

INSTITUTO TECNOLÓGICO DE CIUDAD MADERO

Departamento de Ingeniería Química y Bioquímica



Titulación Integral
Tesis Profesional

PREPARACIÓN DE PELICULAS A BASE DE QUITOSANO-ALGINATO-PECTINA REFORZADAS EN PARTÍCULAS DE AJO

Que para obtener el Título de
Ingeniero Químico

Presenta
Monserrat Guadalupe Escobar Medina
18070957

Asesor
Dra. Claudia Esmeralda Ramos Galván



EDUCACIÓN
SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA



TECNOLÓGICO
NACIONAL DE MÉXICO

Instituto Tecnológico de Ciudad Madero
Subdirección Académica
Departamento de Ingeniería Química y Bioquímica

Ciudad Madero, Tamaulipas, **08/Mayo/2023**

No. Oficio: C.0202/23

Asunto: Autorización de Impresión.

C. MONSERRAT GUADALUPE ESCOBAR MEDINA
No. CONTROL 18070957

De acuerdo al fallo emitido por el Jurado asignado para la revisión de su trabajo profesional, integrado por los siguientes catedráticos:

PRESIDENTE: CLAUDIA ESMERALDA RAMOS GALVÁN
SECRETARIO: JOSÉ LUIS RIVERA ARMENTA
VOCAL: BEATRIZ ADRIANA SALAZAR CRUZ
SUPLENTE: ANA BEATRIZ MORALES CEPEDA

Y considerando que llena todos los requisitos del reglamento de titulación en vigor del Sistema Nacional de Institutos Tecnológicos, doy a Usted autorización para que proceda a imprimir su trabajo profesional de la Opción **TITULACIÓN INTEGRAL (TESIS)**.

"PREPARACIÓN DE PELÍCULAS A BASE DE QUITOSANO-ALGINATO-PECTINA REFORZADAS EN PARTÍCULAS DE AJO"

Lo hago de su conocimiento para los efectos y fines correspondientes a su Examen Profesional, esperando que el logro del mismo sea congruente con sus deseos profesionales.

ATENTAMENTE

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

PATRICIA MENDOZA GUZMÁN
JEFA DEL DEPTO. DE INGENIERÍA QUÍMICA Y BIOQUÍMICA

ccp. Archivo
PMG/dahb



Av. 1º de Mayo y Sor Juana I. de la Cruz S/N Col. Los Mangos C.P. 89440 Cd. Madero, Tam.
Tel. 01 (833) 357 48 20, ext. 3050, e-mail: quimica@cdmadero.tecnm.mx
tecnm.mx | cdmadero.tecnm.mx



2023
Francisco
VILLA

AGRADECIMIENTOS

Primeramente quiero agradecer a Dios por ayudarme a concluir este proyecto, gracias por estar siempre a mi lado y permitirme el haber llegado hasta este momento tan importante de mi formación profesional. Sobre todo gracias por guiarme por el camino correcto y darme la fortaleza para levantarme de mis tropiezos.

A mis padres por haberme brindado su apoyo incondicional durante toda mi vida y por haberme forjado como la persona que soy en la actualidad. A ti mamá por creer siempre en mí y darme ese soporte en todos los momentos de mi vida. Tú junto con mi papá me han dado todo lo que necesito y son lo más valioso que Dios me pudo dar. Los quiero mucho.

A mis asesores la Dra. Claudia Esmeralda Ramos Galván y el Dr. José Luis Rivera Armenta por darme la oportunidad de trabajar con ustedes. Gracias por su paciencia, orientación y enseñanzas brindadas durante el desarrollo del proyecto.

Al Instituto Tecnológico de Ciudad Madero (ITCM) y el Centro de Investigación en Petroquímica (campus 3) por proporcionarme las aulas de estudio y aprendizaje durante toda mi carrera, así como las áreas de laboratorio y equipos para el desarrollo de este proyecto.

RESUMEN

En los últimos años, han surgido nuevas técnicas de preservación de alimentos principalmente en frutas y hortalizas, porque una vez que el cultivo es separado de la planta comienza a deteriorarse con gran rapidez y genera grandes volúmenes de desechos. Además al carecer de un tratamiento o disposición adecuada se convierten en desechos que en su mayoría no son aprovechados por el ser humano.

Entre las nuevas tecnologías desarrolladas, las películas y recubrimientos comestibles han destacado por lograr prolongar la vida útil de algunos alimentos post-cosecha. Dentro de las principales funciones que presentan se encuentra que brindan protección de barrera contra luz UV, O₂, vapor de agua, microorganismos y daños mecánicos por transporte y manipulación, los cuales ocasionan una reducción de pérdida nutricional y organoléptica. Además recientemente se ha buscado añadir protección antimicrobiana y antioxidante por medio de materiales naturales y amigables con el medio ambiente.

Por otro lado, el Ajo (*Allium Sativum*) es uno de los alimentos más importantes del mundo, colocándose como el segundo vegetal más cultivado en el mundo, después de la cebolla. Se ha utilizado ampliamente en alimentos y medicina por su función como aromatizante, antimicrobiano y antioxidante. Sin embargo, del fruto solo se emplean los gajos, y las cáscaras son residuos en la industria alimentaria que son considerados subproductos de escasa o nula utilidad, por lo que constituyen un desecho del cual podría aprovecharse ciertas propiedades que posee.

En el presente trabajo se prepararon películas compuestas por el método Casting o evaporación de solvente, a base de Quitosano-Alginato-Pectina como matriz y cáscaras de ajo (*Allium Sativum*) como refuerzo a 3 concentraciones (0.01%, 0.05% y 0.1% p/p), aprovechando las propiedades antimicrobianas y antioxidantes que posee el refuerzo. Con el propósito de determinar la influencia del ajo en la matriz, se caracterizó y evaluó el desempeño de las películas mediante el análisis térmico simultáneo (TGA/DSC), análisis dinámico-mecánico (DMA), Viscosimetría Brookfield y Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR).

Índice

Agradecimientos	i
Resumen	ii
Introducción	1
1. Marco teórico	3
1.1 Antecedentes	3
1.2 Polímeros biodegradables	6
1.3 Películas y recubrimientos biodegradables	8
1.3.1 Mecanismos de formación de películas	11
1.4 Películas para la preservación de alimentos	14
1.4.1 Características y propiedades de las películas comestibles	16
1.5 Materiales empleados en películas	17
1.5.1 Quitosano	18
1.5.2 Alginato	20
1.5.3 Pectina	22
1.5.4 Ajo (<i>Allium Sativum</i>)	24
1.6 Materiales compuestos	28
1.6.1 Propiedades de las matrices	29
1.6.2 Material de refuerzo	30
2. Metodología	32
2.1 Materiales	32
2.2 Obtención de las partículas de cáscara de ajo	33
2.3 Formación de películas por el método Casting	34
2.4 Diseño de experimentos	38
2.5 Técnicas de caracterización	39
2.5.1 Difracción de rayos X (DRX)	39
2.5.2 Viscosimetría Brookfield	40
2.5.3 Análisis Dinámico Mecánico (DMA)	41
2.5.4 Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)	42
2.5.5 Análisis Térmico Simultáneo (TGA/DSC)	43

3.	Resultados	44
3.1	Caracterización de cáscaras de ajo (<i>Allium Sativum</i>)	44
3.1.1	Difracción de rayos X (DRX)	44
3.1.2	Espectroscopía Infrarroja de Transformada de Fourier (FTIR)	45
3.1.3	Análisis Térmico Simultáneo (TGA/DSC)	46
3.2	Caracterización de las películas modificadas con ajo	48
3.2.1	Viscosidad Brookfield de soluciones formadoras de película	48
3.2.2	Apariencia de las películas obtenidas	52
3.2.3	Espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier (FTIR)	55
3.2.4	Análisis Dinámico Mecánico (DMA)	60
3.2.5	Análisis Térmico Simultáneo (TGA/DSC)	70
4.	Conclusiones	80
	Bibliografía	81

Índice de figuras

Figura

1.1	Proceso de degradación de un envase de plástico biodegradable	6
1.2	a) Película biodegradable y b) Recubrimiento biodegradable comestible	9
1.3	Funciones de las películas y recubrimientos comestibles	10
1.4	Composición de las películas y recubrimientos comestibles	10
1.5	Proceso de elaboración de solución formadora de película por el método Casting	11
1.6	Esquema del método convencional Casting	12
1.7	Efecto de una molécula plastificante entre cadenas de una película biopolimérica	14
1.8	Proceso de envejecimiento y degradación de la manzana	14
1.9	Hortícolas antes y después de aplicar una película de cera	16
1.10	Biopolímeros usados como recubrimiento de alimentos	18
1.11	Estructura Química de la quitina y quitosano	19
1.12	Fuentes principales de quitosano	19
1.13	Estructuras de los componentes del Alginato	21
1.15	Alginato de sodio en diversas formas estructurales	22
1.16	Estructura química de la Pectina	23
1.17	Desechos agroindustriales	24
1.18	Ajo	24
1.19	Partes de la planta de Ajo	25
1.20	Madera contrachapada a base de material compuesto natural laminar	28
1.21	Representación de los elementos de un material compuesto	28
1.22	Geometría de las fases dispersas en un material compuesto	30
1.23	Tipo de materiales del refuerzo en composites.	30
2.1	Diagrama general de la experimentación	32
2.2	Molino pulverizador Biolomix	33
2.3	a) Tamizador mecánico marca Matex y b) Partículas de cáscaras de ajo a 53 μm	33
2.4	Apariencia de las soluciones formadoras de película	34
2.5	Proceso de secado de las películas	35
2.6	Película de quitosano-1% p/p de partículas de ajo	35
2.7	Películas de quitosano modificadas con ajo a) 0.3% p/p y b) 0.5% p/p	36
2.8	Efecto del calor en películas de Quitosano con 0.1%wt de cáscaras de ajo	37

2.9	Complejo Polielectrolito (PEC)	37
2.10	Equipo Bruker modelo D8 Advance	39
2.11	Viscosímetro DV-II+Pro marca Brookfield	40
2.12	a) Equipo DMA TA Instruments Q-800 y b) Mordaza de tensión para películas	41
2.13	a) Equipo FTIR Perkin Elmer y b) Accesorio ATR	42
2.14	a) Equipo TGA/DSC TA-Instruments Q-600 y b) Portamuestra	43
3.1	Patrón de difracción de rayos X de cáscara de ajo	44
3.2	Espectro FTIR de cáscaras de ajo en polvo	46
3.3	Termograma TGA/DTG de cáscaras de ajo	47
3.4	Viscosidades de soluciones de Quitosano-Ajo a 25°C y 60°C	48
3.5	Viscosidades de soluciones de Quitosano-Pectina-Ajo a 25°C y 60°C	49
3.6	Viscosidades de soluciones de Quitosano-Alginato-Ajo a 25°C y 60°C	50
3.7	Viscosidades de soluciones de Quitosano-Pectina-Alginato-Ajo a 25°C y 60°C	51
3.8	Películas de quitosano con cáscaras de ajo	52
3.9	Películas de Quitosano-Alginato con cáscaras de ajo	53
3.10	Películas de Quitosano-Pectina con cáscaras de ajo	54
3.11	Películas de Quitosano-Pectina-Alginato con cáscaras de ajo	54
3.12	Espectro Infrarrojo de películas de Quitosano-Ajo	56
3.13	Espectro infrarrojo de películas de Quitosano-Pectina-Ajo	57
3.14	Espectro infrarrojo de películas de Quitosano-Alginato-Ajo	58
3.15	Espectro infrarrojo de películas de Quitosano-Pectina-Alginato-Ajo	59
3.16	Modulo de almacenamiento de películas de Quitosano-Ajo	61
3.17	Tan δ de películas de Quitosano-Ajo	63
3.18	Modulo de almacenamiento de películas de Quitosano-Pectina-Ajo	64
3.19	Tan δ de películas de Quitosano-Pectina-Ajo	65
3.20	Modulo de almacenamiento de películas de Quitosano-Alginato-Ajo	66
3.21	Tan δ de películas de Quitosano-Alginato-Ajo	67
3.22	Modulo de almacenamiento de películas de Quitosano-Pectina-Alginato-ajo	68
3.23	Tan δ de películas de Quitosano-Pectina-Alginato-Ajo	69
3.24	Termograma TGA de películas de Quitosano-Ajo	71
3.25	Termograma DTG de películas de Quitosano-Ajo	72
3.26	Termograma TGA de películas de Quitosano-Pectina-Ajo	73

3.27	Termograma DTG de películas de Quitosano-Pectina-Ajo	74
3.28	Termograma TGA de películas de Quitosano-Alginato-Ajo	76
3.29	Termograma DTG de películas de Quitosano-Alginato-Ajo	77
3.30	Termograma TGA de películas de Quitosano-Pectina-Alginato-Ajo	78
3.31	Termograma DTG de películas de Quitosano-Pectina-Alginato-Ajo	79

Índice de tablas

Tabla

1.1	Comparativa de plásticos convencionales y biodegradables	7
1.2	Composición porcentual de cáscaras de ajo	26
1.3	Composición química y contenido mineral de cáscaras de ajo	27
1.4	Propiedades principales de las fases constituyentes de materiales compuestos	29
2.1	Diseño experimental	38
2.2	Guía de preparación de soluciones formadoras de película	39

Introducción

La pérdida y desperdicio de alimentos es un problema que afecta a todos los países del mundo, siendo las frutas y verduras el grupo de alimentos con los mayores niveles de pérdidas. Uno de los factores principales que provocan esta situación es la alta demanda de estándares estéticos, es decir, la obtención y compra de productos “perfectos” o de excelente apariencia después de haber sido separados de la planta o árbol. Sin embargo, al ser alimentos muy susceptibles a los factores ambientales y de manipulación, una deficiencia en el tratamiento y disposición después de la cosecha ocasiona cambios notorios en su aspecto, los cuales hacen que su comercialización sea rechazada aunque sigan manteniendo el mismo valor nutricional.

Por mencionar un ejemplo, en 2020 en México, se tiraron 32 mil 725 toneladas al año de desechos en la central de abasto de la capital del país, de los que 45 por ciento son productos orgánicos de frutas y verduras [1]. Si se consideraran el resto de ciudades del país los niveles de desperdicio incrementarían.

Además, dentro de los efectos negativos sobre el medio ambiente se encuentran la utilización no sostenible de los recursos naturales, aumento en las emisiones de CO₂ y partículas derivadas de la quema incontrolada, contaminación de mantos acuíferos atribuida al lixiviado y proliferación de ratas e insectos. Desde una perspectiva económica, representa pérdidas monetarias para aquellos países en vías de desarrollo que no cuentan con un correcto tratamiento de este tipo de volúmenes de desperdicios.

Por todo lo anterior, enfrentar esta problemática es fundamental para poder disminuir y/o aprovechar la generación de dichos residuos dándoles diversas aplicaciones o en su caso generando productos de valor agregado. Además representa un área de constante investigación y avance buscando obtener alimentos con propiedades y características mejoradas.

Con el propósito de proteger y preservar este tipo de alimentos durante su procesamiento se han desarrollado películas y recubrimientos como algunas alternativas. Sin embargo, actualmente este tipo de materiales no logran presentar propiedades de protección similares a las que brindan los plásticos derivados del petróleo, por lo cual existe aún la búsqueda de materiales con propiedades mejoradas a través de materiales compuestos.

De entre los polisacáridos que más se emplean para este tipo de aplicación se encuentra el quitosano, alginato, pectina, almidón y carragenina. La principal razón de su utilización es atribuida a su buena viabilidad sustentable, bajos costos y obtención de materiales con propiedades específicas mejoradas.

Actualmente, la gran mayoría se desarrollan a base de compuestos bifásicos o trifásicos combinados en una matriz polimérica buscando potencializar o adicionar mejores propiedades a la película o recubrimiento. Como consecuencia, se han introducido refuerzos provenientes de diversas fuentes naturales y con diferentes tamaños con el propósito de obtener películas con

mejores características, capaces de brindar una mejor protección a los alimentos conservando las condiciones organolépticas y nutricionales [2,3].

Desde otra perspectiva, el ajo (*Allium Sativum*) es una hortaliza de la industria alimentaria que se utiliza principalmente en la gastronomía, donde se emplean principalmente los dientes y las cáscaras terminan siendo residuos. Estas cáscaras al ser la estructura de protección de los dientes o gajos contra los factores y agentes ambientales poseen compuestos químicos de gran importancia, ya que a pesar de ser residuos siguen conservando propiedades antioxidantes y antimicrobianas capaces de utilizarse en otros materiales para obtener productos de valor agregado. Además, no existen o son muy pocos los reportes que indiquen su aplicación como refuerzo o relleno, logrando abrir líneas de investigación con el objetivo de encontrar mejoras significativas en las propiedades fisicoquímicas de la matriz empleada. Lo mencionado anteriormente se atribuye a la mayoría de investigaciones previas donde se ha reportado el uso de cáscaras como fuente de extracción de compuestos y no como fuente íntegra de materia prima.

El presente trabajo plantea el aprovechamiento de desechos de cáscara de ajo, donde se utilizará como refuerzo a diferentes concentraciones en una matriz biopolimérica a base de quitosano-alginato-pectina para obtener películas, aprovechando las propiedades antimicrobianas y antioxidantes que posee. Así mismo, se caracterizará y evaluará su desempeño en pruebas mecánicas y térmicas como el análisis térmico simultáneo (TGA/DSC), análisis dinámico-mecánico (DMA), Viscosimetría Brookfield y Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR).

1. Marco teórico

1.1 Antecedentes

En 2010, S. Tripathi y col. prepararon y caracterizaron películas ternarias de quitosano/alcohol polivinílico/pectina para aplicación en empaques de alimentos. Se obtuvieron mediante el método Casting o evaporación de solvente y su caracterización se realizó por Espectroscopia Infrarroja de Transformada de Fourier (FTIR), Microscopia Electrónica de Barrido (SEM), Difracción de Rayos X (DRX) y Análisis Termogravimétrico (TGA). El resultado de FTIR indicó la formación de un complejo polielectrolítico (PEC) entre la pectina y el quitosano.

El resultado de DRX demostró que la película ternaria presenta una estructura cristalina, mientras que en SEM se observó que una superficie rugosa y heterogénea. El resultado de TGA mostró pérdidas de peso alrededor de 200 a 300 °C que corresponden a la degradación del quitosano. La película ternaria también mostró buena capacidad antimicrobiana. Los resultados mencionados confirmaron el potencial de la película ternaria de quitosano, alcohol polivinílico y pectina como material universal antimicrobiano para aplicaciones de envasado de alimentos [4].

En 2012, Arzate-Vázquez y col. realizaron y evaluaron la microestructura de películas de Qitosano y Alginato por medio de técnicas como Microscopia Óptica (LM), Microscopia Electrónica de Barrido Ambiental (ESEM) y Microscopia de Fuerza Atómica (AFM). Para todas las técnicas de microscopía utilizadas, las películas preparadas empleando la combinación de mezcla de quitosano/alginato dieron como resultado una mayor rugosidad y estructura fibrilada, mientras que las películas de alginato y quitosano por si solas mostraron una superficie más suave.

Las películas de alginato tienen una textura suave con pequeñas irregularidades homogéneas distribuidas en la superficie, asociadas a la aglomeración de las moléculas de alginato correspondiente a una formación de red formada durante el secado. La microestructura del quitosano/alginato se atribuyó al efecto electrostático de interacciones formadas entre las moléculas de quitosano y alginato. La superficie lisa y homogénea del quitosano se debió al empaquetamiento cerrado de moléculas del compuesto. Por otro lado, las imágenes AFM dieron como resultado altos valores de características texturales para películas de alginato y alginato/quitosano en comparación con el quitosano solo [5].

En 2013, Galus y col. sintetizaron películas comestibles de pectina y alginato de sodio, en donde se evaluaron diversas propiedades como el grosor, color, cinética de absorción e isothermas, permeabilidad al vapor de agua, fuerza de tensión, elongación al corte y microestructura. La combinación de ambos polisacáridos favoreció la obtención de películas continuas, homogéneas y transparentes sin poros o grietas.

Por su parte, el cambio en la composición de las películas no afectó su aspecto visual únicamente el espesor. La cinética de absorción e isothermas mostraron el carácter hidrofílico de ambos

componentes. Las películas de alginato presentaron mayores valores de sorción de vapor de agua a comparación de las películas de pectina o las compuestas por ambos polisacáridos. La combinación de alginato de sodio y pectina mejoró la resistencia a la tracción y elongación a la rotura atribuido a una buena compatibilidad e interacción química entre los componentes. Además se determinó que el contenido de pectina afecta la organización interna de las películas, debido a que su estructura es menos organizada a comparación de la de alginato [6].

En 2016, Figueroa-López y col. sintetizaron y evaluaron el efecto de nanopartículas (nPa) y micropartículas (μ Pa) de polvo de ajo en las propiedades mecánicas, de barrera y estructurales de películas de gelatina. Para las propiedades mecánicas se valuó la elongación y esfuerzo de tensión, la microestructura se analizó por Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) y las propiedades de barrera se evaluaron mediante la Permeabilidad al Vapor de Agua (PVA). Los resultados de propiedades mecánicas fueron favorecidos (aumento de elongación) por efecto de la presencia de polvo de ajo, lo cual se atribuyó a que la parte soluble del polvo de ajo rico en OH tuvo gran afinidad e interacción química con el plastificante.

Los resultados de SEM mostraron que en las películas con micropartículas de ajo (μ Pa) se observaron protuberancias y mayores espesores a comparación de las películas con nanopartículas (nPa). Además a pequeñas concentraciones se obtuvieron mejores propiedades y mejor apariencia en las películas, donde la concentración óptima fue de 1.25% y 0.325% p/p para películas con nanopartículas y micropartículas respectivamente, esto demostró que el uso de concentraciones superiores forma matrices muy saturadas.

Los resultados de PVA determinaron menores valores en aquellas películas con nPa respecto a las películas con μ Pa, lo cual se atribuyó a que los tamaños nanométricos del polvo de ajo ocuparon los espacios libres generados por el plastificante. En consecuencia, se disminuyó la adsorción y desorción de las moléculas de agua. Se concluyó que se pueden obtener mejores propiedades de barrera y estructurales utilizando tamaños de partículas más pequeños (nPa) a comparación de (μ Pa) [7].

En 2021 Babita y col. prepararon películas para envasado de alimentos a partir de extracto de residuos de cáscara de ajo (GPE) y Quitosano (CH) por medio del método Casting. Las propiedades morfológicas, físicas y funcionales de las películas GPE/CH se compararon con las de Quitosano (CH). El aumento de la concentración de GPE afectó el espesor, color y transparencia de las películas.

Los resultados de microscopía de barrido (SEM) mostraron que la superficie de las películas era irregular y con aglomeraciones. El estudio de contenido de humedad sugirió que el extracto de cáscaras de ajo (GPE) puede fortalecer las interacciones intermoleculares entre los grupos fenólicos e hidroxilo/amino en la cadena del Quitosano (CH) lo que limita la interacción agua-CH y disminuye su contenido de humedad. La prueba de permeabilidad al vapor de agua (WVP) indicó que los grupos fenólicos de los extractos (GPE) pueden unirse con las moléculas del quitosano, evitando que estos grupos interactúen con el agua y reduzcan el WVP. El análisis infrarrojo de

transformada de Fourier (FTIR) mostró interacciones a través de enlaces de hidrógeno entre CH y GPE en las mezclas lo cual mejoró la compatibilidad de los polímeros.

Los resultados de difracción de rayos X (DRX) mostraron que la incorporación de GPE redujo ligeramente el orden de las películas de Quitosano, donde la reducción de altura del pico de difracción puede deberse a la inclusión de extractos ricos en antocianinas los cuales desintegran las estructuras ordenadas de la matriz polimérica.

Los resultados de propiedades mecánicas indicaron que la adición de extracto de cáscaras de ajo (GPE) incrementó la resistencia a la tracción atribuido al enlace de hidrógeno del Quitosano con los compuestos antocianinas. Los resultados de estabilidad térmica (TGA/DTG) de la película GPE/CH mostraron una estabilidad térmica mejorada después de la adición de GPE. La película compuesta de GPE/CH exhibió potencial antimicrobiano contra *Staphylococcus aureus* y *Klebsiella pneumoniae*. Estos resultados sugirieron que películas de GPE/CH pueden encontrar una amplia difusión comercial como materiales de envasado de alimentos, en sustitución de los plásticos petroquímicos de uso común [8].

En 2022, Hernández-Varela y col. [9] prepararon y caracterizaron películas a base de fécula de papa, goma gellan y glicerol reforzadas con partículas de piel de ajo, las partículas no se sometieron a tratamiento químico, únicamente a pretratamiento de lavado y secado con agua. Se analizó la superficie y microestructura de las películas por medio de Microscopía de escaneo láser confocal (CLSM) y Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), mientras que la estabilidad térmica se evaluó por medio del Análisis Termogravimétrico (TGA).

En general, las películas biopoliméricas presentaron una tonalidad marrón y apariencia opaca. El tamaño de las partículas y las concentraciones influyeron en la apariencia mostrando que a mayor concentración de partícula la textura se vuelve áspera y existe mayor coloración marrón, dicha coloración es atribuida a la presencia de lignina la cual inicia un proceso de descomposición en presencia de temperatura o luz, que genera compuestos con menor peso molecular y que se asocian con un color parduzco. Cuando se añaden tamaños grandes la solubilidad de la película es mayor que las películas con un tamaño de partícula pequeño.

Los resultados de las microscopías determinaron pequeños fragmentos de pared celular y fibra de esclerénquima (tejidos vegetales), los cuales proporcionan resistencia mecánica a las películas, esto únicamente es observado para los tamaños grande e intermedio de partículas. Por otro lado, se encontró que la lignina y los compuestos fenólicos actúan como enlaces cruzados y elementos de adhesión con la matriz biopolimérica. Los resultados de TGA y DTG mostraron que la adición de partículas de pequeño tamaño y alta concentración en las películas aumentan su estabilidad térmica y crea materiales con un mayor grado de interacción entre los polímeros utilizados en la formulación.

En 2022, Hamid y col. aislaron nanocristales de celulosa (CNC) y extracto de piel de ajo (GE) para usarlos como relleno en películas biocompuestas con quitosano como matriz. Las películas se prepararon por el método casting. Algunas de las pruebas de caracterización fueron, Análisis

Termogravimétrico (TGA) para la estabilidad térmica, biodegradabilidad por medio del ensayo ASTM 2216 y Prueba de Tensión-Elongación para las propiedades mecánicas. La actividad antimicrobiana por su parte se evaluó contra *Escherichia coli*, *Streptomyces griseorubens*, *Streptomyces albobiridis* y *Staphylococcus aureus*. Los resultados de las pruebas mecánicas determinaron que las películas que contienen quitosano y nanocristales de celulosa (CNC) mejoraron significativamente la resistencia a la tracción de las películas, el módulo de Young y el alargamiento, pero disminuyeron la transparencia de la película en comparación con las películas de quitosano solo.

Los estudios térmicos revelaron que la incorporación de CNC y extracto de piel de ajo (GE) tuvieron un efecto mínimo sobre la estabilidad térmica de las películas de quitosano. La tasa de degradabilidad del quitosano en las películas compuestas (CNC/GE) fue más alta comparado con las películas de quitosano puro. El resultado de la actividad antimicrobiana contra *Escherichia coli*, *Streptomyces griseorubens*, *Streptomyces albobiridis* y *Staphylococcus aureus* reveló que su crecimiento fue inhibido considerablemente por la adición del extracto de piel de ajo (GE) en películas compuestas. Las películas que incorporan tanto CNC y GE son más prometedores para las aplicaciones de envasado de alimentos activos debido a una combinación de características físicas mejoradas y actividad antibacteriana [10].

1.2 Polímeros biodegradables

Un polímero biodegradable es aquel material que al estar en contacto con el medio ambiente se degrada completamente después de cumplir el propósito por el que fue hecho, como se muestra en la figura 1.1. Además genera subproductos naturales e inofensivos, lo cual reduce su impacto ambiental. Por lo tanto, de acuerdo con esta definición la interacción de agentes ambientales sobre un envase de plástico biodegradable ocasiona que comience un proceso de transformación sobre la estructura molecular y en consecuencia también sobre sus propiedades fisicoquímicas al término de su vida útil.



Figura 1.1 Proceso de degradación de un envase de plástico biodegradable

La acción de microorganismos genera la biodegradación en este tipo de polímeros, en donde esto ocurre por su exposición ambiental y en consecuencia reduce el grado de polimerización y degrada al polímero en fragmentos orgánicos simples [11]. De este modo, los polímeros biodegradables tienen principalmente la propiedad de descomponerse por la acción enzimática de microorganismos como bacterias, hongos y algas en subproductos naturales como CO₂, CH₄, agua, biomasa y otras sustancias respetuosas con el medio ambiente [12]. Atendiendo a su origen, se pueden clasificar en:

- **Polímeros de origen natural:** son extraídos de fuentes naturales como animales marinos, vegetales e incluso bacterias. Algunos ejemplos son el almidón, celulosa, polisacáridos, proteínas y polihidroxialcanoatos.
- **Polímeros naturales modificados:** como el acetato de celulosa.
- **Polímeros sintéticos:** son de fácil obtención y procesabilidad, ya que presentan versatilidad económica. Algunos ejemplos de polímeros sintéticos más importantes son el ácido poliláctico y la policaprolactona.
- **Combinaciones de los anteriores:** es la combinación de un polímero natural y un polímero sintético. Presentan costos de producción menores y permiten obtener propiedades mecánicas notables, así como también permiten controlar la degradación del polímero. Algunos ejemplos son el almidón y el poliestireno.

En la actualidad, los polímeros biodegradables están siendo desarrollados y modificados para lograr resolver los problemas ambientales causados por la presencia y el costo que supone el proceso de reciclaje de plásticos convencionales (derivados del petróleo). A continuación, en la tabla 1.1 se muestran las ventajas de los polímeros biodegradables haciendo una comparación con los plásticos sintéticos convencionales [11].

Tabla 1.1 Comparativa de plásticos convencionales y biodegradables

Polímeros sintéticos (derivados del petróleo)	Polímeros biodegradables
Proviene de recursos no renovables como materia prima	Residuos agroindustriales como materia prima permiten que su producción sea sostenible
Se acumulan en el medio ambiente y tardan mayor tiempo en degradarse	Se degradan con facilidad por acción de microorganismos
Su reciclado puede generar sustancias tóxicas al medio ambiente	Su biodegradación produce O ₂ y H ₂ O y no generan residuos tóxicos
Mayor tiempo de degradación	El proceso de degradación ocurre aproximadamente de 1 a 6 meses
Mayor consumo de energía no renovable	Menor consumo de energía no renovable

De esta manera, se han desarrollado alternativas basadas en polímeros naturales con el propósito de sustituir a los polímeros sintéticos derivados del petróleo, manteniendo similares propiedades y funciones. Actualmente, los polímeros biodegradables se utilizan en diversos campos, como bolsas de plástico, envases industriales, envases domésticos, productos farmacéuticos, agrícolas y hortícolas como una alternativa al problema ocasionado por los residuos de plásticos derivados del petróleo.

Una de las aplicaciones con mayores beneficios para los polímeros biodegradables es la fabricación de empaques de protección de alimentos. Lo anterior se debe al enorme volumen de residuos que se generan por la utilización de polímeros no biodegradables o sintéticos, los cuales no pueden ser reutilizados como envases alimentarios porque al sufrir de contaminación requieren un proceso de limpieza complejo. Por esta razón, se ha incrementado el desarrollo e investigación en la producción plásticos biodegradables para alimentos, además de que representa el 50% de consumo de polímeros en el mundo [11,13].

Por otro lado, los polímeros biodegradables también presentan desventajas en comparación con los polímeros sintéticos o no biodegradables. La mayor desventaja es en la parte económica, debido a que el costo de producción de los polímeros biodegradables es muy superior al costo de producción de los polímeros sintéticos derivados del petróleo, además de que los polímeros biodegradables presentan aún bajos rendimientos en el desempeño mecánico (resistencia física).

De acuerdo con Labeaga (2018), para que un material polimérico sea capaz de proteger a un alimento debe contar con ciertas propiedades mecánicas así como determinadas características [13], las cuales son:

- No perjudicar las propiedades organolépticas y nutricionales del producto que contenga.
- Poseer óptimas propiedades contra el vapor de agua, con el objetivo de evitar tanto la pérdida de agua hacia el exterior como la ganancia de humedad proveniente del exterior.
- Poseer buenas propiedades de barrera para el oxígeno, ya que una alta acumulación de oxígeno puede oxidar al alimento y potenciar el crecimiento de microorganismos.
- Contar con una buena impermeabilidad al dióxido de carbono, porque muchos empaques disminuyen el desarrollo de microorganismos (mohos o levaduras) en un ambiente con atmósfera inerte.

1.3 Películas y recubrimientos biodegradables

Un recubrimiento comestible (RC) es aquella capa delgada y continua de material que se coloca directamente sobre la superficie de un alimento como barrera de protección, mientras que una película comestible (PC) es elaborada por separado y una vez lista se coloca sobre el alimento, siendo la principal diferencia entre ambas la forma en que son aplicadas sobre los alimentos (Figura 1.2). Además deben ser materiales completamente seguros y no suponer un riesgo para la salud.

Al ser comestibles se obtienen a partir de polímeros que son aceptables para su consumo, tales como lípidos, polisacáridos y proteínas [14].

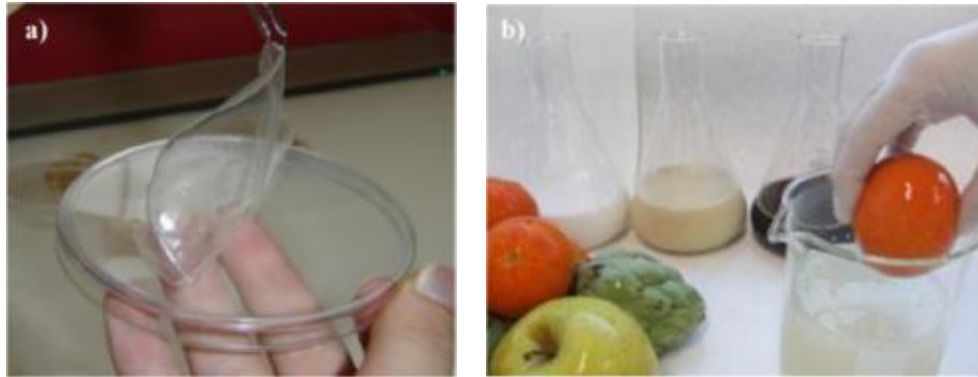


Figura 1.2 a) Película biodegradable y b) Recubrimiento biodegradable comestible

Las películas y recubrimientos comestibles son de gran importancia para aplicaciones de conservación, distribución y comercialización de diversos productos alimenticios, ya que su principal propósito es poder extender su vida útil y/o enriquecerlos. Su papel es proveer una barrera semipermeable a la humedad, gases y solutos, reduciendo la respiración, la pérdida de humedad y las reacciones de pardeamiento enzimático.

Las películas y recubrimientos pueden cumplir con algunas funciones capaces de proteger el producto de daños mecánicos, físicos, químicos y microbiológicos, así como actuar como barrera contra el vapor de agua y gases, como se muestra en la figura 1.3. Sin embargo, los polímeros biodegradables aún cuentan con propiedades inferiores a las de los polímeros derivados del petróleo, esto representa un desafío para las futuras generaciones, donde la búsqueda principal es el desarrollo y obtención de materiales con un mejor desempeño mecánico y microbiológico [15].

El objetivo principal es permitir que el alimento conserve su calidad y sea atractivo para el consumidor, es decir, que presente apariencia apetecible durante su transporte y manipulación después de la post-cosecha. Para lograr esto las características primordiales con las que deben contar son:

- Ser libres de tóxicos para no representar una amenaza a la salud.
- Fácil elaboración (tecnología simple) que permitan un menor costo de producción.
- De apariencia aceptable (transparentes) para que no sean detectados durante su consumo.
- Mejorar las propiedades mecánicas y preservar la textura del fruto.

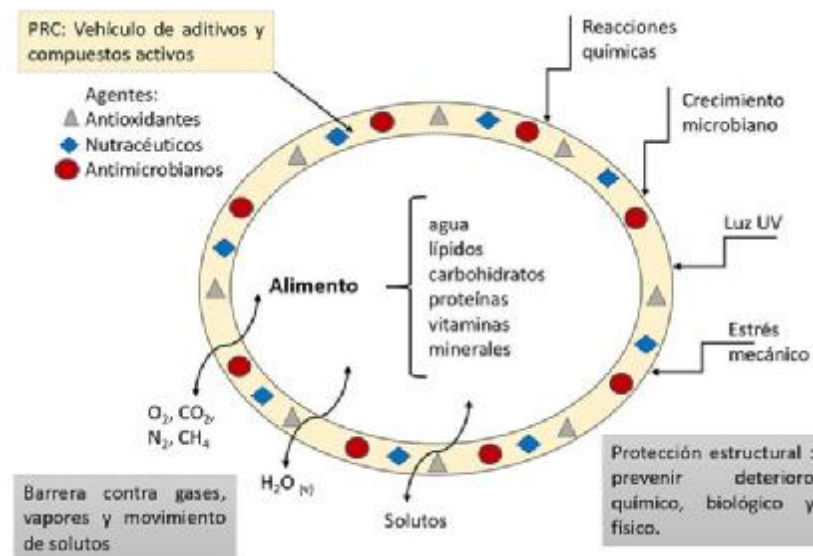


Figura 1.3. Funciones de las películas y recubrimientos comestibles

De acuerdo con Ortega y col. (2020), para elaborar y obtener películas y recubrimientos se requiere necesariamente de un biopolímero formador de película y un agente plastificante, mientras que los aditivos son opcionales, como se ilustra en la figura 1.4. Éstos últimos se agregan a un disolvente adecuado para obtener una mejor suspensión formadora de película, dicha solución formadora de la película o recubrimiento puede estar hecha a base de un polisacárido, un compuesto de naturaleza proteica, lipídica o por una mezcla o combinación de éstos [15].



Figura 1.4. Composición de las películas y recubrimientos comestibles

1.3.1 Mecanismos de formación de películas

En términos generales, las películas y recubrimientos requieren de un biopolímero capaz de formar una matriz cohesiva, así como de un plastificante que evita la formación de películas contraídas y rígidas y opcionalmente un aditivo que puede brindar propiedades específicas las cuales principalmente son como antioxidante y antimicrobiano. Estos compuestos se encuentran combinados en las soluciones formadoras de película y crean estructuras, producto de interacciones entre las moléculas por efecto de tratamiento químico o físico.

El proceso de obtención principalmente se realiza por el método de evaporación de solvente o también conocido como método Casting, como se muestra en la figura 1.5 a través de una serie de etapas. La primera etapa corresponde a la solubilización de las macromoléculas del polímero, la cual ocurre en un medio disolvente como agua, etanol o ácidos de acuerdo a la naturaleza del polímero. Así mismo, el solvente puede contener uno o varios aditivos como agentes de reticulación, solutos, agentes de expansión, estabilizantes, entre otros. También se requiere de un plastificante para evitar obtener películas muy rígidas o contraídas y poco flexibles.

La segunda etapa corresponde a la extensión en molde de la solución formadora de película obtenida después de haber sido llevada a condiciones de mezclado, para obtener una película de espesor y medidas controladas. Por último, la tercer etapa es el proceso de secado y formación de película, donde ocurre la evaporación de solvente y formación de película.

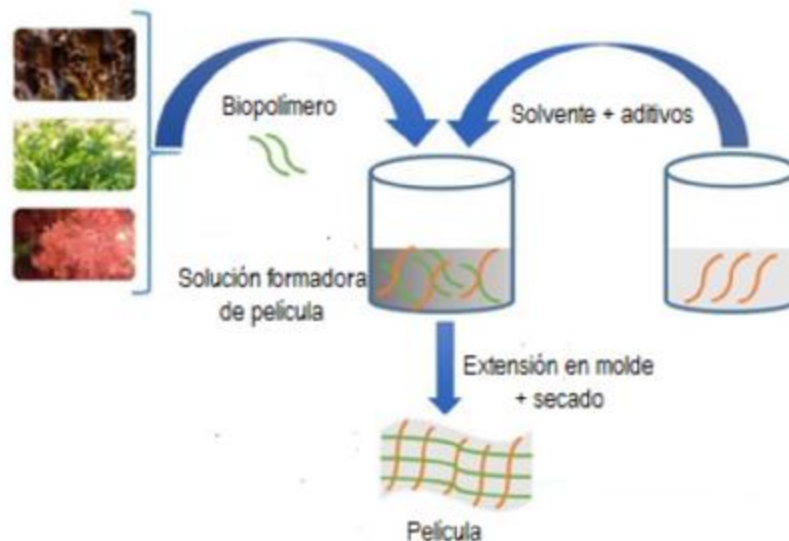


Figura 1.5. Proceso de elaboración de solución formadora de película por el método Casting

Las propiedades funcionales de la película dependen de un número de parámetros [16]:

- **Formulación de solución:** aquellas características y concentraciones manejadas en los componentes, pH y condiciones de desnaturalización.
- **Condiciones de formación:** tipo de superficie sobre la que se extiende la solución así como las condiciones en los manejadas de temperatura, humedad y velocidad de secado.
- **Condiciones de manejo:** aquellas condiciones de desempeño de la película como temperatura, humedad relativa y exposición a la luz UV principalmente.

La obtención de películas también se puede realizar por otros procesos, a continuación se mencionan los más empleados:

- **Coacervación compleja:** se caracteriza por la formación de un precipitado de mezcla de polímeros, como resultado de la fuerte interacción entre dos soluciones hidrocoloides con cargas opuestas que se combinan.
- **Gelificación o coagulación térmica:** ocurre por un calentamiento de macromoléculas lo cual origina una desnaturalización y posterior precipitación en forma de gel, mientras que el enfriamiento de una dispersión hidrocoloide como gelatina o agar origina una transición sol-gel.
- **Eliminación del disolvente o método Casting:** donde la formación de la película ocurre gracias a la evaporación del solvente, como aparece en la figura 1.6. Es una técnica simple y fácil de realizar que presenta como ventajas costos de procesamiento menores, óptimo control de espesor (uniforme), máxima pureza óptica así como estabilidad dimensional.



Figura 1.6 Esquema del método convencional Casting

- **Fusión y solidificación:** aquellas películas con matrices lipídicas son calentadas en solución por encima de su punto de fusión y posteriormente son enfriadas hasta lograr solidificarse.

El mecanismo de formación de películas de polisacáridos ocurre por rompimiento del polímero en segmentos y posterior formación de la cadena en la matriz de la película. La evaporación del solvente permite que lo antes descrito ocurra en la matriz, y en consecuencia forma enlaces del tipo hidrofílico con enlaces de hidrógeno, enlaces iónicos y/o reticulación electrolítica o iónica.

Lo que permite que las cadenas se asocien e interactúen son enlaces de hidrógeno muy fuertes atribuidos generalmente a grupos amida y carbonilo de cadenas adyacentes. Además este tipo de películas presentan buenas propiedades mecánicas y moderadas propiedades de barrera a los gases. Sin embargo, su principal desventaja es su fragilidad y carácter hidrofílico [17,18].

Las películas a base de proteínas son influenciadas por la composición y estructura de la fuente de proteína. Al tener un comportamiento hidrófilo presentan poca resistencia al agua (alta permeabilidad al vapor de agua) y propiedades mecánicas inferiores, lo cual limita su aplicación como envase de alimentos.

Las películas a base de lípidos se caracterizan por su naturaleza hidrofóbica, lo cual permite que tengan mejores propiedades de barrera contra el vapor de agua. Sin embargo, como desventaja presentan poca flexibilidad y barrera contra el oxígeno limitada. De acuerdo a los últimos desarrollos en películas y recubrimientos comestibles, las soluciones a base de lípidos son combinadas con aditivos naturales para mejorar su desempeño y propiedades.

En general, las propiedades de las películas de polímeros dependen de las propiedades de sus componentes, su espesor y las condiciones de secado y almacenamiento.

Las propiedades de barrera frente a los gases y humedad son afectadas por el tamaño de espesor en las películas, debido a que determina la distancia que las moléculas de agua y gases tienen que recorrer para poder difundirse a través de la películas, además que un incremento del espesor incrementa la resistencia a la transferencia de masa.

Por otro lado, los plastificantes afectan las propiedades mecánicas y de barrera, ya que el plastificante aumenta la movilidad entre las cadenas (mayor flexibilidad) y en consecuencia aumenta el volumen libre, como se aprecia en la figura 1.7. Esta generación de espacios aumenta la permeabilidad y disminuye la temperatura de transición vítrea. Además el carácter hidrofílico o hidrofóbico afecta la capacidad de las películas para atraer agua al sistema.

También la temperatura de secado tiene efecto sobre las propiedades de barrera y permeabilidad al vapor de agua. Este factor condiciona el estado físico de los componentes estructurales (lípidos, plastificantes e hidrocoloides), produciendo cambios en dichos componentes y afectando el comportamiento de la película [19].

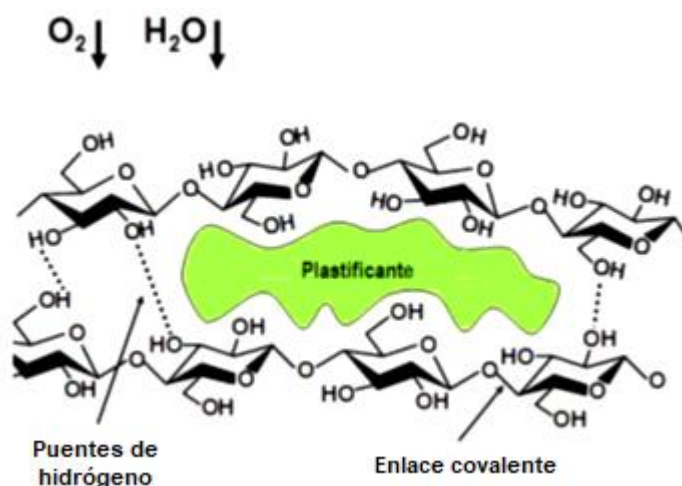


Figura 1.7. Efecto de una molécula plastificante entre cadenas de una película biopolimérica

1.4 Películas para la preservación de alimentos

Las frutas y hortalizas, una vez que son separadas de la planta y son recolectadas al ser productos perecederos envejecen y se degradan con mayor rapidez, como se puede apreciar en la figura 1.8, esto provoca cambios en su estado físico (deshidratación, arrugamiento, cambio de color, etc.) con pérdida de propiedades organolépticas y nutricionales gracias a un metabolismo acelerado del propio alimento.



Figura 1.8 Proceso de envejecimiento y degradación de la manzana

Por lo tanto, la vida útil de las frutas y verduras después de la cosecha dependen de una serie de factores que se enlistan a continuación [20]:

- **La respiración:** es el proceso donde se obtiene la energía necesaria para realizar procesos biológicos esenciales, debido a que el almidón y los azúcares son oxidados consumiendo oxígeno (O_2) y produciendo dióxido de carbono (CO_2). Este proceso depende de diversos

factores como el tipo de fruto, grado de maduración y la temperatura y composición de los gases del ambiente que la rodean. Es importante tener control sobre este proceso durante el periodo de manipulación y post-cosecha, ya que un mayor ritmo de respiración genera una menor vida útil.

- **La maduración:** cambios en la textura, color, sabor y aroma, así como la reducción de la firmeza de frutas y verduras. Esto afecta el periodo de post-cosecha, ya que es necesario conocer a detalle estos cambios durante su manejo, conservación, transporte y comercialización, con el propósito de aplicar las medidas y técnicas adecuadas para la reducción de los desechos de frutas y verduras sin aporte nutricional o poca capacidad apetecible de ingesta.
- **La humedad y temperatura:** la pérdida de humedad genera el deterioro de frutas y verduras, ya que ocasionan que luzcan arrugados y marchitos. Para tener un control del nivel de humedad es necesario que permanezca en torno al 90%.

La temperatura es un factor que puede ayudar a alargar la vida útil, por lo que tener un control de la cadena en frío durante el proceso de manipulación y transporte es igualmente importante. Bajas temperaturas evitan el crecimiento de agentes microbianos capaces de degradar con facilidad al fruto. Sin embargo temperaturas demasiado bajas ocasionan rompimiento de tejidos y formación de sabores desagradables (daño por frío). Así mismo altas temperaturas aceleran la velocidad de respiración y disminuyen la vida útil.

La conservación de las frutas y verduras durante la post-cosecha es muy importante para lograr su posterior comercialización y distribución, ya que principalmente las pérdidas han aumentado del 5 al 25% en los países desarrollados y del 20 al 50% en los países en vías de desarrollo.

Generalmente estas pérdidas se deben a un deterioro microbiológico y fisiológico, procesos de recolección inadecuados, uso inadecuado de empaques y rutas de transporte insuficientes. Para mitigar estos problemas se han implementado una serie de medidas como; almacenamiento en frío para retardar la velocidad de maduración, utilización de radiación gamma y ultravioleta, uso de controles biológicos, atmósferas en condiciones controladas y empleo de envases de plástico, así como aminoetoxivinilglicina y el 1-metil cloropropeno, donde también se incluyen a las películas y recubrimientos al ser la alternativa de más bajo costo y con menor impacto ambiental, tal como se ilustra en la figura 1.9 [21].

Las películas y recubrimientos pueden ser elaboradas a partir de una estructura continua de naturaleza cristalina o amorfa para actuar como barrera y brindar protección a los alimentos, así mismo pueden obtenerse ya sea de un solo biopolímero o de una mezcla de ellos para formar películas a través de múltiples mecanismos (enlaces covalentes, interacciones electrostáticas, hidrofóbicas, iónicas o puentes de hidrógeno).



Figura 1.9. Hortícolas antes y después de aplicar una película de cera

1.4.1 Características y propiedades de las películas comestibles

Esta clase de películas no compiten contra los empaques de polímeros derivados del petróleo porque sus propiedades no son superiores o similares a las de ellos. Sin embargo, constituyen un área de investigación y desarrollo actualmente. El desarrollo de sus propiedades y desempeño ayuda a hacerle frente a los desafíos generados durante la producción, distribución y almacenamiento de los alimentos, para que conserven sus propiedades nutricionales y alta calidad y de esta forma sean seguros y estables. Algunas funciones capaces de proteger a los alimentos se mencionan a continuación [20]:

- **Soportar aditivos alimentarios:** capacidad de incorporar aditivos o agentes antimicrobianos, antioxidantes, etc., en zonas específicas sin afectar a las propiedades organolépticas y nutricionales.
- **Retardar la migración de humedad:** capacidad para preservar y conservar la humedad del alimento interno disminuyendo la velocidad de intercambio entre el alimento y la atmósfera que lo rodea. Las ceras en frutas y verduras son el principal ejemplo.
- **Retardar la migración de aceites y grasas:** capacidad para retardar la absorción de grasas y aceites hacia el interior del alimento para aquellos alimentos que son freídos en aceite. Por lo cual un carácter altamente hidrofílico aumenta la barrera a grasas y permite mantener la calidad y propiedades nutricionales del alimento.
- **Retener compuestos volátiles del sabor:** para películas a base de hidrocoloides.

- **Retardar el transporte de gases (O_2 y CO_2)**
- **Retardar el transporte de solutos:** esta propiedad busca reducir la difusión de solutos hacia el interior del alimento por medio de altas concentración de diversos compuestos en la superficie (deshidratación osmótica). El sorbato de potasio es un ejemplo de compuesto utilizado para retardar el crecimiento microbiano aumentando la concentración en la superficie de alimentos y contribuyendo a la concentración en la interfaz de interés.
- **Mejorar las propiedades mecánicas frente a la manipulación e impartir integridad estructural adicional a los alimentos:** el refuerzo dentro de la estructura de una película o recubrimiento comestible puede aumentar la integridad de los componentes durante el procesamiento, almacenamiento y/o distribución.

En términos generales, lo que se busca es la neutralidad. Esto significa que el sabor, el olor y otras propiedades organolépticas y nutricionales de su aplicación en los alimentos no se vean alteradas durante su manipulación y transporte [20].

Dentro de las estrategias que han surgido con el propósito de mejorar las propiedades de las películas se encuentra el desarrollo de polímeros reticulantes. Estas estructuras forman una red mediante un proceso en el cual las cadenas se conectan inter e intramolecularmente, a través de enlaces covalentes y no covalentes. Además de esta estrategia, otras alternativas para mejorar las propiedades de este tipo de materiales incluyen modificaciones químicas de polímeros, adición de plastificantes y adición de partículas como refuerzo o compatibilizadores poliméricos [20, 21, 22].

En los últimos años, el principal objetivo que se busca en la fabricación de películas y recubrimientos compuestos ha sido maximizar las propiedades mecánicas y de permeabilidad para hacerlos más competentes a comparación de los plásticos sintéticos derivados del petróleo. La mayoría de los trabajos están dirigidos hacia películas compuestas o multicomponentes para poder explorar los beneficios y ventajas de cada componente y la forma en que interactúan y de este modo minimizar las desventajas.

1.5 Materiales empleados en películas

Como se mencionó anteriormente, las películas y recubrimientos se elaboran a partir de compuestos con propiedades para formar películas y en donde es necesario mantener condiciones específicas de temperatura, secado, humedad y pH para dispersar correctamente al polímero en el medio disolvente.

A continuación en la figura 1.10, se muestra un esquema con una amplia clasificación de los biopolímeros empleados en recubrimiento de alimentos recopilado por Del Ángel y col. (2019) [23]. Sin embargo, generalmente suelen estar clasificados en polisacáridos, proteínas, lípidos y compuestos (combinación), ya que son obtenidos de fuentes naturales (amigables con el ambiente)

y presentan fácil accesibilidad (por ejemplo, pueden ser obtenidos a partir de desechos agroindustriales).

Algunos de los resultados más prometedores se encuentran en el estudio de películas biopoliméricas basadas en diferentes polímeros, en los que generalmente dos o tres polímeros son mezclados para mejorar sus propiedades funcionales y mecánicas.

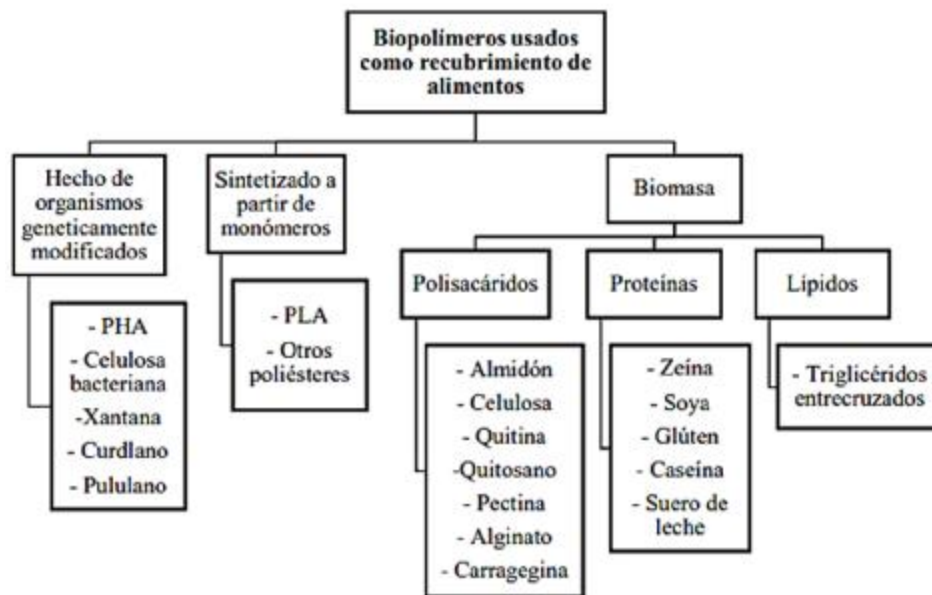


Figura 1.10 Biopolímeros usados como recubrimiento de alimentos [23].

1.5.1 Quitosano

El quitosano o también llamado quitosana es un material del tipo biopolímero natural que se obtiene de la quitina a través de métodos químicos, electroquímicos o enzimáticos. Químicamente es una Poli(D-glucosamina), que se considera un polisacárido biodegradable. También es una forma desacetilada de la quitina y es el segundo polímero natural más abundante después de la celulosa.

La desacetilación alcalina parcial de la quitina da lugar al quitosano, un producto derivado con mejores propiedades de solubilidad y capacidad para interactuar con otras moléculas (reactividad). Esta reacción elimina los grupos acetilo de la cadena lineal para formar grupos amino en dos unidades D-glucosamina y N-acetil-D-glucosamina [15].

Cuando en la reacción de desacetilación de la quitina se elimina hasta un 50 % de sus grupos acetilo, se convierte en quitosano, en cambio cuando el grado de desacetilación alcanza el 100 % el polímero se considera como quitano.

La estructura química de la quitina (Figura 1.11) está constituida por una cadena lineal de unidades N-acetil-D-glucosamina que están unidas a través de enlaces glicosídicos del tipo β -1,4. Como características químicas presenta insolubilidad en todos los solventes incluyendo al agua y solventes orgánicos, al igual que la celulosa, esto lo vuelve más difícil de manipular durante su procesamiento. Además presenta baja reactividad, junto con un alto peso molecular y alta absorción a las moléculas de agua atribuido a su estructura porosa [24].

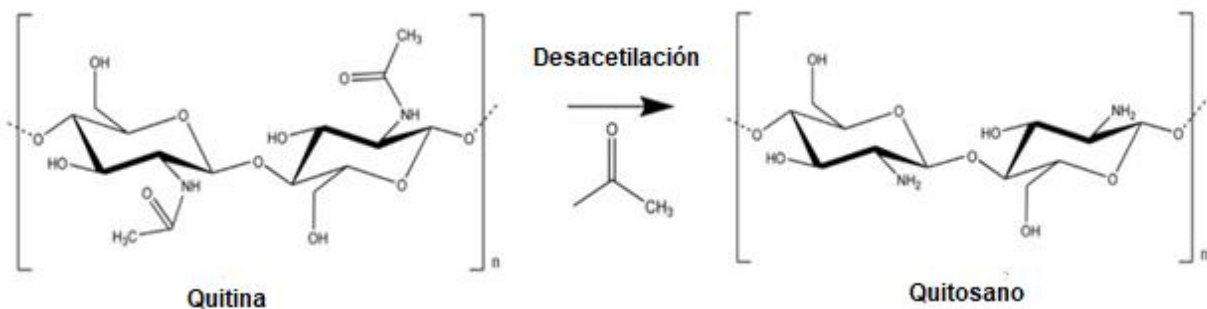


Figura 1.11. Estructura Química de la quitina y quitosano

Sus principales fuentes de obtención provienen de los exoesqueletos (caparazón) de muchos crustáceos, alas de insectos (escarabajos, cucarachas), paredes celulares de hongos, algas, etc, lo cual se puede apreciar en la figura 1.12. Sin embargo, en la actualidad la producción industrial está regida por el tratamiento en conchas de gran variedad de crustáceos como camarones, langostas y cangrejos debido a la mayor facilidad para encontrar este tipo de fuentes en grandes volúmenes de desechos de plantas procesadoras de este tipo de especies [25].



Figura 1.12 Fuentes principales de quitosano

La principal ventaja del empleo de quitosano radica en la facilidad de su procesamiento, lo cual lo permite obtener en diversas formas como geles, micropartículas, nanopartículas, nanofibras, andamios, entre otros. Es importante señalar que la alta permeabilidad al vapor de agua limita en la mayoría de las veces su uso en alimentos, donde se busca mantener un control sobre la transferencia de humedad como una importante propiedad en la conservación de la calidad, en específico en aquellos ambientes donde existe mayor humedad. Por este motivo, se han desarrollado varias propuestas para optimizar las propiedades de películas de quitosano, por ejemplo la realización de modificaciones del grado de desacetilación, pH, naturaleza del solvente o plastificante, entre otros. También se puede combinar con otros componentes de matriz de proteínas o polisacáridos para mejorar el desempeño de sus propiedades funcionales.

Además es un polímero versátil en algunas aplicaciones atribuido a la capacidad de atrapar iones de metales pesados cuando se encuentra solubilizado en ácidos diluidos, gracias a los grupos hidroxilo y amino libres en la cadena de su estructura. También puede ser utilizado para aplicaciones médicas y alimenticias al no presentar toxicidad y ser biodegradable y biocompatible con el ser humano.

Por otro lado, se ha reportado que lo que limita su uso en algunas aplicaciones es atribuido a su tamaño, es decir, una alta masa molecular le confiere alta viscosidad en soluciones acuosas ligeramente ácidas, mientras que menores tamaños ocasionan que presente baja viscosidad y en consecuencia adquiere mayor solubilidad en soluciones neutras. Esto último permite que pueda ser utilizado como aplicación en antibióticos, antifúngicos y agentes antitumorales [13].

Una alta biodegradabilidad y buena capacidad para formar películas son las principales características de su uso y desarrollo para películas y recubrimientos comestibles, lo que permite reducir de forma significativa la contaminación ambiental que pudiera ocasionar.

La aplicación más conocida se ha centrado en el área de alimentos procesados, en específico de alimentos perecederos como frutas, verduras, carnes, etc. Los últimos avances reportan la adición de productos naturales que le permiten adquirir un carácter multifuncional como antimicrobiano, antioxidante e incluso para mejorar sus propiedades organolépticas y nutricionales [15].

1.5.2 Alginato

Se denomina alginato a algunas sales del ácido algínico, un polisacárido del tipo aniónico lineal que está presente mayoritariamente en las paredes celulares y las regiones intercelulares de algas pardas llamadas Feoficeas.

En su estado natural, se encuentra formando geles con los iones Ca^{+2} , Na^{+} , Mg^{+2} , Sr^{+2} y Ba^{+2} . Además está compuesto por bloques (copolímero) de ácido β -D-manurónico (M) y ácido α -L-gulurónico (G), tal como se ilustra en la figura 1.13, unidos por enlaces 1-4 [26]. En cadenas de

polímeros se pueden encontrar arreglos homopoliméricos en bloques MM (bloques de manuronato) o GG (bloques guluronato) y secuencias alternadas (MG) como aparece en la figura 1.14.

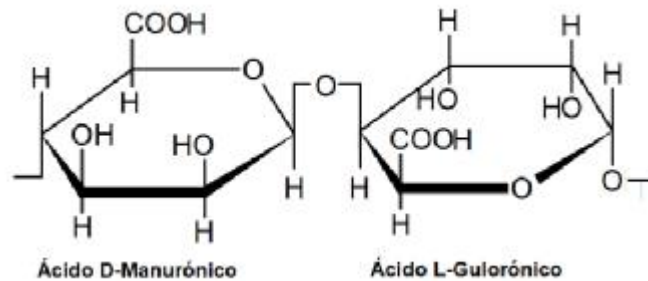


Figura 1.13 Estructuras de los componentes del Alginato

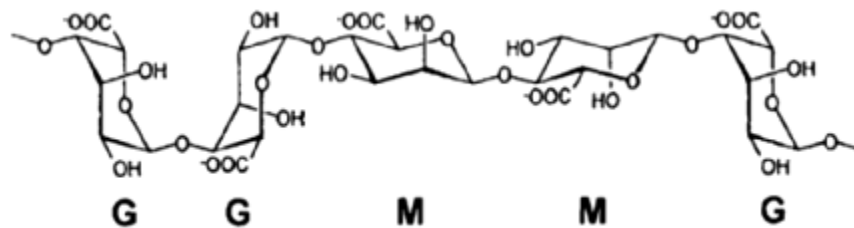


Figura 1.14 Arreglos homopoliméricos en bloques del alginato

El alginato de sodio que se muestra en la figura 1.15, es la forma estructural que más se comercializa, donde las aplicaciones en la industria de alimentos son cada vez mejores e innovadores gracias a la obtención de biomateriales con características únicas, como menores pérdidas de humedad (propiedades de barrera) por efecto de la deshidratación de alimentos y soporte para el transporte de compuestos antimicrobianos y probióticos que permiten mantener una buena calidad en alimentos en almacenamiento.

Su característica primordial es atribuida a la gran capacidad para formar geles irreversibles e insolubles en agua una vez que se concluyó el entrecruzamiento de las unidades de ácido gulurónico, por medio de uniones entre los grupos carboxilo con los iones bivalentes de la sal en la que se encuentra presente. Sin embargo, como desventaja presenta una alta capacidad hidrofílica que permite la difusión de la humedad, siendo esta característica lo que se busca minimizar.

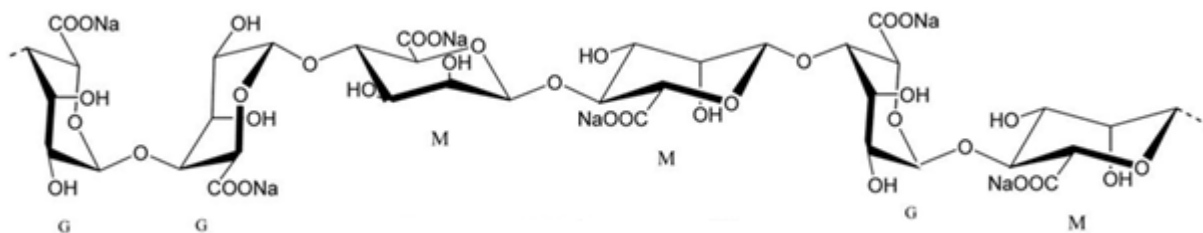


Figura 1.15 Alginato de sodio en diversas formas estructurales

En 2003, Gómez-Díaz y col. evaluaron dispersiones acuosas de alginato de sodio en concentraciones de 1.5 g/L, donde reportaron un comportamiento reológico no newtoniano del tipo pseudoplástico. Las dispersiones mostraron una disminución de la viscosidad con incrementos de temperatura y con tendencia lineal. También se encontró que dejando temperaturas constantes (25° y 40°C) y aumentando la concentración de alginato ocurre el mismo comportamiento pseudoplástico [27].

La creciente preocupación sobre el uso y eliminación de materiales de empaque altamente duraderos en el medio ambiente, han permitido diversificar el uso de alginato en la industria de frutas y verduras. En especial para el desarrollo y obtención de películas y recubrimientos como sistema de empaque y protección. Esta utilidad se deriva de la gran capacidad de su estructura molecular para formar fuertes interacciones entre cadenas adyacentes tras la adición de cationes metálicos polivalentes (Ca^{+2} , Ba^{+2} , Sr^{+2}). Este comportamiento es generado gracias a su alta capacidad para reaccionar con cationes divalentes y trivalentes durante la obtención de películas, lo que origina que presente esta importante propiedad [28].

Aunque las películas o recubrimientos de alginato tienen poca resistencia a la humedad, su capacidad para absorberla desacelera la deshidratación de los alimentos sobre los que se recubren. Las películas a base de pectina tienen propiedades semejantes al alginato, lo que ayuda a retardar la pérdida de humedad [29].

1.5.3 Pectina

La pectina es un compuesto que se encuentra en las células vegetales y representa aproximadamente la tercera parte, en base seca, de la pared celular de cáscaras de diversas frutas. Para producir pectina comercial se cuenta con poca cantidad de plantas como materia prima, siendo las principales manzanas de un 10 a 15% y cáscaras de cítricos de un 20 a 30% aproximadamente.

Sus propiedades están relacionadas a su microestructura, a pesar de que aún no se entiende por completo. Existe una hipótesis acerca de la estructura de la pectina, la cual asume que el

polisacárido está conformado por ácidos poli α -1-4-galacturónicos, conocidos como homogalacturonanos. Además la pectina también se compone de al menos tres dominios de polisacáridos: homogalacturonanos, ramnogalacturonano I y ramnogalacturonano II., donde el homogalacturonano es el componente principal de los polisacáridos de pectina (Figura 1.16) [23].

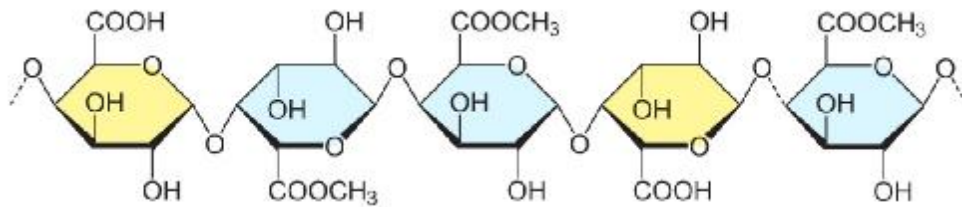


Figura 1.16 Estructura química de la Pectina

De forma general, las soluciones de pectina presentan un comportamiento newtoniano a concentraciones por debajo al 0.5% p/p, pero a medida que aumenta la concentración se comportan como un fluido no newtoniano del tipo pseudoplástico. Además también se ven influenciadas por otros factores como el pH y la temperatura, los cuales modifican la viscosidad de las pectinas [30].

De acuerdo al grado de esterificación con metanol en los grupos carboxilo (de las unidades de ácido galacturónico) se clasifican en diversos tipos, aunque también pueden estar parcialmente acetil-esterificadas. La pectina de alto metoxilo es aquella que cuenta con más del 50% de grupos carboxilo esterificados, mientras que la pectina de bajo contenido metoxilo contiene menos del 50% de grupos de carboxilo esterificados.

Las pectinas son solubles en agua y presentan un carácter ácido, además son ampliamente utilizadas para producir mermeladas, jugos de fruta y rellenos por su capacidad gelificante. Por otro lado, como agentes estabilizadores se usan en bebidas para lácteos y yogurt. Su capacidad gelificante ha permitido que se desarrollen como fuente de materia prima para películas y recubrimientos comestibles en los últimos años. La razón principal es que presentan buenas propiedades de permeabilidad a los gases, sin embargo como desventaja presentan baja barrera al agua.

Se ha reportado que las películas de pectina son más delgadas (menores espesores) y forman matrices más compactas a diferencia del alginato de sodio, el cual presenta un peso molecular más bajo. Además no cuentan con propiedades antimicrobianas, porque promueven el crecimiento microbiano de hongos y bacterias, los cuales usan la pectina como fuente de carbono [29].

1.5.4 Ajo (*Allium Sativum*)

La industria de procesamiento de alimentos es un gran negocio con una facturación de miles de millones de dólares y genera enormes cantidades de desechos, residuos y subproductos, como se puede ver en la figura 1.17. Es importante que estos recursos disponibles sean reconocidos apropiadamente como materia prima para obtener nuevos productos de importancia comercial o productos de valor agregado.



Figura 1.17 Desechos agroindustriales

El Ajo (*Allium sativum*), ver figura 1.18, se ha utilizado ampliamente como aromatizante y antioxidante debido a sus atributos en alimentos y medicina, respectivamente, pero su procesamiento genera una cantidad sustancial de residuos conocidos como piel o cáscaras de ajo. Si bien estos residuos representan del 22 al 27 % en peso de la producción bruta inicial, solo se utilizan como composta o se eliminan como residuos a pesar de ser ricos en celulosa (45.9%) y lignina (25.2%), mientras que sus residuos apenas han sido estudiados como materia prima para otras aplicaciones.



Figura 1.18 Ajo

Durante el período de cosecha, el bulbo de ajo produce una cantidad considerable de cáscara, tallo y hoja que simplemente se arrojan o desechan causando un grave problema en la comunidad. El tallo y la hoja de ajo contienen alicina, el principal componente bioactivo del ajo; que es comparativamente menor que el bulbo de ajo.

En México, la producción de ajo creció 4.3 por ciento al cierre de 2020, con un volumen de 86 mil 500 toneladas, lo que ubica al país como el noveno exportador mundial de esta hortaliza de acuerdo a cifras del Servicio de Información Agroalimentaria y Pesquera (SIAP). Posicionando a esta hortaliza como una de las más rentables a nivel nacional, además de que se cultiva en 21 estados del país. Los principales estados productores son Zacatecas, Guanajuato, Puebla, Baja California y Sonora, los cuales aportan el 87.1% de la producción nacional. El ajo existe de diversos colores y formas, pero el más común (más comercializado) es el blanco, también hay rosa o morado y gigante o miniatura. Los principales compradores son Estados Unidos con 86.8 %, seguido de Australia con 7.0 % y Francia con 2.3 % de ventas al exterior.

Por lo cual, esta tendencia creciente parece seguir avanzando, esto permite generar al sector grandes beneficios, ya sean económicos, laborales o hasta sociales, concluyendo que el ajo supone una importancia relevante para México, la cual puede y debe ir en aumento [31].

El bulbo de ajo tiene múltiples dientes rodeados por una cáscara exterior transparente como el papel; cada diente está cubierto por una gruesa capa de cáscara interna tal como se muestra en la figura 1.19. Tanto la cáscara exterior como la interior proporcionan una capa de defensa que protege los dientes reproductivos de patógenos potenciales. De hecho, extractos de la piel de ajo y la de la cebolla poseen sustancias antimicrobianas así como antioxidantes con fuerte actividad eliminadora de radicales. Lo cual convierte a la cáscara de ajo como una fuente valiosa, al tener un papel importante en la protección del bulbo reproductor vegetativo en el hábitat.

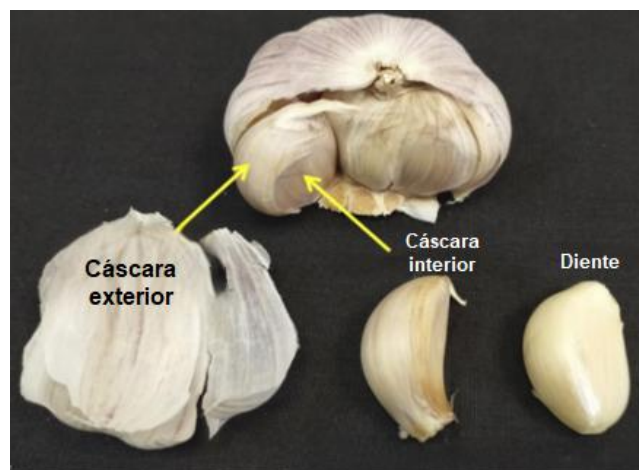


Figura 1.19 Partes de la planta de Ajo

Los componentes bioactivos del ajo son bien conocidos por poseer función antioxidante. Sin embargo, actualmente no se cuenta con la suficiente información sobre aplicaciones de la cáscara de ajo en películas sin someterlo a tratamiento químico. Además de que este tipo de desecho es un material no comestible y tiene un sabor picante característico como fuente potencial de polifenoles. Por otro lado, algunas investigaciones indican que el ajo es considerado una fuente rica en compuestos fenólicos, óxidos de nitrógeno, amidas y proteínas, algunos de los cuales también tienen importantes propiedades medicinales [32].

En 1972, Abdel-Fattah y col. estudiaron la composición de cáscaras de ajo (*Allium Sativum*) [33]. Algunos resultados de la composición se muestran a continuación en la tabla 1.2, la presencia de altas cantidades de ramnosa en las cáscaras sugirió que este azúcar puede ser un componente característico de las especies *Allium*.

Tabla 1.2 Composición porcentual de cáscaras de ajo [33].

Composición	Valor (% peso)
Cenizas	9.91
Proteína cruda	7.76
Fracción lipídica no saponificada	0.21
Lignina	1.61
Peryodato de Manitol	3.11
Alcohol etílico manitol	2.00
Pectina gravimétricamente	27.00
Pectina colorimetricamente	26.11
Arabinosa	1.80
Xilosa	1.34
Ramnosa	11.42
Glucosa	1.94
Galactosa	5.60

Por otro lado, en 2014 Kallel y col. determinaron la composición de cáscaras de ajo como fuente potencial de compuestos fenólicos, así mismo analizaron la influencia de solventes de extracción en su actividad antimicrobiana y propiedades antioxidantes. Las cáscaras de ajo provenían de procesos de producción y conservación de ajo industriales. Los resultados obtenidos demostraron que es una fuente prometedora de antioxidantes naturales para ser utilizada en diferentes aplicaciones biológicas, medicinales y alimentarias [34]. A continuación en la tabla 1.3, se muestran los resultados de la composición de dichas cáscaras expresado en base seca con excepción de los datos de humedad. Los datos son valores medios $\pm$ desviaciones estándar de tres repeticiones.

Tabla 1.3 Composición química y contenido mineral de cáscaras de ajo [34].

Parámetro	Contenido (g/100g)	Minerales	Contenido (g/100g)
Humedad	3.52±0.03	Ca	1662.09±83.1
Cenizas	16.65±0.18	K	701.29±35.06
Proteínas	8.43±0.41	Na	203.17±10.15
Lípidos	0.86±0.41	Mg	195.97±9.7
Fibra dietética total	4.16±0.08	Fe	8.954±0.44
Fibra dietética soluble	58.07±1.12	Mn	1.696±0.08
Lignina	8.31±0.12	Zn	1.130±0.05
		Cu	0.870±0.04

Además Singiri y col. determinaron la composición bioquímica de la cáscara de ajo, la cual está conformada por celulosa (41.32%), hemicelulosa (29.34%), lignina (17.74%) y extractivos, además, con la información de Kallel y col. (2014) se informó que la lignina es un polímero conformado por un complejo de grupos funcionales los cuales incluyen grupos: hidroxilo alifático, fenólico y carboxílico [32,34].

Debido a las grandes cantidades generadas de desechos de *Allium Satrivum* (ajo), existe la necesidad de encontrar una solución al manejo de éstos. Algunos usos que se han estudiado para los desechos del ajo son la remoción de metales como Pb^{+2} , Sn^{+2} , Fe^{+2} , Hg^{+2} , As^{+3} y Cd^{+2} , contaminantes en efluentes, como agentes antimicrobianos; en el desarrollo de películas biopoliméricas para productos desechables como platos, empaques en combinación con biopolímeros como el quitosano, así como precursores de nanocristales de celulosa, conservadores de carne. Y más recientemente en el desarrollo de supercapacitores [33, 34, 35].

Sin embargo, son muy pocos los reportes que indiquen su aplicación como refuerzo de una matriz polimérica, ya que los primeros estudios realizados sometieron las cáscaras de ajo a tratamientos químicos para extraer ciertos compuestos, y en el presente trabajo se utilizaran las cáscaras sin tratamiento químico para ser empleadas íntegramente.

1.6 Materiales compuestos

Se denomina material compuesto a la combinación macroscópica de dos o más materiales diferentes que forman una interfaz discreta y reconocible que los separa. En consecuencia, las propiedades a lo largo de su extensión no son las mismas, ya que son materiales heterogéneos. Además, la mayoría de este tipo de materiales son elaborados por el ser humano, ya que surgieron como una necesidad para obtener materiales con propiedades combinadas que difícilmente se pueden encontrar en materiales del tipo cerámico, polimérico o metálico. Sin embargo, también se pueden encontrar en menor medida en la naturaleza, como se muestra en la figura 1.20, como la madera o hueso [36].

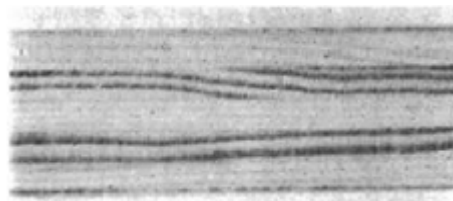


Figura 1.20. Madera contrachapada a base de material compuesto natural laminar

Por lo tanto, un material compuesto está conformado por dos o más materiales diferentes que no reaccionan químicamente entre sí. Lo cual permite formar un material multifásico que presente una parte significativa de las propiedades de sus fases constituyentes (solas), de manera que las propiedades de la combinación sean superiores a los de cada parte por separado.

La característica principal de los materiales compuestos es que se pueden identificar con facilidad dos componentes: la matriz y el refuerzo (fase discontinua), como se aprecia en la figura 1.21.

- Matriz: componente que se presenta en fase continua, actuando como ligante.
- Refuerzo: en fase discontinua, que es el elemento resistente.

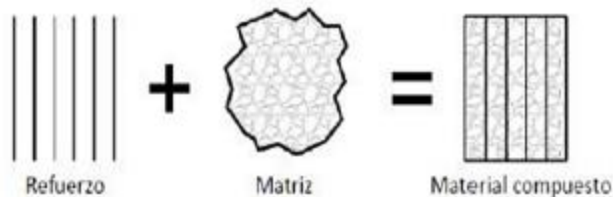


Figura 1.21 Representación de los elementos de un material compuesto

El empleo de estos nuevos materiales es beneficioso por varias razones, entre ellas se destacan:

- Alta resistencia
- Bajo peso
- Estabilidad dimensional
- Fácil redimensionamiento de la pieza a utilizar
- Resistencia a la corrosión

1.6.1 Propiedades de las matrices

Las propiedades de los materiales compuestos son el resultado de la combinación de las propiedades de las fases constituyentes, como se representa en la tabla 1.4, y de la proporción en la que se encuentran así como la geometría utilizada de las fases dispersas, como aparece en la figura 1.22.

Tabla 1.4 Propiedades principales de las fases constituyentes de materiales compuestos

Matriz polimérica	Matriz metálica	Matriz cerámica
Más utilizadas. Termoplásticos y termoestables están disponibles en el mercado. Mayor campo de aplicación y costos más bajos.	Permite que el compuesto funcione a más altas temperaturas La producción de una pieza es más costosa	Buenas propiedades a temperaturas elevadas (hasta algunos miles de grados centígrados) Son más livianos que los de matriz metálica a igual temperatura.

De manera general, la matriz se encarga de controlar las propiedades eléctricas, el comportamiento químico y el uso a temperaturas elevadas del compuesto. Además, transmite las cargas al refuerzo, lo protege y le brinda cohesión.

Por otro lado, la matriz también ayuda a identificar algunas características del material compuesto como son; la conformabilidad y el acabado superficial. En otras palabras, el papel de la matriz depende de la capacidad que posea el material compuesto para ser conformado utilizando geometrías complejas en aquellos procesos que no involucran más etapas de acabado.

En la mayoría de los materiales compuestos, la fase dispersa o refuerzo es más dura y resistente a comparación de la matriz, porque las partículas de refuerzo restringen el movimiento de la matriz

alrededor de las proximidades de cada partícula. La fuerza de cohesión en la interfase de la matriz y el refuerzo es lo que determina el nivel de refuerzo o mejora del desempeño de las propiedades mecánicas [36].

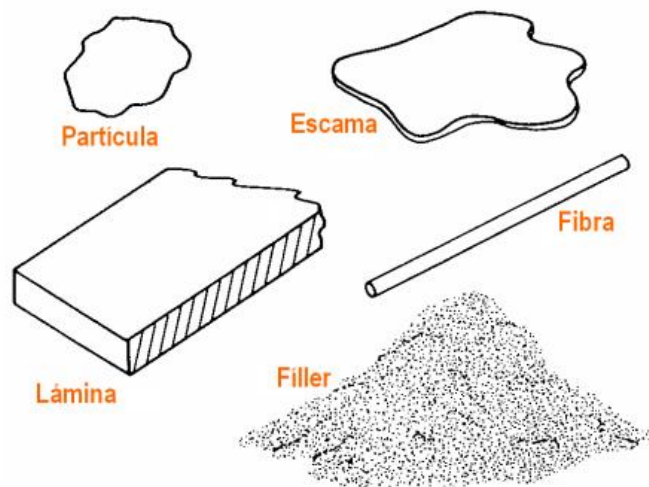


Figura 1.22 Geometría de las fases dispersas en un material compuesto

1.6.2 Material de refuerzo

En la figura 1.23 se muestran los tipos de material de refuerzo.



Figura 1.23 Tipo de materiales del refuerzo en composites.

a) Refuerzo de partículas

Las propiedades que brinda el refuerzo son más efectivas cuanto más pequeñas son las partículas y cuanto mejor están distribuidas sobre la matriz. Así mismo, las propiedades mecánicas se ven influenciadas por la fracción de volumen de las fases, donde especialmente un aumento en la cantidad de refuerzo incrementa las propiedades mecánicas.

b) Refuerzo de láminas

Los refuerzos laminados se apilan y unen entre sí a partir de láminas o paneles con una orientación preferencial de alta resistencia, de modo que la orientación cambia en cada capa sucesiva. Aquí se destacan los laminados y los paneles sándwich.

c) Refuerzo de fibras

Aquí se encuentran los refuerzos que más han destacado en los materiales compuestos, donde se subclasifican de acuerdo a la longitud de la fibra en:

- Continuas: cuando la longitud de la fibra es igual al tamaño de la pieza a reforzar.
- Discontinuas o fibras cortas: cuando la longitud es menor al tamaño de la pieza a reforzar

Para este último caso, la disposición y orientación en el volumen de la matriz, así como la concentración y distribución afectan la resistencia y otras propiedades del material compuesto.

Con respecto a la orientación existen dos situaciones extremas:

- Alineación paralela de los ejes longitudinales de las fibras
- Alineación al azar

Las fibras que más se usan son aquellas hechas de material de vidrio, carbono y aramida, porque son materiales que presentan una extrema resistencia a la tracción [36].

2. Metodología

2.1 Materiales

Cáscaras exteriores e interiores de ajo blanco (*Allium Sativum*). Para la elaboración de las películas se utilizó quitosano proveniente 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) y alginato de sodio (polvo, de algas cafés, coloración blanca a beige).

Todos los materiales adquiridos son de la marca SIGMA ALDRICH. Los solventes que se utilizaron son ácido acético glacial y agua destilada, además se utilizó glicerol como agente plastificante. La metodología realizada se muestra de forma resumida en la figura 2.1.

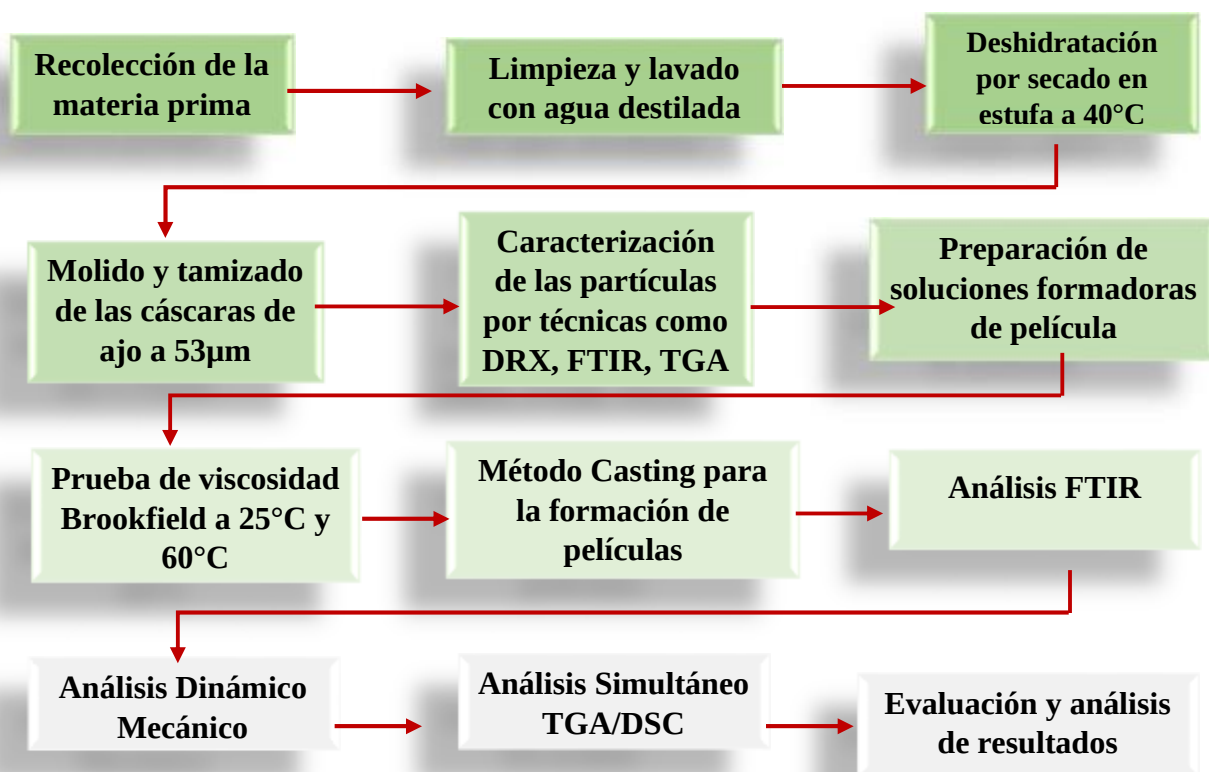


Figura 2.1 Diagrama general de la experimentación

2.2 Obtención de las partículas de cáscara de ajo

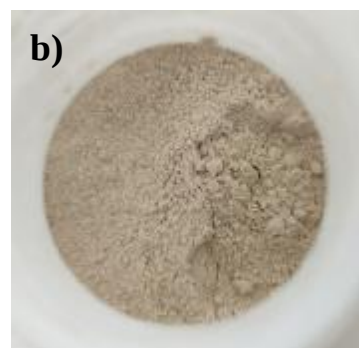
Una vez que se recolectaron las cáscaras de ajo se limpiaron quitando restos de suciedad e impurezas manualmente y se realizó un lavado con agua a temperatura ambiente. También se retiraron fragmentos de tallo y se dejaron secar en estufa a 40°C por 24 hrs hasta apariencia deshidratada. Posteriormente, se sometieron a trituration de 5 a 10 minutos empleando un molino pulverizador marca Biolomix, como se aprecia en la figura 2.2.



Figura 2.2 Molino pulverizador Biolomix

Después de someterlas a triturado, se procedió a tamizarlas durante 15 minutos (Figura 2.3 a)) obteniendo un polvo muy fino color marrón (Figura 2,3 b)). Se empleó una malla 270 de tamaño de partícula de 53 micrómetros con el propósito de obtener partículas más pequeñas e incrementar el área superficial de éstas para mejorar la interacción con la matriz polimérica [7].

9



a)

Figura 2.3 a) Tamizador mecánico marca Matex y b) Partículas de cáscaras de ajo a 53 μm

2.3 Formación de películas por el método Casting

Primero se preparó un volumen de 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% p/v y se disolvió en un matraz aforado de 100 ml, utilizando ácido acético glacial al 2%p/v como solvente. Posteriormente se llevó a agitación en un agitador mecánico RH digital con calentamiento incluido, a una velocidad de 600 rpm y temperatura de 60 °C por 2 horas hasta completa solubilización y apariencia homogénea.

Para la solución de pectina se pesaron 0.5 gr de material correspondiente a una concentración del 0.5% p/v y se utilizó agua destilada como solvente. Se usaron las mismas condiciones de velocidad y temperatura del quitosano correspondientes a 600 rpm y 60°C durante 2 horas hasta completa solubilización. Para la preparación de soluciones de Alginato se pesaron 2 gr correspondientes a una concentración al 2%p/v utilizando igualmente agua destilada como solvente. Siguiendo el mismo procedimiento descrito para el quitosano a las mismas condiciones de agitación, temperatura y tiempo. Todas estas soluciones se dejaron en reposo un día para eliminar las burbujas formadas.

Las soluciones de quitosano y pectina presentan una ligera coloración amarilla, mientras que la solución de alginato presenta coloración blanca/translúcida. Sin embargo, tanto el quitosano como el alginato tienen consistencia más viscosa comparada a la pectina que presenta muy baja viscosidad. En la figura 2.4 se puede apreciar la apariencia de las soluciones mencionadas anteriormente.

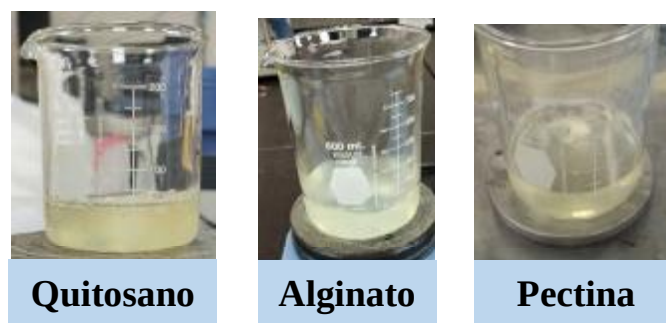


Figura 2.4 Apariencia de las soluciones formadoras de película

Para la obtención de películas se inició con quitosano puro al presentar éste la mayor viscosidad y una concentración al 1% p/p de partículas de ajo a condiciones de 60°C (para disminuir la viscosidad), 600 rpm con tiempo de 15 minutos de mezclado en un agitador magnético. La

temperatura se eligió de acuerdo con lo reportado en la literatura, ya que a mayores temperaturas los compuestos comienzan a degradarse y el solvente a evaporar.

Después de añadir 0.5% p/p de glicerol como plastificante se dejó mezclar 5 minutos más y se tomó un volumen de 30 ml y se vació en una caja Petri de 9 cm de diámetro. Para realizar el método Casting se dejó secar hasta completa evaporación de solvente manteniendo condiciones controladas de temperatura y humedad ($23^{\circ}\text{C}\pm 2$ y $44\%\pm 3$ de humedad) por 4 días (Figura 2.5).



Figura 2.5 Proceso de secado de las películas

La película obtenida presentó una matriz muy saturada y con formación de grumos, tal como se muestra en la figura 2.6. Por lo cual se decidió manejar concentraciones debajo al 1% p/p, buscando obtener películas de mejor apariencia. Además al tratar de desprenderla de las orillas, se desmoronaba y presentaba nula flexibilidad, descartando su posible aplicación.

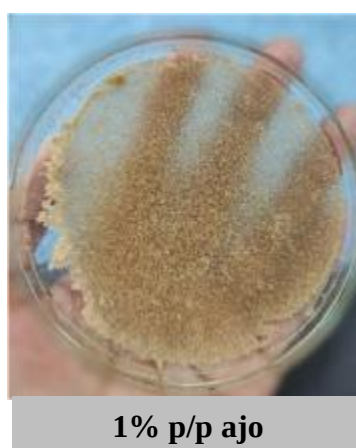


Figura 2.6 Película de quitosano-1% p/p de partículas de ajo

Se utilizaron concentraciones de 0.5% y 0.3% p/p de partículas de ajo a las mismas condiciones de preparación. Sin embargo, durante el proceso de secado y formación de las películas se encontró que la matriz presentó de nueva forma saturación de partículas (Figura 2.7).

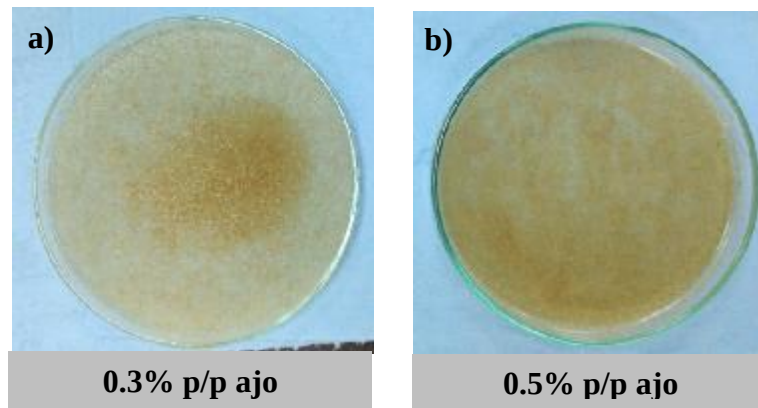


Figura 2.7 Películas de quitosano modificadas con ajo a) 0.3% p/p y b) 0.5% p/p

Se sintetizaron 2 películas de concentración 0.1% p/p donde a su vez se modificaron las condiciones de mezclado (temperatura y tiempo). En una solución formadora de película se usó como condiciones 60°C durante 15 minutos y en la otra se realizó el mezclado a temperatura ambiente por 30 minutos, ambas a la misma velocidad de agitación (600 rpm), para analizar el efecto de la temperatura y tiempo en la apariencia de las películas.

Como resultado, se encontró que utilizando una temperatura de 60°C la película presentó mayor coloración amarilla comparada a la película mezclada a temperatura ambiente, como se aprecia en la figura 2.8. Lo cual sugiere que temperaturas altas durante el mezclado aceleran el proceso de oxidación de películas de quitosano en presencia de ajo, por la sensibilidad de la lignina a descomponerse por efecto del calor o luz ultravioleta [10].

Por lo tanto, la utilización de mayor temperatura durante el mezclado se descartó y se estableció como condición el empleo de temperatura ambiente durante 30 minutos y 600 rpm para todas las soluciones formadoras de película.

En la matriz de quitosano el empleo de concentraciones debajo al 0.1% p/p de ajo forma películas con mejor apariencia y flexibilidad, las cuales podrían ser aptas para aplicaciones en frutas y hortalizas. Con lo anterior se propuso trabajar con concentraciones de 0.01%, 0.05% y 0.1% p/p de ajo en todas las matrices y utilizando las mismas condiciones de mezclado de la solución de quitosano (600 rpm, 30 minutos y temperatura ambiente).

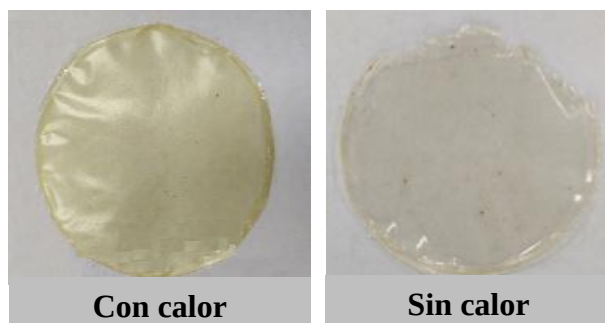


Figura 2.8 Efecto del calor en películas de Quitosano con 0.1%wt de cáscaras de ajo

Una vez establecidas las concentraciones de estudio, se procedió a realizar las combinaciones entre soluciones base (Quitosano-Pectina, Quitosano-Alginato y Quitosano-Pectina-Alginato) en relación 1:1 para combinaciones binarias y en proporciones iguales para combinaciones ternarias, para poder realizar las películas modificadas con ajo. Las condiciones de mezclado fueron 600 rpm y temperatura ambiente durante 30 minutos, siguiendo un orden de adición que consistió en mantener en agitación el quitosano y adicionar poco a poco las proporciones de pectina o alginato, según sea el caso. Sin embargo, durante este proceso se presentó la formación de grumos, hilos y coagulación, tal como se muestra en la figura 2.9.

Este precipitado indica la formación de un complejo polielectrolítico (PEC) entre el quitosano y la pectina o alginato según sea el caso, de acuerdo a los resultados de Tripathi y col. [4]. En otras palabras, se ha supuesto que la formación de PEC se produce mediante la interacción electrostática entre los grupos amino cargados positivamente del anillo de quitosano y los grupos carboxilo cargados negativamente del anillo de pectina y del grupo carboxilo del alginato en su respectivo caso.



Figura 2.9 Complejo Polielectrolito (PEC)

La presencia de este precipitado afecta la textura y superficie de las películas, formando películas rugosas, con grumos e irregularidades. Por lo que se decidió modificar el procedimiento con el propósito de mejorar la apariencia de las películas y se eligió emplear un mini procesador de alimentos universal con capacidad de 250 ml. Para ello, en proporciones iguales se fueron añadiendo las soluciones base al procesador y se dejaron mezclar alrededor de 10 minutos.

Una vez formadas, se empleó vacío durante 10 minutos o hasta completa eliminación de las burbujas formadas del paso anterior. El empleo de este aparato mejoró notablemente la apariencia permitiendo obtener películas aceptables visualmente por el ojo humano, logrando disminuir la superficie rugosa. Después de dejarlas secar durante 4 días se mantuvieron dentro de un desecador para evitar el efecto de la humedad del entorno. Una vez listas se procedió a realizar las caracterizaciones de cada una de ellas.

2.4 Diseño de experimentos

Para el diseño experimental se establecieron 4 combinaciones de matrices: Quitosano puro, Quitosano-Pectina, Quitosano-Alginato y Quitosano-Alginato-Pectina (Tabla 2.1). Se tomaron como base concentraciones al 2%p/v de quitosano, 0.5%p/v de pectina y 2%p/v de alginato, variando únicamente la concentración de partículas de cáscaras de ajo (0.01, 0.05 y 0.1% p/p). También se prepararon 4 películas individuales sin contener ajo para utilizarlas como referencia o blanco.

Tabla 2.1 Diseño experimental

Constante (% p/v)	Variable (%p/p)			
Quitosano 2%	Cáscaras de ajo	0.01%	0.05%	0.1%
Quitosano 2%-Pectina 0.5%		0.01%	0.05%	0.1%
Quitosano 2%-Alginato 2%		0.01%	0.05%	0.1%
Quitosano 2%-Pectina 0.5%-Alginato 2%		0.01%	0.05%	0.1%

Las concentraciones de las matrices fueron establecidas de acuerdo con lo reportado en la literatura y previas experimentaciones, donde presentan un mejor comportamiento los materiales [23]. En la tabla 2.2 se muestra la concentración de las soluciones formadoras de película.

Tabla 2.2 Guía de preparación de soluciones formadoras de película

Compuesto	Concentración %	Peso (g)	Solvente
Quitosano	2	2	Ácido acético 2% p/v
Alginato	2	2	Agua destilada
Pectina	0.5	0.5	Agua destilada

2.5 Técnicas de caracterización

2.5.1 Difracción de rayos X (DRX)

Para evaluar las fases cristalinas del polvo de cascara de ajo se realizó un análisis de difracción de rayos X utilizando un equipo Bruker modelo D8 Advance (Figura 2.10). El intervalo fue de 5 a 40° en la escala de 2θ con un tamaño de paso de 0.02°. El tubo de rayos X fue de cobre (CuK α con $\lambda=0.15405$ nm), un voltaje de 40 kV y una corriente de 40 mA.



Figura 2.10 Equipo Bruker modelo D8 Advance

2.5.2 Viscosimetría Brookfield

La caracterización viscosímetra es una determinación fundamental para poder conocer la viscosidad de las soluciones antes de que se conviertan en películas, lo cual permite obtener una mejor comprensión de la estructura y función de los materiales empleados. Además permite relacionar los datos de viscosidad con los datos obtenidos del análisis DMA y permite estudiar su comportamiento y el efecto de la temperatura en esta propiedad.

La viscosidad rotacional mide el torque requerido para mantener la velocidad rotacional constante de un husillo cilíndrico (spindle) mientras se encuentra sumergido en una solución a una temperatura constante. El par medido está directamente relacionado con la viscosidad de la muestra.

En la figura 2.11, se presenta el viscosímetro rotacional utilizado para esta caracterización, el cual corresponde al viscosímetro DV-II+Pro marca Brookfield, constituido por un sistema thermocell y un controlador de temperatura, contando con límite de hasta 350°C.

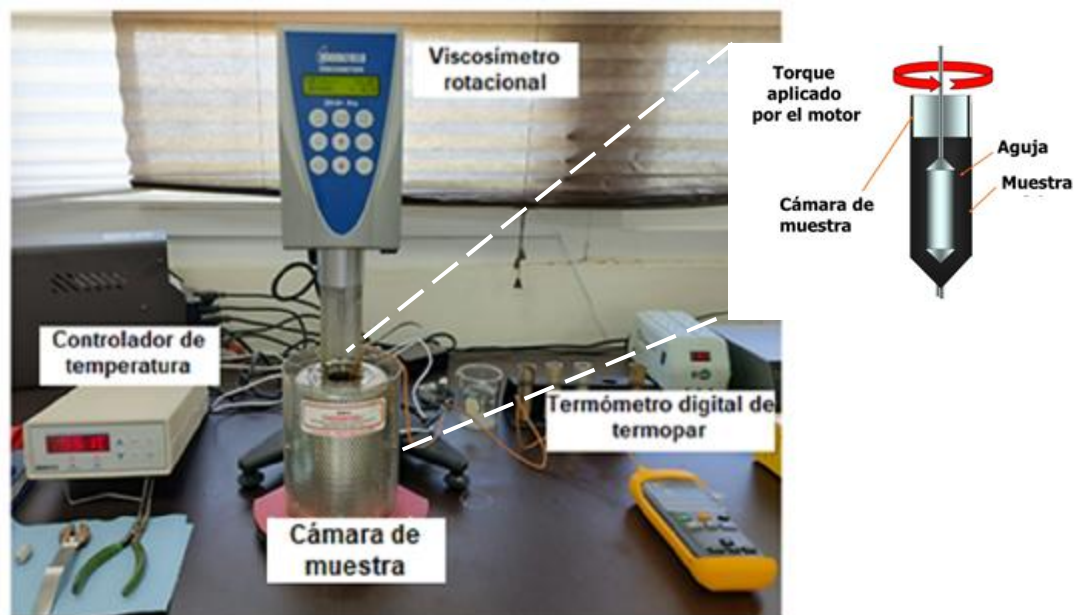


Figura 2.11 Viscosímetro DV-II+Pro marca Brookfield

La geometría seleccionada fue de un Spindle SC4-21, la cual se eligió tomando como referencia los trabajos de Barreda (2016) y Prakash y col. (2019) [37,38]. El tamaño de muestra para este spindle es de 8.0 g. A cada solución formadora de película antes del proceso de secado, se le midió la viscosidad sin contener el agente plastificante (glicerol), a dos temperaturas (25°C y 60°C) para

determinar los cambios en esta propiedad de acuerdo con la concentración de partículas de cáscaras de ajo y por efecto de la temperatura y velocidad de deformación. Las mediciones se hicieron en un rango de 2 a 100 rpm.

Las lecturas para cada temperatura se realizaron en un lapso de 30 segundos para estandarizar la medición y estabilizar la viscosidad de la mezcla. Los valores de viscosidad fueron obtenidos directamente en centipoises (cP).

2.5.3 Análisis Dinámico Mecánico (DMA)

Es una técnica que se emplea para analizar la deformación de las películas elaboradas y la fuerza transmitida a través de ellas en función de la temperatura y tiempo como variables. La información obtenida permite hacer una comparación del comportamiento mecánico con el comportamiento viscoelástico. El equipo DMA opera bajo un estímulo de respuesta, donde una fuerza oscilante se transmite a la muestra y se mide el desplazamiento generado, también determina la rigidez y permite calcular el módulo de la muestra. Para conocer la deformación del material se mide el lapso entre el desplazamiento generado y la fuerza aplicada.

Los polímeros al ser materiales con propiedades viscoelásticas presentan típicamente dos estados, esto quiere decir que muestran transiciones vítreas. Presentan un módulo considerablemente alto a bajas temperaturas (comportamiento rígido) y un módulo bajo a temperaturas más altas (comportamiento blando). Por medio de un barrido de temperaturas durante un estudio de DMA, se obtiene este cambio de estado entre vítreo y ahulado [23]. Para el presente trabajo se utilizó un equipo DMA modelo TA-Instruments Q-800 con un sistema de enfriamiento con nitrógeno líquido, como aparece en la figura 2.12 a).

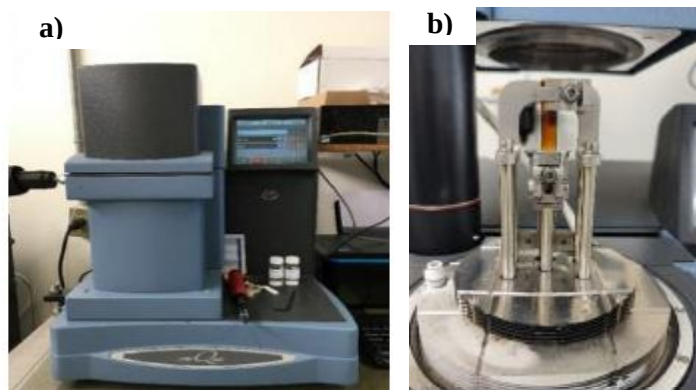


Figura 2.12 a) Equipo DMA TA Instruments Q-800 y b) Mordaza de tensión para películas

El procedimiento consistió en cortar las películas en pequeños rectángulos con dimensiones estándar de aproximadamente 21mm de largo x 7.36 mm de ancho x 0.13 mm de espesor. Las dimensiones se midieron antes de cada prueba con ayuda de un Vernier, ya que estos parámetros están directamente relacionados con las propiedades mecánicas.

Después se montaron verticalmente en la mordaza de tensión para películas, figura 2.12 b), y se dejó un espacio de 17 mm de longitud calibrada para carga mecánica. El rango de temperatura de barrido elegido fue de -50 °C a 200 °C con una velocidad de calentamiento de 5°C/min. Se consideraron temperaturas bajas de análisis para evaluar posibles aplicaciones en frutas y/o hortalizas climatéricas.

2.5.4 Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR)

Técnica elegida para identificar los grupos funcionales de los materiales empleados en las películas, así como para el estudio del tipo de interacción entre ellos y posibles reacciones o formación de productos.

El análisis se llevó a cabo en un equipo FTIR modelo Spectrum One marca Perkin Elmer, como se aprecia en la figura 2.13, con un accesorio ATR con placa de muestra de Seleniuro de Zinc, el barrido abarcó un rango de 4000 a 600 cm^{-1} y 12 scans a una resolución de 4 cm^{-1} .

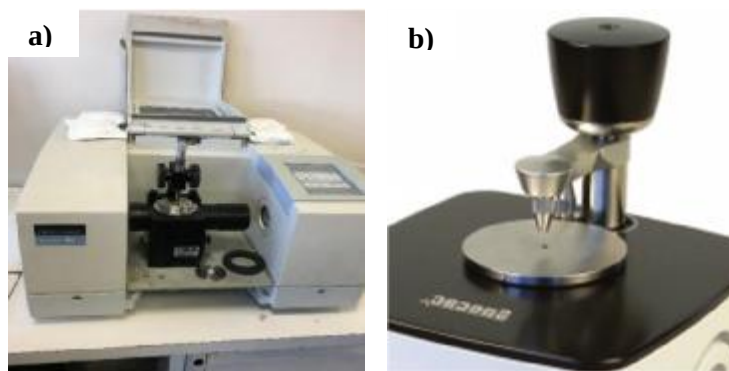


Figura 2.13 a) Equipo FTIR Perkin Elmer y b) Accesorio ATR

2.5.5 Análisis Térmico Simultáneo (TGA/DSC)

Técnica de análisis térmico que aplica de forma simultánea TGA y DSC, donde se miden cambios en el flujo de calor y pérdidas de masa de una pequeña muestra en función de la temperatura o tiempo bajo una atmósfera controlada. El análisis se llevó a cabo en un equipo TGA-DSC modelo TA-instruments Q-600, las muestras que se colocan en el portamuestra se cortaron en pequeños cuadros para conseguir el peso requerido de aproximadamente 10 ± 2 mg, el rango de temperatura a elegido fue de $30\text{--}800^\circ\text{C}$ a una velocidad de calentamiento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, en ambiente de Nitrógeno con un flujo de $100\text{ ml}/\text{min}$. En la figura 2.14 se muestra el equipo utilizado.

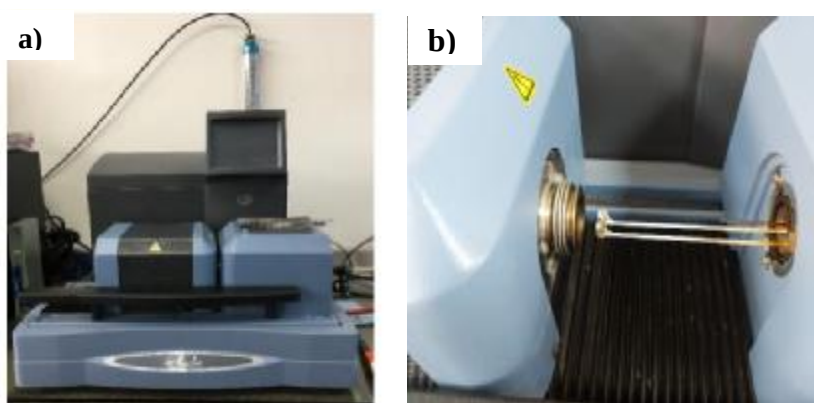


Figura 2.14 a) Equipo TGA/DSC TA-Instruments Q-600 y b) Portamuestra

3. Resultados

3.1 Caracterización de cáscaras de ajo (*Allium Sativum*)

3.1.1 Difracción de rayos X (DRX)

En la figura 3.1 se muestra el patrón de difracción de rayos X en donde es posible observar señales características de componentes celulósicos en $2\Theta \approx 14^\circ$ y 15° y un segundo pico en $2\Theta = 22^\circ$. El primer pico cristalino está asociado con la superposición de los planos $(1\bar{1}0)$ y (110) , y el segundo es característico del plano de red (200) , en celulosa I de acuerdo a French, que es común para los materiales lignocelulósicos. El pequeño y ancho pico en $2\Theta \approx 33^\circ$ representa la contribución del plano (040) . La disminución de intensidad en el pico en $2\Theta = 22^\circ$ está asociado a la presencia de lignina y hemicelulosa (amorfa), los tratamientos químicos de pureza de celulosa tienden a aumentar la intensidad de este pico [39].

Este patrón de difracción es similar al informado por Hamid y col. (2021) para una muestra de residuos de cáscaras de ajo crudo (R-GW) para aplicación en platos compostables, confirmando la presencia de celulosa, hemicelulosa y lignina [10].

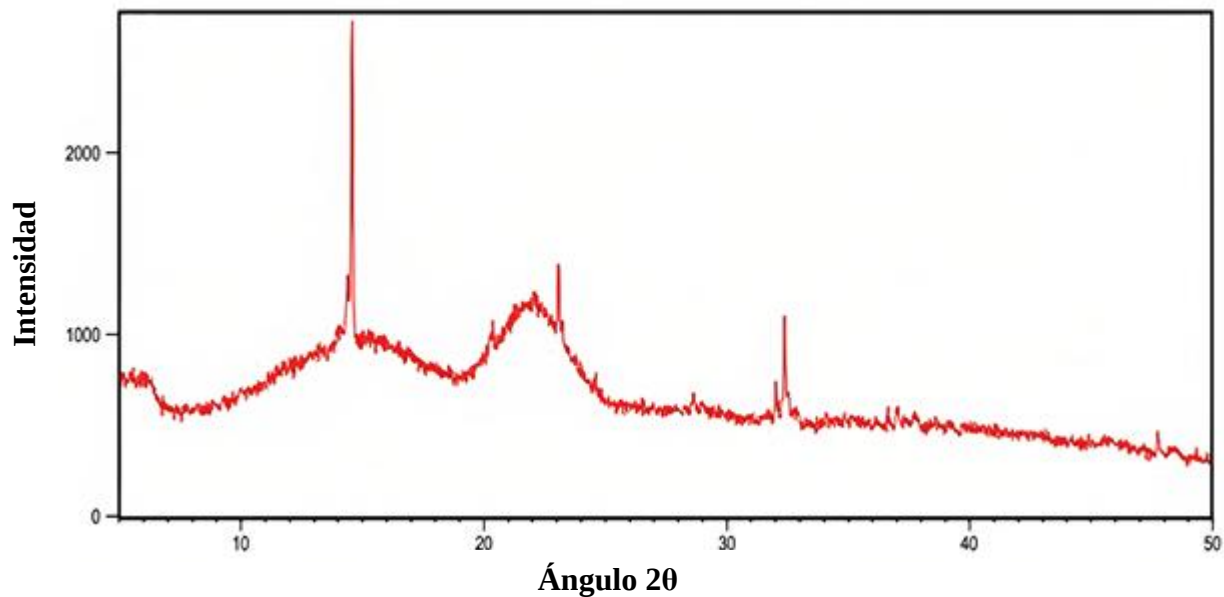


Figura 3.1 Patrón de difracción de rayos X de cáscara de ajo

3.1.2 Espectroscopía Infrarroja de Transformada de Fourier (FTIR)

El análisis FTIR se realizó para identificar los principales grupos funcionales de las cáscaras de ajo e interpretar la interacción física o química con las matrices poliméricas (Quitosano-Alginato-Pectina).

El espectro de cáscaras de ajo en polvo presenta señales acordes a lo reportado en la literatura (Figura 3.2). La banda ancha presente en 3238cm^{-1} corresponde a señales atribuidas a la vibración de estiramiento de grupos O-H.

Las señales mostradas a 2981 cm^{-1} , 2919 cm^{-1} y 2851 cm^{-1} están asociadas con vibraciones de estiramiento simétrico y asimétrico de los grupos CH_2 y CH_3 en la estructura de celulosa, hemicelulosa y lignina, las cuales son típicas para polisacáridos.

La banda en 1743 cm^{-1} es atribuida a un estiramiento $\text{C}=\text{O}$ de los grupos acetil unidos al anillo aromático de la estructura de lignina y hemicelulosa. Por otro lado, el pico en 1598 cm^{-1} es atribuido al estiramiento $\text{C}=\text{C}$ del anillo aromático de la lignina y flavonoides. De acuerdo a lo informado por Hamid y col. (2021) estas 2 bandas son removidas de los espectros después de realizar procesos de purificación de celulosa, lo cual ayuda a indicar si son removidos los compuestos de hemicelulosa y lignina [10].

Los 3 picos característicos de la celulosa son identificados a 1148 cm^{-1} , 1096 cm^{-1} y 1007 cm^{-1} , los cuales corresponden al grupo C-O-C. El primer pico es atribuido al estiramiento asimétrico de enlaces glucosídicos, el segundo al estiramiento de éter glucosídico, y el tercero a la vibración y estiramiento del grupo C-O-C en el anillo de piranosa [10, 40, 41, 42,43].

Según lo reportado por Rajam y col. (2013) los picos dentro del rango de 1240 cm^{-1} y 1636 cm^{-1} corresponden a compuestos orgánicos que contienen nitrógeno y/o azufre. Otras bandas específicas y débiles atribuidas a compuestos que contienen azufre también son detectadas alrededor de 720 cm^{-1} ($\text{C}=\text{S}$), 1044 cm^{-1} ($\text{S}=\text{O}$) y a 1235 cm^{-1} ($\text{S}=\text{S}$) [44].

Con base en lo anterior se puede observar un pico en 1379 cm^{-1} lo cual podría indicar la presencia de azufre, además diversas investigaciones han reportado que entre los componentes funcionales que contienen azufre descritos en el ajo se incluyen aliína, alicina, ajoeno, disulfuro de dialilo, sulfuro de dialilo, trisulfuro de dialilo y S-alil cisteína, los cuales le confieren actividad antimicrobiana [45]. Estos compuestos están presentes también en las cáscaras de ajo y su presencia se puede confirmar a 1236 cm^{-1} , 1054 cm^{-1} y 759 cm^{-1} , esto presenta una ventaja al contener un efecto antimicrobiano el cual se podría adicionar a las películas.

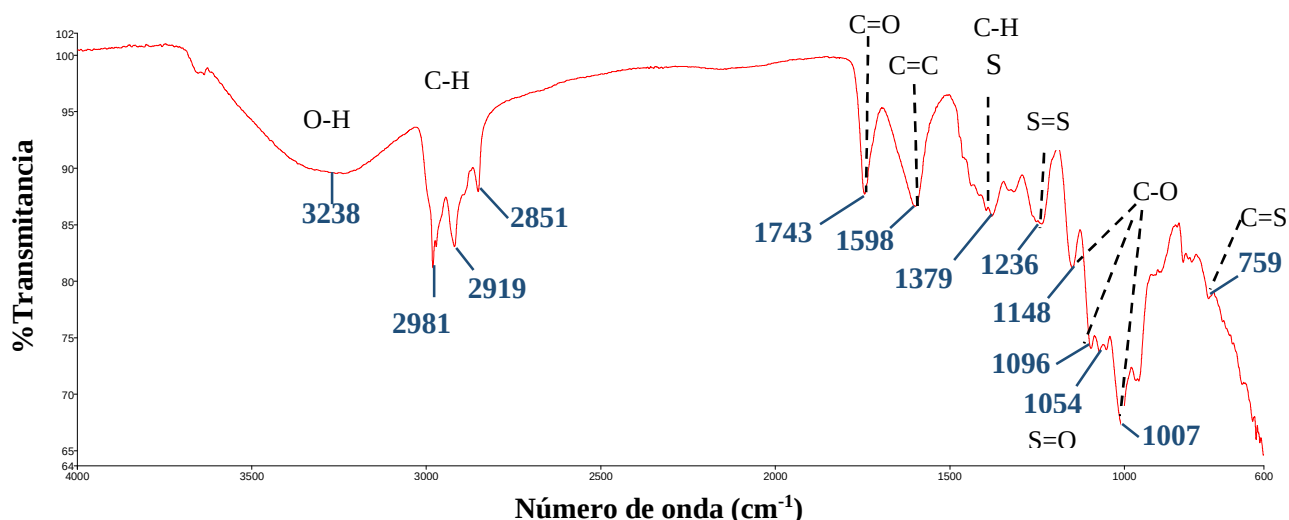


Figura 3.2 Espectro FTIR de cáscaras de ajo en polvo

3.1.3 Análisis Térmico Simultáneo (TGA/DSC)

La figura 3.3 muestra los termogramas TGA y DTG de la muestra de cáscaras de ajo en un ambiente inerte de nitrógeno, en donde se observan principalmente 3 etapas de pérdida de peso las cuales son características de materiales lignocelulósicos [46].

La primer pérdida de peso (8%) ocurre entre los 30-180°C y se atribuye a la evaporación de agua ligada en su mayoría a los grupos hidroxilo en la fase amorfa y otros compuestos presentes en la muestra como (aceites, resinas, suelos, etc.). Esto se puede observar también en el termograma DTG por la presencia de un pico a una temperatura de 157°C que se atribuye al agua y extractivos.

En la segunda zona ocurren dos etapas de pérdida de peso. La primera de 25% en el rango de 180-275° C y la segunda 70% aproximadamente de 275-430°C. Del Termograma DTG la temperatura de degradación a 242.5°C es atribuida a la descomposición de hemicelulosa y pectina, mientras que la temperatura de 348°C corresponde a la descomposición de celulosa y lignina. En la tercer zona ocurre una pérdida lenta de peso a partir de 430°C que indica una menor cantidad de materia volátil presente con posterior formación de material carbonoso como residuo (20% peso) [47].

De acuerdo a Moreno y col. (2019) la degradación de materiales celulósicos comienza a 150 °C y dura hasta 380 °C cuando la descarboxilación, despolimerización y la descomposición se produce en fragmentos de celulosa, hemicelulosa y lignina. Por lo cual los materiales celulósicos se degradan por debajo de los 400°C y en donde la temperatura de degradación depende de la estructura y la composición química del material según la región donde se produce [48].

Resultados similares fueron reportados por Singh y col. (2020) donde indicaron que la descomposición de cáscaras de ajo tiene lugar a través de 3 etapas o zonas; la primera es denominada zona de secado donde se elimina la humedad superficial de 30°-165°C y agua interna o estructural de 100°-165°C, la segunda zona denominada zona activa se divide en 2 etapas, la primera es atribuida a la descomposición de hemicelulosa y pectina de 165°-275°C y la segunda etapa atribuida a la descomposición de celulosa y lignina de 275°-435°C. La última zona se denomina zona de formación de carbón y es a partir de 435°C, esta zona representa una pérdida de peso lenta con residuos de aproximadamente 20-25% [47].

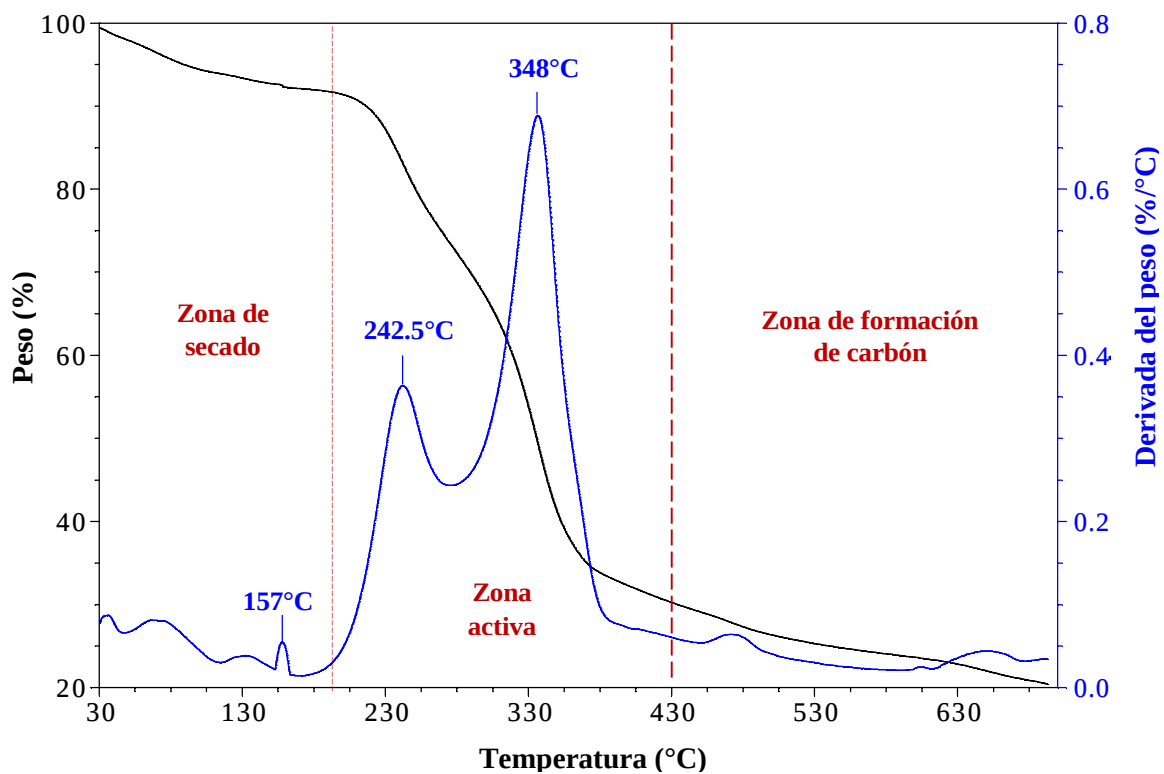


Figura 3.3 Termograma TGA/DTG de cáscaras de ajo

3.2 Caracterización de las películas modificadas con ajo

3.2.1 Viscosidad Brookfield de soluciones formadoras de película

Los resultados obtenidos de todas las soluciones están dentro de un rango de torque de 10-90%.

Quitosano

En la figura 3.4 se puede observar que al aumentar la concentración de cáscaras de ajo la viscosidad disminuye significativamente, en un rango aproximado de 70-80%. Esto ocasionó que las soluciones adquirieran mayor fluidez hasta valores bajos de viscosidad. Además conforme aumenta la velocidad de deformación la disminución de viscosidad es más pequeña a la temperatura de 60°C que a temperatura ambiente (25°C). Para el caso de la temperatura, un aumento de calor ocasiona igualmente disminución de viscosidad de aproximadamente 85%.

A altas velocidades de deformación el blanco y la solución con 0.01% p/p de ajo presentan un torque que sobrepasa el límite (90%), mientras que a bajas velocidades en la mayoría de las soluciones el torque fue menor al 10%, es decir los valores no fueron representativos. Con la información anterior, el incremento tanto de la velocidad de corte como de la temperatura genera que la solución presente un comportamiento no-newtoniano del tipo pseudoplástico. De acuerdo a bibliografía el quitosano como solución presenta este comportamiento, por lo cual el único efecto de las partículas en la solución ocasiona la disminución de la resistencia al flujo.

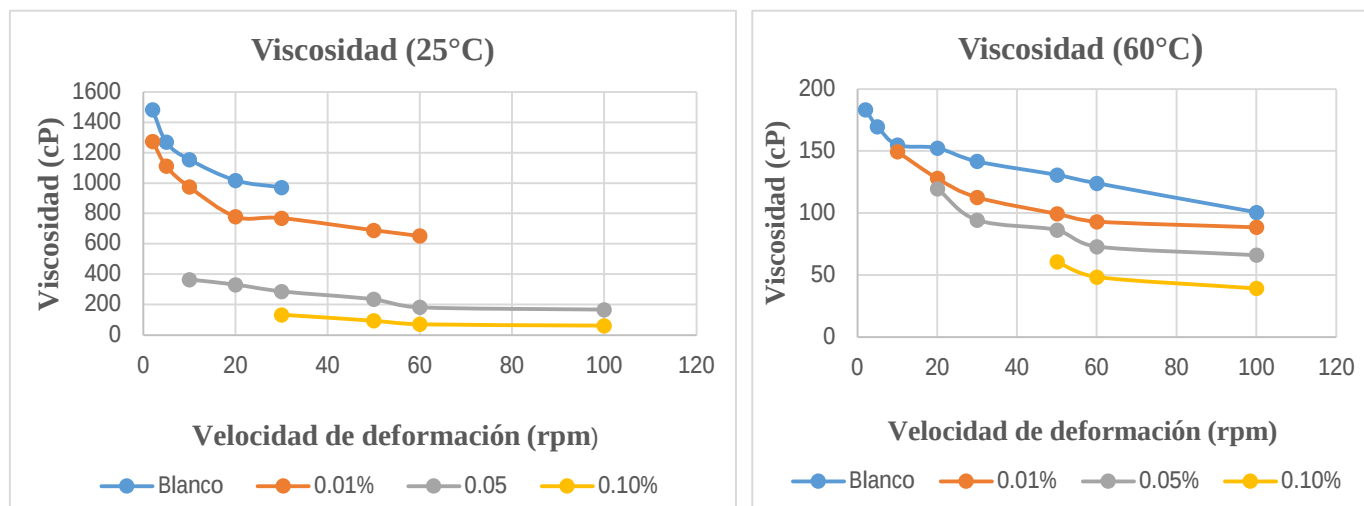


Figura 3.4 Viscosidades de soluciones de Quitosano-Ajo a 25°C y 60°C

Quitosano-Pectina

En la figura 3.5 se puede observar que existe el mismo efecto de disminución de viscosidad de alrededor de un 55% por efecto del aumento en la concentración de ajo.

A bajas y medias velocidades de deformación no se obtuvieron valores representativos del torque especificado por el equipo, obteniendo únicamente valores a velocidades de deformación altas en la mayoría de las soluciones. Esto puede ser atribuido a la baja fricción interna del fluido en movimiento y a la perturbación de las distancias moleculares en presencia de partículas de ajo.

También se encontró que un aumento de temperatura disminuye de un 55-65% la viscosidad de las soluciones, mientras que a mayores velocidades de deformación se reduce la viscosidad de un 35-40%.

La solución Quitosano-Pectina-Ajo presenta un comportamiento no-newtoniano del tipo pseudoplástico, lo cual se puede encontrar para las soluciones de matriz Quitosano-Pectina, esto confirma que el ajo únicamente disminuye la viscosidad sin cambiar la pseudoplasticidad.

Así mismo al comparar estos datos con los obtenidos en la sección anterior (solución Quitosano-Ajo) se puede observar que estos valores son menores. Por lo cual, además del efecto del ajo se sugiere que la presencia de pectina origina que la viscosidad disminuya todavía más al tener baja viscosidad (líquida, similar al agua común) porque ejerce un efecto suavizante al mezclarse con quitosano [23].

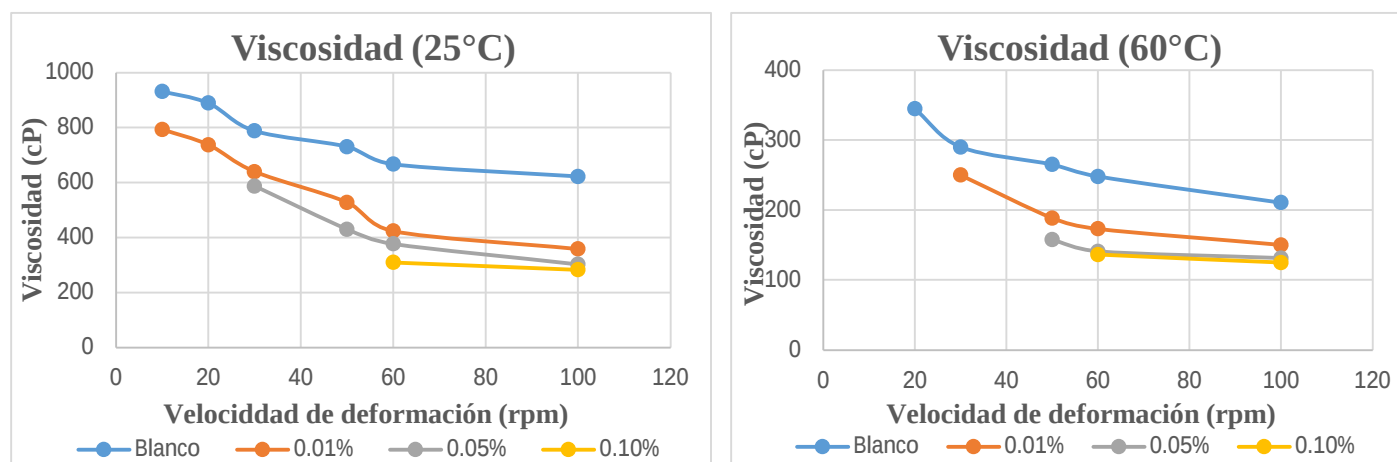


Figura 3.5 Viscosidades de soluciones de Quitosano-Pectina-Ajo a 25°C y 60°C

Quitosano-Alginato

En la figura 3.6 se observa que el aumento de concentración de ajo redujo la viscosidad de las soluciones de un 20-30% a 25°C y de 35-45% a 60°C. Así mismo, disminuyó la resistencia al flujo en un rango de 20-30% aproximadamente al incrementar la velocidad de deformación de todas las soluciones. Sin embargo, la disminución más pequeña de viscosidad (10-15%) ocurre por efecto de la temperatura.

A bajas velocidades de deformación no se obtuvieron valores representativos dentro del torque especificado por el equipo. Para la solución de Quitosano-Alginato se ha reportado un comportamiento no-newtoniano del tipo pseudoplástico, por lo cual la presencia de ajo no altera este comportamiento únicamente disminuye la resistencia al flujo.

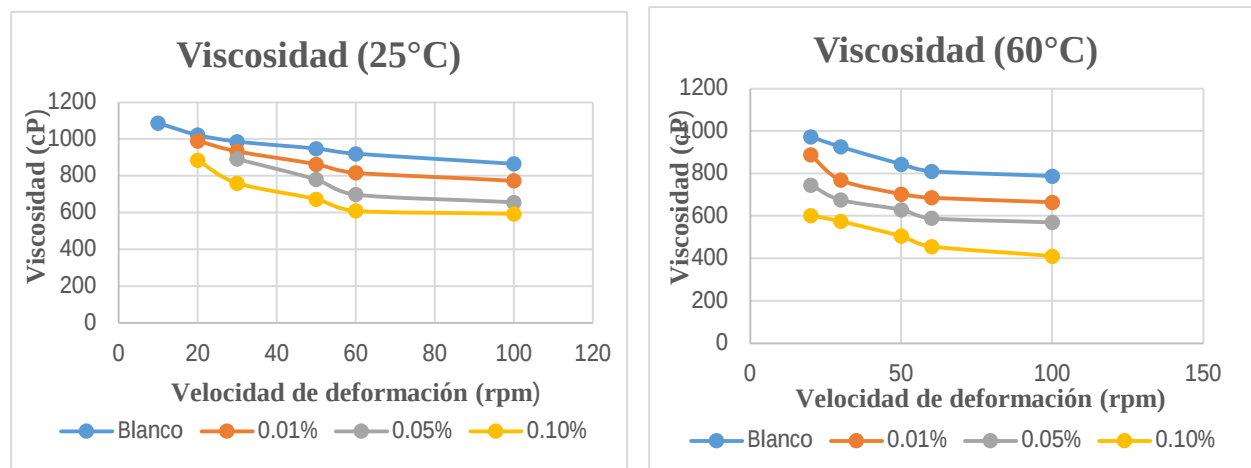


Figura 3.6 Viscosidades de soluciones de Quitosano-Alginato-Ajo a 25°C y 60°C

Quitosano-Pectina-Alginato

A partir de la figura 3.7 se encontró que la solución de combinación Quitosano-Pectina-Alginato presenta el mismo comportamiento descrito anteriormente, donde se ve reducida la viscosidad al aumentar las 3 variables de estudio (concentración, temperatura y velocidad de deformación). La reducción de viscosidad por efecto de la concentración de ajo ocurre de un 20-30%, mientras que por efecto de la temperatura es de 15-25% y por un aumento de la velocidad de deformación es de 25-30%. La combinación de las 3 soluciones base presenta comportamiento pseudoplástico no-

newtoniano, el cual no cambia en presencia de partículas de ajo. Estas partículas disminuyen únicamente la resistencia al flujo.

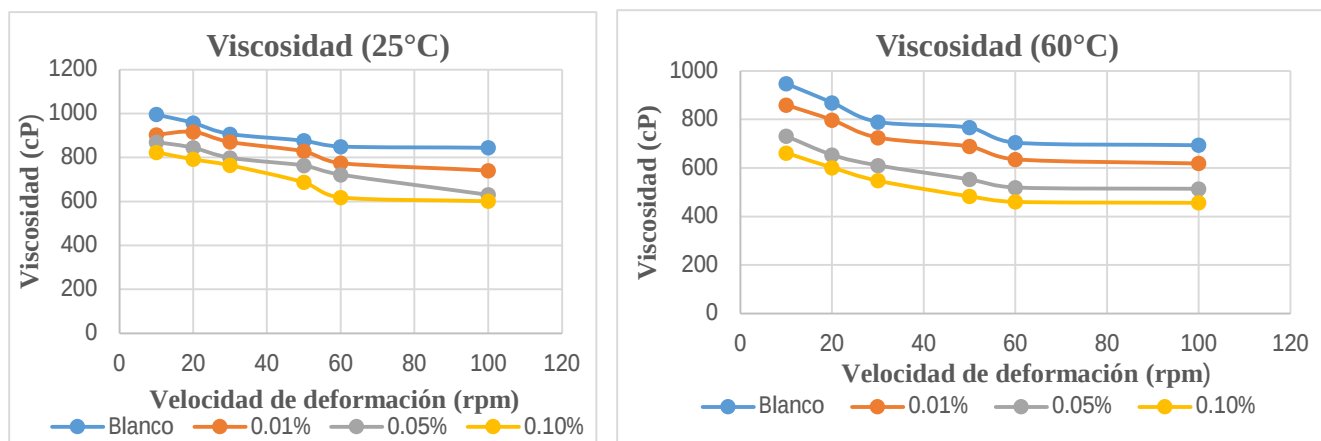


Figura 3.7 Viscosidades de soluciones de Qitosano-Pectina-Alginato-Ajo a 25°C y 60°C

Con base en información de literatura las soluciones de quitosano, pectina y alginato por si solas tienden a presentar un comportamiento pseudoplástico a las concentraciones trabajadas en el presente proyecto, por lo cual el único efecto generado por las partículas de ajo en las soluciones es la disminución drástica de la viscosidad conforme aumenta la concentración de ajo [27,29].

De acuerdo a lo reportado por algunas investigaciones el incremento de temperatura ocasiona que las distancias entre las moléculas aumenten debido al debilitamiento de fuerzas intermoleculares, además también se ven disminuidas las interacciones partícula-partícula. Por otro lado, el incremento de la velocidad de corte ocasiona que las partículas se acomoden en la dirección del flujo y se rompa la estructura reticular de las moléculas de polisacárido, por lo tanto, pierde la resistencia al flujo [49].

El efecto de la concentración de ajo puede ser atribuido a la presencia de lignina y flavonoides, los cuales presentan grupos fenólicos que se encuentran principalmente en frutas y hortalizas. Algunos estudios han reportado que las capacidades antioxidantes de semillas y cáscaras son mayores que las de la pulpa, ya que la mayoría de los compuestos fenólicos y flavonoides se almacenan en semillas y cáscaras de las plantas [50].

Estos compuestos polifenólicos han sido estudiados de diversos tipos de fuentes de frutas y hortalizas y en 2019 Tudorache y col. informaron que los polifenoles afectan las propiedades reológicas de soluciones de polisacáridos generalmente hacia una menor viscosidad y un comportamiento menos pseudoplástico al incrementar la velocidad de corte. Esta observación sugiere que tras la complejación los polisacáridos forman agregados, donde tienden a mostrar más interacciones entre moléculas dentro de los agregados que conducen a una menor capacidad para

aumentar su viscosidad. Los agregados ocasionan que las moléculas adquieran gran complejidad estructural y funcional [51].

Por otro lado, la baja viscosidad de las soluciones podría ser beneficioso debido a que soluciones con una viscosidad alta no pueden extenderse con facilidad, es decir se dificulta su manipulación y originan recubrimientos más gruesos. Se espera que un recubrimiento ideal sea la combinación de buena adherencia superficial y baja viscosidad [52].

Para comprobar la existencia de mayor interacción por puentes de hidrógeno se deberá analizar y comparar los espectros infrarrojos de las soluciones modificadas con ajo.

3.2.2 Apariencia de las películas obtenidas

Películas de Quitosano-Ajo

En la figura 3.8 se aprecian las películas de quitosano, evidenciando que la adición de partículas de ajo no afectó ni provocó algún cambio significativo sobre la coloración u opacidad de estas películas.

La superficie mostrada es homogénea y suave al tacto en la mayoría de las películas. Sin embargo a la máxima concentración (0.1% p/p) se puede observar una pequeña aglomeración de partículas de ajo. A pesar de ello son aceptables porque el ser humano suele encontrar materiales homogéneos con menos impurezas y colores más claros mucho más aceptables visualmente.

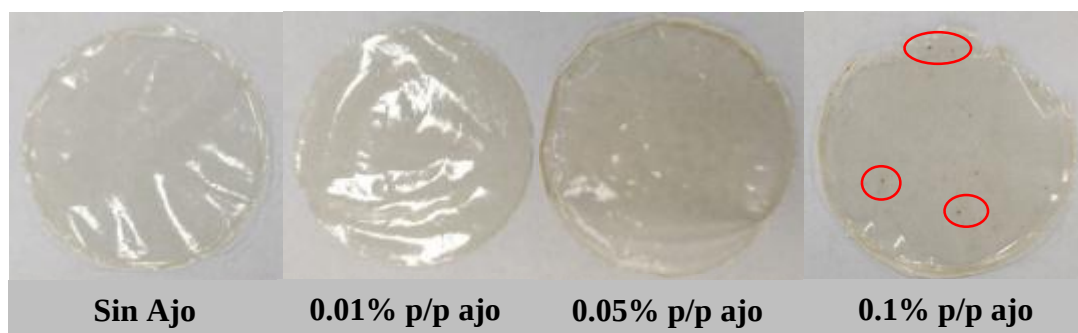


Figura 3.8 Películas de quitosano con cáscaras de ajo

Películas de Quitosano-Alginato-Ajo

Para las películas de Quitosano-Alginato ocurrió lo mismo que el caso anterior, no es posible observar algún cambio apreciable en la translucidez o coloración de las películas y no se observan aglomeraciones a la máxima concentración (0.1% p/p) (Figura 3.9).

Se sugiere que para esta combinación de matriz polimérica se puede trabajar todavía con mayor concentración de ajo para evaluar su desempeño en las pruebas mecánicas y térmicas y/o en combinación con agentes de entrecruzamiento. Esta matriz representa una oportunidad para el desarrollo de películas y recubrimientos comestibles.

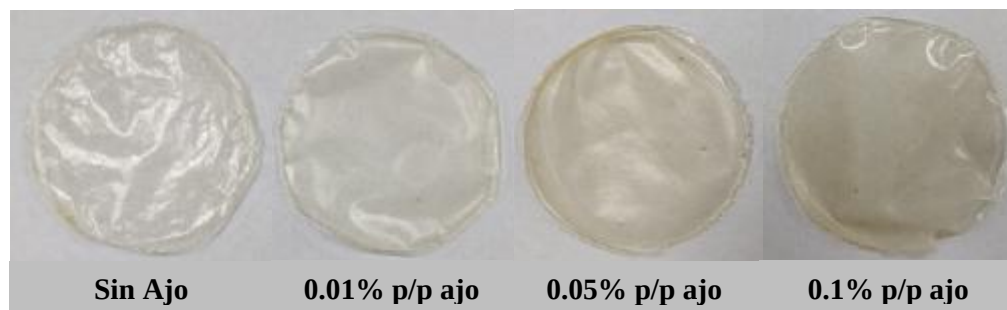


Figura 3.9 Películas de Quitosano-Alginato con cáscaras de ajo

Películas de Quitosano-Pectina-Ajo

Para las películas que se aprecian en la figura 3.10 se observa una coloración amarilla, la cual puede atribuirse a diversos factores. Por un lado, la pectina por sí sola presenta esta coloración y al combinarse con quitosano podría afectar la coloración de la solución final.

Otra razón puede atribuirse a que la pectina tiende a afectar la estructura interna de las películas, debido a que su estructura es menos organizada y esto en consecuencia disminuye la barrera contra los rayos UV. Esta disminución favorece la descomposición de la lignina presente en las partículas de ajo, ya que es más susceptible a descomponerse por acción del calor o luz solar [6,10].

Además es posible observar como para la mayor concentración de ajo (0.1% p/p) la película se volvió más rígida y frágil, ya que al momento de desprenderla de la caja petri se rompió de una sección. Esto puede ser generado por la baja interacción de los componentes en la matriz, los cuales forman zonas o huecos que favorecen fracturas en las películas, y esto se confirma por la presencia

de aglomeración de partículas. Lo anterior sugiere que para concentraciones mayores al 0.1% p/p de ajo se obtienen películas más rígidas y de mayor superficie rugosa (heterogénea).

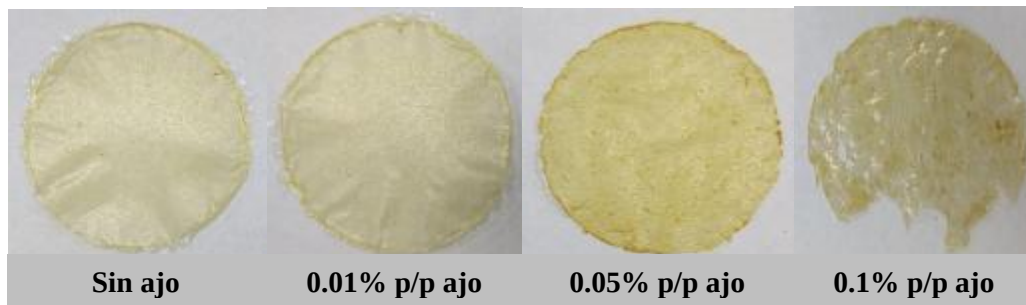


Figura 3.10 Películas de Quitosano-Pectina con cáscaras de ajo

Películas de Quitosano-Pectina-Alginato-Ajo

La combinación de todas las soluciones base (Quitosano-Alginato-Pectina) y ajo forman películas con la mayor coloración (amarillo-café) (Figura 3.11). Esto puede ser atribuido a la presencia de pectina, ya que únicamente en las combinaciones donde ésta se encuentra se observan cambios significativos de coloración. Esto podría afectar la barrera a la luz solar y por lo tanto, tiende a descomponer la lignina con mayor facilidad, lo cual origina un cambio de coloración parduzco.

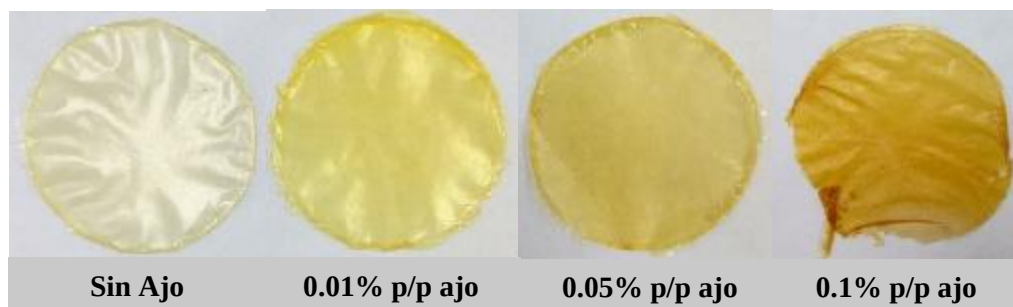


Figura 3.11 Películas de Quitosano-Pectina-Alginato con cáscaras de ajo

Las películas más suaves y flexibles son aquellas que presentaron mejor apariencia translúcida mientras que las de apariencia opaca (coloración amarillo-café) presentaron mayor rigidez. Por lo tanto, la concentración de partículas afecta la apariencia y consistencia de las películas,

evidenciando que aquellas en presencia de pectina presentan una coloración alta de un tono amarillo a un tono café.

Por otro lado, las películas que contienen partículas visibles de cáscaras de ajo presentan un aspecto más heterogéneo con puntos visibles atribuidos a la propia materia prima utilizada, demostrando que estos residuos en polvo no son totalmente solubilizados en estas combinaciones (menor compatibilidad).

Resultados similares han sido informados por Hernández y col. (2020), quienes obtuvieron una notable coloración marrón atribuida a la lignina en compositos de quitosano por efecto de la concentración de cáscaras de ajo [9]. También a lo reportado por Figueroa y col. (2019), quienes utilizaron concentraciones bajas de alrededor de 0.3% p/p de micropartículas de dientes de ajo en películas compuestas de gelatina, para obtener películas atractivas (homogéneas) para el consumidor [7].

3.2.3 Espectroscopía infrarroja de transformada de Fourier (FTIR)

Quitosano

De acuerdo a la figura 3.12, para el quitosano puro la banda ancha en 3274 cm^{-1} corresponde a señales atribuidas al estiramiento de grupos O-H y N-H en su estructura, mientras que la señal en 2920 cm^{-1} se refiere a un estiramiento C-H de grupos CH_2 y CH_3 .

El pico que aparece en 1641 cm^{-1} se atribuye al estiramiento C=O, ya que el quitosano está parcialmente desacetilado (75%) y existe cierto porcentaje menor de grupos acetilo presentes. La señal en 1540 cm^{-1} corresponde a la flexión del grupo amino primario. Las señales en 1408 cm^{-1} y 1020 cm^{-1} son atribuidas a estiramientos C-N (unión de grupo amino primario y anillo piranosa) y C-O (grupo hidroxilo primario) respectivamente. La pequeña señal en 929 cm^{-1} se atribuye a estiramientos C-C en la cadena del polímero.

Resultados similares han sido informados por Sarinya. P y col. (2017), en donde el quitosano puro presentó picos a 1633 cm^{-1} y 1530 cm^{-1} , los cuales correspondieron a señales de amida-I (estiramiento C=O) y amida-II (flexión N-H). La banda de amida III se caracterizó como pequeños picos alrededor de $1400\text{-}1380\text{ cm}^{-1}$ [53].

La adición de partículas de ajo no agregó bandas nuevas, por lo cual se descarta compuestos generados de posibles reacciones químicas. Únicamente se aprecian cambios en la intensidad y

frecuencia de señales derivados de la presencia del ajo, en donde se distinguen interacciones físicas entre las moléculas. El cambio más significativo es el crecimiento y corrimiento a mayores números de onda de la banda de estiramiento O-H y N-H (3670 cm^{-1}), así como el crecimiento de las bandas en 1550 (Amida II) y 1408 cm^{-1} (Amida III). Lo cual indica el aumento de interacciones por puentes de hidrógeno entre las moléculas del quitosano y los grupos fenólicos de las cáscaras de ajo, tal como se había sugerido en el análisis de viscosidad.

Resultados similares han sido reportados por Kaya y col. (2018) donde indicaron que fuertes interacciones intermoleculares entre los compuestos fenólicos de extracto de tallo de pistacia terebinthus y quitosano son atribuidos a picos más amplios de estiramientos del grupo hidroxilo (OH) alrededor de 3253 cm^{-1} , así como el incremento de los picos de Amida II y Amida III en 1549 cm^{-1} y 1379 cm^{-1} respectivamente junto con la presencia de pequeños picos en el rango de $609\text{-}926\text{ cm}^{-1}$ [54].

Además Wu y col. (2011) informaron que la banda de estiramiento O-H es un indicador sensible de la fuerza del enlace de hidrógeno, y a menudo se observa un ensanchamiento de la banda de estiramiento O-H en puentes de hidrógeno fuertes [55]. Por otro lado, el desplazamiento de la banda a una frecuencia más alta, se debe principalmente a la migración de la nube de electrones en los átomos de oxígeno en el fenol a un número de onda más alto [56].

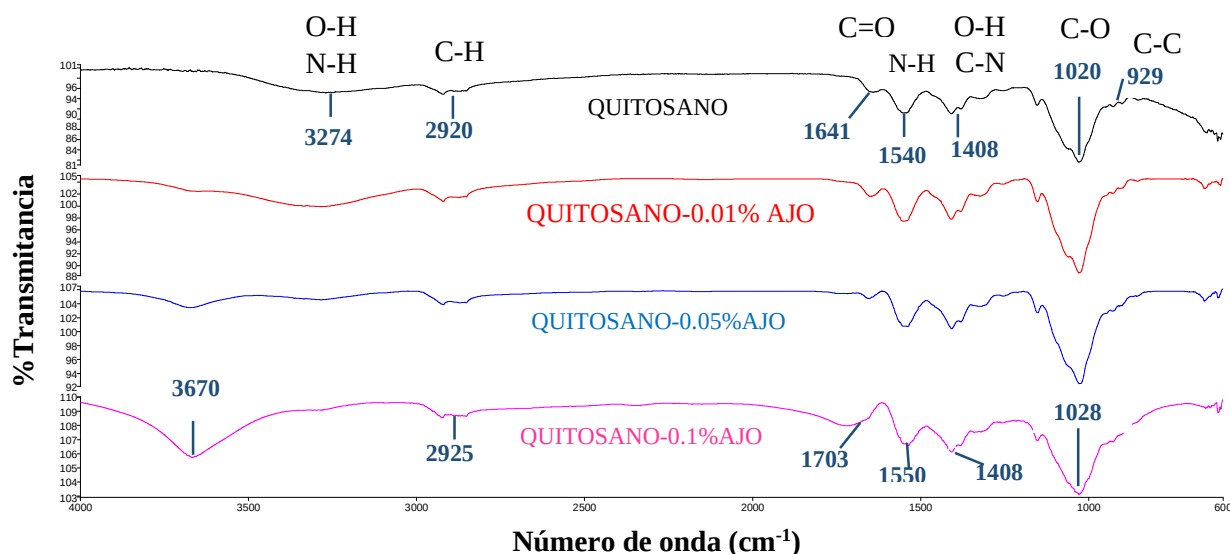


Figura 3.12 Espectro Infrarrojo de películas de Quitosano-Ajo

Quitosano-Pectina

Las películas combinadas de Quitosano-Pectina (Figura 3.13) se ven mayormente influenciadas por el espectro y señales características del quitosano puro. Sin embargo la presencia de pectina atribuida a una interacción con las moléculas de quitosano se identifica por el pico en 1745 cm^{-1} que se atribuye al estiramiento del enlace $\text{C}=\text{O}$, indicando la presencia de los grupos carboxilos esterificados (COOCH_3) característicos de la molécula de este polímero.

La intensidad del pico a 3672 cm^{-1} es atribuida a una mayor interacción por puentes hidrógeno, los cuales son generados por la presencia de compuestos fenólicos de las cáscaras de ajo. Además no se observan picos nuevos que indiquen una posible reacción química, simplemente existen cambios en la intensidad y frecuencia de las señales asociadas a interacciones físicas.

El cambio de intensidad de los picos en 1653 cm^{-1} y 1554 cm^{-1} es atribuido a la interacción entre los grupos carboxilato (COO^-) de la pectina y los grupos NH_3^+ del quitosano. Es posible observar que existe una disminución de estos 2 picos, lo cual puede deberse a una perturbación generada entre las uniones quitosano-pectina por la presencia de las moléculas de polifenoles. Esto se relaciona con los valores más bajos de viscosidad y la visible aglomeración de partículas en las películas (menor compatibilidad).

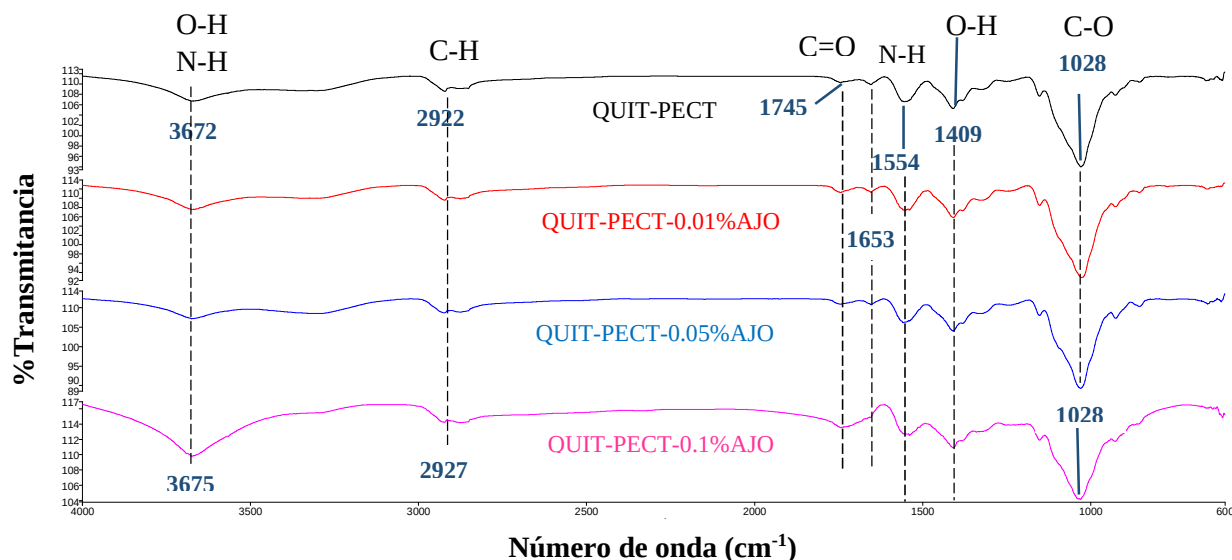


Figura 3.13 Espectro infrarrojo de películas de Quitosano-Pectina-Ajo

Quitosano-Alginato

De acuerdo a la figura 3.14, la intensidad del pico en 3256 cm^{-1} es atribuida a un estiramiento del grupo hidroxilo (-OH) y amino (N-H), mientras que la señal en 2930 cm^{-1} corresponde a estiramientos C-H de grupos CH_2 y CH_3 . Tanto la señal en 1605 cm^{-1} como en 1407 cm^{-1} se deben a estiramientos del grupo carboxilo (COOH) presentes en el alginato. Mientras que el pequeño pico alrededor de 1313 cm^{-1} se atribuye a la flexión del grupo hidroxilo (-OH). Las bandas características del quitosano asociados a estiramientos N-H y C-N en la región de la huella dactilar no aparecen en el espectro, lo cual indica que la presencia del alginato predomina en la combinación de ambas matrices. Resultados similares han sido reportados por Bernal Sibaja y col. (2015) donde encontraron que para películas de Quitosano-Alginato el espectro presentó mayor influencia de señales de alginato [57].

Además con base en lo informado por Kim y col. (2018) para las películas de alginato existen 2 señales características asociados a los grupos manurónico y galurónico en 1086 cm^{-1} y 1025 cm^{-1} , lo cual se puede observar en el espectro por las dos bandas en 1087 cm^{-1} y 1025 cm^{-1} . Además en el mismo trabajo indicaron que un existe un pequeño pico alrededor de 946 cm^{-1} que hace referencia a estiramientos C-O del alginato, encontrándose la existencia de este pico a 948 cm^{-1} [58]. Se puede observar como las fuerzas intermoleculares por puente de hidrógeno entre las partículas de ajo y las moléculas de matriz Quitosano-Alginato resultan en un pequeño incremento de intensidad del pico en 3256 cm^{-1} a comparación de la película sin ajo. Confirmando la presencia de compuestos fenólicos y su interacción con las moléculas de las matrices. Además no se encontraron picos asociados a compuestos formados por alguna reacción química, únicamente hubo cambios en intensidades atribuidas a interacciones físicas entre las moléculas y de las cuales son poco percibidas.

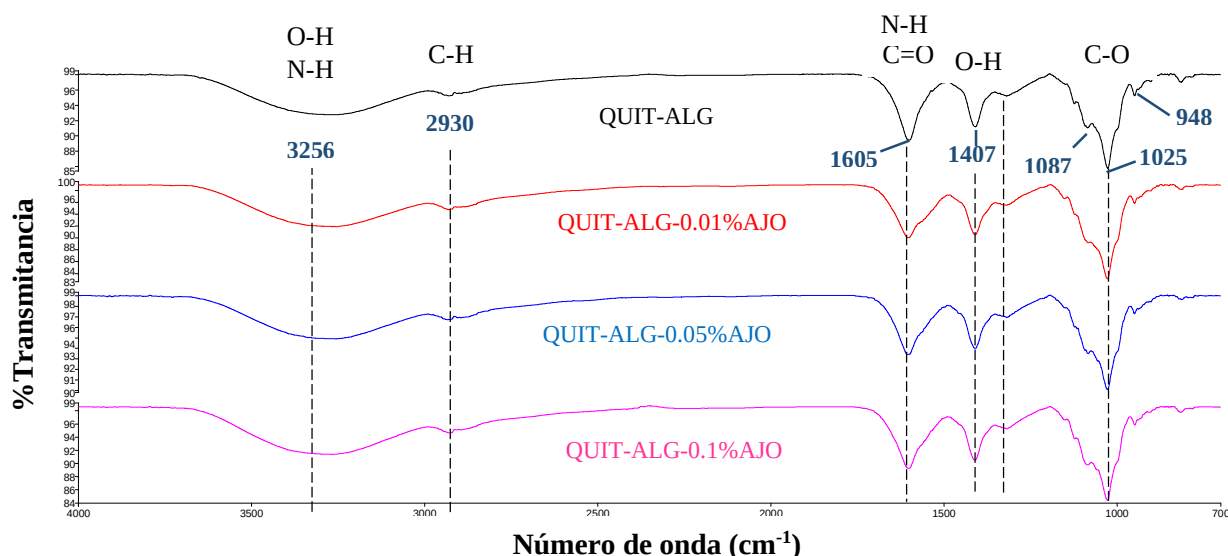


Figura 3.14 Espectro infrarrojo de películas de Quitosano-Alginato-Ajo

Quitosano-Pectina-Alginato

En la combinación de las 3 soluciones base, la que tiene mayor predominancia es la solución de alginato al contar con los grupos característicos funcionales e intensidad del polisacárido en 1601 y 1411 cm^{-1} (-COOH), 1087 y 1025 cm^{-1} (manurónico y galacturónico) y 948 cm^{-1} estiramiento C-O. El pico alrededor de 1316 cm^{-1} asociado a flexión del grupo hidroxilo (-OH) sufre un ligero incremento (Figura 3.15).

Los únicos cambios que se pueden apreciar corresponden en intensidades de bandas, en específico la banda de estiramiento del grupo hidróxilo (-OH) alrededor de 3256 cm^{-1} y de la banda en 1601 cm^{-1} . La primera banda es asociada al incremento de puentes de hidrógeno (interacciones físicas) entre las moléculas. Lo anterior se atribuye a la presencia de compuestos fenólicos en las partículas de ajo y conforme aumenta la concentración mayor es la presencia de estos compuestos. Por otro lado, una disminución de la banda en 1601 cm^{-1} a valores más bajos de % de Transmitancia puede deberse a la disminución de la transparencia y el aumento de opacidad en las películas [59].

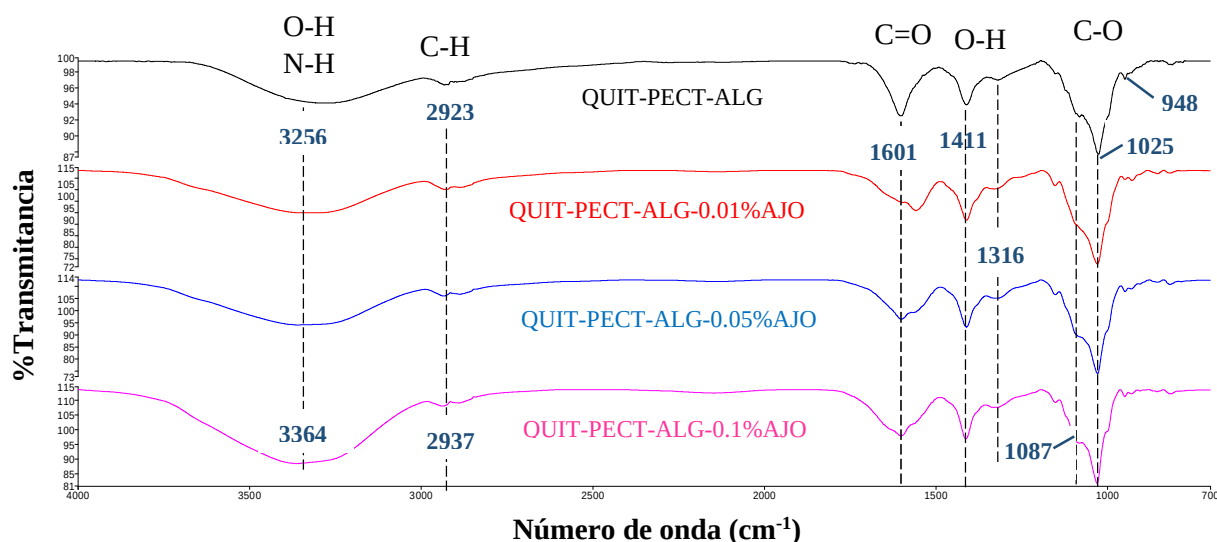


Figura 3.15 Espectro infrarrojo de películas de Quitosano-Pectina-Alginato-Ajo

3.2.4 Análisis Dinámico Mecánico (DMA)

El análisis DMA se realizó con el objetivo de evaluar el efecto de la adición de partículas de ajo en la combinación de materiales (Quitosano-Pectina-Alginato) y su influencia en las propiedades mecánicas de las películas.

Se analizó el módulo de almacenamiento (E') y $\tan \delta$ haciendo una comparación del blanco y la mezcla de ajo en las películas a las 3 concentraciones establecidas. El módulo de almacenamiento mide la energía almacenada y la capacidad del material de soportar cargas o esfuerzos, mientras que la $\tan \delta$ proporciona información sobre las transiciones asociadas al movimiento de las cadenas en los polímeros, además determina la temperatura de transición vítrea (T_g) y el comportamiento viscoelástico.

Quitosano

En la figura 3.16 se muestra el módulo de almacenamiento de las películas de quitosano en combinación con ajo. Se observa que la adición de ajo aumentó los valores del módulo de almacenamiento, esto significa que las películas modificadas son más rígidas. Conforme aumenta la temperatura la curva de los módulos tienden a disminuir principalmente, esto indica que pasan de un estado rígido a uno más suave.

Se aprecian 3 regiones en las curvas del módulo, en la primera los movimientos moleculares son asociados al volumen libre, en la segunda región a partir de 88°C se observa una disminución brusca donde ocurre la transición vítrea (rotaciones de la cadena principal y lateral) que se realiza por aumento de la temperatura y en la tercera región (viscoelástica) a partir de 138°C el módulo comienza a incrementarse lo cual puede atribuirse a la rápida alineación de las cadenas poliméricas bajo estrés sinusoidal [60].

A bajas temperaturas (0°C) los compositos presentan un valor de módulo de almacenamiento similar o ligeramente superior al de quitosano puro a excepción de la película de 0.05% p/p ajo, mientras que al pasar los 50°C los módulos de almacenamiento de las películas modificadas son superiores al de quitosano puro. Esta información se puede relacionar con la obtenida en los espectros infrarrojos de las películas, donde se observó un aumento en la intensidad de señales (OH) atribuidas al aumento de la interacción por puentes de hidrógeno que en consecuencia generan una mejor estructura molecular.

El aumento del módulo de almacenamiento puede atribuirse a un efecto reforzante generado por la presencia de ajo en la matriz de quitosano, favoreciendo la rigidez de las películas. La notable mejora en el módulo puede deberse a que la adición de partículas restringe los movimientos

moleculares del quitosano debido a la adhesión interfacial entre las partículas y la matriz de quitosano generada por interacciones de puentes de hidrógeno. Esto porque los polímeros que presentan grupos carboxilo e hidroxilo en su composición presentan los mejores comportamientos bioadhesivos, y como las partículas de ajo contienen en su estructura compuestos fenólicos con gran cantidad de grupos OH provocan una mejor interacción intermolecular con las moléculas de quitosano [61,62].

Resultados similares han sido reportados por Thakhiew y col. (2013) así como por Agarwal y col. (2021). El trabajo de Thakhiew reportó una alta interacción entre las moléculas del extracto de galangal (antioxidante) y la matriz de quitosano, lo cual generó mayores módulos de almacenamiento en las películas [63]. Mientras que Agarwal y col. reportaron también mayores módulos de almacenamiento en películas de quitosano con antioxidantes extraídos de *Larix decidua* a comparación de la película de quitosano puro.

Lo anterior fue atribuido a una buena interacción entre los compuestos polifenólicos del extracto y las moléculas de quitosano que se comprobó en el análisis del espectro infrarrojo [64].

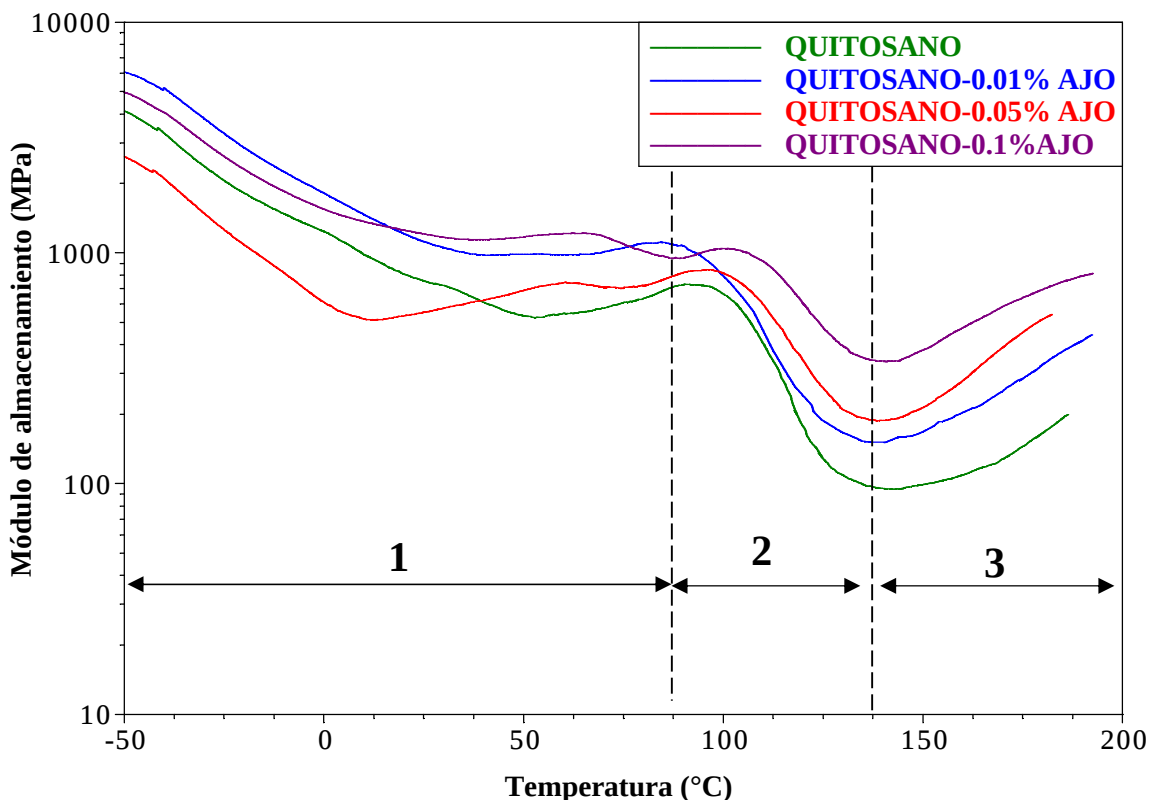


Figura 3.16 Modulo de almacenamiento de películas de Quitosano-Ajo

Para el análisis de las temperaturas de transición vítrea, se puede observar en la figura 3.16 que las gráficas presentan dos disminuciones principales del módulo (región 1 y 2).

La primera caída de forma lenta en la región 1 es asociada a una transición beta (T_β) o de segundo orden, se debe a movimientos de grupos funcionales localizados o cadenas secundarias de las moléculas, ya que el volumen libre dentro de la estructura del material aumenta al expandirse por efecto de la temperatura [65,66]. El pequeño aumento que se observa en las curvas de 0.05 y 0.1% p/p de ajo y que comienza a los 12°C aproximadamente puede indicar que el material adquiere una mayor estructura compleja o con mayor enmarañamiento y/o uniones de las cadenas por efecto del ajo, por lo cual desarrolla una pequeña resistencia por el movimiento de las moléculas de agua que comienzan a moverse más rápidamente hasta evaporarse.

La segunda caída en la curva de E' , ocurre de manera brusca en la región 2 y es relacionada a una transición alfa (T_α) o de primer orden. Esta información se puede relacionar con la mostrada en figura 3.17 de la $\tan \delta$, por la presencia de 2 picos anchos, siendo el de mayor intensidad el que indique la transición vítrea en el rango de 88-150°C aproximadamente. Comúnmente los valores más altos de $\tan \delta$ corresponden a la transición vítrea o alfa (rígido a suave) [67].

Además a medida que los módulos de almacenamiento disminuyen se incrementa la $\tan \delta$, el ancho de las señales se refiere a la dispersión de las moléculas, lo que indica un comportamiento no homogéneo al presentarse zonas muy anchas y no definidas.

A 125°C la transición vítrea de las películas se ve aumentada muy ligeramente conforme aumenta la concentración de ajo. Sin embargo, a pesar de este cambio en el segundo pico la transición vítrea es menor comparada a la película de quitosano puro.

La intensidad del segundo pico (Figura 3.17) está relacionada al movimiento de las cadenas moleculares del quitosano ($-\text{CH}_2\text{OH}$), las cuales se ven restringidas por la fuerte interacción con los grupos hidroxilo de los materiales lignocelulósicos, al estar unidos fuertemente por puentes de hidrógeno se requiere de mayor energía para tener el mismo nivel de movimiento entre las cadenas del compuesto.

La reducción de $\tan \delta$ después de 125°C, muestra que menos energía se descompone en las vibraciones mecánicas de las películas de los compuestos y por lo tanto tienen más elasticidad [67,68].

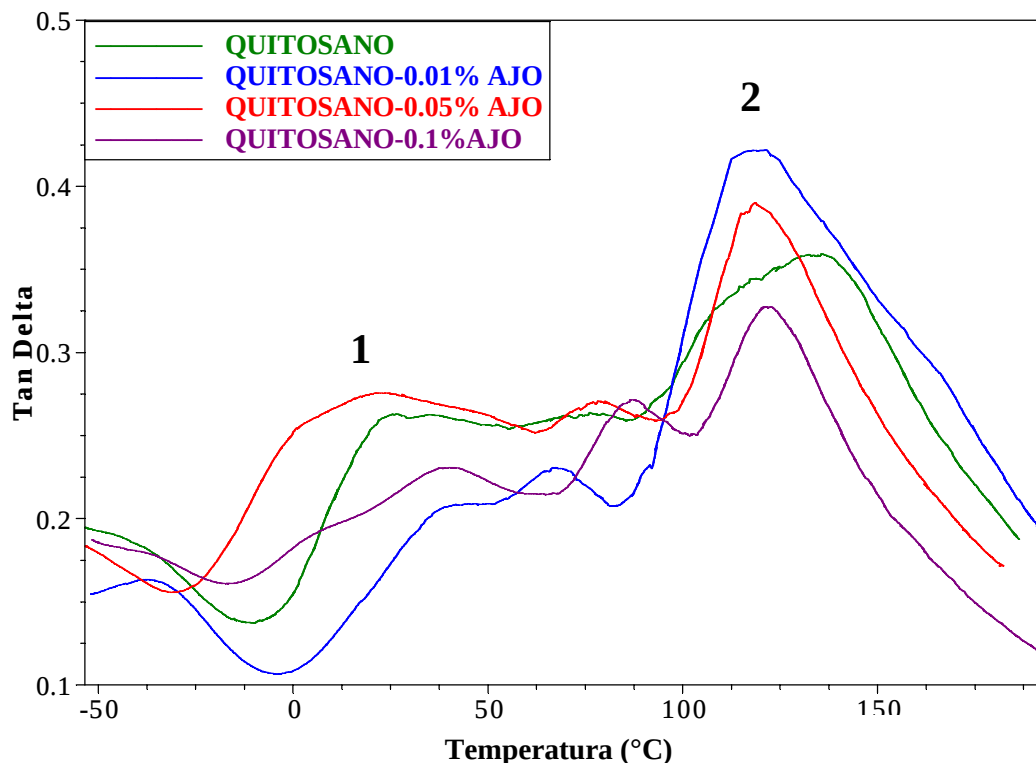


Figura 3.17 Tan δ de películas de Quitosano-Ajo

Quitosano-Pectina

El ancho de las señales está relacionado a la dispersión de las moléculas, lo cual indica un comportamiento no homogéneo al presentar zonas muy anchas y no definidas. Como se observa en la figura 3.18, los módulos de almacenamiento de la combinación Quitosano-Pectina presentan un comportamiento similar al de quitosano puro, esto indica la mayor influencia de este compuesto debido a la concentración utilizada (2%p/v) a comparación de la pectina (0.5%p/v).

Por otro lado, se puede apreciar que la adición de partículas de cáscara de ajo no generó mejoras en los módulos de almacenamiento, únicamente para la más baja concentración (0.01% p/p) y en un rango de temperatura aproximadamente de -50 a 50°C. Esto puede atribuirse a que la pectina actúa como suavizante y adelgazante en la película, lo cual se ve reflejado en la disminución del módulo de almacenamiento [23].

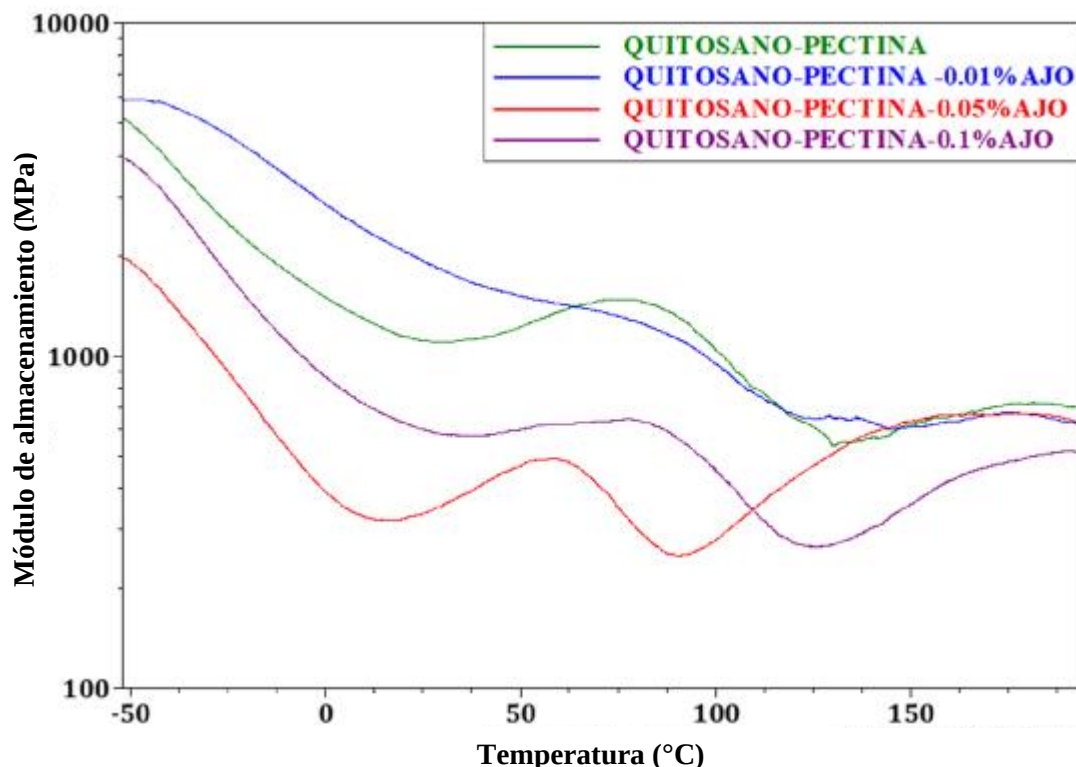


Figura 3.18 Modulo de almacenamiento de películas de Quitosano-Pectina-Ajo

Este comportamiento se asocia con en el espectro infrarrojo, donde se observó una disminución de la interacción del grupo amino del quitosano (NH_3^+) y el grupo carboxilato (COO^-) de la pectina en presencia de polifenoles. La perturbación entre estas moléculas trae en consecuencia una disminución significativa en las propiedades mecánicas.

Resultados similares han sido reportados por Kurek y col. (2021) para películas de pectina con residuos de grosella negra en polvo los cuales son ricos en antioxidantes (polifenoles). Se encontró que las partículas sólidas generaron discontinuidades en las películas (zonas de falla), estas discontinuidades formadas son atribuidas a la falta de cohesión entre las cadenas poliméricas lo cual aumentó su movilidad y disminuyó su resistencia [69].

La falta de cohesión según Galus y col. (2013) puede ser asociada a la pectina que tiende a afectar la estructura interna de las películas al contar con una estructura menos organizada y ejercer un efecto suavizante [6].

En la figura 3.19, se muestran las curvas de la $\text{Tan } \delta$ de las películas de Quitosano-Pectina-Ajo. A medida que el módulo de almacenamiento disminuye las señales de $\text{Tan } \delta$ aumentan. Se observan dos anchos picos característicos del quitosano puro en las curvas de las películas combinadas, confirmando la mayor influencia del quitosano en la matriz de polisacáridos.

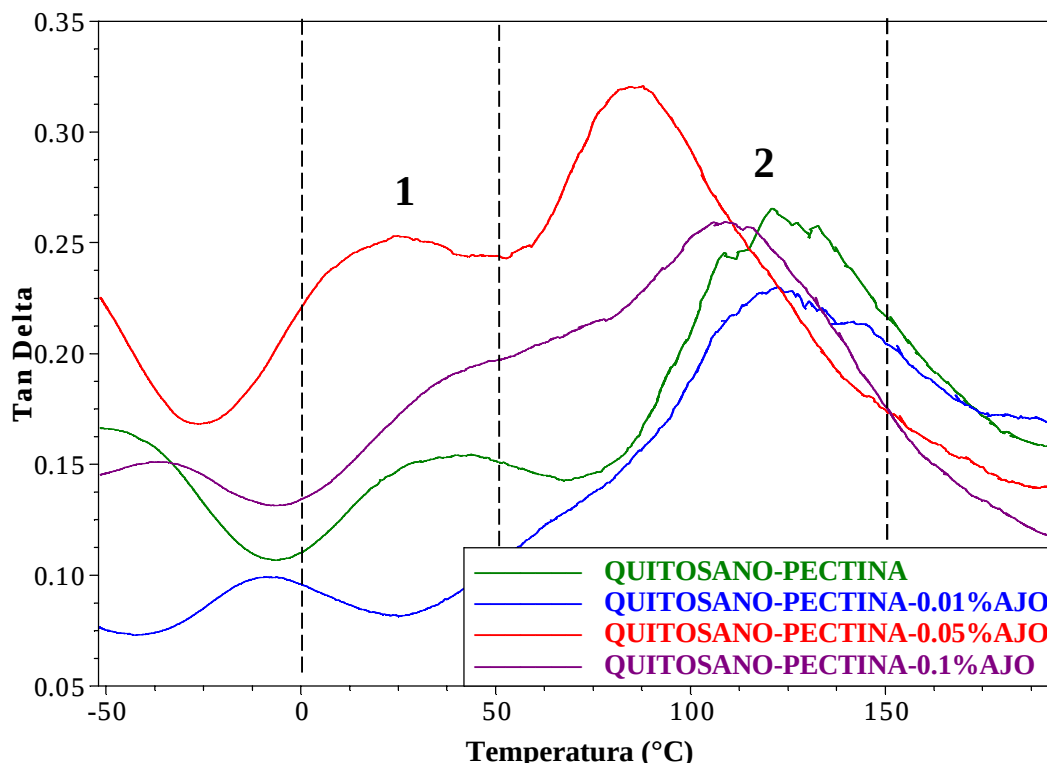


Figura 3.19 Tan δ de películas de Quitosano-Pectina-Ajo

Después del segundo pico se puede apreciar un pequeño hombro en la película de quitosano-pectina pura y la película de menor concentración de ajo (0.01% p/p) que se atribuye a la presencia de pectina [23]. Sin embargo al incrementar la concentración de ajo esta señal desaparece, lo cual podría indicar la disminución de interacciones entre las moléculas de quitosano y las moléculas de pectina, afectando las propiedades mecánicas de forma negativa (mayor fragilidad).

El segundo pico de mayor intensidad asociado a la transición vítrea (125°C) sufre un desplazamiento a temperaturas menores en las películas modificadas con partículas de ajo.

Quitosano-Alginato

En la figura 3.20 se presenta el módulo de almacenamiento (E') para las películas de matriz Quitosano-Alginato. Conforme aumenta la temperatura las curvas de los módulos disminuyen, lo cual indica que las películas pasan por una transición de un estado rígido a uno más suave. En general por debajo de 0°C las películas presentan un módulo de almacenamiento similar o superior al de la matriz sin ajo, lo cual indica que las partículas generan un efecto favorable en esta propiedad

(mayor rigidez). Por lo cual, es posible obtener un buen desempeño para aplicaciones de alimentos climatéricos.

Al aumentar la temperatura las curvas siguen mostrando un comportamiento similar y/o mayor al de la matriz sin modificar, evidenciando el efecto positivo sobre el desempeño mecánico del material. A temperaturas superiores a los 100°C se observa como el módulo de almacenamiento sigue una tendencia de incrementar conforme aumenta la concentración de ajo.

Es posible observar mejoras en esta propiedad mecánica al adicionar partículas de ajo en todas las películas. Por lo que el efecto de la adición de ajo en la matriz de polisacáridos mejora las interacciones entre partículas y matriz polimérica, brindando al material mayor capacidad de resistir esfuerzos (mayor rigidez) sin volver al material frágil. Lo anterior puede ser atribuido a la formación de una estructura más estable entre las moléculas. Además es posible trabajar con concentraciones mayores al 0.1% en donde se podrían obtener mayores incrementos del módulo de almacenamiento.

Kangjing y col. (2018) reportaron un incremento en las propiedades mecánicas (mayor resistencia bajo tensión) en películas de Quitosano-Alginato adicionadas con ácido ferúlico (polifenol) como antioxidante, lo cual se atribuyó a una mejora en las fuerzas intermoleculares entre las moléculas [70].

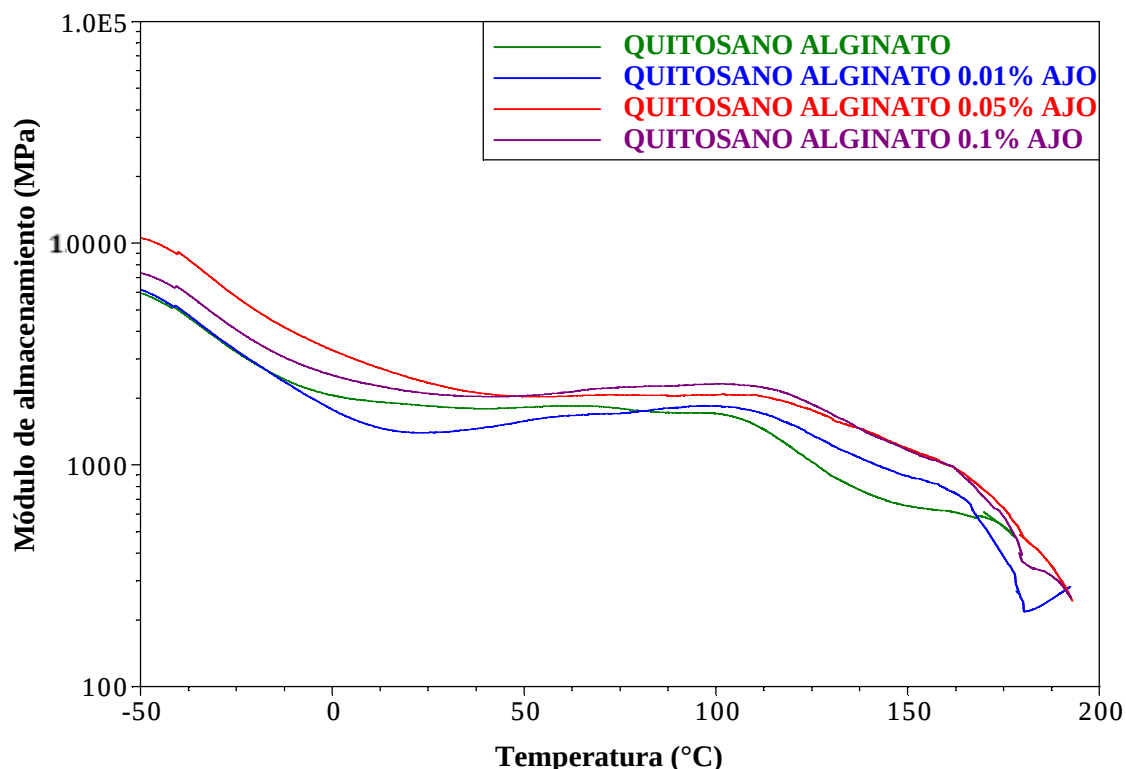


Figura 3.20 Modulo de almacenamiento de películas de Quitosano-Alginato-Ajo

Para el termograma de la figura 3.21 se puede observar un incremento de las señales de $\tan \delta$ mientras que las del módulo de almacenamiento disminuyen. Las señales son anchas y no definidas, lo que indica la dispersión de las cadenas, y en donde la presencia de un hombro ancho en el rango de 0° a 50°C y un pico alto en el rango de 100° a 150°C se atribuye a la presencia del quitosano.

De acuerdo con Del Ángel y col. (2019) el alginato puro presenta un ancho pico en el rango de 50°C a 100°C con una transición alrededor de 71°C . Por lo que en la figura 3.21 es posible observar la presencia de alginato en la matriz combinada, que se asocia al pico en el rango antes mencionado y cuya transición es aproximadamente a 80°C [23].

Por otro lado, un incremento en la concentración de ajo tiende a desplazar las transiciones de los picos de alginato (80°C) y quitosano (125°C) a temperaturas mayores, lo cual puede ser beneficioso para el material si se utilizan concentraciones más altas.

La explicación de las 2 transiciones principales se atribuyen a impedimentos estéricos que afectan intensamente los ángulos abiertos de rotación en el enlace glucosídico, cuya geometría en su mayoría proporciona esa restricción. Así como la movilidad limitada por las interacciones de puente de hidrógeno entre las moléculas de las cadenas [71].

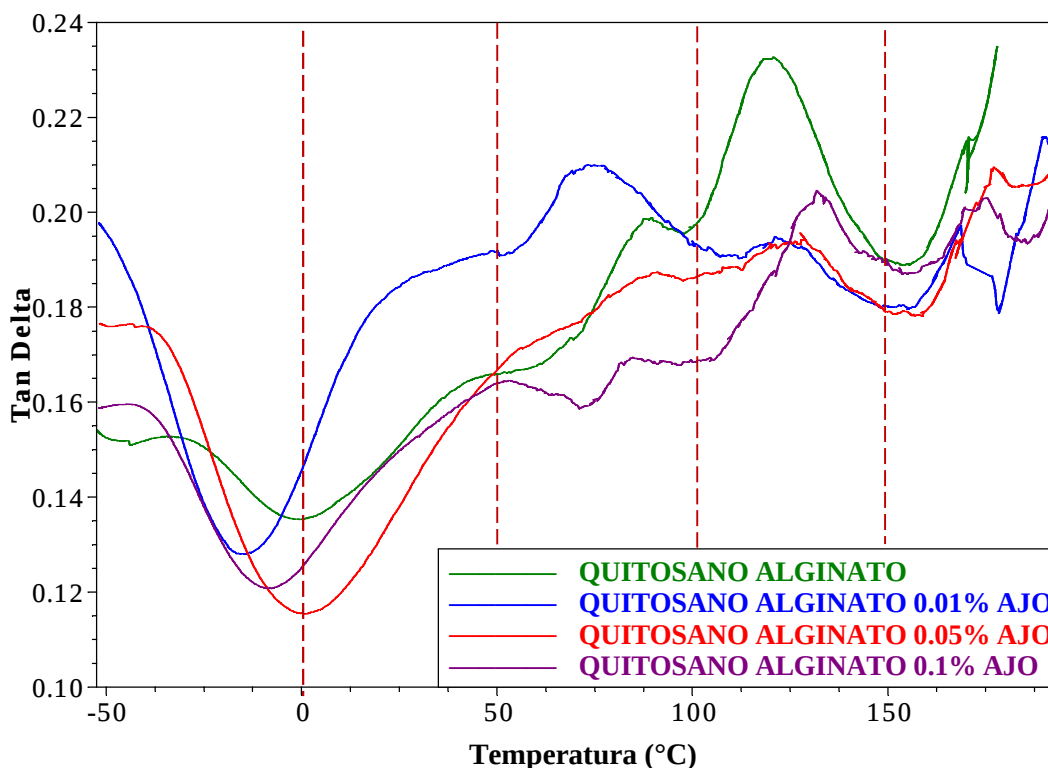


Figura 3.21 $\tan \delta$ de películas de Quitosano-Alginato-Ajo

Quitosano-Pectina-Alginato

La forma de las curvas del módulo de almacenamiento de las películas modificadas de Quitosano-Pectina-Alginato (Figura 3.22) es similar al de las películas modificadas de Quitosano-Alginato (Figura 3.20). Sin embargo, no es posible observar mejoras o incrementos del módulo de almacenamiento. Además ocurre el mismo comportamiento ocasionado por la presencia de pectina, como en el caso descrito para las películas modificadas de Quitosano-Pectina (figura 3.18), en donde existe una disminución de los módulos por el efecto suavizante que ejerce.

Por otro lado a comparación del caso Quitosano-Pectina la disminución del módulo no es tan grande, ya que también se puede observar que para la mayor concentración de partículas de ajo (0.1% p/p) la curva es más cercana a adquirir un módulo similar al de la película sin ajo. Esto podría indicar que el utilizar concentraciones mayores al 0.1% p/p de partículas de ajo junto con un agente de entrecruzamiento puede generar mejoras en las propiedades mecánicas de las películas sin llegar a afectar la apariencia de las mismas. El agente de entrecruzamiento al reforzar las uniones de red entre cadenas puede mejorar la barrera contra la luz UV y con esto disminuir la descomposición de la lignina presente en las partículas de ajo (color parduzco).

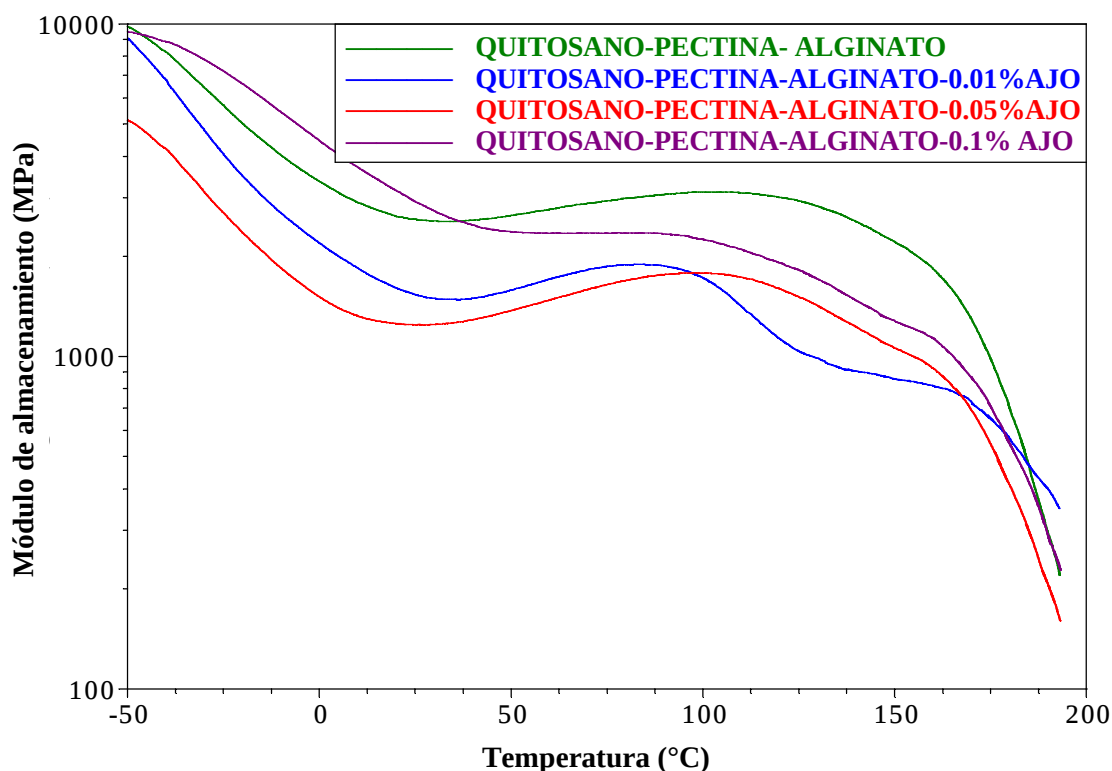


Figura 3.22 Modulo de almacenamiento de películas de Quitosano-Pectina-Alginato-ajo

La $\tan \delta$ se muestra en la figura 3.23, donde se observan 3 picos anchos característicos a zonas de transiciones del material. El primero alrededor de -37°C , el segundo aproximadamente a 25°C y el tercero en 125°C , estos picos son atribuidos al quitosano (Figura 3.17), por lo cual al combinar las 3 soluciones (Quitosano-Alginato-Pectina) existe una mayor influencia del quitosano sobre la matriz de los polisacáridos.

También se puede apreciar como el incremento de la concentración de ajo tiende a desplazar ligeramente las señales a temperaturas mayores, lo cual representa una ventaja para las aplicaciones del material.

Esta combinación de polisacáridos representa un material con buen potencial para adquirir mejores propiedades mecánicas en películas comestibles.

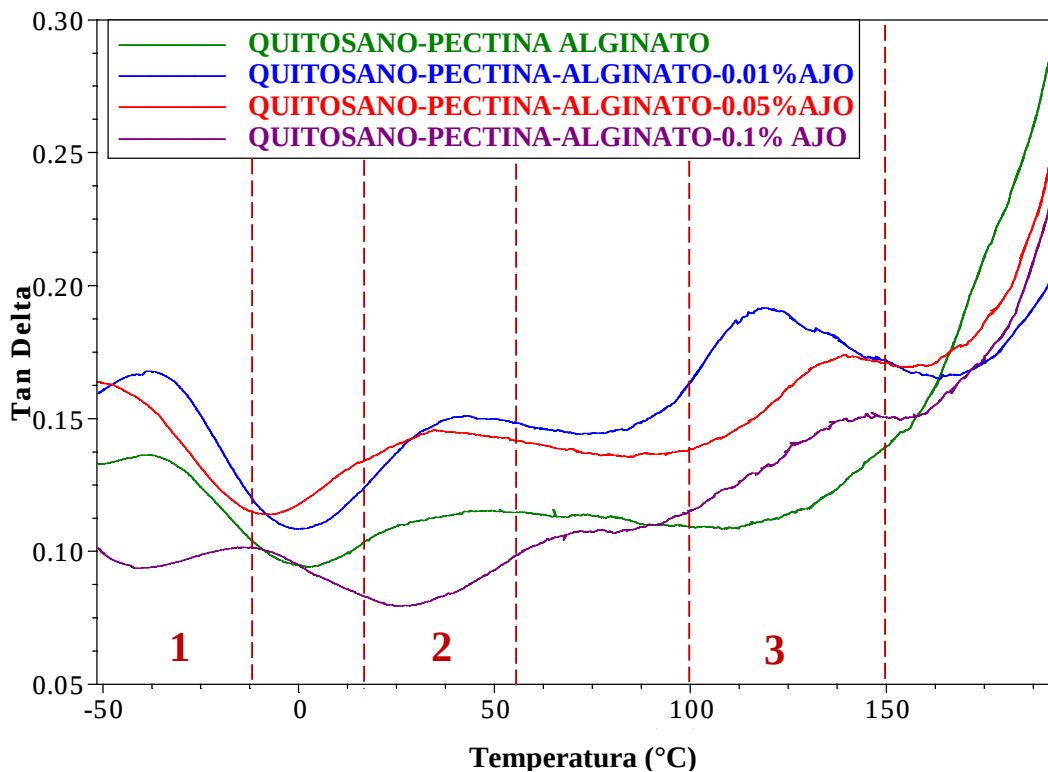


Figura 3.23 $\tan \delta$ de películas de Quitosano-Pectina-Alginato-Ajo

3.2.5 Análisis Térmico Simultáneo (TGA/DSC)

Técnica utilizada con el propósito de conocer la estabilidad térmica de las películas por efecto de la adición de partículas de ajo, por lo cual se analizaron tanto las películas sin ajo como aquellas modificadas a las 3 concentraciones establecidas. Se evaluó la pérdida de peso con respecto a la temperatura, descomposición de los materiales así como la interacción entre los compuestos.

En la figura 3.24 se muestran los termogramas de pérdida de peso de las películas de matriz Quitosano-Ajo. Se presentan 3 etapas de pérdida de peso, que se pueden comprobar en el termograma DTG (Figura 3.29) por la presencia de 3 picos.

La primera etapa de pérdida de peso de un 14-25% aproximadamente ocurre en el rango de 30° a 130°C donde se atribuye a la evaporación de agua libre y solvente (ácido acético residual) .La segunda etapa de pérdida de peso de un 25 a 38% comprende un rango de 130°C a 230°C y es atribuida a la degradación del glicerol o plastificante utilizado en la película compuesta así como la pérdida de fracciones pequeñas de proteínas y agua unida estructuralmente [8,54,72].

La principal pérdida de peso (57-65%) ocurre en la tercera etapa que abarca el rango de 230° a 330°C, la cual es asociada a la desacetilación, descarboxilación y descomposición térmica de la estructura quitosano-ajo. Soni y col. (2016) reportaron que el quitosano presenta una primera etapa de descomposición alrededor de 100°C que corresponde a la evaporación de agua absorbida, ácido acético y compuestos volátiles, además la mayor pérdida de peso atribuida a la degradación y descomposición térmica de la estructura ocurre entre 220 a 380°C [73].

Al final del rango de 330° a 800°C queda alrededor de 23-28% de residuos y representa la formación de carbón donde se realiza la destrucción de la región cristalina y la descomposición de residuos de lignina y celulosa de las partículas de ajo, seguida de la eliminación incompleta de átomos dispersos tales como carbono, oxígeno e hidrógeno, lo que resulta en la formación de materia carbonosa.

Resultados similares fueron informados por Babita y col. (2021) donde la descomposición de carbohidratos, hemicelulosa y componentes celulósicos de películas de quitosano con extractos de cáscaras de ajo ocurrió alrededor de 223°C a 326°C [8].

ambién Kaya y col. (2018) reportaron similares resultados donde la principal pérdida de peso se registró alrededor de 240° a 300°C atribuidos a la descomposición de la estructura quitosano-extractos de plantas (polifenoles) [54].

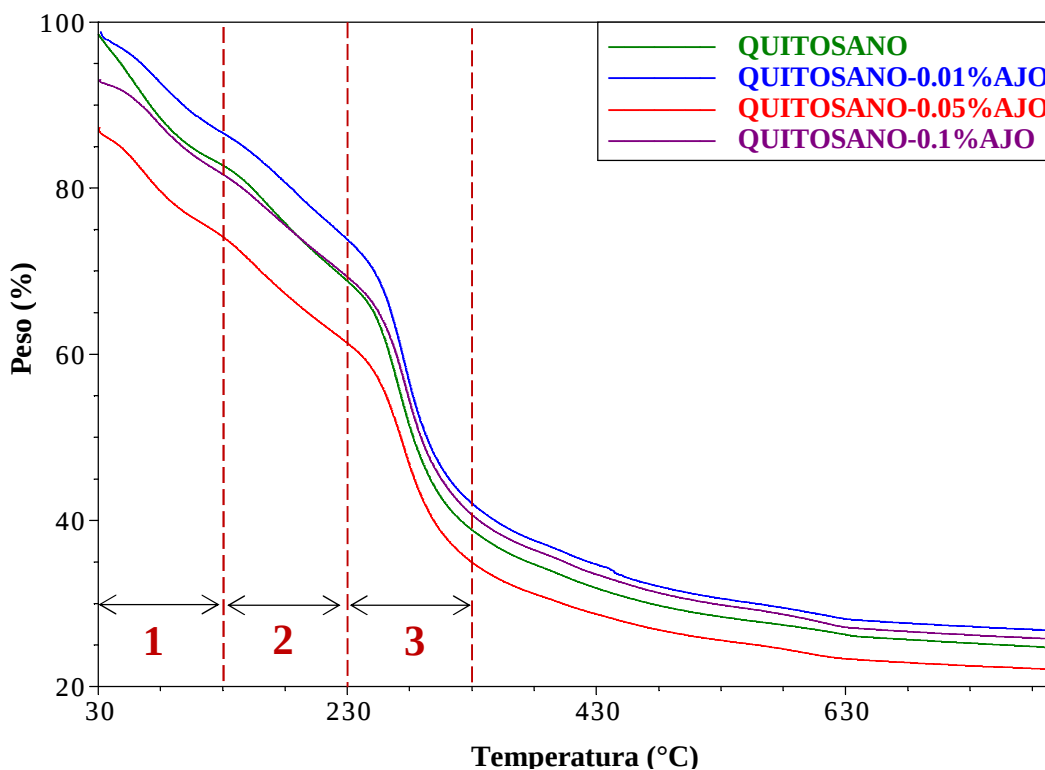


Figura 3.24 Termograma TGA de películas de Quitosano-Ajo

Para el termograma DTG (Figura 3.25) es posible observar principalmente 3 picos atribuidos a las temperaturas de degradación de las 3 etapas descritas, las cuales son de 80°, 180° y 280° aproximadamente. Se sugiere que el 4 pico de menor tamaño y a una temperatura aproximada de 400°C representa la descomposición de residuos de celulosa y lignina de las partículas de ajo, ya que de acuerdo a lo informado por Singh y col. (2020) la descomposición de celulosa y lignina puede ocurrir hasta los 435°C, después de esta temperatura comienza la formación de carbón.

Resultados similares fueron reportados por Del Ángel y col. (2019) donde el quitosano puro presentó una temperatura máxima de degradación a 272°C [23]. También es posible observar como el primer pico de las películas modificadas alrededor de 80°C es menor comparado al de la película sin modificar, esto podría indicar que el material es menos susceptible a la pérdida de peso y tiene mejor estabilidad térmica en ese rango de temperatura. La misma situación se presenta para el segundo pico alrededor de 180°C, en donde la presencia de cocientes menos elevados indica una menor rapidez de degradación así como menor pérdida de peso.

En general las películas modificadas no presentan cambios significativos (negativos) sobre la estabilidad térmica por efecto del ajo. Hamid y col. (2022) indicaron que en películas de quitosano modificadas con nanocristales de celulosa y extracto de cáscaras de ajo hubo un efecto mínimo sobre la estabilidad térmica de las películas, similar a este trabajo [10].

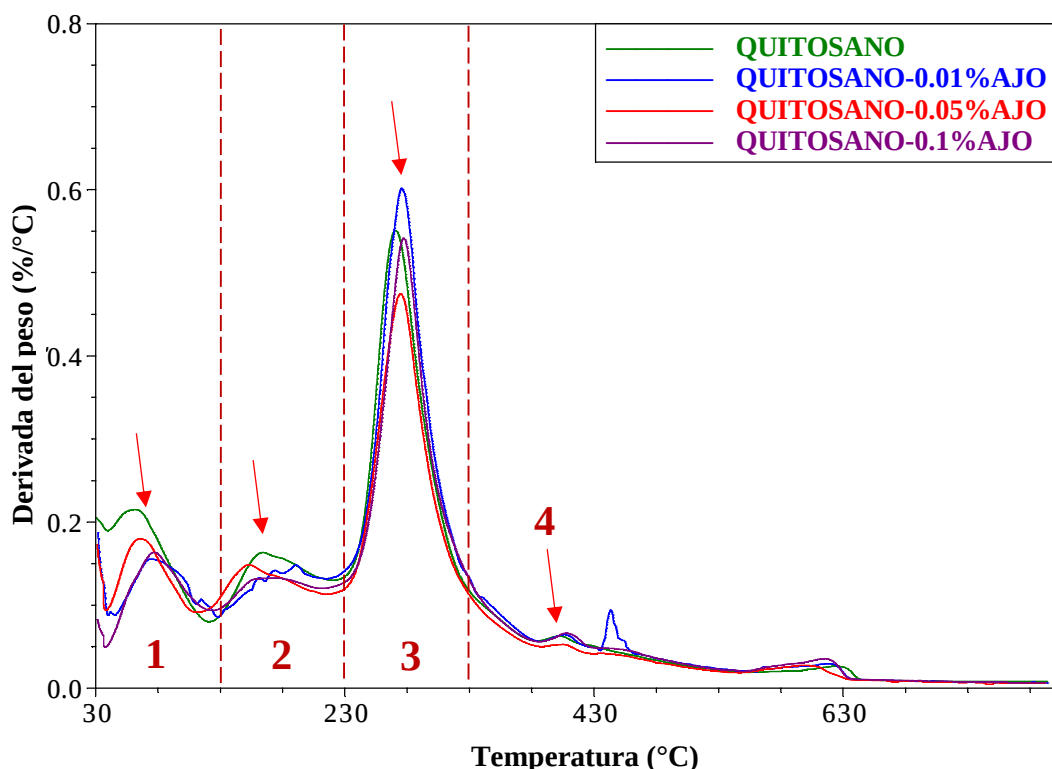


Figura 3.25 Termograma DTG de películas de Quitosano-Ajo

Quitosano-Pectina

En la figura 3.26 se muestra el termograma TGA para las películas de matriz Quitosano-Pectina. Se observan 3 zonas o etapas principales de pérdidas de peso.

La primera pérdida de peso alrededor de 10-15% ocurre en el rango de 30° a 105°C aproximadamente y es asociada a la evaporación de agua superficial y residuo del solvente (ácido acético). La segunda etapa de pérdida de alrededor de 30% ocurre entre 105° y 210°C, mientras que la zona de mayor pérdida de peso (57-60%) ocurre en la tercera etapa alrededor del rango de 210° a 300°C.

En la segunda etapa se descompone el plastificante (glicerol), la pectina y fragmentos de hemicelulosa del ajo, además de que se termina de evaporar agua estructural ligada en su mayoría a los grupos hidroxilo de la fase amorfa.

En la tercera etapa que representa la mayor pérdida de peso ocurre la degradación y descomposición de la estructura de quitosano y además se descomponen los materiales lignocelulósicos del ajo.

Después de 300°C ocurre una disminución lenta de pérdida de peso y al llegar a 800°C queda alrededor de 22-24% de residuo indicando la formación de materia carbonosa.

En las curvas del termograma TGA predomina la presencia de quitosano, ya que presenta principalmente 3 etapas de pérdida de peso las cuales son características del quitosano puro, mientras que la pectina pura presenta solamente 2 etapas de pérdida. Esto además se relaciona con la concentración empleada siendo mayor la de quitosano 2% p/v mientras que la de pectina es de 0.5% p/v.

Además se observa que el rango de descomposición se desplazó ligeramente a temperaturas menores. Por otro lado, al comparar estas curvas con las de matriz Quitosano-Ajo se observa que la velocidad de descomposición o degradación térmica en esta matriz (Quitosano-Pectina) ocurre de forma más rápida, al presentar mayores pendientes en las etapas de pérdida. Para esta matriz (Quitosano-Pectina) no se encontraron cambios significativos por efecto de la adición de ajo, lo cual sugiere el uso de agentes de entrecruzamiento a bajas concentraciones esperando obtener una mejor estabilidad térmica.

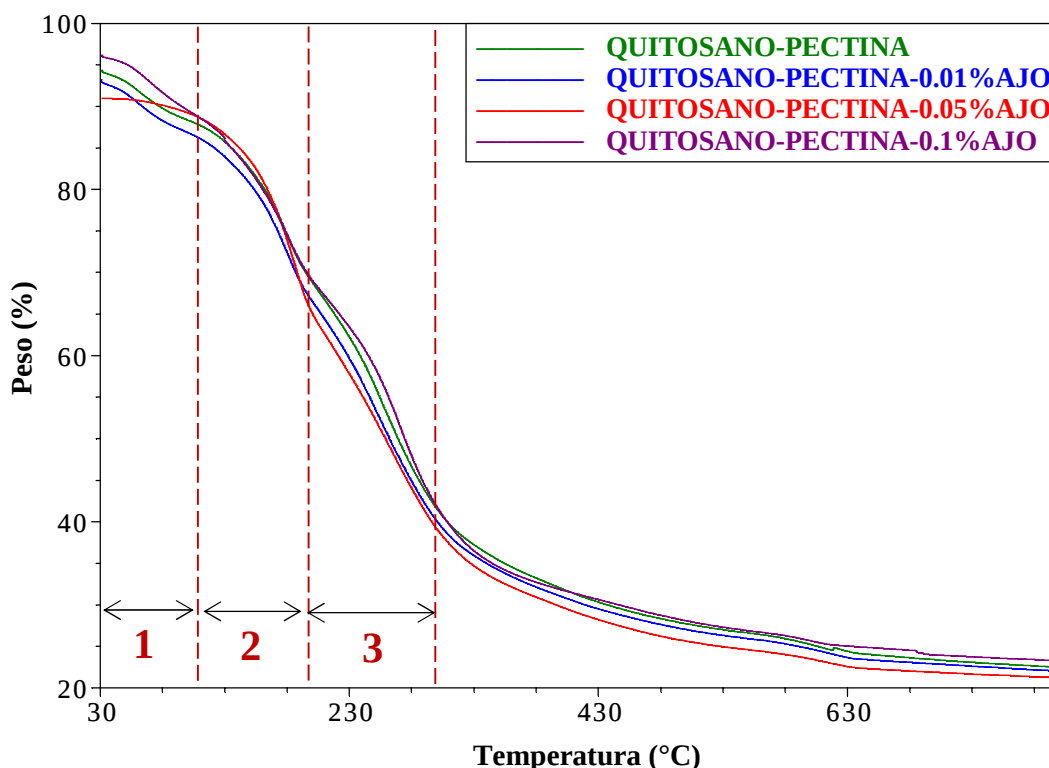


Figura 3.26 Termograma TGA de películas de Quitosano-Pectina-Ajo

El efecto suavizante de la pectina sobre la matriz polimérica se puede observar en el diagrama DTG (Figura 3.27), al existir un desplazamiento de los 3 picos característicos hacia menores temperaturas a comparación de los valores de temperatura del quitosano puro.

Además la adición de ajo sobre la matriz de polisacáridos no afectó significativamente el porcentaje de pérdida de peso, lo cual se ve representado en la curva DTG, donde las curvas de las películas modificadas se ven solapadas con la de la película sin modificar. Esto quiere decir que se mantiene de forma similar la velocidad de degradación. Las temperaturas de máximas de degradación para las 3 etapas antes descritas ocurren alrededor de 70°, 180°C y 260°C respectivamente. De acuerdo a Del Ángel y col. (2019) para películas de matriz Quitosano-Pectina la temperatura máxima de degradación se encuentra alrededor de 256°C.

Kowalonek (2017) reportó en su trabajo que las películas de combinación Quitosano-Pectina presentan principalmente 2 etapas de descomposición, la primera ocurre en 178°C y la segunda en 226°C, además menciona que estas películas son menos estables que los homopolímeros debido a la desorganización de las moléculas en la matriz [74].

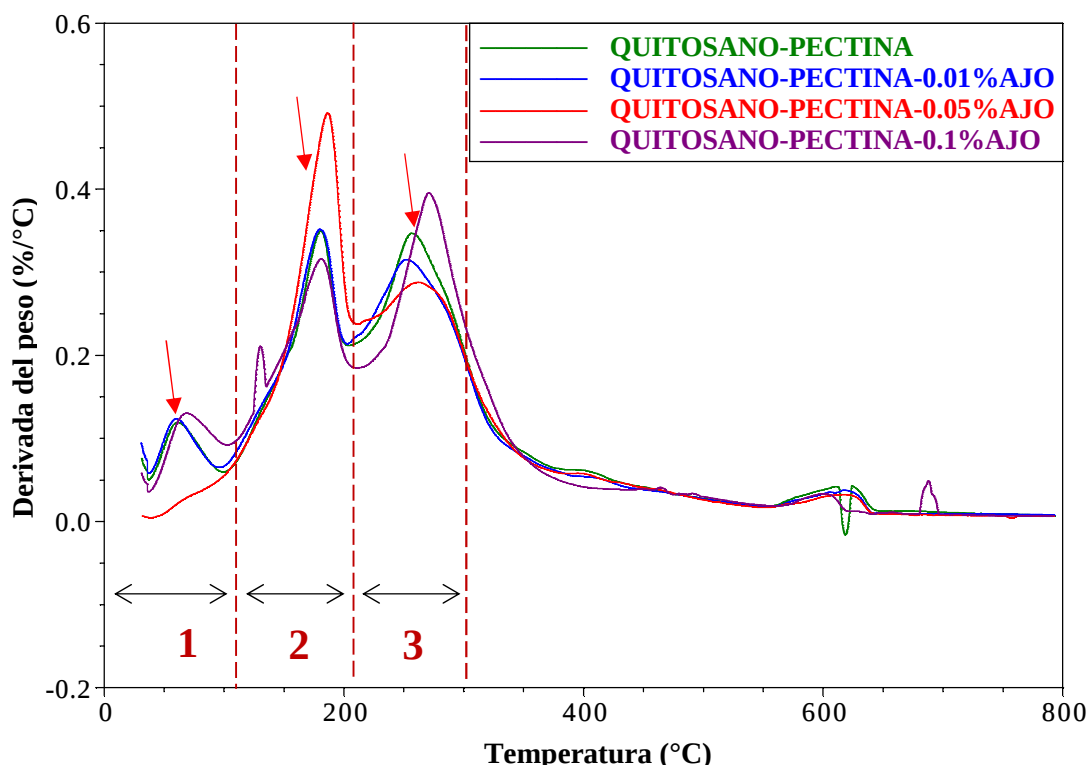


Figura 3.27 Termograma DTG de películas de Quitosano-Pectina-Ajo

Quitosano-Alginato

El Termograma TGA (Figura 3.28) presenta 2 etapas de degradación con mayor pérdida de peso y una tercera etapa con pérdida mínima. La primera pérdida de aproximadamente 18-23% ocurre en el rango de 30° a 180°C la cual es debido a la evaporación de agua y residuo de solventes.

La interacción entre los grupos amino del quitosano y los grupos carboxílicos del alginato de sodio ocasionan que las moléculas de ambos polisacáridos interactúen menos con el agua, lo que resulta en una menor capacidad de absorción de moléculas de agua, por lo cual pierden menos peso (menor evaporación) a comparación de películas individuales de quitosano y de alginato [75].

La segunda etapa de pérdida de peso (55-60%) se da en el rango de 180° a 280°C y representa la zona de mayor descomposición o degradación de la estructura Quitosano-Alginato-Ajo, mientras que la tercera etapa (67-70%) ocurre alrededor de 280°C a 450°C y es en donde se descomponen residuos (celulosa y lignina) de las partículas de ajo y productos de descomposición.

Se ha reportado que el alginato puro presenta una primera pérdida de peso (20%) hasta 170°C que corresponde a la evaporación de agua y compuestos volátiles, seguida de una segunda pérdida (40%) entre 170° C y 275°C donde se descompone la estructura del alginato.

Por último se da una pequeña pérdida de peso mínima después de 275°C hasta la formación de material residual. Por lo que es posible observar esas etapas en el termograma TGA, esto indica la mayor influencia del alginato sobre la matriz a comparación del quitosano [23].

La buena interacción entre las moléculas de alginato y quitosano permitió obtener menores pérdidas de peso en las curvas TGA, esto indica que el uso de concentraciones mayores de ajo (mayor al 0.1% p/p) puede mejorar esta propiedad térmica, gracias a la presencia del alginato y su capacidad de formar uniones más fuertes con los compuestos.

En el análisis DTG (Figura 3.29) existen tres picos en los rangos de temperatura mencionadas en el termograma TGA. Sin embargo, para el segundo pico es posible observar la existencia de dos pequeños hombros que son atribuidos a la interacción del quitosano (210°C) y alginato (240°C) respectivamente, además que este último pico representa la temperatura de máxima degradación térmica.

Resultados similares fueron reportados por Del Ángel y col. (2019), donde en la zona de mayor de degradación se obtuvieron dos picos, el de mayor proporción a 235°C y el de menor proporción a 206°C, por efecto de la combinación de quitosano y alginato. También observaron una última pérdida de peso entre 357°C y 552°C de un 7% aproximadamente, que atribuyeron a la degradación de residuos de la etapa anterior [23].

Para este trabajo se puede observar igualmente esta última pérdida de peso alrededor de 440°C que puede ser asociado a una descomposición de residuos del paso anterior así como de lignina y celulosa.

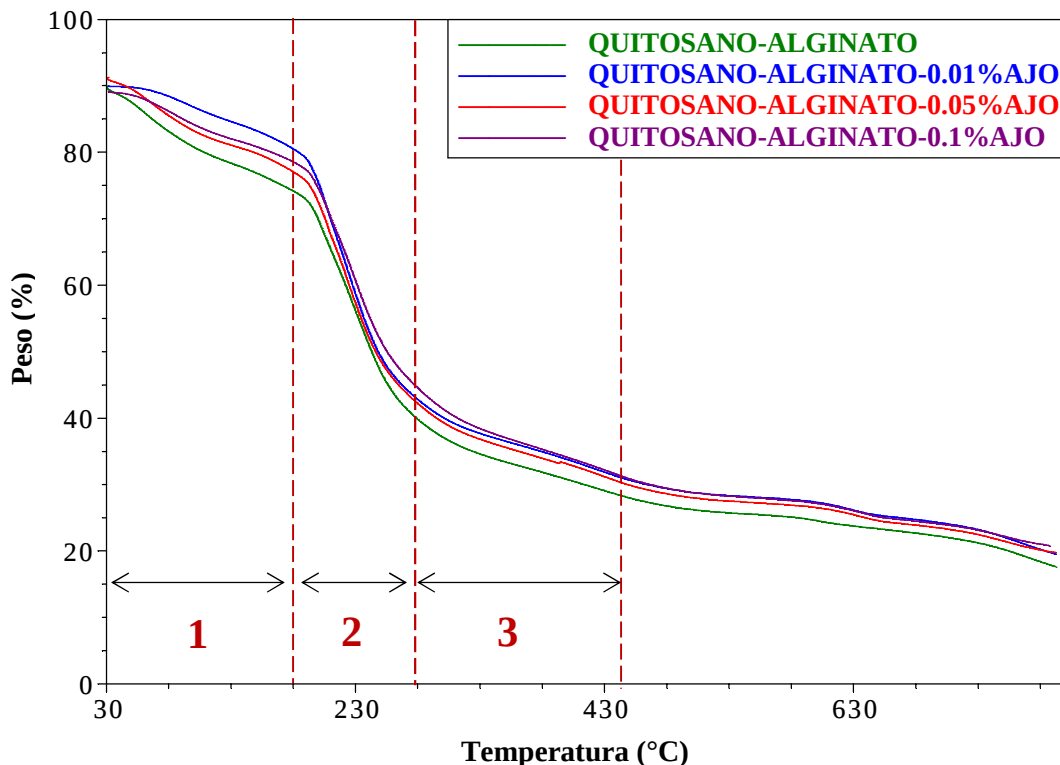


Figura 3.28 Termograma TGA de películas de Quitosano-Alginato-Ajo

El análisis TGA indica que hubo un efecto favorecedor sobre la pérdida de peso de las películas modificadas, al presentar menores porcentajes de pérdida de peso en los materiales compuestos. Esto se relaciona también con lo mostrado en el termograma DTG, donde la adición de ajo en las películas de Quitosano-Alginato mejoró esta propiedad térmica en el rango de 30° a 180°C (pico 1 y 2), ya que existen cocientes menos elevados que se asocian una menor velocidad de pérdida de peso y al desplazarse ligeramente a temperaturas superiores se confirma el mejoramiento de la estabilidad térmica en las películas de polisacáridos.

Bhatia y col. (2023) informaron que de acuerdo a lo obtenido del análisis termogravimétrico (TGA) se encontró un efecto favorecedor de la adición de extracto de fruta *Ficus racemosa* (enriquecida con compuestos fenólicos) en películas de matriz Quitosano-Alginato. Esto se atribuyó a que la presencia del extracto mejoró la interacción intermolecular entre el quitosano y el alginato de sodio por la presencia de uniones de hidrógeno, lo cual formó estructuras térmicas más estables [76].

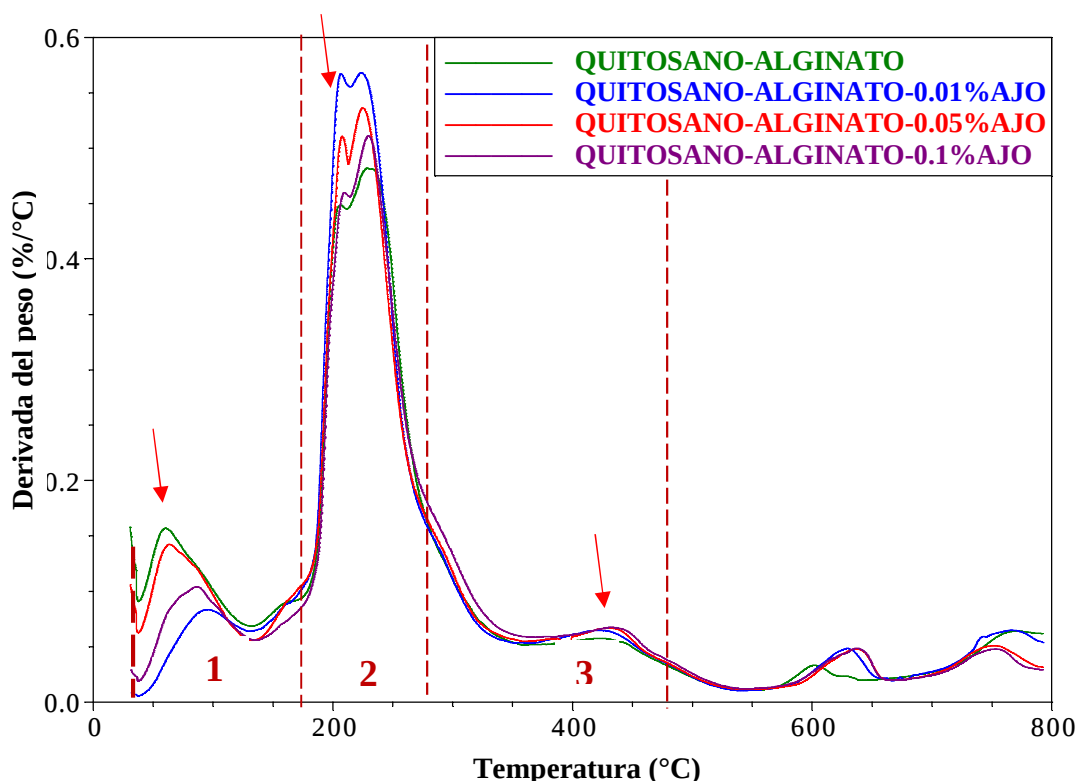


Figura 3.29 Termograma DTG de películas de Quitosano-Alginato-Ajo

Quitosano-Pectina-Alginato

El termograma de la figura 3.30 para películas de matriz Quitosano-Pectina-Alginato presenta 3 etapas de pérdida de peso. La primera pérdida de peso (10-20%) ocurre en el rango de temperatura de 30° a 110°C, la segunda pérdida (20-30%) se puede observar de 110° a 200°C, mientras que la etapa de mayor descomposición (30-60%) ocurre aproximadamente de 200° a 275°C.

La primera pérdida se atribuye a la evaporación de agua y residuo del solvente (ácido acético), mientras que la segunda a la degradación del plastificante (glicerol), descomposición de la pectina así como la evaporación de agua estructural. En la tercera etapa se degrada y descompone principalmente la estructura de quitosano-alginato, la cual se atribuye a la ruptura y degradación de las unidades desacetiladas así como la descomposición pirolítica de las cadenas del ácido galurónico y manurónico en el alginato.

La presencia de pectina ocasiona el desplazamiento a bajas temperaturas de las zonas de descomposición a comparación de los valores obtenidos para los compuestos puros [23]. Después de 275°C existe una pérdida lenta de peso que se atribuye a la descomposición de residuos de la

etapa anterior y residuos lignocelulósicos del ajo, donde al llegar a los 800°C queda alrededor de 17-24% de material carbonoso.

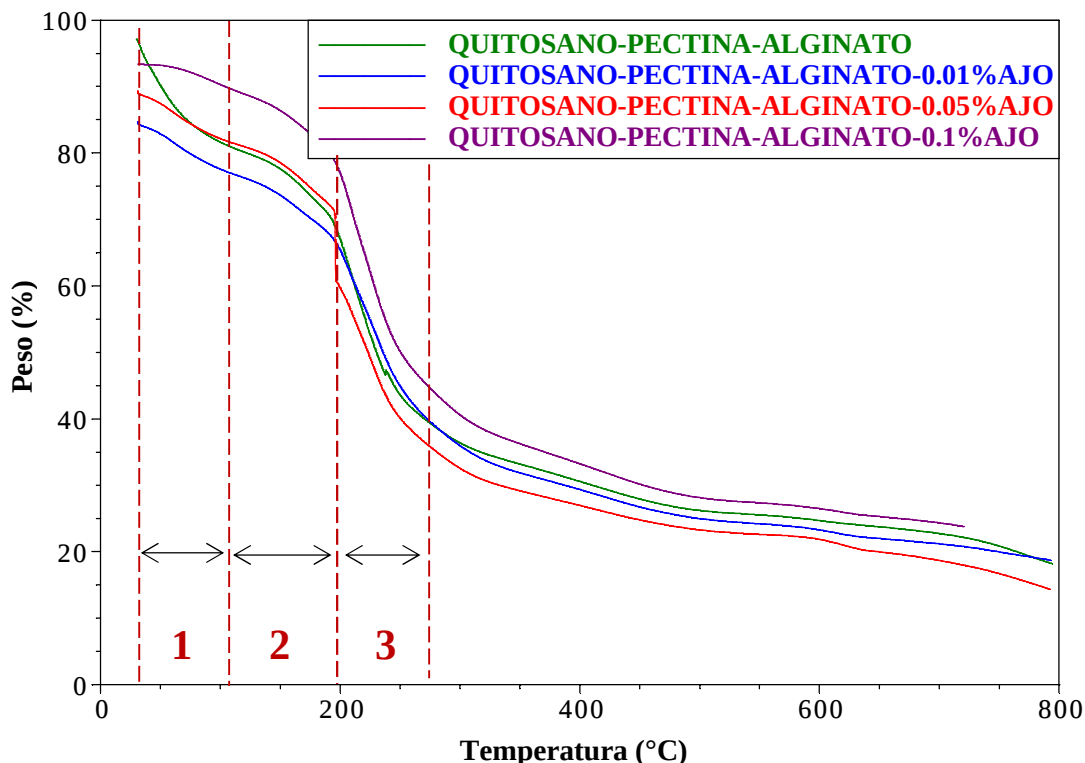


Figura 3.30 Termograma TGA de películas de Quitosano-Pectina-Alginato-Ajo

Estas etapas de degradación y descomposición se observan por la presencia de 3 picos altos alrededor de 70°, 170°, 210° y 240°C que son las temperaturas de máxima velocidad de degradación. El pequeño hombro aproximadamente en 300° es asociado a la descomposición de residuos de la etapa anterior y residuos lignocelulósicos del ajo. Además se muestra como la adición de ajo mejoró la estabilidad térmica al presentar una disminución de los cocientes de la derivada de la pérdida de peso respecto a la temperatura, lo cual indica que las películas modificadas presentan menor velocidad de pérdida de peso (mejor estabilidad térmica) principalmente en el rango de 30° a 110°C y de 200° a 275°C (Figura 3.31).

Se sugiere que al ser una matriz con 3 polisacáridos diferentes (quitosano, alginato, pectina) se manejen concentraciones superiores a las trabajadas en el presente trabajo y/o en combinación con agentes reticulantes, para obtener mejores propiedades térmicas para su aplicación en alimentos.

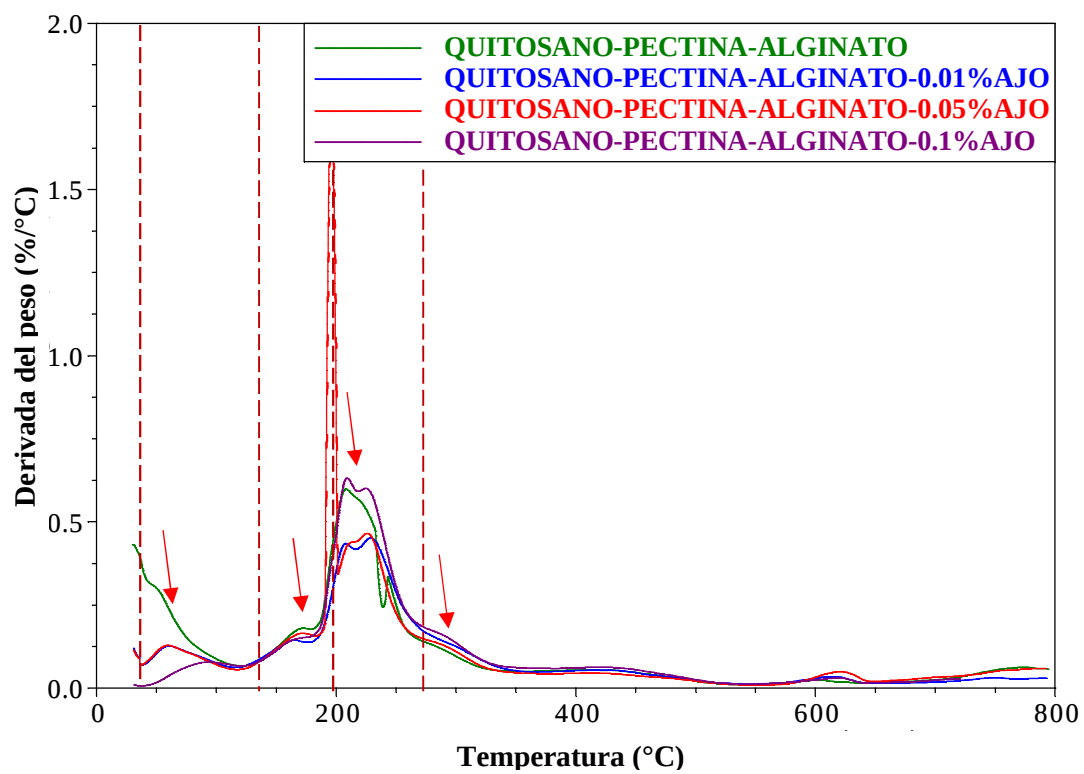


Figura 3.31 Termograma DTG de películas de Quitosano-Pectina-Alginato-Ajo

4. Conclusiones

Mediante el método Casting o evaporación de solvente, fue factible la preparación y caracterización de películas a base de Quitosano-Pectina-Alginato modificadas con ajo, donde se utilizaron concentraciones bajas con el propósito de conservar una apariencia aceptable por el consumidor para aplicaciones en alimentos.

La adición de ajo en las matrices poliméricas generó una disminución significativa de viscosidad, lo cual es atribuido a la presencia de compuestos fenólicos que son los que brindan la capacidad antioxidante y antimicrobiana en el ajo. Esto puede ser favorecedor para el diseño del proceso agroindustrial sobre frutas y hortalizas porque espera que un recubrimiento ideal sea la combinación de buena adherencia superficial y baja viscosidad.

A través del análisis FTIR se confirmó el tipo de interacción física (puentes de hidrógeno) entre las moléculas de los polisacáridos sin productos atribuidos a posibles reacciones químicas. Para este mismo análisis se observó una mejor compatibilidad entre las moléculas del ajo y las matrices de polímeros, lo cual generó un incremento de intensidad en las señales de la huella dactilar únicamente en las películas donde no está presente la pectina.

La concentración de ajo afectó la apariencia de las películas, donde aquellas que contenían pectina generaron películas más heterogéneas, frágiles y de coloración parduzca. Asimismo se encontró que la presencia de pectina disminuyó las propiedades mecánicas de las películas modificadas con ajo, mientras que las mejores propiedades mecánicas y térmicas fueron obtenidas para las películas de matriz Quitosano-Ajo y Quitosano-Alginato-Ajo. Esta mejora de propiedades se debió a la buena interacción entre las matrices y los componentes del ajo que se observó en el análisis del espectro FTIR.

Por otra parte, las películas de matriz Quitosano-Pectina-Alginato presentaron propiedades similares a las películas sin modificar, esto sugiere el uso de concentraciones superiores a las empleadas en el presente trabajo y/o en combinación con agentes reticulantes, esperando obtener mejores propiedades mecánicas y térmicas.

El material sintetizado representa una oportunidad para el desarrollo de películas en la preservación de frutas y hortalizas. Además es posible aprovechar los desechos agroindustriales de ajo (*Allium Sativum*) gracias a sus propiedades antioxidantes y antimicrobianas, a través de productos de valor agregado, los cuales no son dañinos para el medio ambiente y presentan bajo costo y fácil procesamiento.

Bibliografía

- [1] González,R & Gómez,L. (2020). “Genera la central de abasto 32 mil toneladas al año de desperdicios”. Ciudad de México Recuperado de <https://www.jornada.com.mx/notas/2022/05/03/capital/genera-la-central-de-abasto-32-mil-toneladas-al-ano-de-desperdicios/>
- [2] Vázquez-Luna, Alma, Santiago, Maricela, Rivadeneyra-Domínguez, Eduardo, & Díaz-Sobac, Rafael. (2019). Películas comestibles a base de almidón nanoestructurado como material de barrera a la humedad. *CienciaUAT*, 13(2), 152-164.
- [3] Rosero, A., Espinoza-Montero, P., & Fernández, L. (2020). Recubrimientos comestibles con materiales micro/nanoestructurados para la conservación de frutas y verduras: una revisión. *infoANALÍTICA*, 8(Esp.2), 150-179. [fecha de Consulta 17 de Octubre de 2022]. ISSN: 2602-8344. <http://portal.amelica.org/ameli/journal/157/1572063006/>
- [4] S. Tripathi, G.K. Mehrotra & P.K. Dutta. (2010). “Preparation and physicochemical evaluation of chitosan/poly(vinyl alcohol)/pectin ternary film for food-packaging applications”, *Carbohydrate Polymers*; 79: 711-716.
- [5] Arzate-Vázquez I., Chanona-Pérez J. J., Calderón-Domínguez G., Terres-Rojas E., Garibay-Febles V., Martínez-Rivas A., Fidel Gutiérrez-López G. F. (2012). “Microstructural characterization of chitosan and alginate films by microscopy techniques and texture image analysis”, *Carbohydrate Polymers*; 87: 289-299.
- [6] Galus S., Lenart A. (2013), Development and characterization of composite edible films based on sodium alginate and pectin, *Journal of Food Engineering*; 115: 459-465.
- [7] Figueroa López, Kelly & Ariza-Calderón, H. & Torres Vargas, Olga. (2016). Películas de gelatina reforzadas con micropartículas y nanopartículas de polvo de ajo. *Vitae*. 23. 149-154.
- [8] Babita U. Chaudhary, Shweta Lingayat, Ashis N. Banerjee, Ravindra D. Kale. (2021). Development of multifunctional food packaging films based on waste garlic peel extract and Chitosan, *International Journal of Biological Macromolecules*, Volume 192, Pages 479-490, ISSN 0141-8130, <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.10.031>. Site web: (<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0141813021021796>)
- [9] J.D. Hernández-Varela, J.J. Chanona-Pérez, P. Resendis-Hernández, L. Gonzalez Victoriano, J.V. Méndez-Méndez, S. Cárdenas-Pérez, H.A. Calderón Benavides. (2022). Development and characterization of biopolymers films mechanically reinforced with garlic skin waste for fabrication of compostable dishes, *Food Hydrocolloids*, Volume 124, Part A, 107252, ISSN 0268-005X, <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2021.107252>. Site web: (<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0268005X21006688>)
- [10] Hamid,M., Kassab,Z., & Abdellaoui,Y. (2021). Exploration of multifunctional properties of garlic skin derived cellulose nanocrystals and extracts incorporated chitosan biocomposite films

for active packaging application, International Journal of Biological Macromolecules. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2022.04.220>

[11] Aradilla, D., Oliver, R. & Estrany, F. (2012). Polímeros biodegradables: una alternativa de futuro a la sostenibilidad del medio ambiente. *Técnica Industrial*, 297, 76-80

[12] Rodríguez Alba, E., Bernal Dubón, A. E., Gaitán López, H. E., Kim Godoy, C. A., Salguero Mérida, J. B., Toledo Hernández, E. M., Vásquez Maldonado, C. L., & Martínez Richa, A. (2021). La Ciencia de los Polímeros Biodegradables. *JÓVENES EN LA CIENCIA*, 10. Recuperado a partir de: <https://www.jovenesenlaciencia.ugto.mx/index.php/jovenesenlaciencia/article/view/3337>

[13] Labeaga, A. Polímeros biodegradables, importancia y aplicaciones, 2018, recuperado 13 de agosto de 2022, página disponible en: <http://e-spacio.uned.es>

[14] Montalvo, C., López Malo, A., y Palou, E. (2012). Películas comestibles de proteína: características, propiedades y aplicaciones. *Temas Selectos de Ingeniería de Alimentos*, 6-2, 32-46. <https://tsia.udlap.mx/peliculas-comestibles-de-proteina-caracteristicas-propiedades-y-aplicaciones-2/>.

[15] Ortega Cardona, César Eulogio y Aparicio Fernández, Xochitl. (2020). Quitosano: una alternativa sustentable para el empaque de alimentos. *Revista Digital Universitaria (RDU)*, 21(5). DOI:<http://doi.org/10.22201/cuaieed.16076079e.2020.21.5.4>

[16] Rooney M.L. (1995). Active food packaging. Ed. Springer-Sciencet Business Media, Australia. 255 p.

[17] Butler, B. L., Vergano, P. J., Testin, R. F., Bunn, J. M., y Wiles, J. L. (1996). Mechanical and barrier properties of edible chitosan films as affected by composition and storage. *Journal of Food Science*, 61(5), 953-956. doi: <https://doi.org/10.1111/j.1365-2621.1996.tb10909.x>

[18] Kardas, I., Struszczyk, M. H., Kucharska, M., van den Broek, L. A. M., van Dam, J. E. G., & Ciechańska, D. (2012). Chitin and chitosan as functional biopolymers for industrial applications. En P. Navard (Ed.), *The European Polysaccharide Network of Excellence (epnoe)* (pp. 329-373). Springer Vienna.

[19] Escobar, J. (2020) Elaboración y caracterización de biopelículas elaboradas con quitosano y adicionadas con partículas de almidón. Tesis de licenciatura, Universidad Autónoma del Estado de México. Repositorio UAM. <http://ri.uaemex.mx/bitstream/handle/20.500.11799/109321/TESIS.pdf?sequence=1&isAllowed=y>

[20] Miramont, S., (2012). Tesis de Licenciatura, Recubrimientos elaborados a partir de biopolímeros para el soporte de sustancias con actividad antimicrobiana: carvacrol y sorbatos. Universidad Tecnológica de Buenos Aires. 35-38 p.

- [21] Mederos,Y. , Bernabé,P. , & Ramírez,M. (2020). Películas basadas en polisacáridos como recubrimientos biodegradables y su empleo en la post-cosecha de los frutos. *Cultivos Tropicales*,41(3)
- [22] Ahmadzadeh S., Khaneghah A. M., (2019). “Role of Green Polymers in Food Packaging”, Elsevier, doi:10.1016/B978-0-12-803581-8.10576-4
- [23] Del Ángel Purata, F. M. (2019). Películas para recubrimiento de alimentos base pectina, alginato y quitosano. Tesis de maestría. Instituto Tecnológico de Ciudad Madero.
- [24] Marmol,Z., Páez,G., Rincón,M., Araujo,K., Aiello,C., Chandler,C.,& Gutiérrez,E. (2011). “Quitina y Quitosano polímeros amigables. Una revisión de sus aplicaciones”. Revista Tecnológica URU,1, 53-58
- [25] Lárez, C. (2006). “Quitina y Quitosano: materiales del pasado para el presente y el futuro”. Artículo divulgativo. Revista Avances en Química, 1(2), 15-21. ISSN: 1856-5301
- [26] Hernández-Carmona, G., Rodríguez-Montesinos, Y.E., Arvizu-Higuera, D.L., Reyes-Tisnado, R., Murillo-Álvarez, J.I., & Muñoz-Ochoa, M.. (2012). Avances tecnológicos en la producción de alginatos en México. *Ingeniería, investigación y tecnología*, 13(2), 155-168. Recuperado en 28 de febrero de 2023, de http://www.scielo.org.mx/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S1405-77432012000200003&lng=es&tlng=es.
- [27] Gómez Díaz, D., & Navaza, J. M. (2002). Caracterización reológica de dispersiones agua-alginato sódico con aplicación en la industria alimentaria. *Ciencia y Tecnología Alimentaria*, 3(5),302-306.[fecha de Consulta 20 de Noviembre de 2022]. ISSN: 1135-8122. Recuperado de: <https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=72430507>
- [28] Méndez,D., Quintero,J., Váquiro,A. & Solanilla,J. (2015). Alginato de sodio en el desarrollo de películas comestibles. *Revista Venezolana de Ciencia y Tecnología de Alimentos*. 5(2):089-113. ISSN:2218-4384
- [29] Cazón P., Velazquez G., Ramírez J. A., Vázquez M., (2017). “Polysaccharid-based films and coatings for food packing”, *Food Hydrocolloids*; 68: 1-13
- [30] Muñoz, A. (2016). Caracterización de pectinas industriales de cítricos y su aplicación como recubrimientos de fresas. Digital.CSIC. <https://digital.csic.es/bitstream/10261/176559/1/LabradorTFMpectinasfresas.pdf>
- [31] Secretaría de Agricultura y Desarrollo Rural. (2021). “Se ubica México como el noveno exportador mundial de ajos”. *Gobierno de México* www.gob.mx. Sitio web: <https://www.gob.mx/agricultura/prensa/se-ubica-mexico-como-el-noveno-exportador-mundial-de-ajos?idiom=es#:~:text=y%20el%20envejecimiento>.

- [32] Singiri, J.R.; Swetha, B.; Ben-Natan, A.; Grafi, G. (2022). “What worth the garlic peel”. *Int. J. Mol. Sci.* 23, 21-26. <https://doi.org/10.3390/ijms23042126>
- [33] Abdel-Fattah, A.F. and Edrees, M. (1972), A study on the composition of garlic skins and the structural features of the isolated pectic acid. *J. Sci. Food Agric.*, 23: 871-877. <https://doi.org/10.1002/jsfa.2740230708>
- [34] Fatma Kallel, Dorra Driss, Fatma Chaari, Lilia Belghith, Fatma Bouaziz, Raoudha Ghorbel, Semia Ellouz Chaabouni, (2014). Garlic (*Allium sativum* L.) husk waste as a potential source of phenolic compounds: influence of extracting solvents on its antimicrobial and antioxidant properties, *Industrial Crops and Products*, Volume 62, Pages 34-41, ISSN 0926-6690, <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2014.07.047>. Site web: (<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926669014004804>)
- [35] Kallel, Fatma & Chaabouni Ellouz, Semia. (2017). Perspective of garlic processing wastes as low-cost substrates for production of high-added value products: A review. *Environmental Progress & Sustainable Energy*. 36. 10.1002/ep.12649.
- [36] Stupenengo, F. (2011). Capítulo 10. Materiales compuestos. 45-47 pp. Instituto Nacional de Educación Tecnológica. <http://www.inet.edu.ar/wp-content/uploads/2012/11/materiales-compuestos.pdf>
- [37] Barreda Molina, A. L. (2016). Tesis de Licenciatura. “Elaboración y evaluación de películas comestibles a base de almidón de maíz (*zea mays*. l) añadiendo goma de tara y xantan” [Tesis de Licenciatura]. Universida Nacional de San Agustín Arequipa (UNSA).
- [38] Prakash, A., Baskaran, R., & Vadivel, V. (2019). Citral nanoemulsion incorporated edible coating to extend the shelf life of fresh cut pineapples. *LWT*, 108851. doi:10.1016/j.lwt.2019.108851
- [39] French, A. D. (2020). Increment in evolution of cellulose crystallinity analysis. *Cellulose*. doi:10.1007/s10570-020-03172-z
- [40] R. Reshmy, P. Eapen, P.A. Sherely, M. Aravind, S. Raveendran, B. Parameswaran, P. Ashok, (2020). A green biorefinery platform for cost-effective nanocellulose production: investigation of hydrodynamic properties and biodegradability of thin films, *Biomass Convers. Biorefinery*. 1–10. <https://doi.org/10.1007/s13399-020-00961-1>
- [41] Z. Kassab, Y. Abdellaoui, M.H. Salim, R. Bouhfid, A.E.K. Qaiss, M. El Achaby, (2020). Micro- and nano-celluloses derived from hemp stalks and their effect as polymer reinforcing materials, *Carbohydr. Polym.* (245) <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.116506>.
- [42] Y. Xiao, Y. Liu, X. Wang, M. Li, H. Lei, H. Xu, (2019). Cellulose nanocrystals prepared from wheat bran: Characterization and cytotoxicity assessment, *Int. J. Biol. Macromol.* 140 225–233. <https://doi.org/10.1016/J.IJBIOMAC.2019.08.160>.

- [43] Z. Kassab, Y. Abdellaoui, M.H. Salim, M. El Achaby, (2020). Cellulosic materials from pea (*Pisum Sativum*) and broad beans (*Vicia Faba*) pods agro-industrial residues, *Mater. Lett.* 280 pp. 128539. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2020.128539>
- [44] Rajam, K., Rajendran, S., Saranya, R., “*Allium sativum* (garlic) extract as nontoxic corrosion inhibitor”, *Journal of Chemistry*, pp. 743-807, <http://dx.doi.org/10.1155/2013/743807>, 2013.
- [45] Ried K, Fakler P. (2014). Potential of garlic (*Allium sativum*) in lowering high blood pressure: mechanisms of action and clinical relevance. *Integr Blood Press Control*;7:71–82.
- [46] Carrier, M., A. Loppinet-Serani, D. Denux, J. M. Lasnier, F. Ham-Pichavant, F. Cansell, and C. Aymonier. (2010). Thermogravimetric analysis as a new method to determine the lignocellulosic composition of biomass. *Biomass & bioenergy* 35 (1):298–307. doi:10.1016/j.biombioe.2010.08.067.
- [47] Singh, R. K., Patil, T., & Sawarkar, A. N. (2020). Pyrolysis of garlic husk biomass: physico-chemical characterization, thermodynamic and kinetic analyses. *Bioresource Technology Reports*, 100558. doi:10.1016/j.biteb.2020.100558 10.1016/j.biteb.2020.100558
- [48] Moreno, L. M., Gorinstein, S., Medina, O. J., Palacios, J., & Muñoz, E. J. (2019). Valorization of garlic crops residues as precursors of cellulosic materials. waste and biomass valorization. doi:10.1007/s12649-019-00799-3
- [49] Díaz Ocampo, R.; García Zapateiro, L.; Franco Gómez, J. M.; Vallejo Torres, C. (2012). Caracterización bromatológica, fisicoquímica, microbiológica y reológica de la pulpa de borjón (borjoa patinoi cuatrec). *Cienc. Tecnol.* 5, 17– 24, DOI: 10.18779/cyt.v5i1.79
- [50] Alharbi, K. L., Raman, J., & Shin, H.-J. (2021). Date fruit and seed in nutricosmetics. *Cosmetics*, 8(3), 59. <https://doi.org/10.3390/cosmetics8030059>
- [51] Tudorache, M., & Bordenave, N. (2019). Phenolic compounds mediate aggregation of water-soluble polysaccharides and change their rheological properties: effect of different phenolic compounds. *Food Hydrocolloids*, 97, 105193. doi:10.1016/j.foodhyd.2019.105193; DOI: 10.1016/j.foodhyd.2019.105193
- [52] Tracton, A.A. (2007) *Coatings technology fundamentals, testing, and processing techniques*, 1st ed.; CRC Press Taylor & Francis Group: Boca Raton, FL, USA.
- [53] Prateepchanachai, Sarinya., Thakhiew, Wasina., Devahastin, Sakamon., & Soponronnarit, Somchart. (2017). Mechanical properties improvement of chitosan films via the use of plasticizer, charge modifying agent and film solution homogenization, *Carbohydrate Polymers* 82. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.06.069>
- [54] Kaya, M., Khadem, S., Cakmak, Y. S., Mujtaba, M., Ilk, S., Akyuz, L., Deligöz, E. (2018). Antioxidative and antimicrobial edible chitosan films blended with stem, leaf and seed extracts of pistacia terebinthus for active food packaging. *RSC Advances*, 8(8), 3941–3950. doi:10.1039/c7ra12070b

- [55] Wu, Z., Li, H., Ming & J, Zhao, (2011). G. Optimization of adsorption of tea polyphenols into oat β -glucan using response surface methodology. *J. Agric. Food Chem.* 59, 378–385
- [56] Sidek, N., Manan, N.S. & Mohamad, S. (2017). Efficient removal of phenolic compounds from model oil using benzyl imidazolium-based ionic liquids. *J. Mol. Liq.* 240, 794–802
- [57] Sibaja, Bernal., Culbertson, Edward., Marshall, Patrick., Broughton, Roy M., Solano, Alejandro Aguilar., Esquivel, Marianelly., Parker, Jennifer., Fuente, Leonardo De La., & Auad, Maria L., (2016). Preparation of alginate and chitosan fibers with potential biomedical applications, *Carbohydrate Polymers* 77. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.07.076>
- [58] Kim S., Baek S. & Song K. B., (2018). “Physical and antioxidant properties of alginate films prepared from *Sargassum fulvellum* with black chokeberry extract”, *Food Packaging and Shelf Life*; 18: 157-163.
- [59] Lozano Navarro, J. I. (2017). Tesis de Doctorado. Síntesis y caracterización de películas de quitosano-almidón con antioxidantes naturales. Instituto Tecnológico de Ciudad Madero.
- [60] Al-Sagheer, F.; Merchant, S.S. (2011). Visco-elastic properties of chitosan-titania nanocomposites. *Carbohydr. Polym.* 85, 356–362
- [61] N. A. Peppas & P. A. Buri, (1985). Surface, interfacial and molecular aspects of polymer bioadhesion on soft tissues, *Journal of Controlled Release*, 2, 257.
- [62] 8. N. A. Peppas & J. Sahlin, (1996). Hydrogels as mucoadhesive and bioadhesive materials: a review, *Biomaterials*, 17, 1553. 88-92 pp.
- [63] Thakhiew, W., Devahastin, S., & Soponronnarit, S. (2013). Physical and mechanical properties of chitosan films as affected by drying methods and addition of antimicrobial agent. *Journal of Food Engineering*, 119(1), 140–149. doi:10.1016/j.jfoodeng.2013.05.020
- [64] Agarwal, C., Kóczán, Z., Börcsök, Z., Halász, K., & Pásztor, Z. (2021). Valorization of *larix decidua* mill. bark by functionalizing bioextract onto chitosan films for sustainable active food packaging. *Carbohydrate Polymers*, 271, 118409. doi:10.1016/j.carbpol.2021.118409
- [65] Menard, K., “Dynamic mechanical analysis: a practical introduction”, (1999), Estados Unidos de América: CRC Press LCC, capítulo 1, 223-225 pp.
- [66] Quiñones López, D. A. (2018). Tesis de maestría. Obtención de un material compuesto de polipropileno/fibra de vidrio modificada con silanoles silesquioxanos poliédricos oligoméricos (POSS). Instituto Tecnológico de Ciudad Madero
- [67] Wu Y-B, Yu S-H & Mi F-L,. (2004). Preparation and characterization on mechanical and antibacterial properties of chitsoan/cellulose blends. *Carbohydr Polym.* 57: 435–440.

- [68] Talebi, H., Ghasemi, F. A., & Ashori, A. (2021). The effect of nanocellulose on mechanical and physical properties of chitosan-based biocomposites. *Journal of Elastomers & Plastics*, 009524432110171. doi:10.1177/00952443211017169
- [69] Kurek, M., Benbettaieb, N., Šćetar, M., Chaudy, E., Repajić, M., Klepac, D., Valić, S., Debeaufort, F., & Galić, K. (2021). Characterization of food packaging films with blackcurrant fruit waste as a source of antioxidant and color sensing intelligent material. *Molecules*. 26, 2569. <https://doi.org/10.3390/molecules26092569>
- [70] Kangjing Li, Junxiang Zhu, Guilin Guan & Hao Wu , (2018). Preparation of chitosan-sodium alginate films through layer-by-layer assembly and ferulic acid crosslinking: film properties, characterization, and formation mechanism. *Biomac*. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.10.188>
- [71] Ramiz Boy. (2011). Tesis de maestría. Generic films and fibers from polysaccharides: chitosan and alginate. Auburn University.52-59 pp.
- [72] Wu, Shuqing, Li, Guoping, Li, Bosheng and Duan, Hongmei. (2022). "Chitosan-based antioxidant films incorporated with root extract of aralia continentalis kitagawa for active food packaging applications" *e-Polymers*, vol. 22, no. 1, pp. 125-135. <https://doi.org/10.1515/epoly-2022-0017>
- [73] Soni, B., Hassan, E. B., Schilling, M. W., & Mahmoud, B. (2016). Transparent bionanocomposite films based on chitosan and TEMPO-oxidized cellulose nanofibers with enhanced mechanical and barrier properties. *Carbohydrate polymers*, 151, 779–789. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.06.022>
- [74] Jolanta Kowalonek. (2017). Studies of chitosan/pectin complexes exposed to UV radiation, *International Journal of Biological Macromolecules* <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.05.081>
- [75] Kulig D, Zimoch-Korzycka A, Jarmoluk A, Marycz K. (2016). Study on alginate-chitosan complex formed with different polymers ratio. *Polymers (Basel)*.4;8(5):167. doi: 10.3390/polym8050167. PMID: 30979272; PMCID: PMC6432350
- [76] Bhatia, S., Al-Harrasi, A., Shah, Y.A., Jawad, M., Al-Azri, M.S., Ullah, S., Anwer, M.K., Aldawsari, M.F., Koca, E. & Aydemir, L.Y. (2023). Physicochemical characterization and antioxidant properties of chitosan and sodium alginate based films incorporated with ficus extract. *Polymers* (15), 12-15 pp. <https://doi.org/10.3390/polym15051215>