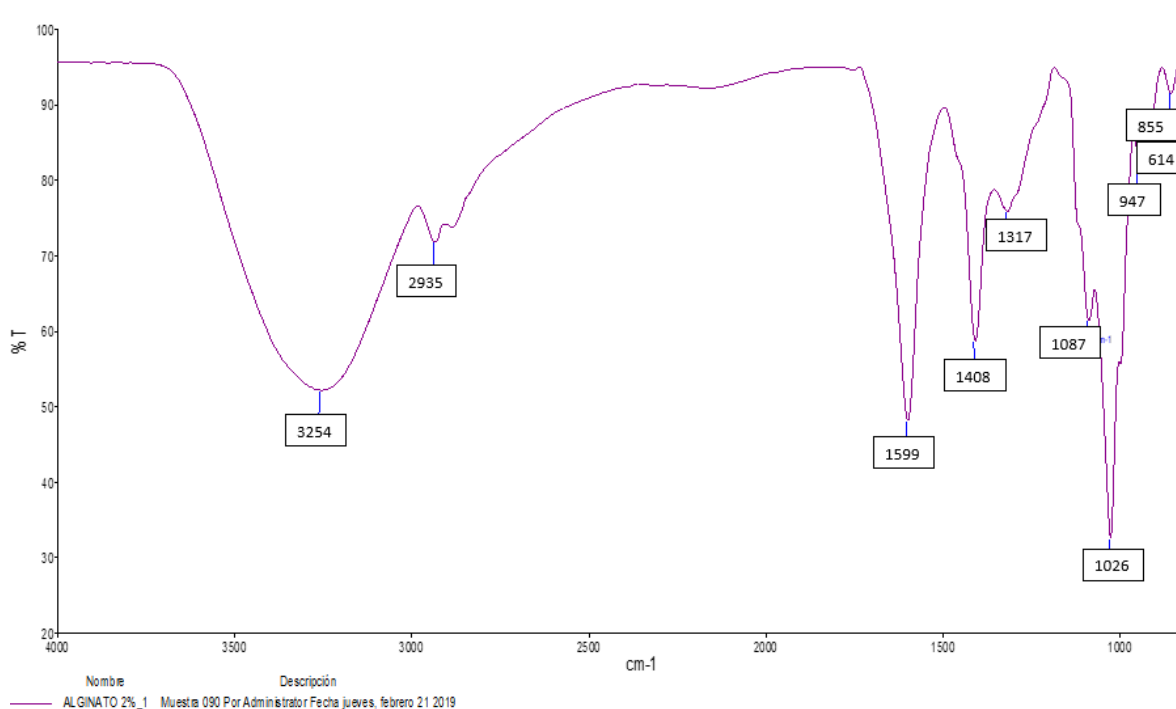


Figura 27. Espectro FTIR película de Alginato puro.

En las Figuras 28, 29 y 30 se muestran los espectros de las películas de Quitosano-Pectina con y sin el agente entrecruzante (CaCl_2) para cada una de las formulaciones establecidas. Todos los espectros mostraron los picos característicos para cada grupo funcional de las películas Quitosano-Pectina con y sin el agente entrecruzante (CaCl_2). Los espectros de las películas sin el agente entrecruzante se

compararon con las que, si lo contenían, observándose diferencias en la intensidad de las señales debido al grado de desacetilación de los componentes, especialmente al aumentar la concentración de pectina, manteniendo los mismos grupos funcionales que los espectros sin CaCl_2 .

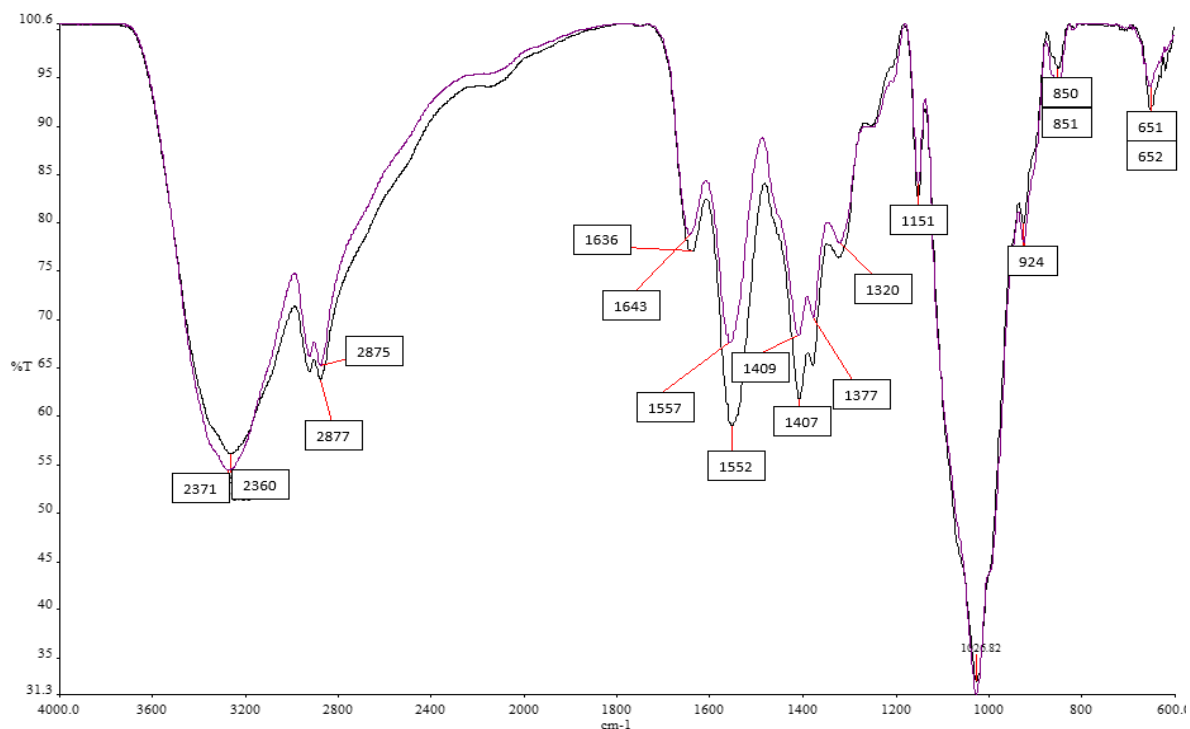


Figura 28. Espectro FTIR película de Quitosano 2%-Pectina 0.1% con CaCl_2 (línea morada) sin CaCl_2 (línea negra).

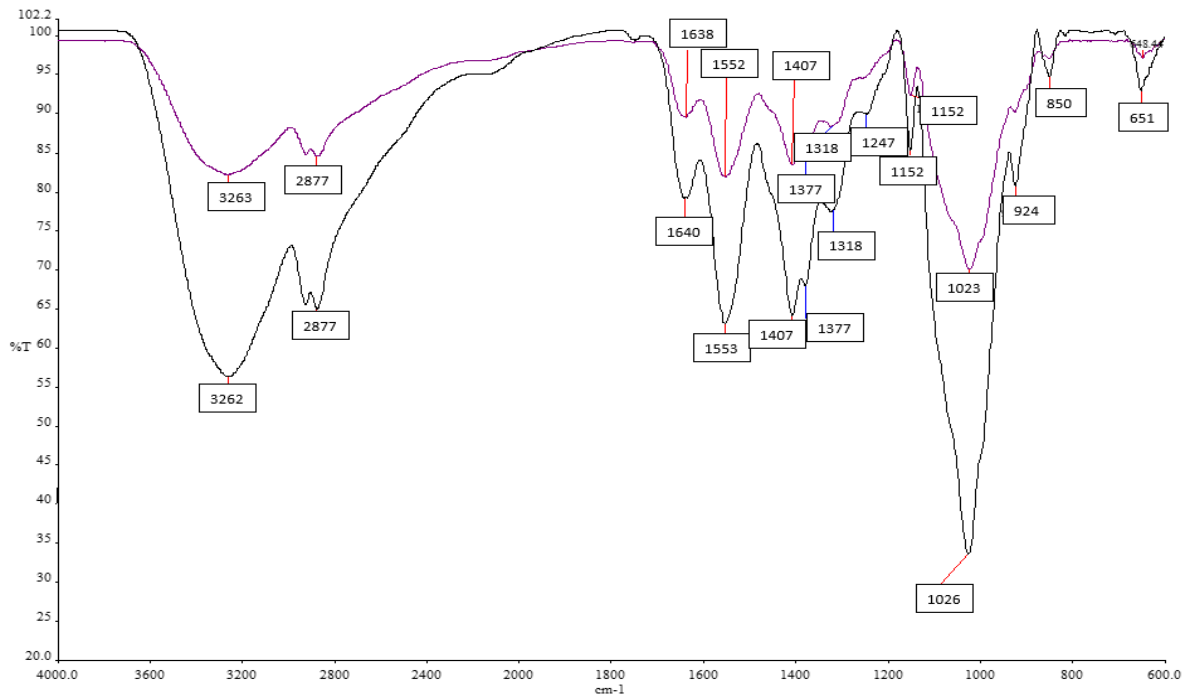


Figura 29 Espectro FTIR película de Quitosano 2%-Pectina 0.35% con CaCl_2 (línea morada) sin CaCl_2 (línea negra).

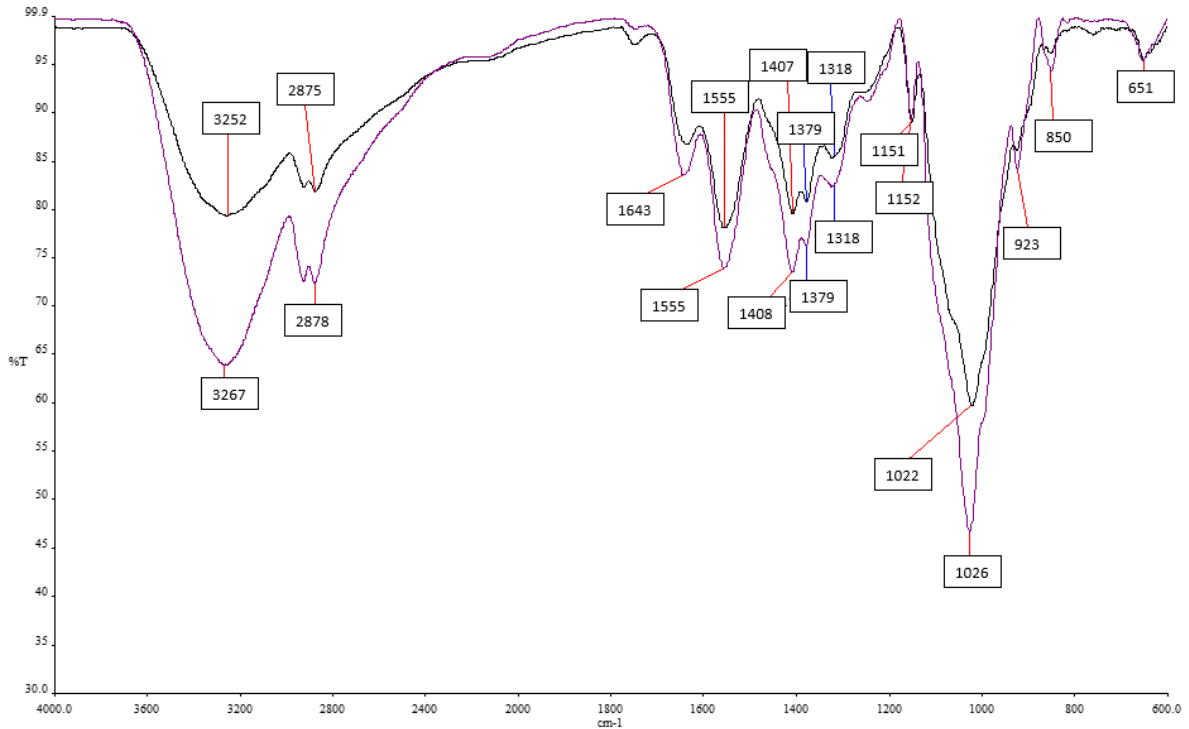


Figura 30. Espectro FTIR película de Quitosano 2%-Pectina 0.5% con CaCl_2 (línea negra) sin CaCl_2 (línea morada).

En las Figuras 31, 32 y 33 se muestran los espectros de las películas de Quitosano-Alginato con y sin el agente de entrecruzamiento (CaCl_2) para cada una de las formulaciones establecidas. Todos los espectros mostraron los picos característicos para cada grupo funcional de las películas Quitosano-Alginato con y sin el agente entrecruzante (CaCl_2). Los espectros de las películas sin el agente entrecruzante se compararon con las que, si lo contenían, observándose diferencias en la intensidad de las señales debido al grado de desacetilación de los componentes, especialmente al aumentar la concentración de Alginato, manteniendo los mismos grupos funcionales que los espectros sin el agente de entrecruzamiento (CaCl_2).

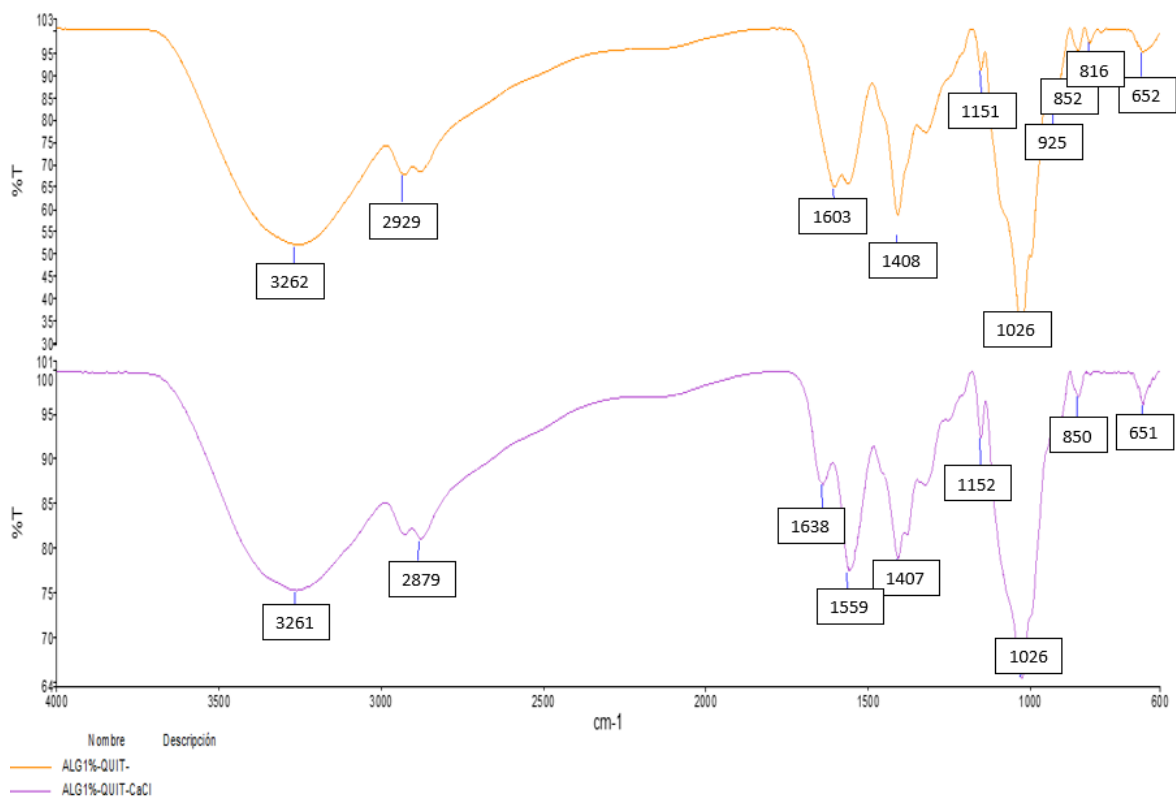


Figura 31. Espectro FTIR película de Quitosano 2%-Alginato 1% con/sin CaCl_2

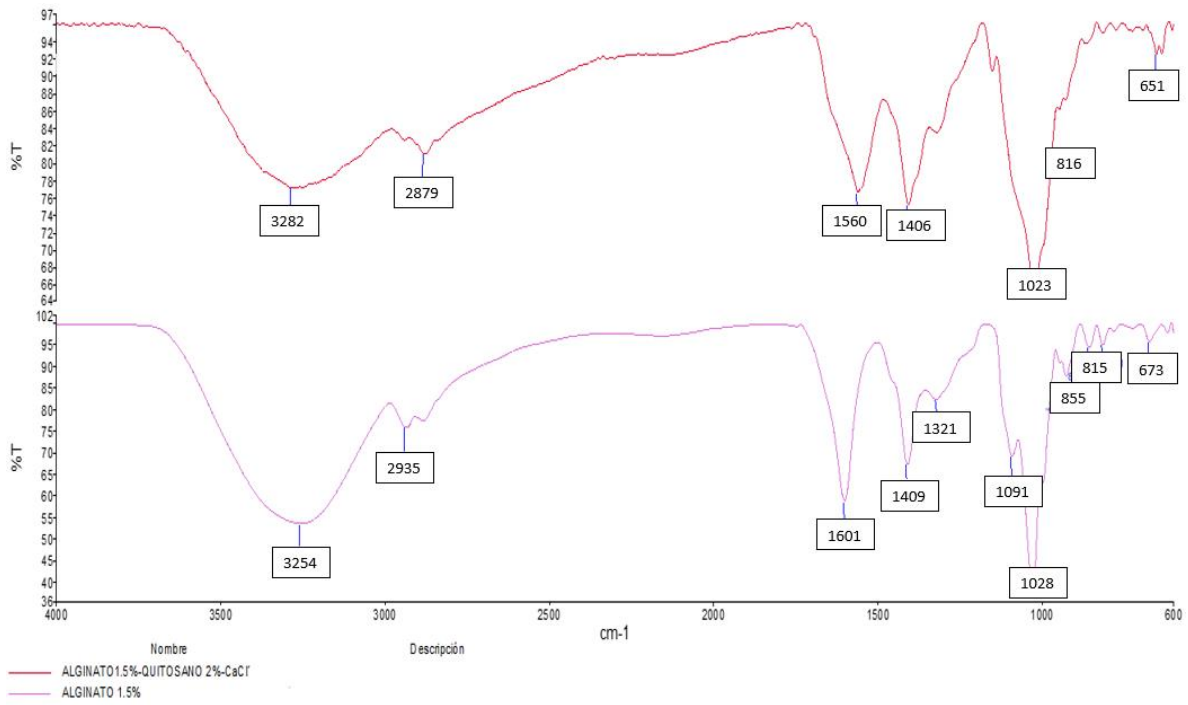


Figura 32. Espectro FTIR película de Quitosano 2%-Alginato 1.5% con/sin CaCl₂

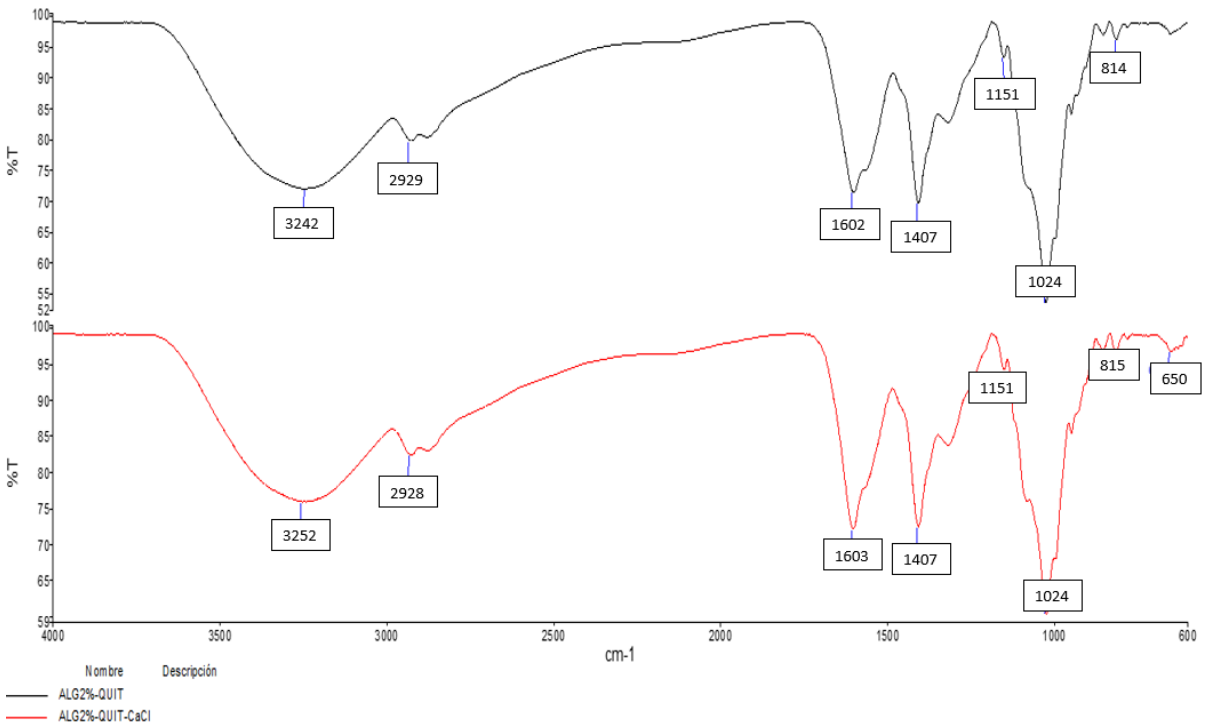


Figura 33. Espectro FTIR película de Quitosano 2%-Alginato 2% con/sin CaCl₂

3.5 Análisis Térmico Simultáneo (TGA/DSC)

Técnica utilizada para conocer la estabilidad térmica de las películas, tanto individuales como las combinaciones con y sin el agente entrecruzante (CaCl_2), la pérdida de peso con respecto a la temperatura, descomposición de los materiales y la interacción entre los compuestos.

En las Figuras 34, 36 y 38 se muestran los termogramas TGA y DTG de las películas de Quitosano-Pectina de las formulaciones establecidas, y la comparativa de las mismas con y sin el agente entrecruzante.

Las películas sintetizadas con y sin el agente de entrecruzamiento (CaCl_2), presentan dos zonas de mayor descomposición. En la película Quitosano 2%-Pectina 0.1% con y sin agente de entrecruzamiento 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 del Quitosano/Pectina (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 Quitosano 2%-Pectina 0.35% 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 dónde 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 Quitosano 2%-Pectina 0.5% 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, dónde 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, para cada una de 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 (Figuras 35, 37 y 39), 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 60 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.

Jolanta Kowalunek [23] reportó en su trabajo, que las 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 primera pérdida de 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.

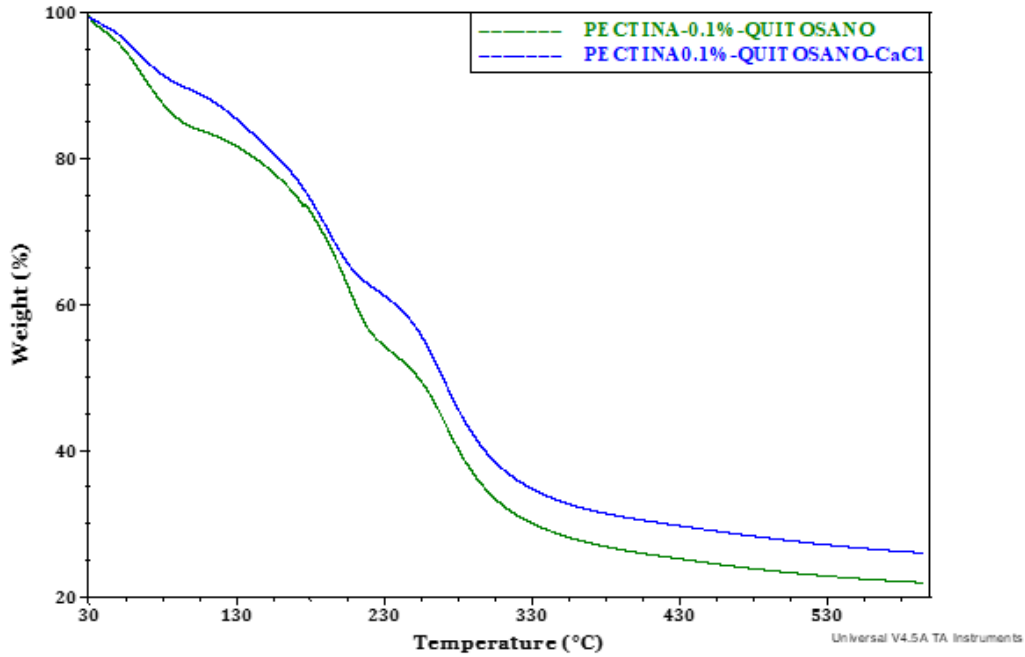


Figura 34. Termograma TGA de películas de Quitosano 2% -Pectina 0.1% con y sin el agente entrecruzante (CaCl₂).

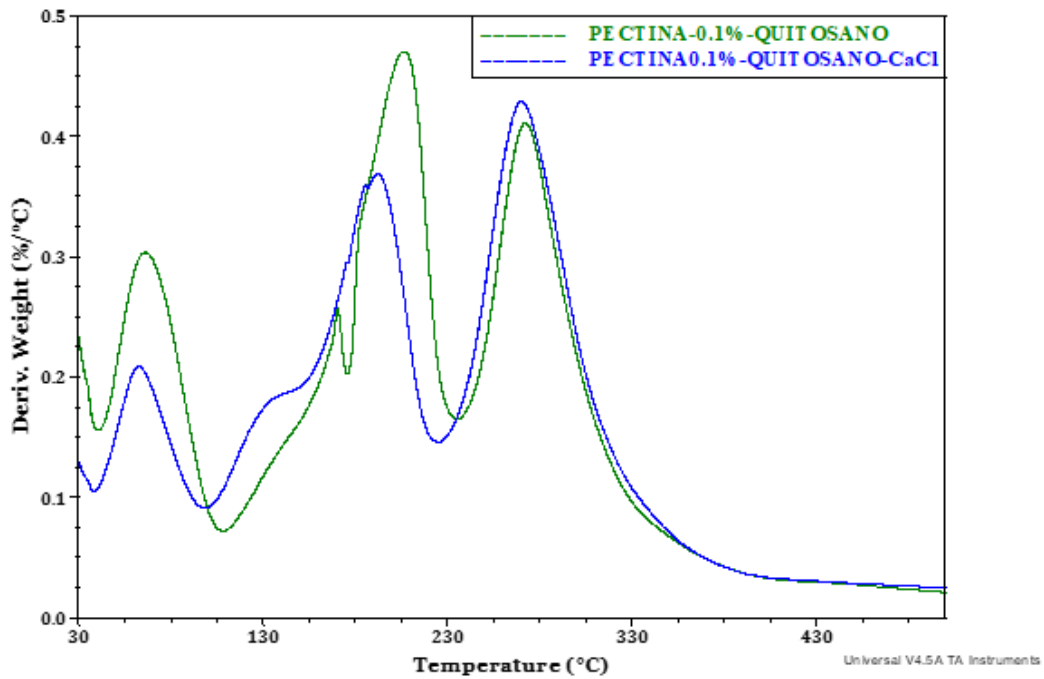


Figura 35. Termograma DTG de películas de Quitosano 2% -Pectina 0.1% con y sin el agente entrecruzante (CaCl₂).

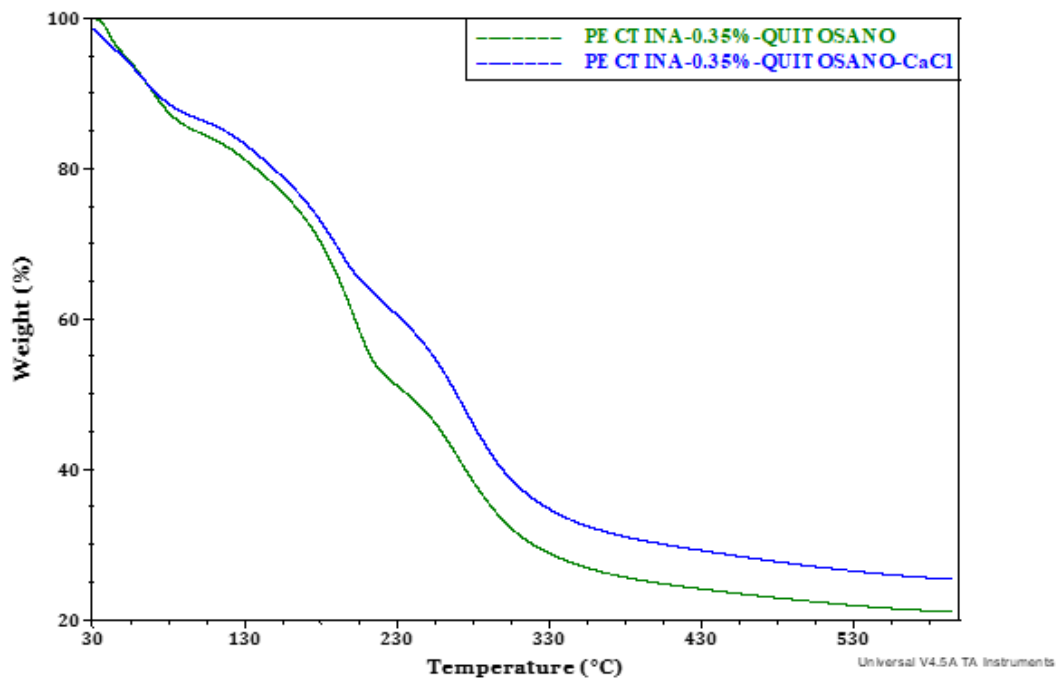


Figura 36. Termograma TGA de películas de Quitosano 2% -Pectina 0.35% con y sin el agente entrecruzante (CaCl_2).

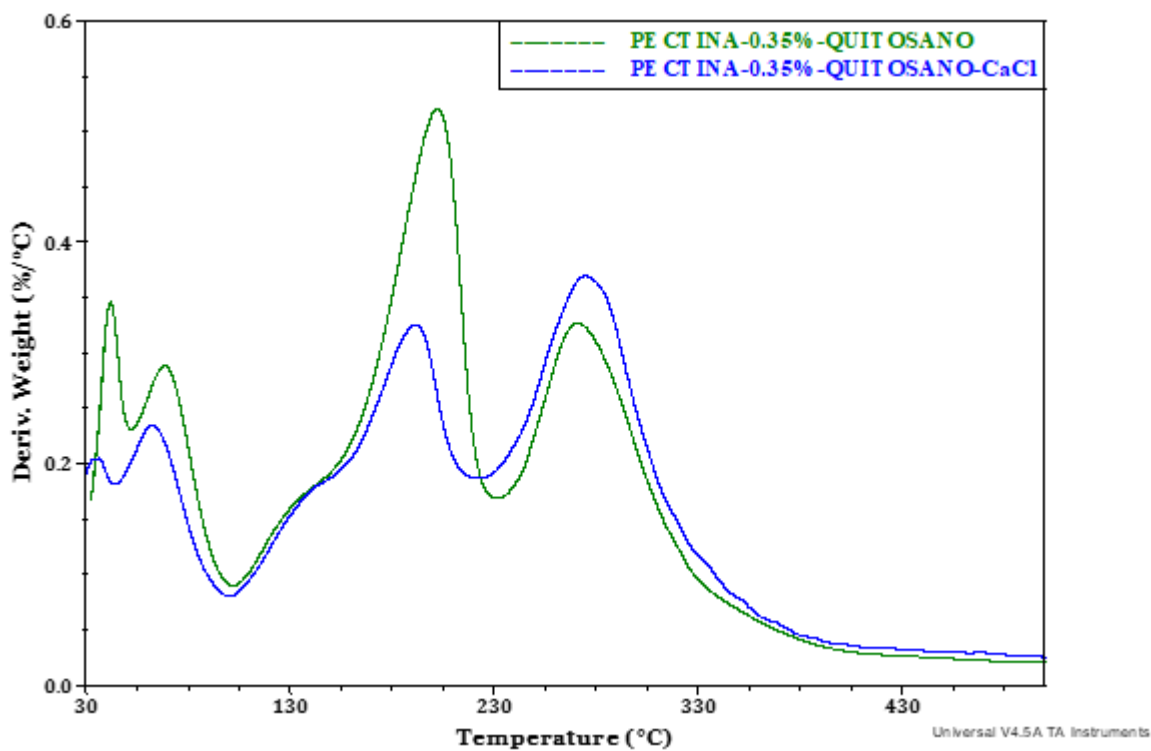


Figura 37. Termograma DTG de películas de Quitosano 2% -Pectina 0.35% con y sin el agente entrecruzante (CaCl_2).

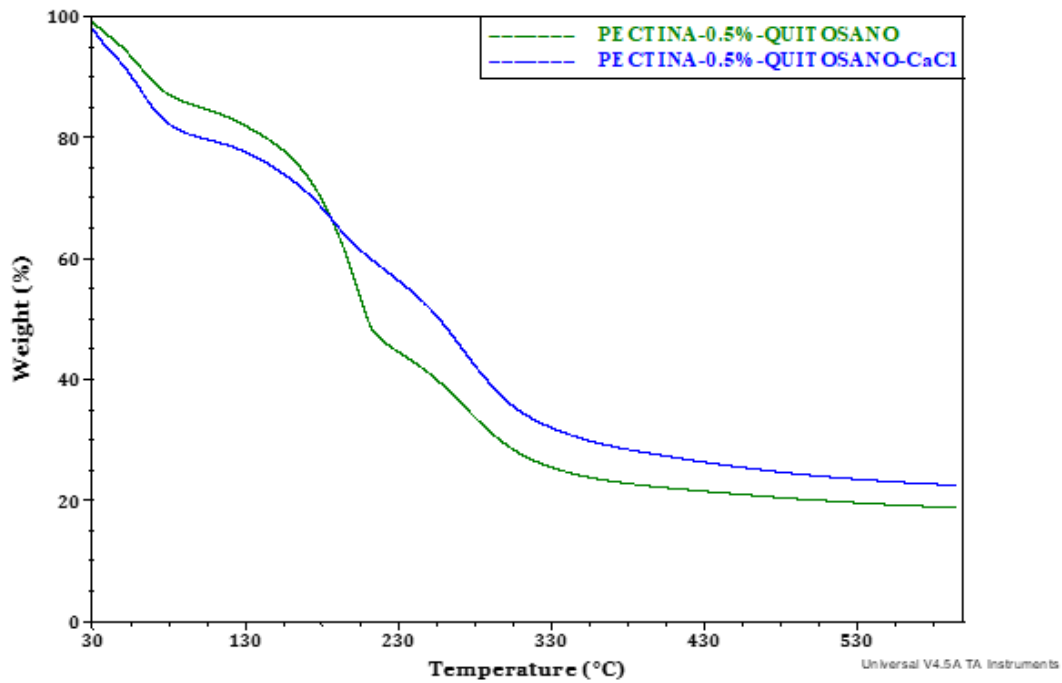


Figura 38. Termograma TGA de películas de Quitosano 2% -Pectina 0.5% con y sin el agente entrecruzante (CaCl₂).

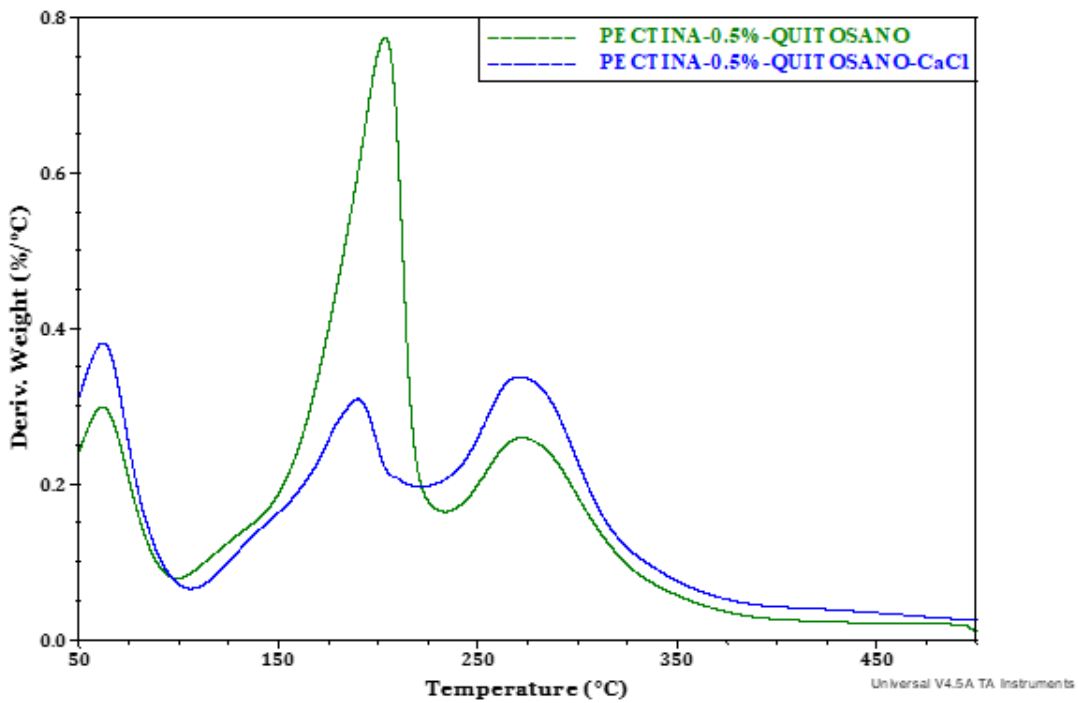


Figura 39. Termograma DTG de películas de Quitosano 2% -Pectina 0.5% con y sin el agente entrecruzante (CaCl₂).

En las Figuras 40, 41, 42, 43, 44 y 56 se muestran los termogramas TGA y DTG de las películas de Quitosano-Alginato de las formulaciones establecidas, y la comparativa de las mismas con y sin el agente entrecruzante.

Las películas sintetizadas con y sin el agente de entrecruzamiento (CaCl_2), presentan 2 etapas de degradación con mayor pérdida de peso y una 3er etapa con mínima pérdida de peso. En la película Quitosano 2% - Alginato 1% con y sin agente de entrecruzamiento la primera etapa se da en 40 – 125 °C correspondiente a un 16 % debido a la evaporación de agua y solventes. En la segunda etapa (125 – 370 °C), la zona de mayor descomposición (52 %) se observa un pico máximo (temperatura de máxima degradación de la película a 238 °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, esto se puede observar en los termogramas TGA y DTG (Figuras 40 y 41). En la película Quitosano 2% - Alginato 1.5% con y sin agente de entrecruzamiento el comportamiento es similar. La primera zona de descomposición (18 %) corresponde a la pérdida de humedad de la película, entre 41 – 125 °C. La segunda etapa es la zona de mayor descomposición (50 %), también presenta dos picos, entre 125 – 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 los termogramas TGA y DTG (figura 42 y 43). 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 Quitosano 2% - Alginato 2% con y sin el agente de entrecruzamiento la pérdida de agua en la primera 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 125 °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 125 °C y 362 °C (temperatura de máxima degradación en 230 °C), esta diferencia indica la influencia

del Alginato en las películas (Figuras 44 y 45), 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.

En el termograma TGA para cada una de las formulaciones presentan mejor estabilidad térmica al registrar menor pérdida de peso a 600 °C, esto quiere decir que se degradan más lentamente.

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 el Alginato y Quitosano tienen cocientes más elevados lo que indica que se degradan con mayor rapidez y pierden más peso, sin embargo, son más estables que la Pectina.

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, donde 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.

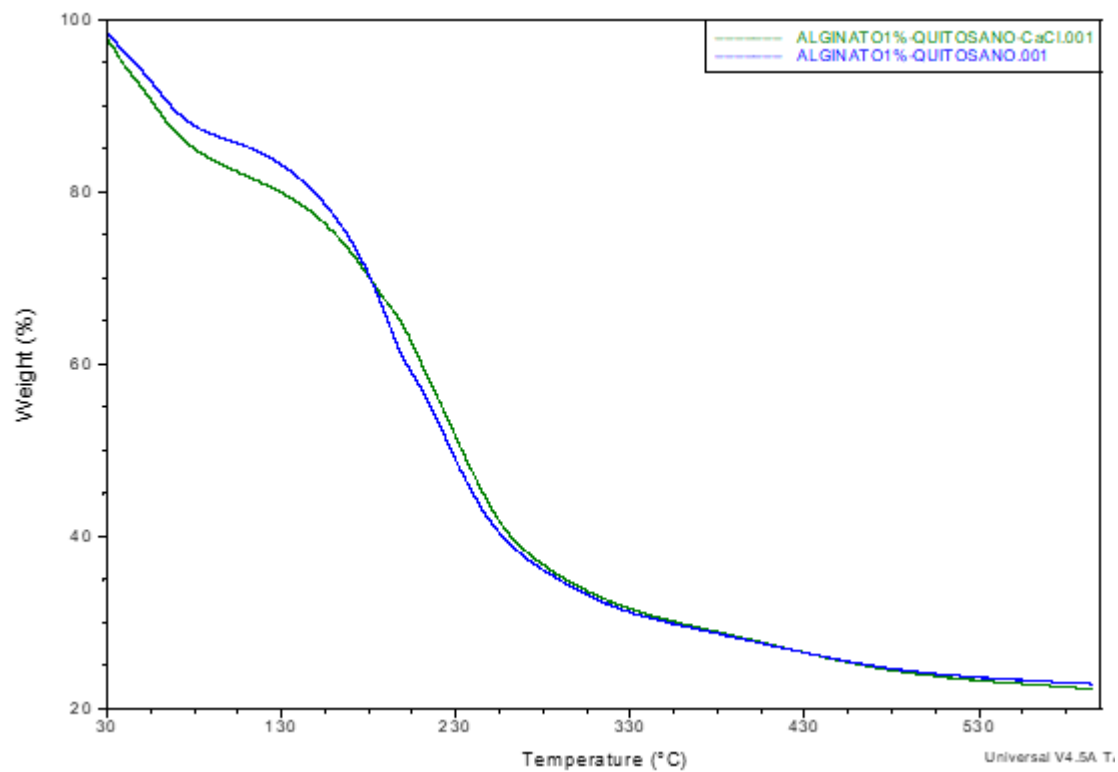


Figura 40. Termograma TGA de películas de Quitosano 2% -Alginato 1% con y sin el agente entrecruzante (CaCl_2).

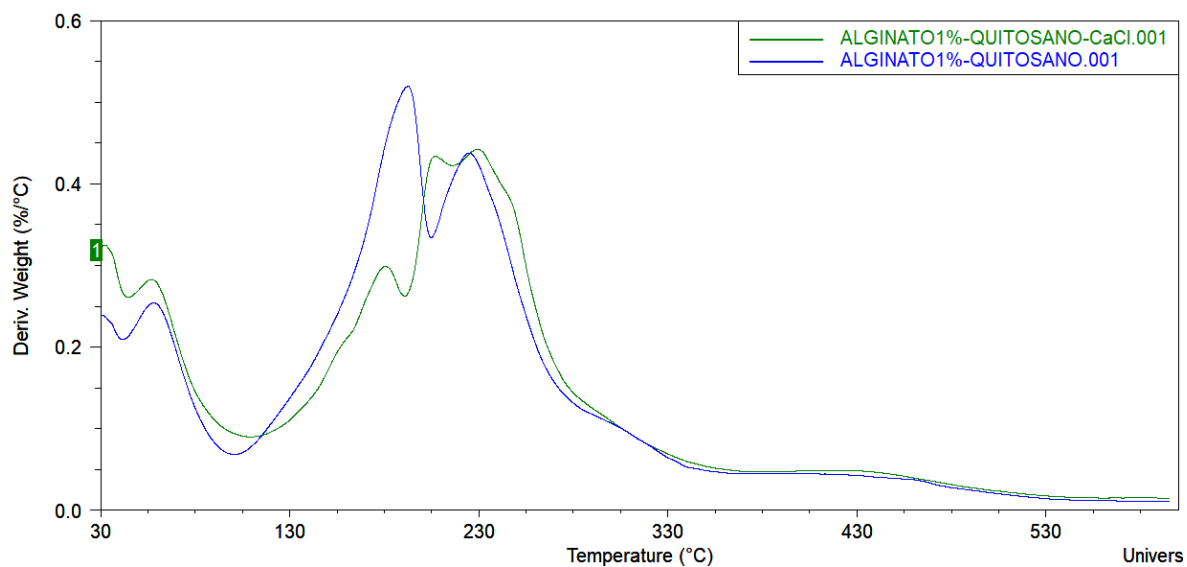


Figura 41. Termograma DTG de películas de Quitosano 2% -Alginato 1% con y sin el agente entrecruzante (CaCl_2).

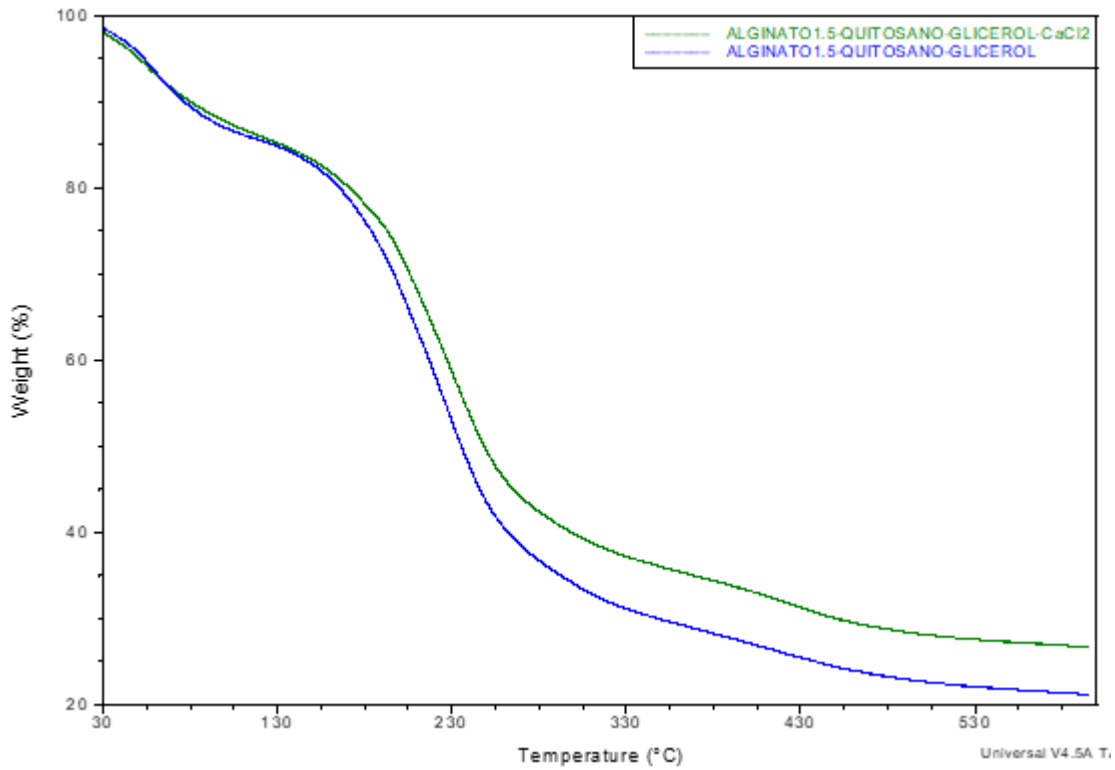


Figura 42. Termograma TGA de películas de Quitosano 2% -Alginato 1.5% con y sin el agente entrecruzante (CaCl₂).

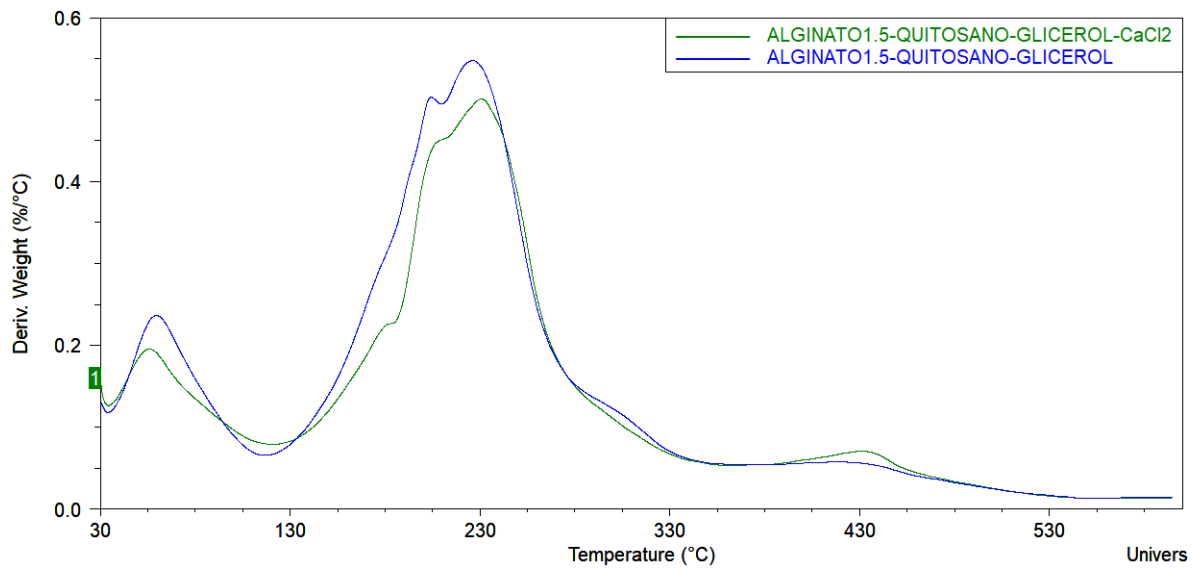


Figura 43. Termograma DTG de películas de Quitosano 2% -Alginato 1.5% con y sin el agente entrecruzante (CaCl₂).

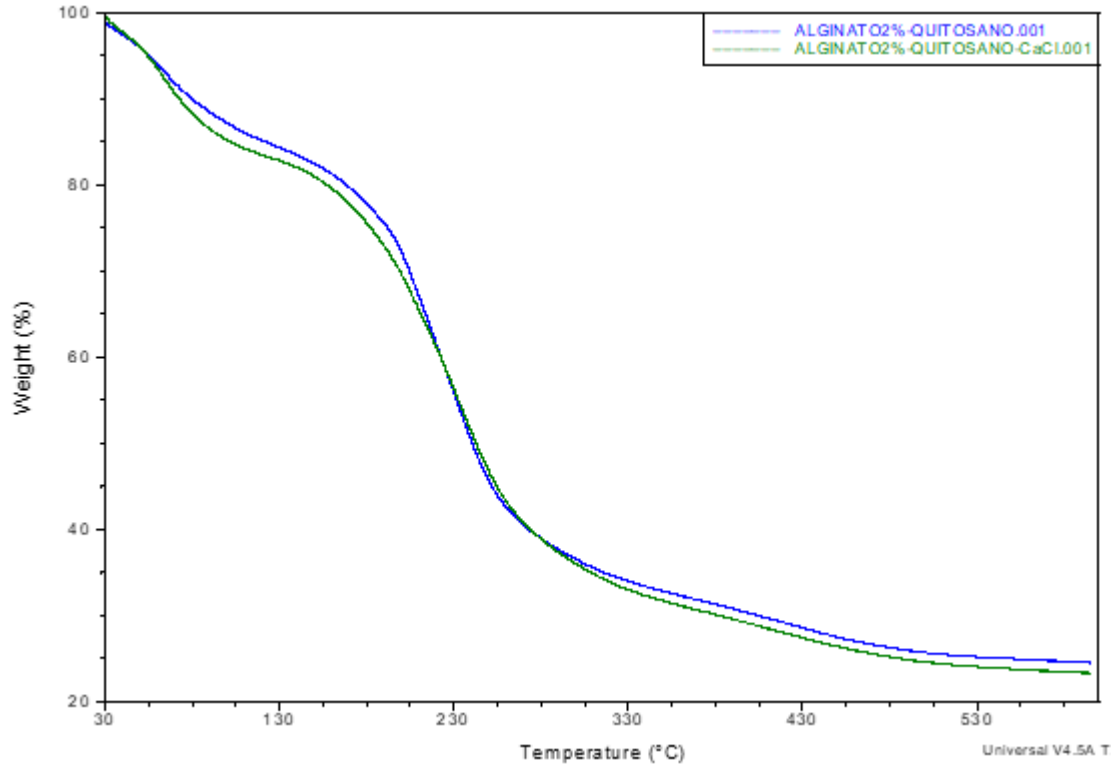


Figura 44. Termograma TGA de películas de Quitosano 2% -Alginato 1% con y sin el agente entrecruzante (CaCl_2).

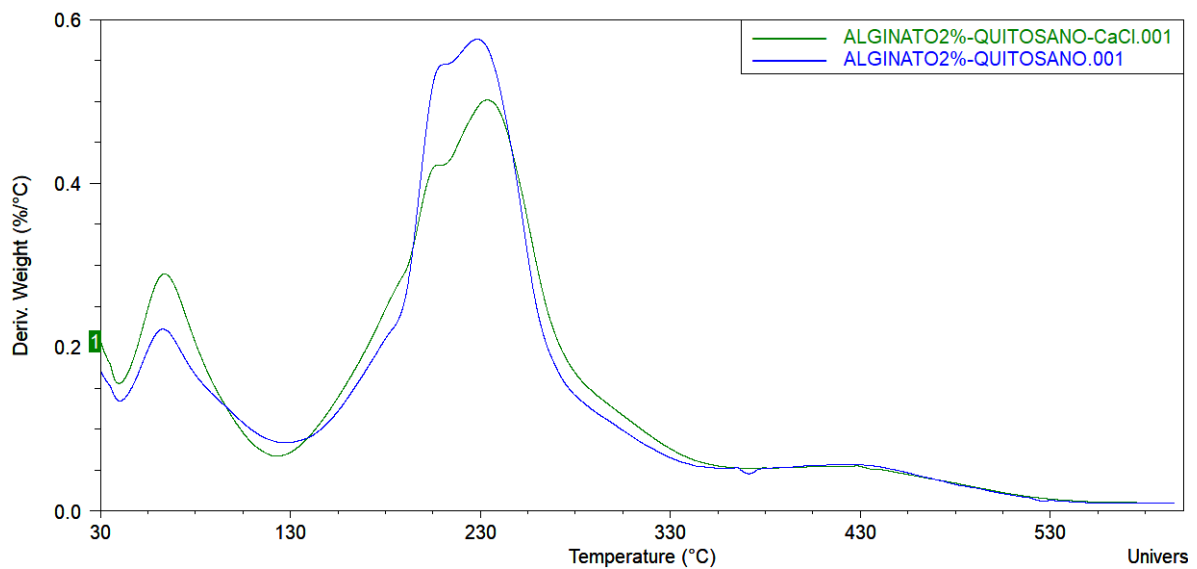


Figura 45. Termograma DTG de películas de Quitosano 2% -Alginato 1% con y sin el agente entrecruzante (CaCl_2).

3.6 Comparación Método 1 (utilizado) vs Método 2 (reportado en bibliografía)

En la comparación de los métodos observamos que no se forman grupos adicionales en el FTIR (Figuras 40, 44), por ambos métodos en los gráficos por lo cual se piensa que lo que sucede es una unión física. También la apariencia de las películas con el Met2 se vio afectada al sumergirlas en la solución del agente entrecruzante (CaCl_2) afectando así mismo la manipulación de las mismas. Físicamente quedan mejor las películas formadas con el Met1 siendo más flexibles para su manipulación y caracterización esto se debe a su módulo de almacenamiento (figura 41). Los cambios en la descomposición y pérdida de peso (Figuras 42, 43, 45, 46) se considera que se debe a la proporción que contienen las películas del agente entrecruzante ya que al sumergirlas en la solución del agente se utiliza mayor cantidad de solución, y con el Met1 usamos solamente el 1% del total de la solución formada de la mezcla de los polímeros.

Por lo antes mencionado se concluye que el método empleado (Método 1) en este proyecto optimizó el proceso en la elaboración de las películas reduciendo costos al utilizar menor cantidad de agente entrecruzante y ayudando a la manipulación de las películas para su caracterización.

3.6.1 Quitosano-Alginato

3.6.1.1 Espectroscopia Infrarrojo de Transformada de Fourier (FTIR)

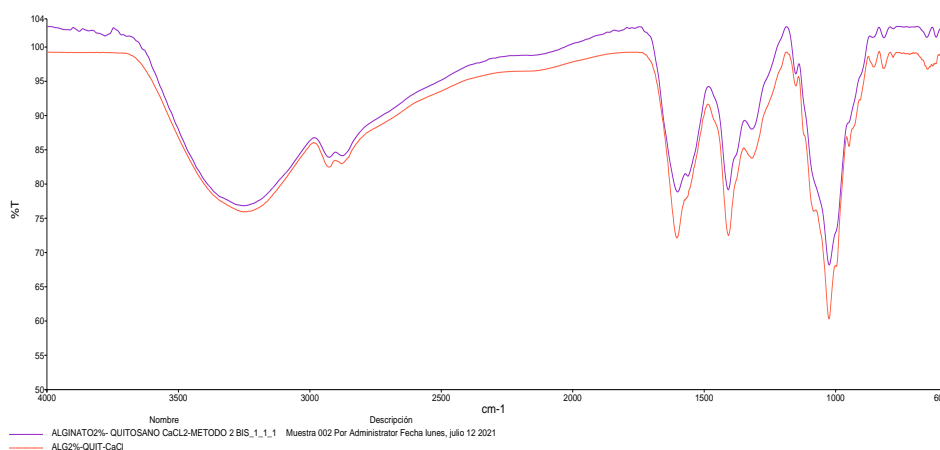


Figura 46. Espectro FTIR de Quitosano 2% - Alginato 2% - (CaCl_2). Comparación Met1(línea roja) vs Met2(línea morada)

3.6.1.2 Análisis Dinámico Mecánico (DMA)

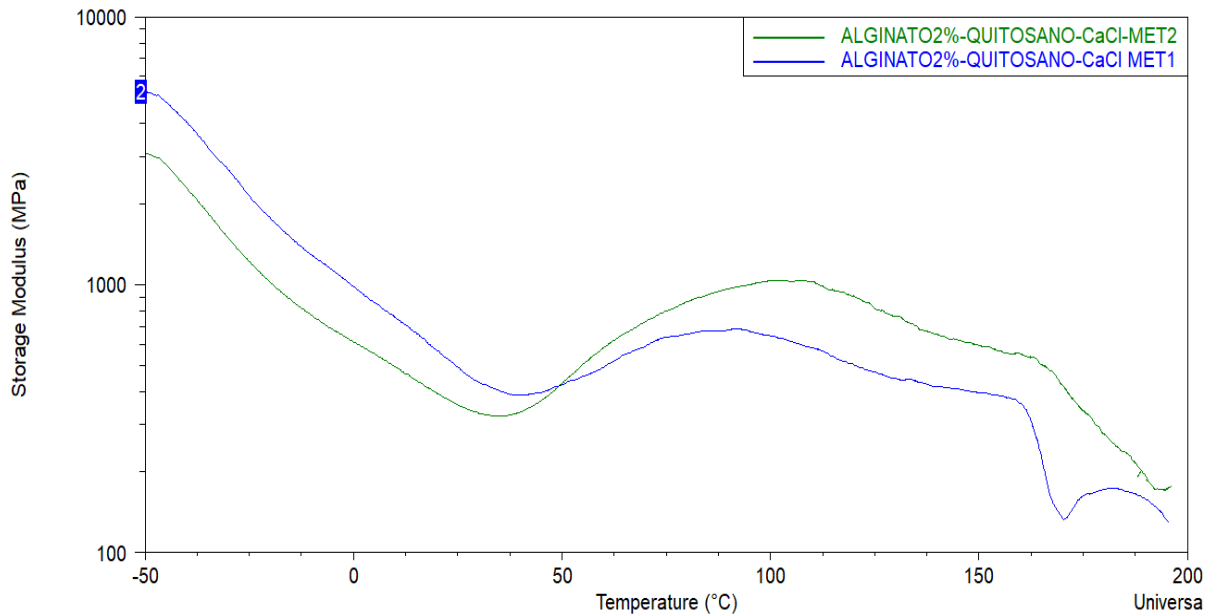


Figura 47. Comparación del Módulo de Almacenamiento en películas de Quitosano 2%-Alginato 2%- CaCl₂ por met1(usado en este proyecto) y met2(reportado en literatura).

3.6.1.3 Análisis Termogravimétrico (TGA)

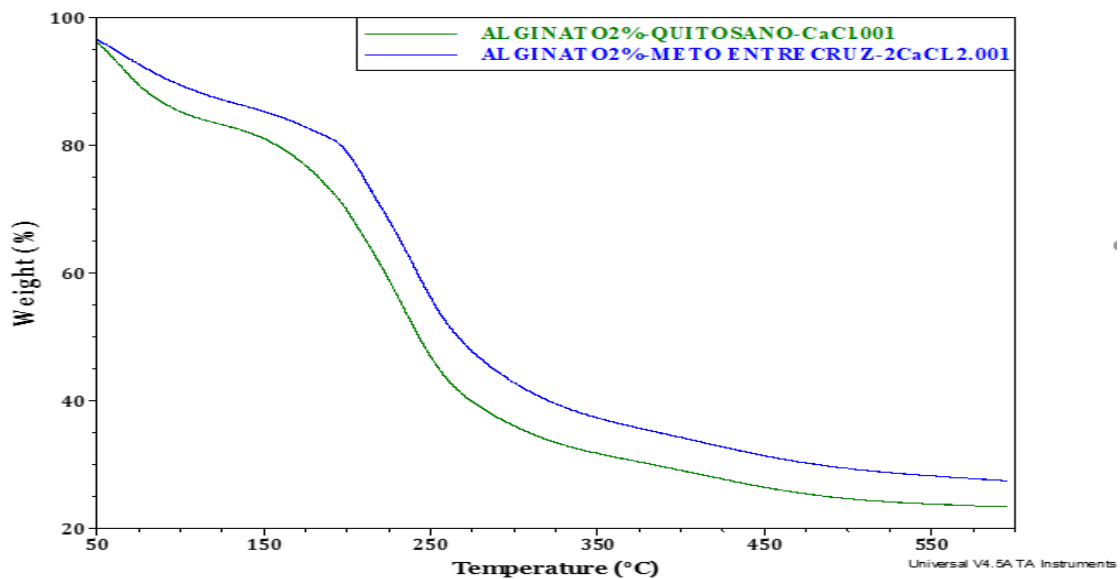


Figura 48. Termograma TGA de películas de Quitosano 2% - Alginato 2% - (CaCl₂). Comparación Met1vs Met2.

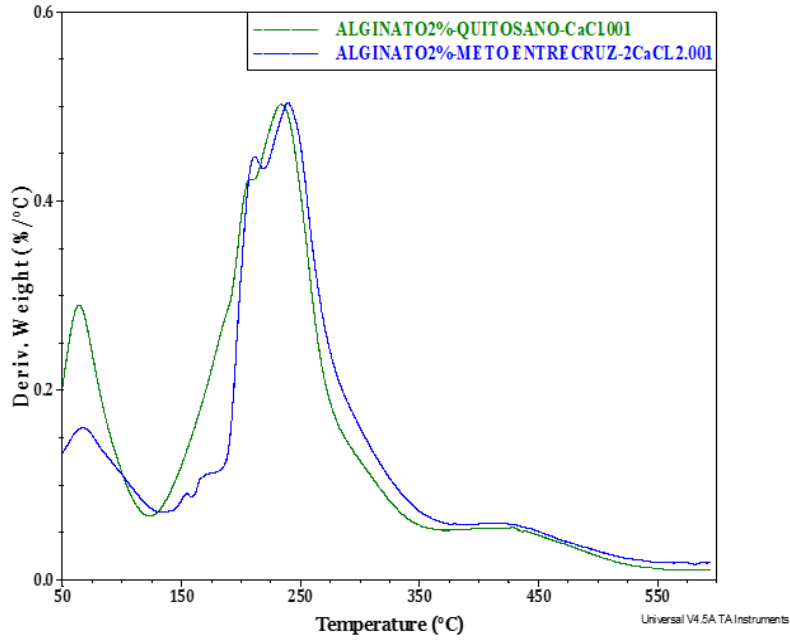


Figura 49. Termograma DTG de películas de Quitosano 2% - Alginato 2% - (CaCl₂). Comparación Met1 vs Met2.

3.6.2 Quitosano-Pectina

3.6.2.1 Espectroscopia Infrarrojo de Transformada de Fourier (FTIR)

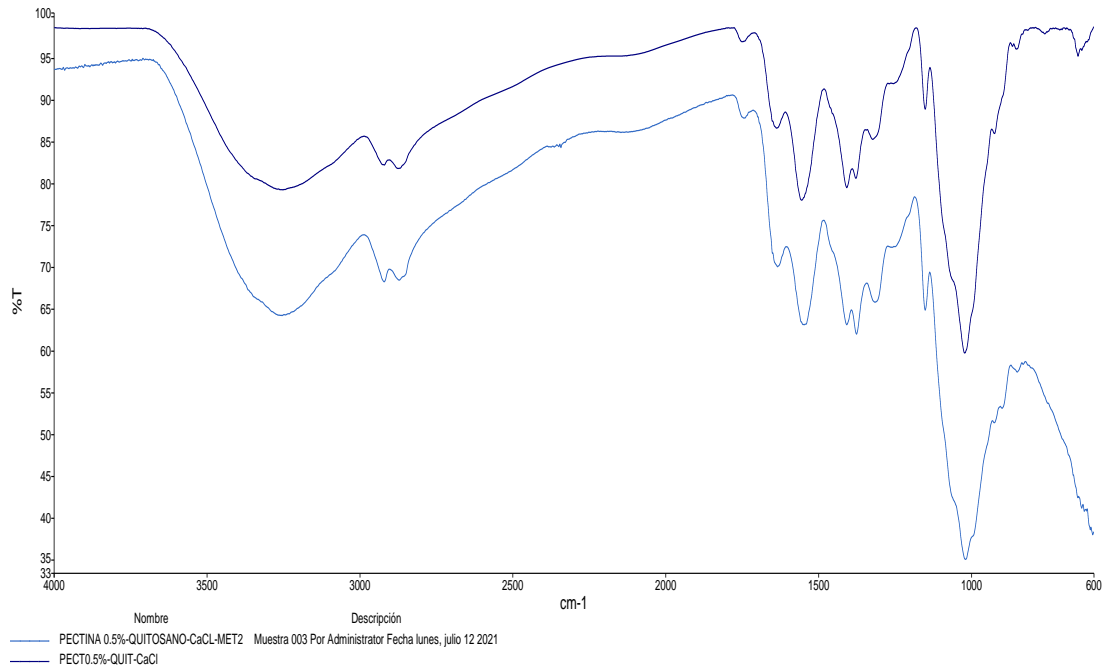


Figura 50. Espectro FTIR de Quitosano 2% - Pectina 0.5% - (CaCl₂). Comparación Met1(línea azul oscuro) vs Met2 (línea azul claro).

3.6.2.2 Análisis Dinámico Mecánico (DMA)

Se intentó hacer el análisis, sin embargo, la muestra se rompía a la hora de llevarse a cabo debido a que las películas quedaban muy delgadas y en el momento en que se enfriaba el equipo para llegar a los -50 C (temperatura inicial del análisis), la muestra se volvía rígida provocando la fracturación de la misma.

3.6.2.3 Análisis Termogravimétrico (TGA)

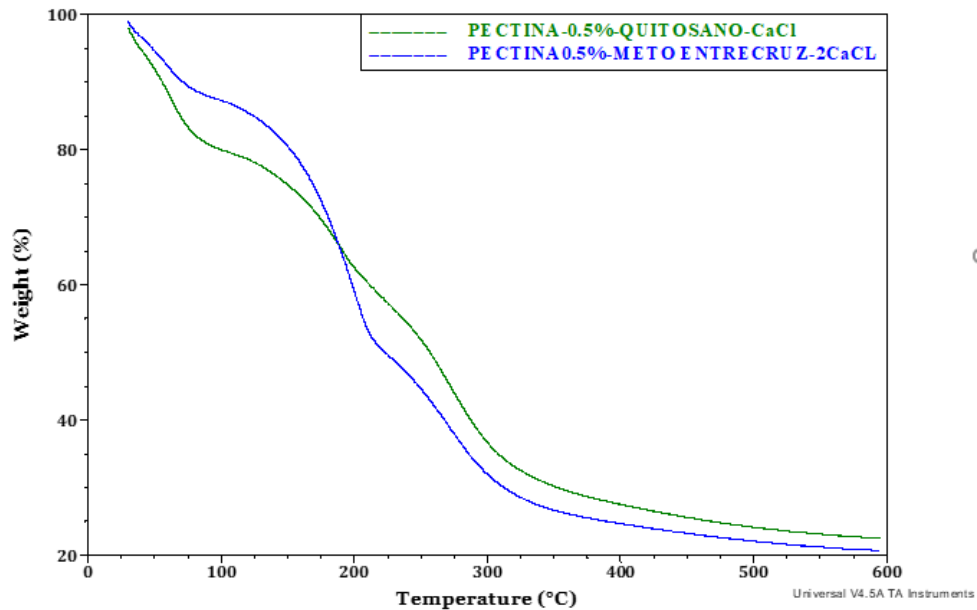


Figura 51. Termograma TGA de películas de Quitosano 2% - Pectina 0.5% - (CaCl₂). Comparación Met1vs Met2.

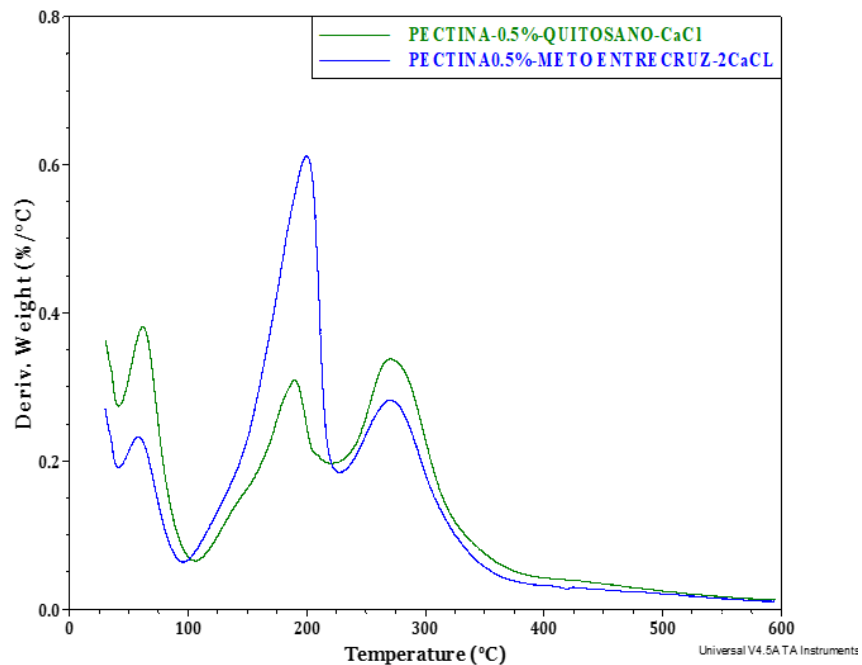


Figura 52. Termograma DTG de películas de Quitosano 2% - Pectina 0.5% - (CaCl_2). Comparación Met1 vs Met2.

Conclusiones

Es importante encontrar un equilibrio entre las propiedades termomecánicas y las propiedades de barrera, especialmente cuando las películas (PC) se utilizarán como material de envasado para alimentos como frutas y verduras ya que factores como la temperatura del módulo de almacenamiento, los cambios en las propiedades mecánicas y propiedades de barrera se ven influenciados por aditivos y otros tipos de sustancias antimicrobianas que pueden mejorar el efecto antimicrobiano de las películas.

Se comparó el método que se reporta en bibliografía y empleado por María Azucena y col. [32] con el usado en este proyecto obteniéndose resultados favorables siendo esto una innovación adicional aplicable en investigaciones futuras gracias a que se optimizó el proceso en la elaboración de las películas reduciendo costos al utilizar menor cantidad de agente entrecruzante y ayudando a la manipulación de las películas para su caracterización.

La viscosidad de las soluciones se ve afectada por la concentración, siendo que a mayor concentración se genera una mayor viscosidad. Al agregar el agente entrecruzante (CaCl_2) aumenta en un 100% la viscosidad de la mezcla Quitosano-Alginato esto se debe a sus propiedades gelificantes y de entrecruzamiento, mientras que las mezclas de Quitosano Pectina no se presentaron cambios significativos en la concentración de las mismas.

El análisis DMA mostró un aumento en el módulo de almacenamiento de las películas que contienen el agente entrecruzante (CaCl_2) con respecto a los que no lo contienen, especialmente se observa que cuando se aumenta la concentración de la pectina o el alginato, el módulo también aumenta, esto está relacionado con la función del agente entrecruzante en la formación de una estructura más estable debido a una unión física entre los componentes sin llevarse a cabo una reacción química.

En el análisis FTIR se analizó la interacción entre los polímeros. Todos los espectros mostraron los picos característicos para cada grupo funcional de las películas Quitosano-Pectina y Quitosano-Alginato con y sin el agente entrecruzante (CaCl_2). Los espectros de las películas sin el agente entrecruzante se compararon con las que, si lo contenían, observándose diferencias en la intensidad de las señales, especialmente al aumentar la concentración de pectina / alginato, manteniendo los mismos grupos funcionales que los espectros sin CaCl_2 .

El análisis TGA muestra el comportamiento térmico de las películas. Las películas con CaCl_2 presentan mejor estabilidad térmica al registrar menor pérdida de peso a 600°C , esto significa que se degradan a una velocidad menor. Se observó que la temperatura máxima de degradación es menor en las películas que contienen el agente entrecruzante en comparación con las que no lo contienen, debido al grado de desacetilación de los compuestos, así como la derivada con respecto a la temperatura de las películas con CaCl_2 , en la zona de mayor degradación, es menor, lo que indica que es menos susceptible a la pérdida de peso a esa temperatura.

12.- BIBLIOGRAFÍA

[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. 70

- [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](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 based on 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 Bioproducts 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> 72

- [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 thermal properties of chitosan films with and without sorbitol", *International Journal of Biological Macromolecules*; 2014, 70: 340-345
- [32] María Azucena Castro-Yobal, Adriana Contreras-Oliva, Veronica Saucedo-Rivalcoba*, José Luis Rivera-Armenta, Gabriela Hernández-Ramírez, Josafhat Salinas-Ruiz, and Andrés Herrera-Corredor "Evaluation of physicochemical

properties of filmbased alginate for food packing applications”,DE GRUYTER e-Polymers 2021; 21: 82–95.

[33] Guilbert, S, y Biquet, B. (1995). Películas y envolturas comestibles. En Embalaje de los alimentos de gran consumo. Editores: G. Bureau, J. L. Multon. Ed. Acribia Zaragoza.