



**Universidad Autónoma del Estado de
México**

Facultad de Química

**“ELABORACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS
COMESTIBLES ELABORADAS CON
HIDROXIPROPILMETILCELULOSA (HPMC)”**

Tesis

Que para obtener el título de

Químico en Alimentos

Presenta

Sandra Itzel Solis Rivera

Toluca, Edo. de México

Noviembre 2016

**“ELABORACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS
COMESTIBLES ELABORADAS CON
HIDROXIPROPILMETILCELULOSA (HPMC)”**

Tesis

Que para obtener el título de

Químico en Alimentos

Presenta

Sandra Itzel Solis Rivera

Directores de Tesis

**Dr. Juan Orozco
Villafuerte**

Universidad Autónoma del
Estado de México
Facultad de Química

**Dra. Adriana Inés
Rodríguez Hernández**

Cuerpo Académico de
Biotecnología Agroalimentaria
Universidad Autónoma del
Estado de Hidalgo



El presente trabajo se realizó en las instalaciones del Instituto de Ciencias Agropecuarias (ICAp) de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, ubicado en la ciudad de Tulancingo de Bravo, Hidalgo. La supervisión del mismo estuvo a cargo de los doctores Adriana Inés Rodríguez Hernández y Norberto Chavarría Hernández, miembros del Cuerpo Académico de Biotecnología Agroalimentaria.

El trabajo formó parte de las actividades de los proyectos:

- a) CONACyT Apoyo al Fortalecimiento y Desarrollo de la Infraestructura Científica y Tecnológica 2014, Clave 230138, MÉXICO. Nombre del proyecto: Equipamiento para fortalecer al Cuerpo Académico de Biotecnología Agroalimentaria de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo.
- b) Redes Temáticas de Colaboración PROMEP-SEP. Nombre de la red: Biotecnologías Basadas en Biomoléculas Funcionales para el Sector Agroalimentario. Nombre del proyecto: Diseño y Caracterización de Películas Alimentarias a base de Biopolímeros y Antimicrobianos Naturales. Periodo: 2014-2015.

Dedicatoria

A mis hermanos, Aldo y Omar

Agradecimientos

Al Dr. Juan Orozco Villafuerte por ser mi director de tesis y por todo el apoyo brindado a lo largo de la carrera como mi tutor y amigo.

A la Dra. Adriana Inés Rodríguez Hernández por ser mi directora de tesis externa a la UAEMéx, por todos los conocimientos brindados durante la realización del trabajo experimental dentro del Instituto de Ciencias Agropecuarias, UAEH, por las enormes horas de trabajo y asesorías que me dio, por permitirme formar parte del ICAp, y por la confianza brindada durante todos los meses de mi estancia en Tulancingo, Hidalgo.

Al Dr. Norberto Chavarría Hernández por apoyarme con las pruebas de permeabilidad al oxígeno, por los cursos impartidos, las tazas de café y todo el apoyo brindado para mejorar mi trabajo experimental dentro del laboratorio.

Al Instituto de Ciencias Agropecuarias por permitirme hacer uso de sus instalaciones durante la elaboración de éste trabajo.

A mis compañeros del laboratorio de Físicoquímica; Ana, Esteban, Miguel, Ángel, Ofelia y Sixto, porque de cada uno de ustedes aprendí algo nuevo, además de recibirme y apoyarme cuando llegué a vivir a una ciudad extraña.

A mi familia, por los esfuerzos que implicó mudarme a otra ciudad, por el apoyo que recibí cuando planteé la idea, por la confianza que me dieron y por estar siempre presentes en cada uno de los pasos que di para poder llegar hasta el punto en el que ahora me encuentro. Los amo mucho.

Finalmente, a Jonathan Medina, por el esfuerzo, apoyo y dedicación que mostro todos estos años para que cumpliera mis objetivos y lograra mis metas. Gracias por todo tu amor, mi amor.

Contenido

Dedicatoria	4
Resumen	11
I. Introducción	12
II. Antecedentes	13
2.1 Materiales de empaques alimentarios.....	13
2.1.1 Celulosa	14
2.1.2 Hidroxipropilmetilcelulosa	17
2.2 Propiedades funcionales de hidroxipropilmetilcelulosa	17
2.3 Mezcla de polisacáridos y sus características	19
2.4 Plastificantes	22
2.4.1 Glicerol.....	23
2.5 Películas comestibles.....	23
2.5.1 Importancia y funciones de las películas comestibles.....	25
2.6 Factores que afectan a las propiedades funcionales de las películas comestibles	26
2.6.1 Efecto del hidrocoloide.....	26
2.6.2 Efecto del plastificante	28
2.6.3 Efecto del lípido	30
2.6.4 Efecto del espesor	32
2.6.5 Efecto de la temperatura y humedad relativa durante el secado y el almacenamiento	33
2.7 Métodos de elaboración de películas.....	34
2.8 Formación de las películas	35
2.9 Aplicación de las películas comestibles en la industria de alimentos.....	35

2.10 Principales propiedades de las películas comestibles	36
2.10.1 Propiedades de barrera	36
2.11 Factores que influyen en la permeabilidad.....	38
2.11.1 Temperatura	38
2.11.2 Naturaleza del material que se difunde.....	38
2.11.3 Naturaleza del polímero.....	38
2.11.4 La presión	39
2.12 Propiedades físicas.....	40
2.13 Películas comestibles en la conservación de productos alimentarios	41
2.14 Películas comestibles elaboradas a base de derivados de celulosa.....	41
III. Justificación	44
IV. Objetivos	45
4.1 Objetivo General	45
4.2 Objetivos específicos	45
V. Hipótesis	45
VI. Materiales y métodos	46
6.1 Materiales	46
6.2 Métodos	46
6.2.1 Elaboración de películas filmogénicas	46
6.2.2 Diseño de películas biodegradables a base de hidroxipropilmetilcelulosa	48
6.2.3 Espesor de las películas	48
6.2.4 Acondicionamiento.....	49
6.2.5 Permeabilidad al vapor de agua (PVA).....	49
6.2.6 Permeabilidad al oxígeno (PO ₂).....	51
6.2.7 Porcentaje de solubilidad.....	52
6.2.8 Análisis estadístico	53

VII.	Resultados y Discusión	54
7.1	Aspecto físico de películas de HPMC con y sin glicerol	54
7.2	Permeabilidad al Vapor de agua.....	57
7.1.3	Permeabilidad al vapor de oxígeno.....	62
7.1.4	Solubilidad	67
VIII.	Conclusiones	69
IX.	Recomendaciones.....	71
X.	Referencias.....	72

Índice de Figuras

Figura 1: Molécula de celulosa.....	15
Figura 2: Molécula de hidroxipropilmetilcelulosa	18
Figura 3: Red hinchada	20
Figura 4: Red de interpenetración	20
Figura 5: Red de fases separadas	21
Figura 6: Red acoplada	22
Figura 7: Molécula de Glicerol.....	23
Figura 8 Ejemplo de películas comestibles hechas con diferentes polímeros.....	25
Figura 9 Parrilla de agitación con solución filmogénica 2.0% HPMC	47
Figura 10 Técnica de casting o vaciado en placa.....	47
Figura 11 Micrómetro manual marca Metromex.....	49
Figura 12 Cámara ambiental con películas de HPMC adaptadas a celdas de aluminio con sílica gel (vista superior).....	50
Figura 13 Principio de permeabilidad al vapor de agua (Tomada de Calderón Aguirre, 2014).....	50
Figura 14 Equipo VAC-V2 (Labthink, China) para medir permeabilidad al oxígeno de las películas plásticas.....	51
Figura 15 Prueba de solubilidad para películas de HPMC	52
Figura 16 Películas elaboradas con diferentes formulaciones de HPMC	56
Figura 17 Película de HPMC al 1% para prueba de solubilidad	67

Índice de Tablas

Tabla 1 Aplicación de las películas comestibles.....	35
Tabla 2 Películas comestibles elaboradas con derivados de celulosa	42
Tabla 3 Formulaciones de películas comestibles	46
Tabla 4 Espesor de películas de HPMC con y sin glicerol	55
Tabla 5 Valores de PVA por cada película	58
Tabla 6 Permeabilidad al vapor de agua de películas poliméricas.....	60
Tabla 7 Valores de permeabilidad al oxígeno (PO ₂) de películas a base de HPMC	62
Tabla 8 Permeabilidad al vapor de oxígeno de películas poliméricas y sintéticas	64
Tabla 9 Valores experimentales de solubilidad de recubrimientos de HPMC con glicerol.....	68

Resumen

Las películas elaboradas con polímeros de origen natural, son una alternativa viable para la protección de alimentos. Entre los materiales biopoliméricos usados para elaborar empaques se encuentran polisacáridos y proteínas de diferente naturaleza. Sin embargo, las películas biopoliméricas presentan propiedades mecánicas y de barrera que deben mejorarse para competir con los polímeros derivados del petróleo (i.e. pobres propiedades mecánicas y de permeabilidad al vapor de agua). Para mejorar las propiedades de barrera y la funcionalidad de películas o recubrimientos a base de biopolímeros, se han explorado distintos materiales y plastificantes, un biopolímero de interés para estas formulaciones es la hidroxipropilmetilcelulosa (HPMC), derivado de la celulosa que genera películas transparentes y con buena resistencia mecánica.

El presente trabajo tuvo como objetivo elaborar y caracterizar recubrimientos comestibles a base de HPMC. Se diseñaron formulaciones de soluciones filmogénicas a base de distintas concentraciones de HPMC, usando glicerol como plastificante y contrastando las mismas formulaciones sin la adición de glicerol. Se caracterizaron las películas en su solubilidad y propiedades de barrera: permeabilidad al oxígeno (PO_2) (método ASTM S-1434) y permeabilidad al vapor de agua (PVA) (Método ASTM E-96-00). Las películas resultantes fueron transparentes, la adición de glicerol en la formulación mejoró la integridad y manejo de la película, pero incrementó la permeabilidad al vapor de agua. Las películas sin glicerol presentaron valores de PVA de 2.43 a 5.13×10^{-11} $g\ m\ s^{-1}\ Pa^{-1}\ m^{-2}$ mientras que las formulaciones con glicerol, 6.17 a 14.5×10^{-11} $g\ m\ s^{-1}\ Pa^{-1}\ m^{-2}$, en estas últimas la PVA fue menor a mayores concentraciones de HPMC (1.5 y 2%). Los valores de PO_2 de películas con glicerol fueron de hasta cinco órdenes de magnitud menores a los mostrados en películas sin glicerol (1.74 - 3.10×10^{-10} $g\ m\ s^{-1}\ Pa^{-1}\ m^{-2}$, 7.67×10^{-12} - 3.08×10^{-15} $g\ m\ s^{-1}\ Pa^{-1}\ m^{-2}$, respectivamente). Las películas presentaron solubilidad al agua superior al 80%.

I. Introducción

Actualmente, uno de los principales propósitos de la sociedad es la preservación del medio ambiente. Se está optando por cambiar formas de vida y tratar de mejorar costumbres para poder ofrecer un mundo, al menos como lo conocemos a futuras generaciones. Sin embargo, no todo es tan sencillo como parece, el ser humano día a día ha hecho que esto cada vez sea más complicado, por lo que comienzan a tomarse medidas drásticas para poder remediar un poco el daño que ya se ha hecho al medio ambiente. Es por eso que como una contribución amigable con el medio ambiente, se están diseñando recubrimientos comestibles a base de productos biodegradables, que brinden propiedades de barrera, sean ópticamente aceptables y que mantengan las características organolépticas del producto que contengan. Esto además le brinda una importante característica a la tendencia natural del mercado, ya que los mismos consumidores han optado por adquirir productos “más naturales” de buena calidad.

El desarrollo de películas y recubrimientos comestibles que son aplicados a productos frescos como los mínimamente procesados, ha generado impacto positivo sobre la vida de anaquel de dichos alimentos (Quintero. *et al.*, 2010). Sin embargo, a pesar de tener una amplia información técnica sobre los recubrimientos comestibles, éstos no puede ser usados de forma universal en todos los alimentos, cada película tendrá propiedades de barrera y mecánicas específicas en función de su formulación, por lo que el desarrollo y aplicación de cada uno de los recubrimientos es un reto (Bosquez, 2003). Es por eso que en este trabajo se elaboraron y caracterizan películas biodegradables y comestibles a base de hidroxipropilmetilcelulosa, un derivado de la celulosa que genera películas y recubrimientos transparentes con propiedades mecánicas aceptables. Se analizaron diferentes concentraciones del polímero mezclándolos con glicerol como plastificante y en ausencia de éste para encontrar una formulación con mejores propiedades de barrera.

II. Antecedentes

2.1 Materiales de empaques alimentarios

Debido al cambio histórico que han tenido los materiales utilizados para elaborar recubrimientos comestibles y empaques productos alimenticios, se han dividido en tres generaciones:

Primera generación: Aquí se incluyen los materiales que se usaban como una bolsa de centro comercial hecha de polietileno de baja densidad (PEBD) de 5 a 15% de fibras de almidón con aditivos pro oxidativos y auto oxidativos, los cuales tenían una lenta fragmentación que se convertían en pequeñas moléculas que no eran biodegradables (Robertson, 2008).

Segunda generación: Formada por una mezcla de almidón 40-75% y PEBD más la adición de copolímeros hidrofílicos tales como polivinil alcohol y acetato de vinilo, cuya función era actuar como agente de compatibilidad. La degradación completa del almidón tomaba alrededor de 40 días y la degradación final de la película entre 2 y 3 años (Robertson, 2008).

Las características físicas que tenían estos empaques dejaban en duda la credibilidad de la degradación que supuestamente tenían, por lo que no eran del todo aceptados en el sector comercial.

Tercera generación: Está llena de empaques biodegradables que a su vez vuelven a clasificarse en tres categorías, a) polímeros extraídos de biomasa, b) polímeros producidos por síntesis química de monómeros de biomasa y c) polímeros producidos naturalmente o de organismos genéticamente modificados (Robertson, 2008).

2.1.1 Celulosa

La celulosa es la sustancia orgánica más abundante en la naturaleza (Bovey y Winslow, 1981). Por lo tanto, no sorprende que la humanidad haya hecho uso de la celulosa desde tiempos inmemoriales con distintos fines tales como obtener papel, en la construcción y, últimamente, como una fuente de bioenergía. Estas aplicaciones conciernen a la celulosa tanto en su estado natural como modificada física o químicamente.

La celulosa es el principal componente de las paredes celulares de plantas y algas verdes. Este biopolímero se presenta en la madera en un 40 – 50%, 80% en fibras de lino y 90% en las fibras de algodón (Marchessault y Sundararajan, 1983). La purificación comercial de la celulosa se realiza a partir de las fibras de algodón y de la pulpa de madera, en el primer caso por el alto contenido en este polisacárido y en el segundo, por la accesibilidad de este recurso. En su estado natural, la celulosa es difícil de purificar ya que es insoluble en los solventes comerciales. Así, el aislamiento de la celulosa en su forma pura incluye tratamiento alcalino para la remoción de ceras, proteínas y ligninas. Las pulpas destinadas a la obtención de éteres de celulosa sufren pasos de extracción alcalina adicionales para remover polisacáridos de bajo peso molecular llamados hemicelulosas y aumentar la fracción de la celulosa pura (Coffey *et al.*, 1995).

La celulosa difiere químicamente del almidón simplemente por tener uniones β -1,4 en lugar de α -1,4, siendo su monómero la glucosa. Este pequeño cambio se traduce en una gran diferencia en sus propiedades funcionales. La celulosa es un poliacetal de 4-O- β -Dglucopiranosil-D-glucosa ya que la unidad básica consiste de dos unidades de glucosa unidas por unión β -1,4 (Coffey *et al.*, 1995). La configuración β -1,4 da como resultado una estructura lineal y rígida para el polímero (Fig.1).

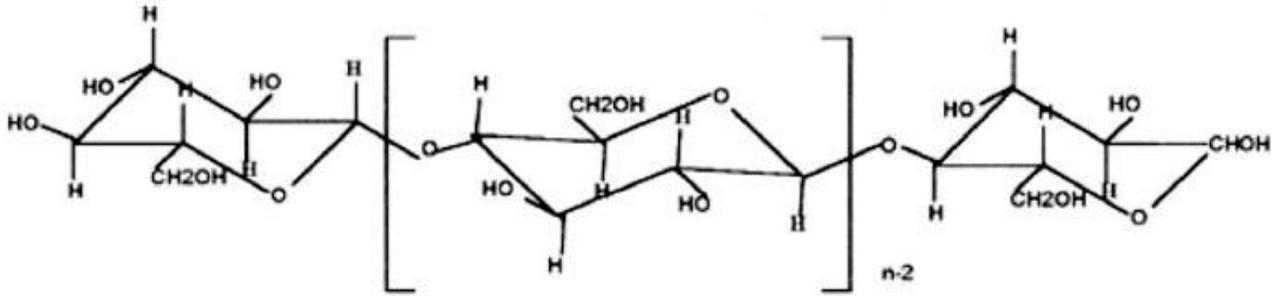


Figura 1: Molécula de celulosa

Fuente: UDELAR 2005

La relativa abundancia de grupos hidroxilo y la tendencia a formar puentes de hidrógeno tanto intra como intercuatenarios es la causa de la formación de agregados lineales, los cuales contribuyen a la rigidez de las paredes celulares y a la relativa insolubilidad de la celulosa en los solventes comunes, particularmente el agua (Fig. 1). Es posible mejorar las propiedades de la celulosa a través de modificaciones que pueden ser físicas o químicas.

Una de las modificaciones físicas más comunes consiste en hacer atravesar una pasta de celulosa por tamices de pequeños orificios bajo condiciones de gran esfuerzo de corte y altas presiones diferenciales (Coffey *et al.*, 1995). Así se obtienen las celulosas microfibriladas, las cuales tienen mayor capacidad de retención de agua y son menos propensas a la precipitación. Por modificaciones físicas también se obtiene la celulosa microcristalina que es producida tratando a la celulosa natural con ácido clorhídrico para disolver las regiones amorfas del polisacárido, persistiendo solamente las regiones cristalinas. Estas celulosas generan soluciones donde la viscosidad no varía con el pH o la temperatura (Brownsey y Redout, 1985).

Si bien existen numerosos derivados obtenidos por modificaciones químicas de la celulosa natural, sólo unos pocos éteres de celulosa han encontrado aplicación en

la industria alimentaria. Los derivados más comúnmente usados son la carboximetilcelulosa, metilcelulosa, e hidroxipropilmetilcelulosa. Estos dos últimos son empleados debido a la capacidad de formar geles termorreversibles y por sus propiedades interfaciales (Kobayashi *et al.*, 1999; Sarkar y Walker, 1995). Aunque la variedad de éteres de celulosa es amplia, todos ellos son obtenidos esencialmente de igual forma (Kondo, 1993). El proceso de producción puede ser dividido en tres etapas: obtención del álcali de celulosa, alquilación o hidroxialquilación y purificación final del producto. El peso molecular de estos polímeros se manifiesta en la viscosidad de sus soluciones. Así, a medida que el peso molecular disminuye, la viscosidad disminuye. Para estos derivados de celulosa, por lo tanto, el peso molecular es una información importante (Coffey *et al.*, 1995).

Además de los sustituyentes presentes en el esqueleto carbonado de celulosa y la viscosidad de sus soluciones, normalmente medidas a concentraciones de 1 o 2% p/v, estos productos se caracterizan por el grado de sustitución (DS) y la sustitución molar (MS). Cada unidad de anhidroglucosa en la molécula de celulosa tiene tres grupos hidroxilos disponibles para la derivatización. De esta manera, si los tres grupos fueran sustituidos, el producto tendría un DS igual a 3. Si un número promedio de dos sobre tres hidroxilos totales hubieran reaccionado, entonces el DS sería 2 y así sucesivamente. El término DS se relaciona con aquellos sustituyentes que bloquean los grupos hidroxilos reactivos. Los sustituyentes que permiten el crecimiento posterior de la cadena son caracterizados por la sustitución molar (MS). Es decir, el DS define el número de grupos hidroxilos por unidad de glucosa anhidra en donde el átomo de hidrógeno es reemplazado y MS representa el número promedio de grupos de óxido de propileno por unidad de glucosa anhidra (Nahringbauer, 1995). La derivatización de los grupos hidroxilo reactivos con óxido de propileno genera a su vez sitios hidroxilo disponibles para posteriores reacciones. De esta manera, la reacción continúa con la extensión de la cadena.

2.1.2 Hidroxipropilmetilcelulosa

La hidroxipropilmetilcelulosa (HPMC) es un derivado de celulosa que presenta en su cadena grupos metilo e hidroxipropilos. Este compuesto tiene posibilidades de distinto peso molecular, viscosidad, grado de sustitución y sustitución molar. Los grupos metilos constituyen zonas hidrofóbicas a lo largo de la cadena de celulosa, mientras que los grupos hydroxipropilos son más hidrofílicos. La presencia de estos sustituyentes le confiere a la HPMC posibilidades de comportarse como surfactante. La utilidad de los éteres no iónicos de celulosa se basa en cuatro atributos: Los éteres no iónicos de la celulosa tienen diferentes atributos, pueden ser espesantes, presentan actividad superficial, forman películas interfaciales y tienen la capacidad de formar geles termorreversibles. Las interacciones hidrofóbicas son responsables de la formación de los geles de HPMC durante el calentamiento. A medida que la temperatura aumenta, las moléculas adsorben energía translacional y pierden gradualmente su hidratación, resultando en una menor viscosidad. Tienen lugar las interacciones polímero-polímero, debido a interacciones entre los grupos hidrofóbicos, causando así opacidad en la solución y una red infinita que provoca un aumento brusco en la viscosidad y la turbidez si la concentración es relativamente alta (Sarkar y Walker, 1995).

2.2 Propiedades funcionales de hidroxipropilmetilcelulosa

La hidroxipropilmetilcelulosa (HPMC) es un derivado de celulosa que presenta en su cadena grupos metilo e hidroxipropilos (Fig.2). Químicamente se considera como un polímero natural, formado por un gran número de unidades de glucosa, cuyo peso molecular oscila entre varios cientos de miles de Daltones (Calvet, 1995).

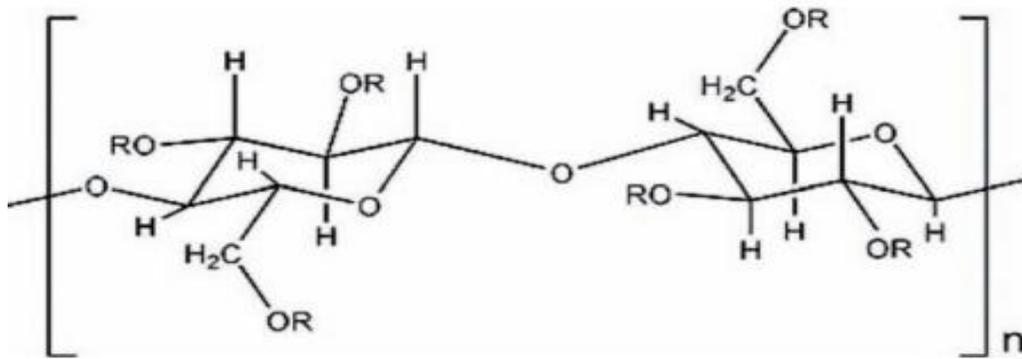


Figura 2: Molécula de hidroxipropilmetilcelulosa

Fuente: Sanchez *et al.*, 2008

La HPMC es empleada en una gran gama de productos alimenticios. Los productos basados en proteínas frecuentemente necesitan estabilizantes para prolongar su vida útil durante el almacenamiento a temperatura ambiente o en refrigeración y estos polisacáridos pueden ser agregados para lograr este objetivo (Coffey *et al.*, 1995). En productos fritos, se utiliza también como un ingrediente rebozador ya que tienen la capacidad de impedir la pérdida de humedad durante la cocción por formar un gel alrededor del alimento y simultáneamente bloquean la absorción de aceite. Tiene aplicación como espesante y como ligante de agua reduciendo la sinéresis en alimentos fluidos como salsas, sopas y jarabes. Puede proveer además estabilidad contra la coalescencia de gotas en emulsiones durante el almacenamiento. Akiyama *et al.*, (2005) indicaron que una buena habilidad espesante del polímero, la formación de una película elástica y su adsorción a la interfase aceite-agua son los factores responsables de su contribución a la estabilidad de las emulsiones aceite-agua.

La hidroxipropilmetilcelulosa (HPMC) ha sido ampliamente estudiada como recubrimiento comestible por ser un material biodegradable y presentar buenas propiedades mecánicas y de barrera a los gases, sin embargo presenta una alta permeabilidad al vapor de agua (PVA). Para mejorar las propiedades de barrera y funcionalidad de estos recubrimientos de deben evaluar distintas formulaciones

que incluyan compuestos hidrofóbicos o disminución de compuestos hidrofílicos como los plastificantes comúnmente usados (polioles, azúcares alcoholes, oligosacáridos).

2.3 Mezcla de polisacáridos y sus características

El objetivo de mezclar polímeros con diversas estructuras físicas y químicas, compatibles parcialmente o totalmente incompatibles, en proporciones adecuadas, en general se debe a la búsqueda de la optimización de las propiedades de los componentes, para dar un producto final que tenga mejor funcionalidad o costo menor que los de los componentes individuales, o, en algunos casos, para producir nuevos materiales para fines específicos (Cazacu *et al.*, 2005). En el caso de los polisacáridos, las interacciones polímero-polímero o polímero-solvente determinarán las propiedades del sistema resultante.

En los casos de geles binarios de polisacáridos, pueden ser propuestos cuatro modelos esquemáticos de la red del gel. Aunque simples, estos modelos constituyen la base para establecer ciertas relaciones entre el gel mixto y sus componentes. Estos modelos de geles han sido denominados como: redes hinchadas, redes de interpenetración, redes de fase separada y redes acopladas (Miramont, 2012):

- a) **Redes hinchadas:** este tipo de gel se da en mezclas de un polisacárido gelificante y otro no gelificante, o las mezclas de dos polisacáridos gelificantes bajo condiciones donde sólo uno de los polímeros es inducido a formar gel (Fig. 3). Los polímeros no gelificantes se considera que residen dentro e hinchan la red de gel. Este tipo de estructura sólo es probable que ocurra si la tasa de des-mezclado de los dos polisacáridos es baja en comparación con la tasa de gelificación, tal que el polímero no gelificante se distribuya bastante uniformemente dentro de la red de gel.

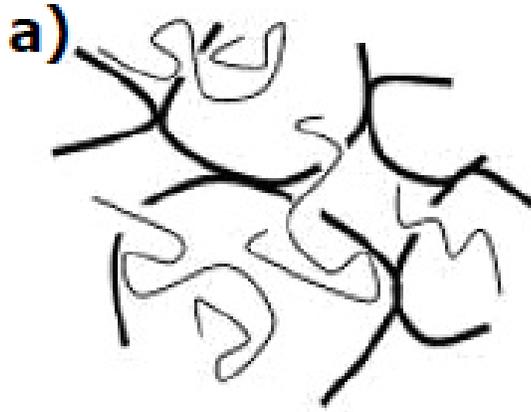


Figura 3: Red hinchada. Tomada de Miramont, 2012.-.

- b) **Redes de interpenetración:** se considera que constan de dos redes poliméricas de espacio de llenado independientes que se inter-penetran una con la otra (Fig. 4). La obtención de redes verdaderas de interpenetración a nivel molecular son poco probables, debido a la tendencia de los polisacáridos a formar fases separadas. Sin embargo, para mezclas de polisacáridos cargados y no cargados puede ser inhibida la separación de fase.



Figura 4: Red de interpenetración. Tomada de Miramont, 2012.

- c) **Redes de fase separadas:** una solución diluida bajo condiciones de equilibrio ha mostrado que, polisacáridos incluso químicamente muy similares, presentarán fases separadas (Fig. 5). Algunos ejemplos incluyen

amilosa y amilopectina, pectinas y hemicelulosas. Por ejemplo, en mezclas a base de almidón, si la concentración de éste es suficientemente alta, entonces cuando se enfrían, se formará una red de amilosa interpenetrante a través de los gránulos hinchados de almidón. Esto puede considerarse como un gel compuesto con los gránulos actuando como partículas de relleno reforzando la red de amilosa. Esto es un ejemplo de un gel de fase separada porque la amilopectina todavía en gran medida está contenida en los restos de los gránulos hinchados.

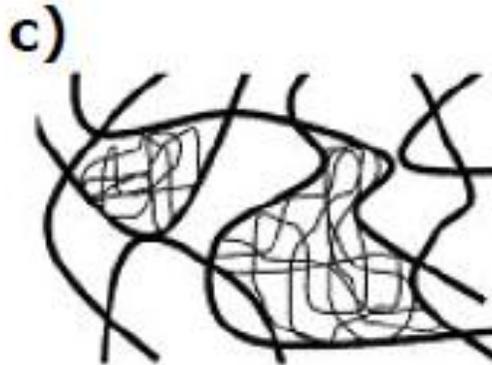


Figura 5: Red de fases separadas. Tomada de Miramont, 2012.

- d) **Redes acopladas:** están formadas por mezclas de polisacáridos bajo condiciones donde los componentes individuales por si solos no forman gel, pero las mezclas sí lo hacen. Los mecanismos para gelificación son aún controvertidos pero hay evidencia considerable en todos los casos de que algún tipo de enlace intermolecular entre los dos polisacáridos contribuye a la formación de una red permanente, tal como se muestra en la figura 6.



Figura 6: Red acoplada. Tomada de Miramont, 2012.

2.4 Plastificantes

Un plastificante es una sustancia estable, no volátil con alto punto de ebullición, la cual contribuye al cambio de propiedades físicas y mecánicas de un material al ser adicionada a éste (McHugh y Krochta, 1994a). La adición de un plastificante permite la obtención de una película más flexible, dócil y resistente (Guilbert y Biquet, 1995). La incorporación de plastificantes disminuye las fuerzas intermoleculares en las cadenas poliméricas, mejorando la movilidad molecular de los componentes, ya que los grupos polares (-OH), desarrollan puentes de hidrógeno entre el polímero y el plastificante. El tamaño molecular, la configuración y el número de grupos hidroxilo funcionales del plastificante pueden afectar las interacciones polímero-plastificante. Es importante mencionar que la adición del plastificante en la solución polimérica aumenta la permeabilidad a la humedad de la película resultante (Guilbert y Biquet, 1995).

Los plastificantes más usuales son los polioles y los mono-, di- y oligosacáridos (Cuq *et al.*, 1998). Entre los polioles más usados está el glicerol, propilenglicol, sorbitol, polietilenglicol 200 y polietilenglicol 400. La efectividad de un plastificante depende de tres características importantes; tamaño, forma y compatibilidad con la matriz polimérica (Sothornvit y Krochta, 2001).

2.4.1 Glicerol

El glicerol, o glicerina, es un poliol incoloro, inodoro y soluble en agua, formador de soluciones neutras y aprobadas por la FDA para aplicarse en alimentos sin riesgo alguno. Su fórmula química es $C_3H_8O_3$ (Figura 7) y su peso molecular es 92.09 (Burdock, 2010).

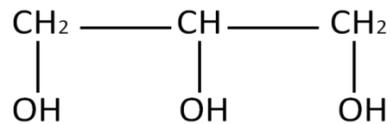


Figura 7: Molécula de Glicerol. Tomada de Badui, (2012).

El glicerol es el plastificante más utilizado en la elaboración de recubrimientos y películas comestibles, adicionado generalmente a bajas concentraciones, ya que de lo contrario, el plastificante influye negativamente en la permeabilidad de las películas (Arvanitoyannis *et al.*, 1998).

2.5 Películas comestibles

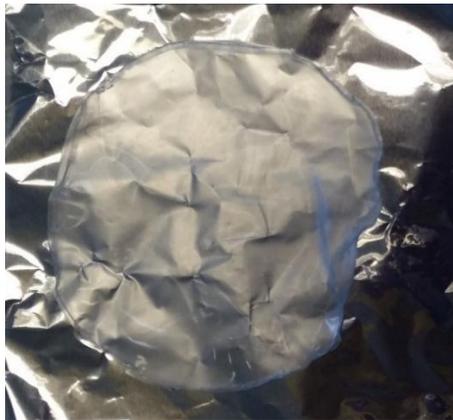
A partir de los años 70's, los polímeros petroquímicos, han sido el material más extensamente usado para embalar debido a su alto rendimiento y su bajo precio (Callegarin *et al.*, 1997). Sin embargo, los problemas ambientales asociados al uso de materiales no biodegradables han impulsado a los científicos a buscar nuevos materiales alternativos biodegradables (Pettersson y Stading, 2005). Los recubrimientos comestibles han sido usados por cientos de años. Por ejemplo, la cera ha sido aplicada a los cítricos para retrasar su deshidratación desde el siglo XII en China (Debeaufort *et al.*, 1998.). En el siglo XVI las grasas fueron usadas para cubrir cortes de carne con el fin de prevenir el encogimiento. La grasa de cerdo o cera fue usada para cubrir la fruta y otros productos alimenticios en

Inglaterra (Miller y Krochta, 1997). Más tarde, en el siglo XIX, las películas de gelatina fueron usadas para cubrir carnes y la sacarosa fue escogida como un recubrimiento comestible protector, sobre almendras y avellanas, para prevenir la oxidación y la rancidez (Debeaufort *et al.*, 1998). Recubrimientos de cera sobre frutas y verduras, recubrimientos de zeína sobre caramelos y de azúcar sobre almendras son los ejemplos comerciales más comunes de recubrimientos comestibles. Éteres de celulosa (carboximetilcelulosa, hidroxipropilmetilcelulosa y metilcelulosa) han sido usados como ingredientes en recubrimientos para frutas, verduras, carnes, almendras, productos de confitería, panadería, granos y otros productos agrícolas (Han y Gennadios 2005).

Las películas comestibles se definen como una o varias capas delgadas de un material que puede ser consumido por los seres vivos y que a la vez pueden actuar como barrera a la transferencia de agua, gases y solutos de alimentos (Guilbert, 1986). Krochta *et al.*, (1994) definen a las películas comestibles como capas continuas y delgadas, de material comestible formada sobre (como cubierta) o colocada entre los componentes de los alimentos, y proveen un medio para acarrear ingredientes de los alimentos o aditivos y mejoran el manejo de los mismos. Las propiedades que ofrecen las películas comestibles dependen de los componentes de los cuales estén elaborados (Krochta *et al.*, 1994). Las películas pueden estar compuestas por: 1) proteínas (gelatina, caseína, etc), 2) celulosa, almidón o materiales con base en dextrina, 3) alginatos y gomas, 4) ceras, lípidos o derivados de los monoglicéridos y 5) la mezcla de cualquiera de estos grupos (Guilbert, 1986).

Un empaque biodegradable está definido por la ASTM (American Society for Testing and Materials) como aquel que es capaz de descomponerse en bióxido de carbono, metano, agua, compuestos inorgánicos o biomasa, siendo el mecanismo dominante de descomposición la acción enzimática de los microorganismos y que los productos resultantes puedan ser obtenidos y medidos en un periodo determinado de tiempo (ASTM, 2005). En la Fig. 8 se pueden observar algunos de

los materiales poliméricos con los que se han elaborado recubrimientos comestibles biodegradables.



a) Película de almidón de maíz



b) Película de HPMC



c) Película de almidón de papa



d) Película de almidón de maíz ceroso (waxy)

Figura 8 Ejemplo de películas comestibles hechas con diferentes polímeros

2.5.1 Importancia y funciones de las películas comestibles

Las películas comestibles cumplen muchos de los requisitos que el comercio de alimentos exige para declarar que se trata de un alimento inocuo, con alto valor nutricional, de excelente calidad, estabilidad y economía (Bosquez-Molina, 2003) El empaque de los alimentos es de gran importancia, ya que la conservación, distribución y venta del mismo va a depender de las características físicas que le

brinde al producto. Entre sus funciones está el contener el alimento y protegerlo de la acción física, mecánica, química y microbiológica (Quintero, *et al.*, 2010). Las películas comestibles se emplean como una barrera a los gases y el vapor de agua, con este propósito se aplican sobre la superficie del alimento, en donde su función principal será evitar la pérdida de humedad del alimento hacia el ambiente y reducir la absorción de oxígeno del mismo para disminuir la tasa de la actividad respiratoria (Kester y Fennema, 1986, 1989a; Hagenmaier y Baker, 1996; Debeaufort *et al.*, 1998; Bosquez-Molina, 2003).

2.6 Factores que afectan a las propiedades funcionales de las películas comestibles

Las propiedades de las películas comestibles elaboradas con un solo polímero dependen de las características de sus ingredientes, del espesor de las mismas y de las condiciones de secado y almacenamiento.

2.6.1 Efecto del hidrocoloide

Los hidrocoloides (polisacáridos y proteínas) presentan una buena barrera a los gases (Kester y Fennema, 1986) y forman la matriz estructural de las películas compuestas (Guilbert, 1986). Son, por tanto, los componentes principales de la barrera al CO₂ y O₂ y de las propiedades mecánicas de las películas comestibles. Las propiedades de las películas de hidrocoloide dependen del grado de interacción de sus moléculas. Así, un alto grado de interacción de las moléculas de hidrocoloide reduce la movilidad de las mismas y el volumen libre para la difusión de materia, lo que confiere rigidez a la película resultante y reduce su permeabilidad. La forma y peso molecular del hidrocoloide, la presencia de grupos polares en su molécula, la presencia de agentes de entrecruzamiento, la temperatura y, especialmente, los plastificantes afectan al grado de interacción de las moléculas de hidrocoloide y, por tanto, las propiedades de la película (Guilbert, 1986).

Los hidrocoloides de molécula lineal pueden formar estructuras ordenadas y compactas en las que las moléculas están muy próximas entre si y dejan poco volumen libre para la difusión de gases y vapor de agua. Por el contrario, la presencia de anillos en la molécula de hidrocoloide reduce su grado de interacción intermolecular y su capacidad para formar estructuras ordenadas (Ashley, 1985). La presencia de grupos polares permite la asociación de cadenas mediante puentes de hidrógeno pero aumenta la afinidad por el agua, lo que hace a los hidrocoloides malas barreras al vapor de agua. Las proteínas por su carácter iónico y linealidad molecular presentan mayor interacción molecular que los polisacáridos, lo que, en general, les confiere una mayor barrera al oxígeno (Miller y Krochta, 1997).

Algunos trabajos tratan del efecto del peso molecular del hidrocoloide en las propiedades que tienen las películas. Al reducir el peso molecular del hidrocoloide disminuye la interacción entre sus moléculas y el polímero pierde densidad aumentando el volumen libre, lo que se traduce en un aumento de la flexibilidad de la película resultante (Sothornvit y Krochta, 2005). Aunque, la permeabilidad de las películas también se ve afectada por el peso molecular del hidrocoloide, no se puede hablar de un efecto generalizado del mismo, puesto que la bibliografía disponible muestra resultados contradictorios. Así por ejemplo, Ayranci *et al.*, (1997) observaron un aumento en la barrera al vapor de agua de películas de hidroxipropilmetilcelulosa (HPMC) y metilcelulosa (MC) al aumentar el peso molecular de los mismos. Mientras que Park *et al.*, (1993) observaron una reducción en la barrera al vapor de agua y al O₂ al aumentar el peso molecular de MC e hidroxipropilcelulosa (HPC).

La incorporación de compuestos que ayuden a formar puentes de unión entre las moléculas de polímero, reduce la movilidad de las mismas e incrementa la cohesión del polímero. Estos compuestos o agentes de entrecruzamiento, se añaden a las formulaciones para reducir la permeabilidad y solubilidad de las películas e incrementar su resistencia mecánica a la tracción (Mahmoud y Savello, 1992, 1993; Avena-Bustillos y Krochta, 1993; Orliac *et al.*, 2002).

La temperatura determina el estado físico del polímero, lo cual afecta a la densidad molecular del mismo y, por tanto, a sus propiedades mecánicas y la difusión de moléculas gaseosas a través de estos polímeros (Martinez-Navarrete *et al.*, 1998). Los hidrocoloides forman sólidos amorfos que, dependiendo de la temperatura, presentan un estado vítreo o gomoso. En estado vítreo las moléculas muestran un grado de movilidad similar al de los sólidos cristalinos, mientras que en estado gomoso la movilidad molecular aumenta drásticamente y el hidrocoloide adquiere fluidez, aumentando la permeabilidad y flexibilidad. La temperatura a la cual se da el cambio de fase de vítreo a gomoso se conoce como “temperatura de transición vítrea” (T_g) (Roos y Karel, 1991; Buera y Karel, 1993).

2.6.2 Efecto del plastificante

Los plastificantes, entre los que se incluye el agua, son los principales componentes que afectan a las propiedades barrera y mecánicas de los hidrocoloides. Los plastificantes interfieren en las uniones entre las cadenas de polímero reduciendo así su cohesión. Estos aumentan la movilidad entre las cadenas de polímero y, por tanto la flexibilidad y elasticidad del mismo, y aumentan el volumen libre, aumentando la permeabilidad y disminuyendo la temperatura de transición vítrea (McHugh y Krochta, 1994c). Las moléculas de plastificante no enlazadas al polímero ejercen asimismo una función lubricante entre cadenas que mejora la flexibilidad del polímero (Sears y Darby, 1982). La habilidad del plastificante para romper los enlaces entre las cadenas de polímero y para atraer agua al sistema plastificante-hidrocoloide depende de la naturaleza química, tamaño, forma, polaridad, longitud de cadena, estado físico y número de grupos funcionales del plastificante capaces de interactuar con el polímero (Sothornvit y Krochta 2001).

En general, los mejores plastificantes, en términos de mejorar las propiedades mecánicas son aquellos de pequeño volumen y con muchos grupos polares distanciados entre sí en su molécula. Los plastificantes de molécula lineal difunden

con mayor facilidad en la matriz polimérica que los que presentan anillos en su molécula (Sothornvit *et al.*, 2002). Los plastificantes de similar estructura pueden diferir en cuanto a peso molecular, siendo los de menor peso los que presentan mejor difusividad en la matriz polimérica pero a su vez son los que presentan menor permanencia en la matriz de hidrocoloide separándose de esta fácilmente (Sothornvit *et al.*, 2002).

La afinidad del plastificante por el agua determina su capacidad para atraer agua al sistema, la cual, a su vez, contribuye a la plastificación del mismo y afecta la permeabilidad de las películas. Así, la mayor higroscopicidad del plastificante potencia la capacidad del plastificante para mejorar las propiedades mecánicas de las películas, pero reduce la barrera al vapor de agua y a los gases (CO₂ y O₂) (Sothornvit y Krochta, 2005). El estado físico de los plastificantes también modifica su efectividad. Sothornvit *et al.*, (2002) observaron que el glicerol, polietilenglicol y propilenglicol, gracias a su estado líquido, plastifican mejor las películas proteicas de β-Lactoglobulina que otros plastificantes, como a sacarosa, que a temperatura ambiente se encuentran en estado sólido.

La naturaleza hidrofílica o hidrofóbica del plastificante determina su efecto en las propiedades barrera de la película. Así, los plastificantes hidrofílicos aumentan de manera más pronunciada la permeabilidad al vapor de agua de la película que la permeabilidad a los gases; mientras que con los plastificantes hidrofóbicos sucede lo contrario; la mayor compatibilidad de los plastificantes hidrofílicos con la matriz de hidrocoloide mejora su eficacia como plastificante frente a los hidrofóbicos. Por este motivo la tendencia es combinar los dos tipos para lograr las ventajas de ambos y minimizar las desventajas. El contenido y tipo de plastificante de la formulación afecta tanto a las propiedades de barrera como a las propiedades mecánicas de la película (Sothornvit y Krochta, 2005).

En general, el aumento del contenido en plastificante aumenta el efecto del mismo en las propiedades mecánicas y barrera al vapor de agua y al O₂, aumentando la flexibilidad y elongación y la permeabilidad de la película. Sin embargo, en determinadas condiciones ciertos plastificantes pueden producir efectos contrarios

a los deseados. Se habla de antiplastificación para referirse al aumento de la fragilidad y de la barrera al vapor de agua de la película por adición de un plastificante. La antiplastificación se atribuye a diversos mecanismos como la reducción del volumen libre entre cadenas de polímero, la interacción polímero-plastificante y la presencia de moléculas de plastificante ajenas a los grupos polares del polímero. Un bajo contenido de plastificante puede inducir asimismo la cristalización del polímero al reducir la energía de transición de fase promoviendo la formación de estructuras ordenadas en la región amorfa del polímero (Wilson, 1995).

2.6.3 Efecto de los lípidos

Muchos autores han observado que las características químicas de los lípidos determinan las propiedades de barrera de las películas compuestas, en especial la permeabilidad al vapor de agua. La polaridad, longitud de la cadena hidrocarbonada, el estado físico, el grado de saturación y el polimorfismo son algunas características de los lípidos que afectan la permeabilidad al vapor de agua de las películas. Asimismo, la distribución del lípido en las películas formando 'películas bicapa' o 'películas emulsionadas', modifica las propiedades de las mismas. El contenido en lípido, el tamaño de la partícula, la estabilidad de la emulsión y las propiedades mecánicas de los lípidos son algunos de los factores que determinan la funcionalidad de las películas emulsionadas (Sothornvit y Krochta, 2005).

La resistencia al vapor de agua del lípido es inversamente proporcional a su polaridad. Los grupos polares atraen a las moléculas de agua reduciendo la efectividad de los lípidos como barrera al vapor de agua (Kestter y Fennema, 1989a; Fennema *et al.*, 1994; Gontard *et al.*, 1994; McHugh y Krochta, 1994b; Quezada-Gallo *et al.*, 2000; Yang y Paulson, 2000). Por el contrario, los grupos no polares confieren hidrofobicidad a la molécula y reducen la permeabilidad al vapor de agua de la película resultante. De esta manera se ha observado que al aumentar la longitud de la cadena hidrocarbonada de los lípidos se mejora la

barrera al vapor de agua (Kamper y Fennema, 1984a; Koelsch y Labuza, 1992; McHugh y Krochta, 1994a; Jongjareonrak *et al.*, 2006).

Otro factor que afecta a las propiedades de barrera de los lípidos es su estado físico. Los lípidos en estado sólido proporcionan mayor resistencia a la difusión del vapor de agua que en estado líquido (Kamper y Fennema, 1984a; Martin-Polo *et al.*, 1992). Esto se puede explicar en términos de solubilidad relativa del vapor de agua en la fase líquida o sólida y también se puede relacionar con la organización molecular de los lípidos. Los lípidos en estado sólido presentan una estructura cristalina muy compacta o de alta densidad que dificulta la difusión del agua haciéndolos más impermeables (Kamper y Fennema, 1985). El estado físico depende asimismo de la temperatura y del grado de saturación del lípido. Las insaturaciones reducen la capacidad del lípido para formar estructuras ordenadas reduciendo por tanto su punto de fusión y su resistencia al vapor de agua (Pascatt, 1985). Los ácidos grasos de alto punto de fusión, los monoglicéridos, las grasas hidrogenadas y las ceras son buenas barreras al vapor de agua, mientras que los aceites poliinsaturados presentan menores propiedades barrera (Kamper y Fennema, 1984b; Kester y Fennema, 1989a; Donhowe, 1993; Hagenmaier y Shaw, 1992; Koelsch y Labuza, 1992).

La distribución del lípido en la estructura final de la película formando “películas bicapa” o “películas emulsionadas” determina las propiedades de barrera de las mismas. Martin-Polo *et al.*, (1992) modelaron el transporte de vapor de agua en ambos tipos de películas, proponiendo un modelo de resistencia en serie para las “películas bicapa”, donde la resistencia de la capa de hidrocoloide es muy baja comparada con la capa de lípido y un modelo de resistencia en paralelo para ‘películas emulsionadas’, en el cual la transferencia de vapor de agua se da principalmente a través de la capa de hidrocoloide. Desde el punto de vista de la transferencia de masa, las “películas bicapa” son más eficaces como barrera al vapor de agua que las “películas emulsionadas”.

En cuanto al tamaño y distribución de la partícula de lípido cabe decir que, en general, la barrera al vapor de agua se incrementa con una distribución

homogénea del lípido en la matriz de hidrocoloide y una reducción del tamaño de la partícula de lípido (Koelsch y Labuza, 1992; McHugh y Krochta, 1994b; Debeaufort y Voilley, 1995). La presencia de un gran número de partículas de lípido uniformemente dispersas en el sistema dificulta la transferencia de vapor de agua dado que su difusión tiene lugar, principalmente, a través de la fase hidrofílica, sorteando las partículas de lípido (Krochta, 1990).

En las “películas emulsionadas” las moléculas de lípido dispersas en la matriz del hidrocoloide interrumpen la continuidad de la misma modificando propiedades mecánicas de la película. Las discontinuidades que produce el lípido en la matriz del hidrocoloide son puntos de fractura que reducen la resistencia de la película a la tracción (Petersson y Stading, 2005). Sin embargo, el efecto de los lípidos en el resto de propiedades mecánicas de las películas (elongación y tenacidad) varía con el tipo de lípido y proporción, y con el tipo de hidrocoloide con el que se combine.

Algunos lípidos, como la cera de abeja, de carácter viscoelástico, forman películas de mayor flexibilidad y extensibilidad que otros lípidos, como la cera carnauba, que presentan mayor rigidez (Talens y Krochta, 2005). Otros lípidos, como los ácidos grasos y sus derivados y los aceites, aumentan la flexibilidad de las películas y pueden ser incorporados a las formulaciones como agentes plastificantes hidrofóbicos.

2.6.4 Efecto del espesor

Las propiedades de barrera de las películas varían con el espesor de las mismas, ya que el espesor determina la distancia que el permeato (vapor de agua y gases) debe recorrer para difundir de un lado a otro de la película (Park y Chinnan, 1995).

2.6.5 Efecto de la temperatura y humedad relativa durante el secado y el almacenamiento

Las propiedades de barrera de las películas y la difusividad del permeato (vapor de agua y gases) se ven afectadas por la temperatura. Conforme a la Ley de Arrhenius, tanto la permeabilidad de los materiales como la difusividad de los gases aumentan exponencialmente con la temperatura (Pascat, 1985). Además, hay que considerar que la temperatura condiciona el estado físico de los componentes estructurales (i.e. lípidos, plastificantes e hidrocoloides), modificando sus propiedades mecánicas y de barrera, además condiciona también la hidratación de las películas, lo que también afecta las propiedades de las mismas. Por tanto, el efecto de la temperatura en las propiedades mecánicas y barrera de la película dependerá de los cambios que produzca en los componentes que la integran. Asimismo, el incremento de la permeabilidad al vapor de agua al reducir la temperatura de almacenamiento se ha observado en distintas películas comestibles a base de lípidos (Landman et al., 1960; Biquet y Labuza, 1988). Además, la temperatura modifica la capacidad de las películas para absorber agua lo que afecta las propiedades mecánicas y de barrera de las mismas. Así por ejemplo, Noguchi (1981) observó que en películas de polisacárido un descenso de la temperatura de 20°C a 0°C duplicaba la hidratación de las mismas.

La humedad relativa durante el almacenamiento afecta las propiedades de las películas hidrofílicas (McHugh et al., 1993; McHugh y Krochta, 1994c). El agua actúa plastificando los polímeros. Por tanto, altas humedades relativas durante el almacenamiento incrementan la flexibilidad y permeabilidad de las películas. La hidratación de los hidrocoloides incrementa la permeabilidad de éstos tanto al agua, como a los gases (CO_2 y O_2), viéndose más afectada la permeabilidad al CO_2 que la permeabilidad al O_2 . Esto es debido a que la solubilidad en agua del CO_2 es mayor que la del O_2 . Cuando estas películas se aplican a frutas que se almacenan en ambientes de humedad relativa alta, limitan más la entrada de O_2 al fruto que la salida de CO_2 lo que permite restringir la respiración del fruto evitando la anaerobiosis y el desarrollo de malos sabores (Baldwin, 1994).

2.7 Métodos de elaboración de películas

Existen distintos métodos para elaborar películas y recubrimientos a base de biopolímeros, entre los cuales se encuentra el método de vaciado en placa o *casting*, inmersión, aspersión y extrusión. El método de vaciado en placa es el más común, el vaciado puede llevarse a cabo llevando un control del espesor de la película o vertiendo la solución filogénica en la placa de la película. El método de vertido consiste en colocar la solución filmogénica en los recipientes, dentro de un área perfectamente nivelada para que posteriormente se pueda secar (Aguirre Loredó, 2011, de Donhowe y Fennema, 1994).

El proceso de secado es una etapa importante en la formulación de películas. Los parámetros principales que influyen en el secado son el tiempo y la temperatura, influyendo en la cristalinidad y propiedades mecánicas de la película. Un secado rápido de soluciones filmogénicas limita las asociaciones intermoleculares dentro de la estructura de la película, ya que la movilidad de las cadenas poliméricas está restringida cuando la cantidad del solvente disminuye. Un secado rápido puede causar fracturas, deformaciones u ondulaciones de la película (Aguirre Loredó, 2011, de Donhowe y Fennema, 1994).

Por otra parte, el proceso de inmersión consiste en sumergir el alimento a conservar en la solución filogénica por determinado tiempo, posteriormente viene el proceso de secado. Las películas generadas por el proceso de aspersión son aplicadas en capas uniformes y delgadas que las obtenidas por inmersión. La aspersión es más utilizada cuando se quiere proteger el alimento o colocar más de una capa a la superficie de éste. (Donhowe y Fennema, 1994).

2.8 Formación de las películas

Cuando un polímero está siendo aplicado a una superficie o matriz, existen dos fuerzas operando: cohesión y adhesión. El grado de cohesión afecta las propiedades de la película así como la densidad, la porosidad, permeabilidad, flexibilidad y fragilidad de la película (Guilbert, 1986). Cuando las películas proteicas se exponen a un calor excesivo se afecta la cohesión, ya que las moléculas son inmovilizadas prematuramente provocando defectos como perforaciones y fractura prematura de la película. Las soluciones de concentración intermedia generalmente resultarán en el incremento de la fuerza cohesiva debido a la viscosidad óptima y solvatación del polímero (Guilbert, 1986).

2.9 Aplicación de las películas comestibles en la industria de alimentos

En la Tabla 1 se muestran algunas de las aplicaciones de las películas comestibles en alimentos. Las películas no pueden ser utilizadas en productos con alta actividad de agua, debido a que se degradan con el contacto de tanta humedad y esto hace que se pierdan sus propiedades de barrera, a menos que el uso de la película sea para una corta protección del alimento o se congele de inmediato (Guilbert, 1986).

Tabla 1 Aplicación de las películas comestibles

PROPÓSITO	APLICACIONES
Restringir la migración de la humedad	Frutas, horneados, congelados
Proveer integridad estructural para reforzar la estructura del alimento	Carne reestructurada, pescado, alimentos liofilizados
Mejorar las propiedades mecánicas Controlar el balance de humedad dentro de un alimento heterogéneo	Cacahuates, camarones, botana, jaiba Pizza, pay, sandwich, pasteles

Retardar el crecimiento microbiano externo	Alimentos de humedad intermedia
Proveer una protección individual contra la humedad y el oxígeno	Pescado fresco, queso, carne y derivados, botana
Proteger las piezas que estarán dentro de tazas o bolsas	Quesos, congelados, helados
Proteger las superficies o el empaque de la absorción de grasa	Cubos de queso, fruta seca, botana, congelados
Mejorar la apariencia del alimento, añadiéndole brillo	Productos de panificación, frutas, botana
Impartir o mejorar sabor, color y palatabilidad	Alimentos diversos

Fuente: Adaptada de Guilbert, 1986.

2.10 Principales propiedades de las películas comestibles

2.10.1 Propiedades de barrera

La característica funcional más importante de las películas comestibles es la resistencia a la migración de humedad. La deshidratación superficial es uno de los principales problemas en el mantenimiento de la calidad de los productos (Rojas-Graü, 2006). A mayor hidrofiliidad de los materiales utilizados, mayor permeabilidad al vapor de agua (Martín-Belloso et al., 2005). Los recubrimientos elaborados a partir de polímeros naturales, tales como los polisacáridos (almidón y derivados de la celulosa, alginatos, pectinas, gelano, carragenano, etc.), así como los que están hechos a base de proteínas, muestran baja resistencia al agua y pobres propiedades de barrera como consecuencia de su naturaleza hidrofílica (Rojas-Graü, 2006).

2.10.1.1 Permeabilidad

Donhowe y Fennema (1994) definen a la permeabilidad como la transmisión de un permeado a través de un material resistente. El primer mecanismo para el flujo del vapor de agua o gas por la película o cubierta es por difusión activa en la que se incluye la solubilización del gas en la película, difusión a través de la película y finalmente el paso al otro lado de la película. El segundo paso del proceso de difusión depende del tamaño, forma y polaridad del penetrante, de la cristalinidad, de los enlaces y el movimiento de las cadenas poliméricas (Donhowe y Fennema, 1994).

El mecanismo de capilaridad, puede presentarse cuando no hay imperfecciones en la película y el gas permeante sea insoluble. La velocidad de la permeabilidad disminuye con diámetro de la molécula permeante, cuando no hay interacción entre el material permeante y el polímero (Sánchez, 2008). Los plastificantes y otros aditivos reducen la fuerza de cohesiva entre las cadenas del polímero, causando una movilidad de la cadena y, por lo tanto, un incremento en la permeabilidad debido a la interposición del plastificante con las cadenas del polímero. La permeabilidad a gases (vapor de agua, O₂, CO₂, N₂, etc.) en películas poliméricas se calcula con la Ecuación 1 (Singh y Heldman, 2003):

$$\text{Permeabilidad} = \frac{(\text{Cantidad de gas que atraviesa la película})(\text{espesor de la película})}{(\text{área de transferencia})(\text{tiempo})(\text{Diferencia de presiones a través de la película})}$$

$$\text{Permeabilidad} = \frac{(\Delta w)(x)}{(A)(t)(p_1 - p_2)} \quad (1)$$

Donde

Δw = masa del permeado (g o moles)

x = espesor (m)

A = área (m²)

t =tiempo (s)

(p_1-p_2) = diferencia de las presiones parciales (Pa)

2.11 Factores que influyen en la permeabilidad

2.11.1 Temperatura

La solubilidad, difusión y por lo tanto la permeabilidad varían con la temperatura. La difusión crece con la temperatura, mientras que por el contrario, la solubilidad y la energía de activación dependen de la naturaleza del producto a difundir (Bertuzzi *et al.*, 2002).

2.11.2 Naturaleza del material que se difunde

La polaridad, configuración, las dimensiones y la facultad de condensación de la molécula que difunde pueden influir en la permeabilidad. Para una estructura de polímero dada, al aumentar el diámetro de la molécula del permeado, disminuye su grado de difusión. Sin embargo, dicho fenómeno puede complicarse cuando existe una interacción entre el polímero y el permeado. Las películas elaboradas con celulosa y la poliamida son más permeables a los gases cuando aumentan su humedad relativa (Bertuzzi *et al.*, 2002).

2.11.3 Naturaleza del polímero

Los materiales más utilizados para la elaboración de películas comestibles contienen en la mayoría de casos, otros constituyentes además del polímero, por lo que el grado de cristalización, la longitud de cadenas, pesos moleculares, la cantidad y naturaleza del plastificante, las cadenas laterales del polímero, los

espacios intersticiales, las cargas y algunos pigmentos contenidos en él, van a tener un papel importante en la transferencia de masa. La presencia de plastificantes, el hinchamiento en la matriz polimérica que resulta de la interacción del material a difundir o la existencia de “defectos en la red polimérica”, implican un aumento del coeficiente de permeabilidad (Bertuzzi *et al.*, 2002).

2.11.4 La presión

Para los gases sencillos tales como el oxígeno, anhídrido carbónico y el nitrógeno, la transferencia a través de cualquier membrana es directamente proporcional a la diferencia de presión existente entre las dos fases. Esto significa que si cualquier producto alimentario es acondicionado con nitrógeno con el fin de evitar su oxidación, el oxígeno podrá atravesar el material, siempre y cuando la presión parcial de este gas en el exterior sea mayor a la del interior del envase, y esto a su vez depende de las propiedades de barrera frente al oxígeno del material que se esté utilizando, del tiempo requerido para llegar al equilibrio y de la influencia de la presión o el propio gas sobre el polímero (Navarro, 2007).

Para el caso de la presión de agua existen dos posibilidades:

1. No se disuelve en el polímero. Por lo que en estas condiciones la transferencia es proporcional a la diferencia de presión parcial que existe entre las dos fases en equilibrio.
2. Se disuelve en el polímero. La transferencia ya no es proporcional a la diferencia de presión parcial debido a que ya no solo dependen de ésta, si no que ahora también de la presión absoluta (Contreras-Medelin, 1980).

2.12 Propiedades físicas

Entre las propiedades físicas más importantes para las películas comestibles se encuentra el color, opacidad aparente, transparencia, solubilidad, permeabilidad al vapor de agua y a los gases (oxígeno, monóxido de carbono, etileno), y aquellas relacionadas con la resistencia mecánica (Roblejo, 2009).

- a) **Propiedades ópticas:** Se le consideran propiedades ópticas a todas aquellas que se perciben con el sentido de la vista, tales como la forma, el tamaño y las características de superficie rugosidad, manchas y defectos, por lo que generalmente, en un producto o material, son las primeras en ser evaluadas (Roblejo, 2009).

- b) **Solubilidad:** La solubilidad es utilizada como una medida de integridad de los recubrimientos en un medio acuoso. Mayor solubilidad indica menor resistencia al agua, por lo que esta propiedad afecta la aplicación de los recubrimientos (Roblejo, 2009).

- c) **Espesor:** La mayoría de los recubrimientos comestibles son de naturaleza hidrofílica y según Park y Chinnan (1995). Se ha encontrado una relación dependiente positiva entre la permeabilidad al vapor del agua y el espesor de los recubrimientos. Se considera que a medida que el espesor aumenta, se incrementa la resistencia a la transferencia de masa a través del recubrimiento, por lo que la presión parcial de vapor del agua de equilibrio en la superficie inferior de la cubierta se incrementa. Otros autores atribuyen el efecto del espesor a cambios en la estructura del recubrimiento ocasionados por el hinchamiento que provoca el agua en el polímero (Park y Chinnan 1995).

2.13 Películas comestibles en la conservación de productos alimentarios

Hasta ahora se ha tratado a las películas comestibles como materiales inertes, sin embargo, cuando ya están protegiendo a cualquiera que sea el alimento, su degradación va a depender de muchos de los factores y condiciones de dicho alimento, por lo que también es importante tomar en cuenta las condiciones en las que se encuentra y por supuesto, las que demanda para que sea un recubrimiento óptimo que ayude a cumplir el objetivo de la película que es contener, proteger y transportar.

Por lo tanto, no es posible caracterizar un material sin tener en cuenta cuáles son sus circunstancias. Siempre se define en función del producto a acondicionar, de las tecnologías de conservación que se están utilizando, de la vida comercial deseada y de las condiciones de almacenamiento a las que serán sometidos, desde su fabricación hasta el consumo, sin que dicho material tenga alguna alteración que pueda llegar a ser perjudicial para el consumidor. La cinética de degradación de un producto alimentario depende de los distintos factores que influyen en las características del material de embalaje, como temperatura, humedad relativa, presión parcial del oxígeno, luz, etc. (Guilbert, 1986).

2.14 Películas comestibles elaboradas a base de derivados de celulosa

Los derivados de celulosa: carboximetilcelulosa, hidroxipropilmetilcelulosa, hidroxipropilcelulosa, han sido usados para la elaboración de películas comestibles, tanto solos como en mezclas con otros biopolímeros o en combinación con lípidos. La Tabla 2 muestra algunos de los trabajos relacionados con el uso y caracterización de películas a base de derivados de celulosa.

Tabla 2 Películas comestibles elaboradas con derivados de celulosa

Formulación	Plastificante	PVA (g (m s Pa)	PO ₂ (g (m s Pa)	Resultados relevantes	Referencia
Mezcla de Quitosano-Metilcelulosa 25:75, 50:50, 75:25	Sin plastificante	9.14×10 ⁻¹³	N/R	Las películas son flexibles, transparentes y totalmente solubles en agua, aunque este valor disminuye conforme se incrementa el contenido de quitosano. La metilcelulosa contribuye con una mayor elongación y elasticidad, aumenta la solubilidad y presentan baja permeabilidad al vapor de agua.	Pinotti <i>et al.</i> , 2007
Mezcla de Hidroxipropilmetilcelulosa (HPMC)-Aceite de Bergamota	Sin plastificante	N/R	N/R	Las películas elaboradas únicamente con HPMC son más resistentes a las fracturas que las películas compuestas. La adición de aceite en las películas mejoró las propiedades de barrera al tener una disminución de permeabilidad al vapor de agua, pero las propiedades mecánicas se vieron debilitadas (menor resistencia mecánica y menor deformación) y el brillo de las películas también disminuyó.	Rodríguez-Hernández <i>et al.</i> , 2011

<p>Estudio de microestructura, propiedades físicas y de composición en películas hechas a base de quitosano y metilcelulosa</p>	<p>Glicerol</p>	<p>1.90×10^{-10}</p>	<p>N/R</p>	<p>Al adicionar glicerol a las películas hechas con derivados de celulosa aumentan los valores de permeabilidad al vapor de agua y mejoran las propiedades mecánicas, por lo que los autores consideran importante hacer una reflexión sobre el uso de plastificantes en matrices poliméricas.</p>	<p>Pinotti, A. et al., 2007</p>
<p>Hidroxipropilmetilcelulosa (HPMC), caseína, glicerol y aceite de ricino.</p>	<p>Glicerina</p>	<p>N/R</p>	<p>N/R</p>	<p>La adición de glicerina en la mezcla mejoró las propiedades mecánicas de las películas, fueron más elásticas, resistentes y moldeables. El aumento de glicerina sobre HPMC incrementó la estabilidad de ésta ya que promueve la aparición de nuevos enlaces.</p>	<p>Herrera Vázquez et. al., 2015</p>

III. Justificación

El uso irracional de polímeros sintéticos en la protección de alimentos presenta un problema a nivel mundial, debido a que la degradación de materiales como polietileno y polipropileno es prácticamente nula. Por lo que existe un creciente interés en la producción de materiales biodegradables y/o comestibles usando polímeros naturales, tales como proteínas y polisacáridos.

Es por eso que en este trabajo se plantea el uso de un derivado de celulosa (hidroxipropilmetilcelulosa), para formular un recubrimiento biodegradable con buenas propiedades de barrera, que genera películas translúcidas y que pueda ser usado como material de empaque en productos alimentarios. Por otra parte, se evaluó el efecto del glicerol como plastificante en las propiedades de barrera de las películas, para verificar si es posible mejorar la barrera a la humedad usando menores concentraciones de plastificante. Así, se espera contribuir a proponer formulaciones de películas a base de biopolímeros que no sólo tengan un impacto positivo al medio ambiente, sino también en la conservación de los alimentos y en la economía de la empresa.

IV. Objetivos

4.1 Objetivo General

- Diseñar recubrimientos biodegradables a base de hidroxipropilmetilcelulosa (HPMC), con propiedades de barrera de interés como empaques alimentarios.

4.2 Objetivos específicos

- Evaluar el efecto de la concentración de HPMC y de glicerol, en las propiedades de barrera (permeabilidad al vapor de agua y oxígeno) de películas elaboradas a base de HPMC.
- Determinar la solubilidad de películas elaboradas a base de HPMC con y sin glicerol como plastificante.

V. Hipótesis

El derivado de celulosa (HPMC) puede ser utilizado como material biopolimérico para elaborar películas plásticas con propiedades de barrera aceptables para ser usadas como material de empaque en alimentos. Será posible determinar el efecto del plastificante (glicerol) en las propiedades de barrera de las películas.

VI. Materiales y métodos

6.1 Materiales

Las películas comestibles fueron elaboradas con Hidroxipropilmetilcelulosa (Methocel E50 LV) de la marca GYLSA S. A de C.V. y Glicerol anhidro (Meyer).

6.2 Métodos

6.2.1 Elaboración de películas filmogénicas

Para la elaboración de estas películas, se utilizó el método de vaciado en placa o *casting*. Se prepararon mezclas de HPMC-glicerol y se sometieron a agitación constante hasta llevar la solución a 95 °C (Figura 9). Una vez que se llegó a esta temperatura, el vaso con la solución filmogénica se retiró y se pesaron 20 mL de solución por cada una de las placas a utilizar (Figura 10). Transcurridas las 24 horas, las películas se despegaron de la placa. Se prepararon 8 formulaciones (Tabla 3):

Tabla 3 Formulaciones de películas comestibles

HPMC (%)	Glicerol (% bsp)
0.5%	50%
1.0%	50%
1.5%	50%
2.0%	50%
0.5%	-
1.0%	-
1.5%	-
2.0%	-

bsp: base seca de HPMC

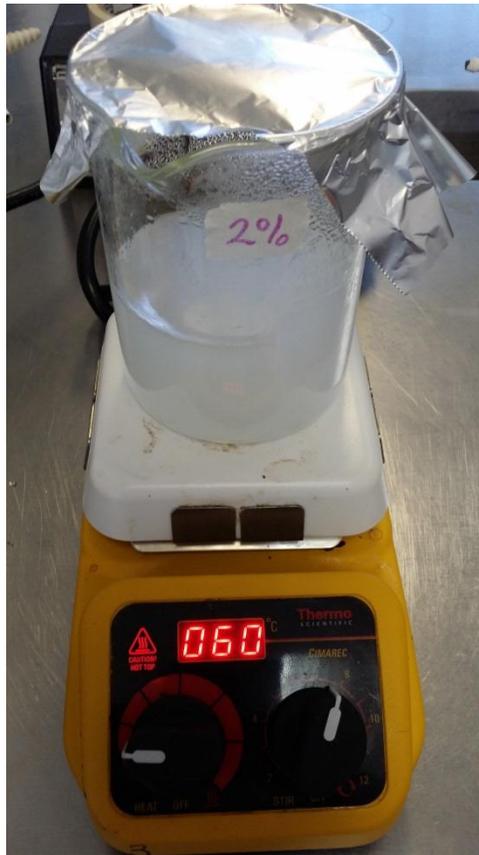


Figura 9 Parrilla de agitación con solución filmogénica 2.0% HPMC

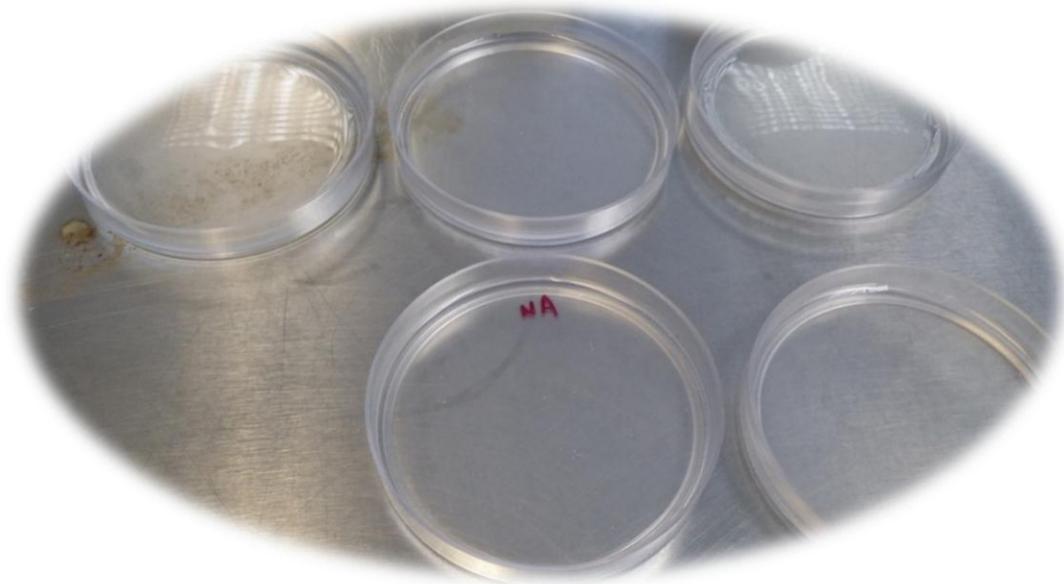


Figura 10 Técnica de casting o vaciado en placa

6.2.2 Diseño de películas biodegradables a base de hidroxipropilmetilcelulosa

Se realizaron mezclas de cuatro concentraciones de hidroxipropilmetilcelulosa con glicerol (50% de la concentración de HPMC) y las mismas cuatro concentraciones de HPMC sin glicerol (Tabla 3). En una parrilla de agitación y calentamiento, se puso a calentar agua hasta llegar a 60 °C, se adicionó el HPMC y se mantuvo en agitación durante 2 horas aproximadamente, hasta que la solución fue homogénea. Una vez conseguido esto, se adicionó el glicerol y se calentó la mezcla hasta 90 °C con agitación constante (Fig. 9). Después se retiró la mezcla de la parrilla y se dejó enfriar durante unos minutos. La solución filmogénica fue centrifugada a 5500 rpm durante 15 minutos a 4°C para eliminar el exceso de burbujas que se generaron después del calentamiento. Finalmente, se vaciaron 20 mL de la solución filmogénica en placas de plástico y se secaron en un horno con convección forzada de aire a 25 °C, durante 24 horas (Fig. 10).

6.2.3 Espesor de las películas

Una vez desmoldadas las películas se les midió su espesor con un micrómetro manual marca Metromex (Fig. 11) con un rango de 0-25mm x 0.01mm. Se tomaron 6 mediciones en zonas de la periferia de la película. Se obtuvo el promedio y la desviación estándar para cada una.



Figura 11 Micrómetro manual marca Metromex

6.2.4 Acondicionamiento

Las películas secas fueron acondicionadas a $25^{\circ}\text{C} \pm 3^{\circ}\text{C}$ y 60% HR en una cámara con una solución sobresaturada de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ por al menos 48 h previas a su caracterización.

6.2.5 Permeabilidad al vapor de agua (PVA)

Para medir la permeabilidad al vapor de agua (PVA) de las películas se siguió el método estándar ASTM E-96-00 (ASTM, 2000) conocido como el método de la copa. En una celda de aluminio se colocaron cerca de 250 g de sílica gel (previamente secada a 120°C) dejando un espacio vacío de $12 \pm 0.5\text{mm}$, sobre la boca del frasco se colocó la película a caracterizar y se selló con la tapa de aluminio de la misma celda. (Fig. 12). Las celdas con las películas se colocaron en una cámara ambiental a 25°C y 60% HR. Por lo tanto las películas se sometieron a un gradiente de humedad relativa 60/0%, generando la transferencia de humedad del ambiente hacia la sílica gel a través de la película (Fig. 13). Se cuantificó la ganancia de peso de cada celda con la película, cada 60 min durante

un periodo de 7 horas, para lo cual las celdas fueron llevadas de la cámara ambiental a una balanza analítica.



Figura 12 Cámara ambiental con películas de HPMC adaptadas a celdas de aluminio con sílica gel (vista superior).

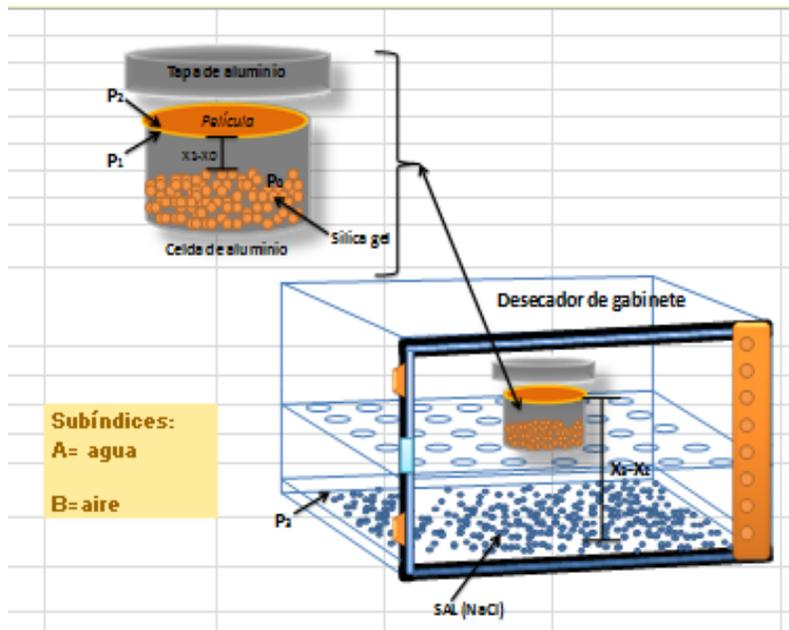


Figura 13 Principio de permeabilidad al vapor de agua (Tomada de Calderón Aguirre, 2014)

6.2.6 Permeabilidad al oxígeno (PO₂)

La medición de la permeabilidad al oxígeno de las películas se realizó en un equipo VAC-V2 Labthink® (Fig. 14), el cual cumple con los estándares ISO 2556, 15105-1 y ASTM S-1434. El equipo opera con un principio manométrico, el cual mide la tasa de transferencia de un gas a través de la película. Se midió la permeabilidad colocando las películas de HPMC (previamente acondicionadas a 50% HR y 24±2 °C, durante 48 h) en las cámaras del permeómetro, se sellaron herméticamente y se suministró O₂ grado investigación (34161, INFRA™ México) a 1 atm de presión y 25 °C. Se calculó, a través de la ecuación de permeabilidad (Ecuación 1), la cantidad de oxígeno que atraviesa la película (Calderón-Aguirre et al., 2015).



Figura 14 Equipo VAC-V2 (Labthink, China) para medir permeabilidad al oxígeno de las películas plásticas

6.2.7 Porcentaje de solubilidad

Para este estudio, la solubilidad en agua de las películas se define como el porcentaje de la materia seca soluble en agua, de la película que es disuelta después de su inmersión en agua destilada. La solubilidad en agua (S) de las películas se determinó de acuerdo con la metodología propuesta por Pinotti *et al.*, 2007. La materia seca inicial de la película se determinó mediante el secado de piezas de película de 6 cm² en un desecador con sílica gel (0% de humedad relativa) durante siete días. Las películas deshidratadas se pesaron y se sumergieron en 80 mL de agua destilada a 25 °C, con agitación continua durante una hora en una placa de agitación multiplazas (Fig. 15). Las muestras se filtraron usando papel filtro (Nº 1; Whatman International). Las partes no solubles de la película se secaron para determinar el peso final de la materia seca. La solubilidad se calculó usando la Ecuación 2:

$$\%Solubilidad = \frac{(Peso\ inicial\ seco) - (Peso\ final\ seco)}{(Peso\ final\ seco)} \times 100 \quad (2)$$



Figura 15 Prueba de solubilidad para películas de HPMC

6.2.8 Análisis estadístico

Los resultados de todas las pruebas se sometieron a un análisis de varianza (ANOVA) y posteriormente a la comparación de medias por la prueba de Tukey a un nivel de $p=5\%$. Los análisis se realizaron utilizando el programa estadístico Sigma Plot® Ver.12.0.

VII. Resultados y Discusión

7.1 Aspecto físico de películas de HPMC con y sin glicerol

La Fig. 16 muestra el aspecto de las películas elaboradas con HPMC con y sin adición de glicerol. Las películas elaboradas con una concentración de 0.5% de HPMC y glicerol (en porcentaje base seca con respecto al contenido de polímero, bsp) resultaron ser muy delgadas y difíciles de despegar del molde una vez transcurridas las 24 h de secado. Fueron traslúcidas y sin burbujas, ya que se tuvo un especial cuidado en su elaboración; sin embargo, también mostraron un aspecto “grasoso”, al tomarlas con las yemas de los dedos se podía percibir de inmediato la exudación del plastificante. No resultaron muy maleables, al estirarlas se rompían fácilmente.

Las películas con 1% de HPMC fueron más gruesas que las anteriores (Tabla 4) por lo que su manipulación se hizo más sencilla, se pudo notar una mejor incorporación del glicerol y HPMC en la mezcla, la solución filmogénica no presentó burbujas. Una vez transcurridas las 24 h de secado en el horno, las películas se pudieron despegar perfectamente. Posteriormente, su manipulación fue sencilla, las películas fueron maleables y no mostraban exudación de plastificante (Fig. 16).

La tercera formulación, 1.5% de HPMC y 50%_{bsp} de glicerol, generó películas más delgadas que las películas con 0.5% de HPMC y glicerol, sin embargo, su manipulación fue más sencilla (Tabla 4), las películas no se fracturaban fácilmente y no presentaban defectos físicos al ser manipuladas (Fig. 16).

Las películas elaboradas con 2.0% de HPMC y 50%_{obsp} de glicerol fueron delgadas, pero más firmes y compactas, traslúcidas, poco maleables y no presentaron exudación de plastificante. Fue la formulación más sencilla para despegar del molde, las películas no se fracturaron ni maltrataron, pero su rigidez complicó la movilidad de la película, lo cual limita la aplicación de este recubrimiento a un alimento (Fig. 16).

En las películas elaboradas sin glicerol, los espesores fueron menores comparados con las películas a las que se les adicionó glicerol, e incrementaron con la concentración de HPMC (Tabla 4), su manipulación fue más complicada debido a que estas películas fueron más frágiles, aunque pudieron desmoldarse, su manipulación exigía mayor cuidado (Fig. 16).

Tabla 4 Espesor de películas de HPMC con y sin glicerol

Formulación con 50% glicerol	Espesor (µm)	Formulación sin glicerol	Espesor (µm)
HPMC 0.5%	95.85± 18.9	HPMC 0.5%	22.6±3.96
HPMC 1.0%	106.92±14.9	HPMC 1.0%	27.9±0.88
HPMC 1.5%	58.30±7.96	HPMC 1.5%	39.2±3.19
HPMC 2.0%	58.42±3.92	HPMC 2.0%	56.7±10.2

De acuerdo con la Tabla 4, se puede observar que efectivamente el glicerol, utilizado como plastificante en estas películas, aporta un mayor grosor para la película en cada una de las formulaciones, lo cual puede ser benéfico o perjudicial, dependiendo del uso final que se le dé a la película. Por ejemplo, si se quisiera un material fácil de degradar, convendría una película delgada. En las películas con glicerol y HPMC 1.5 y 2%, el espesor no sigue la tendencia de incremento, lo cual puede ser debido a una menor incorporación de glicerol en la matriz polimérica, lo cual dio lugar a películas más compactas y densas.

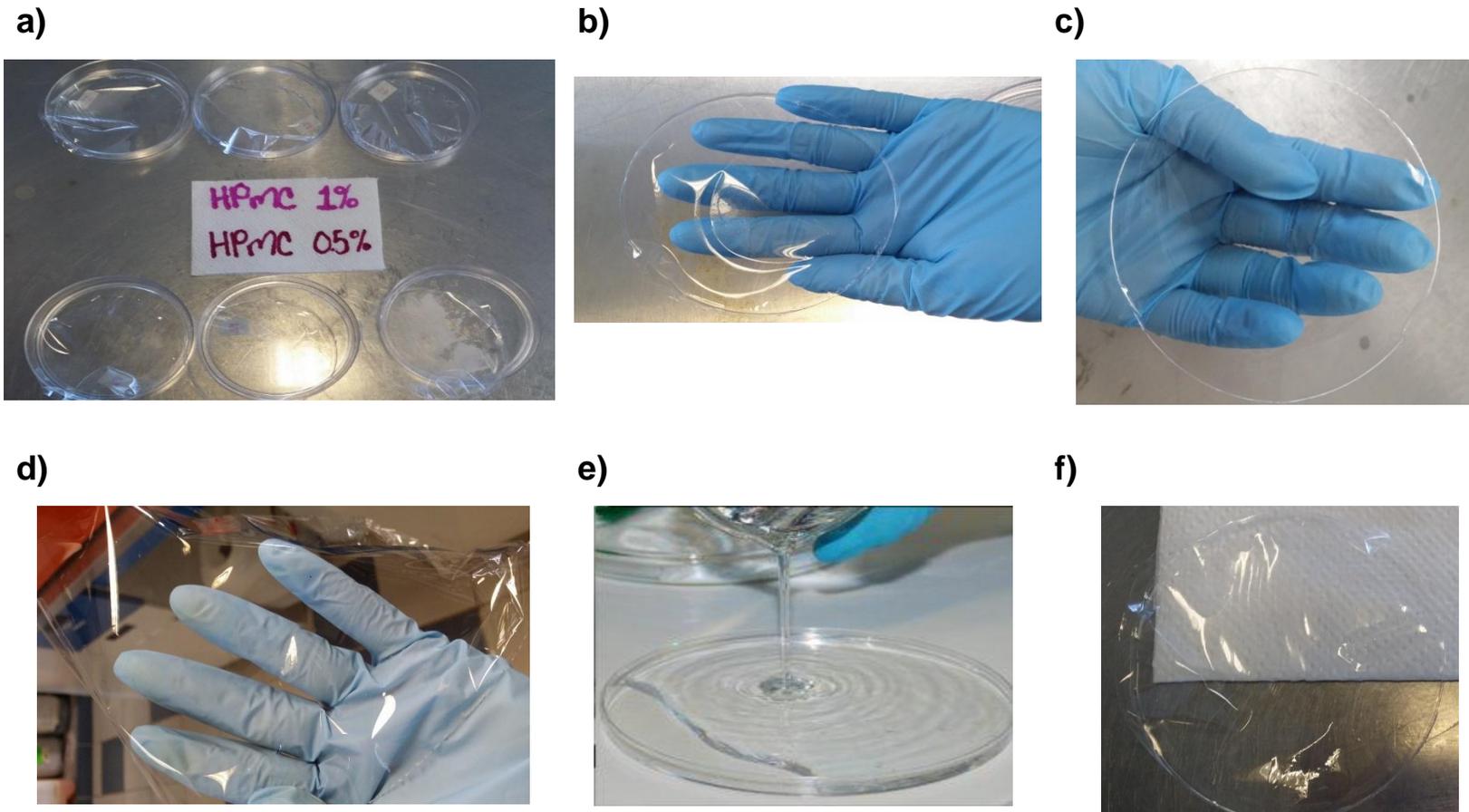


Figura 16 Películas elaboradas con diferentes formulaciones de HPMC

a) Películas elaboradas con 0.5% y 1.0% de HPMC con 50%_{bsp} de glicerol, **b)** Película de 1.5% de HPMC y 50%_{bsp} glicerol, **c)** Película rígida elaborada con 2.0% de HPMC y 50%_{bsp} de glicerol, **d)** Película de 0.5% HPMC sin glicerol. **e)** Solución filmogénica de 2.0% HPMC sin glicerol. **f)** Película de 2.0% HPMC sin glicerol.

7.2 Permeabilidad al Vapor de agua

La permeabilidad al vapor de agua (PVA) es una propiedad importante de películas comestibles, debido a que la mayoría de las películas a base de biopolímeros son propensas a plastificarse con agua, lo cual modifica las características de la matriz polimérica (Deng et al., 2009). Las películas de HPMC han resultado ser flexibles, muy transparentes, maleables, sin embargo esto no es suficiente para que se considere un buen recubrimiento comestible, por lo que se ha buscado analizar el comportamiento de la adición o no del plastificante, para poder observar si éste influye en los resultados de permeabilidad de las películas de HPMC.

Para las determinaciones de PVA se colocaron las películas en celdas de aluminio con sello hermético, cuidando de que el lado que tuvo contacto con el molde en el que se elaboraron estuviera hacia el interior de la celda de prueba, sin embargo, se pudo comprobar que si se colocaba de lado contrario, los resultados no se ven alterados. La determinación de PVA se realizó a 25°C con un gradiente de humedad relativa 60%/0%, los resultados se muestran en la Tabla 5.

De acuerdo a la Tabla 5, los valores de PVA de las películas a las que se les agregó glicerol disminuyeron con la concentración de HPMC. Existió diferencia significativa a partir de 1.5% HPMC. Este efecto se debe principalmente a la concentración de polímero, ya que el plastificante estuvo presente en la misma proporción en las cuatro formulaciones (i.e. 50% del peso de HPMC). Contrastando los datos de PVA con los espesores de las películas, se puede especular que las dos formulaciones con mayor concentración de HPMC (1.5 y 2%) y en presencia de glicerol, generan matrices poliméricas más compactas que incorporan al glicerol, pero posiblemente los espacios libres de polímero o poros de la película son de menor tamaño o en menor proporción para generar matrices

poliméricas densas, compactas y menos permeables al vapor de agua. Por otra parte, las películas sin glicerol, presentan pocas diferencias en PVA al incrementar la concentración de HPMC, los valores están en el mismo orden de magnitud y no existió diferencia significativa entre ellos. Al comparar las formulaciones con y sin presencia de glicerol, es evidente que la incorporación de plastificante genera películas más permeables al vapor de agua, lo cual se esperaba debido a la incorporación de un plastificante hidrofílico en la matriz polimérica. Se ha reportado que en las películas más hidrofílicas, la PVA aumenta por la plastificación de la red polimérica debido a la sorción de agua que da lugar a una estructura menos densa, con mayor movilidad molecular, permitiendo una mayor permeación y difusión de agua a través de ella (Morilion et al., 2002).

Tabla 5 Valores de PVA por cada película

Película	PVA (g m/(s Pa m²))
HPMC 0.5% Glicerol 50% _{bsp}	$1.45 \times 10^{-10D} \pm 2.63 \times 10^{-11}$
HPMC 1.0% Glicerol 50% _{bsp}	$1.13 \times 10^{-10C} \pm 1.86 \times 10^{-11}$
HPMC 1.5% Glicerol 50% _{bsp}	$6.17 \times 10^{-11A,B} \pm 6.74 \times 10^{-12}$
HPMC 2.0% Glicerol 50% _{bsp}	$6.91 \times 10^{-11B} \pm 5.04 \times 10^{-12}$
HPMC 0.5% sin Glicerol	$2.43 \times 10^{-11A} \pm 3.92 \times 10^{-12}$
HPMC 1.0% sin Glicerol	$2.90 \times 10^{-11A} \pm 1.30 \times 10^{-12}$
HPMC 1.5% sin Glicerol	$3.78 \times 10^{-11A,B} \pm 3.05 \times 10^{-12}$
HPMC 2.0% sin Glicerol	$5.13 \times 10^{-11A,B} \pm 9.63 \times 10^{-12}$

Valores promedio (4 películas) \pm desviación estándar. Letras diferentes en superíndices indican diferencias significativas ($p < 0.05$) (Comparación de medias de Tukey).

En la Tabla 6 se presentan valores de PVA y condiciones experimentales usadas en su determinación de algunas películas biopoliméricas que se han reportado en la literatura. Estos valores hacen referencia a que la presencia del glicerol tiene una buena influencia al aumentar la permeabilidad, debido a que es una molécula

hidrofílica que se adhiere a las cadenas poliméricas adyacentes, causando un incremento en el volumen del sistema, disminuyendo entonces atracciones entre moléculas, facilitando la migración de las moléculas de vapor de agua a través de la matriz polimérica (Bangyekan et al., 2006).

La Tabla 6 muestra que Phan *et al.*, realizó en el 2005 un estudio en películas elaboradas a base de HPMC y sus resultados de PVA fueron mayores a los obtenidos en este trabajo, aun cuando se encuentran en el mismo orden de magnitud, Por otra parte, no obstante la adición de cera de abeja y ácido esteárico, Sothornvit en el 2009 reportaron valores de PVA mayores en dos órdenes de magnitud a los reportados en este trabajo, mientras que García *et al.*, en el 2004 reportaron para películas comestibles elaboradas con metilcelulosa (otro derivado de la celulosa) valores de PVA cercanos a los reportados en este trabajo. En general, las películas elaboradas a base de derivados de celulosa han resultado menos permeables al vapor de agua que las elaboradas con almidones (Tabla 6), lo cual responde a la mayor hidrofiliidad de estos últimos.

Tabla 6 Permeabilidad al vapor de agua de películas poliméricas

Película	Condiciones experimentales	Normatividad PVA	PVA (g m/(s Pa m ²))	Referencia
BIOPOLÍMEROS				
Almidón de maíz de alta amilosa	30°C Gradiente 100/10 %HR	ASTM E96 (1995)	4×10 ⁻¹⁰	Bertuzzi <i>et al.</i> , 2007
Almidón de arroz/quitosano (2:1)	25°C Gradiente 0/60 9 %HR	ASTM E96-92 (1993)	4.63×10 ⁻⁸	Bourtom y Chinnan, 2008
Almidón de tapioca 2%	32°C Gradiente 0/65% HR	ASTM E96-00 (2000)	12.1×10 ⁻¹⁰	Vásconez <i>et al.</i> , 2009
HPMC	25°C Gradiente 22/84 %HR	ASTM E96-80 (1980)	19.73×10 ⁻¹¹	Phan <i>et al.</i> , 2005

HPMC/20% cera de abeja: ácido esteárico	28°C Gradiente 100/0 %HR	ASTM E96-95 (1995)	1.06×10^{-9}	Sothornvit, 2009
Metilcelulosa	25°C Gradiente 0/75 %HR	ASTM E96 (1995)	7.55×10^{-11}	García <i>et al.</i> , 2004

HPMC: hidroxipropilmetilcelulosa; NR: no reportado. Fuente: Adaptada de Aguirre-Loredo, 2011.

7.1.3 Permeabilidad al oxígeno

La Tabla 7 muestra que de forma general, los resultados de permeabilidad al oxígeno (PO_2) de las películas a base de HPMC. Las formulaciones con glicerol presentaron valores muy bajos de PO_2 , mientras que aquellas formulaciones sin glicerol presentaron valores en el orden de 10^{-10} sin diferencia significativa entre ellas.

Tabla 7 Valores de permeabilidad al oxígeno (PO_2) de películas a base de HPMC

Película	PO_2 ($g\ m\ s^{-1}\ Pa^{-1}\ m^{-2}$)
HPMC 0.5% Glicerol 50%	$3.08 \times 10^{-15A} \pm 9.81 \times 10^{-16}$
HPMC 1.0% Glicerol 50%	$7.67 \times 10^{-12D} \pm 3.21 \times 10^{-13}$
HPMC 1.5% Glicerol 50%	$9.40 \times 10^{-14C} \pm 2.76 \times 10^{-15}$
HPMC 2.0% Glicerol 50%	$3.02 \times 10^{-14B} \pm 3.09 \times 10^{-15}$
HPMC 0.5% sin Glicerol	$1.74 \times 10^{-10E} \pm 4.32 \times 10^{-11}$
HPMC 1.0% sin Glicerol	$3.10 \times 10^{-10E} \pm 8.23 \times 10^{-11}$
HPMC 1.5% sin Glicerol	$2.26 \times 10^{-10E} \pm 6.47 \times 10^{-11}$
HPMC 2.0% sin Glicerol	$2.66 \times 10^{-10E} \pm 5.87 \times 10^{-11}$

Valores promedio (3 películas) \pm desviación estándar. Letras diferentes en superíndices indican diferencias significativas ($p < 0.05$) (Comparación de medias de Tukey).

Generalmente, las películas a base de biopolímeros presentan baja permeabilidad al oxígeno debido a que esta molécula es poco soluble en matrices de carácter hidrofílico (polisacáridos, proteínas). Algunos datos de PO_2 de películas biopoliméricas se muestran en la Tabla 8, comparando esos datos con los obtenidos en este trabajo, es evidente que las películas de HPMC son menos permeables al oxígeno que las de quitosano (Casariego et al., 2009), pectina (Sothornvit y Pitak, 2007) e incluso carboximetilcelulosa (Valle-Guadarrama et. al.

2008). Esta baja permeabilidad al oxígeno puede ser aprovechada para proteger alimentos susceptibles a oxidación.

En la Tabla 8 también se presentan los valores de PO_2 de películas de polímeros sintéticos comerciales de uso alimentario. Los valores de PO_2 de las películas estudiadas en este trabajo son cercanos a los reportados para películas de acetato de celulosa, celofán, nylon, polietileno de alta densidad y polipropileno.

Tabla 8 Permeabilidad al oxígeno de películas poliméricas y sintéticas

Película	Condiciones experimentales	Normatividad PO ₂	Po ₂ (g/m ⁻¹ s ⁻¹ Pa ⁻¹)	Referencia
BIOPOLÍMEROS				
Almidón de maíz	20°C – 63.8% HR	NR	3.31×10 ⁻¹⁶	García <i>et al.</i> , 2000
Goma arábica 30%	Detallado en artículo	NR	5.22×10 ⁻¹²	Valle-Guadarrama <i>et al.</i> , 2008
Metilcelulosa	25°C – 0% HR	NR	7.87×10 ⁻¹⁴	Ayranci y Tunc, 2003
CMC 0.25%	Detallado en artículo	NR	5.54×10 ⁻¹²	Valle-Guadarrama <i>et al.</i> , 2008
Quitosano 1%	NR	ASTM D3985-02 (2002)	3.29×10 ⁻⁹	Casariego <i>et al.</i> , 2009
Quitosano 1.5%			2.41×10 ⁻⁹	
Quitosano 2.0%			2.47×10 ⁻⁹	
Pectina 1%	25°C – 50% HR	NR	2.08×10 ⁻¹¹	Sothornvit y Pitak, 2007

SINTÉTICAS

Acetato de celulosa	30°C – 63.8% HR	NR	3.31×10^{-16}	García <i>et al.</i> , 2000
Celofán	Detallado en artículo	NR	5.22×10^{-12}	Valle-Guadarrama <i>et al.</i> , 2008
Nylon (poliamida)	25°C – 0% HR	NR	7.87×10^{-14}	Ayranci y Tunc, 2003
PEBD	NR	NR	1.55×10^{-17}	García <i>et al.</i> , 2000
PEAD (densidad 0.96 g/cm ³)	25°C – 30°C	NR	1.18×10^{-14}	Henry, 1997
PEAD (densidad 0.964 g/cm ³)	25°C	NR	4.32×10^{-15}	Yasuda y Stannett (1989) en Singh y
Polipropileno	25°C	NR	2.46×10^{-14}	Heldman, 2003

Poli vinil acetato	25°C	NR	5.35×10^{-15}	Yasuda y Stannett (1989) en Singh y Heldman, 2003
Poli vinil alcohol	25°C	NR	9.53×10^{-17}	Heldman, 2003
PVC	25°C	NR	4.85×10^{-16}	Yasuda y Stannett (1989) en Singh y Heldman, 2003
PET	25°C	NR	3.21×10^{-16}	Rogers (1964) en Henry, 1997

CMC: carboximetilcelulosa; PEAD: polietileno de alta densidad; PEBD: polietileno de baja densidad; PET: tereftalato de polietileno; PVC: cloruro de polivinilo; NR: no reportado.

Fuente: Adaptado de Aguirre-Loredo, 2011.

7.1.4 Solubilidad

El porcentaje de solubilidad en agua de las películas se muestra en la Tabla 9. Todas las películas demostraron ser totalmente solubles, el material es muy hidrofílico lo que hace que el recubrimiento se disuelva fácilmente en agua, por lo que estas película no podrían aplicarse en alimentos con alto contenido de humedad. Sin embargo, la solubilidad alta y su biocompatibilidad las hacen candidatas a funcionar como recubrimientos comestibles de alimentos de baja humedad, vehículos de compuestos bioactivos, por ejemplo en recubrimientos con antioxidantes o antimicrobianos en donde es deseable que éstos difundan fácilmente del recubrimiento al alimento, películas o partículas con bioactivos en donde éstos deben liberarse una vez disuelta la partícula o película (vehículos de fármacos, probióticos, etc), entre otras aplicaciones. En la Figura 17 se muestra una película de 1.0% HPMC con la adición de glicerol, elaborada en un molde especial para posteriormente ser cortada con las medidas establecidas para llevar a cabo la prueba de solubilidad. La película es translúcida y completamente maleable, lo que facilita el proceso de la prueba.

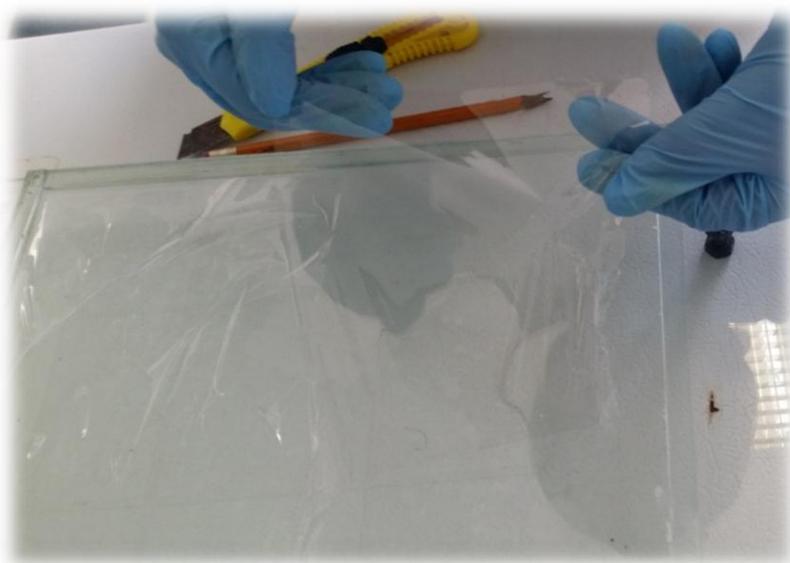


Figura 17 Película de HPMC al 1% para prueba de solubilidad

Tabla 9 Valores experimentales de solubilidad de recubrimientos de HPMC con glicerol

Tratamiento	Solubilidad (%)	Desv. Estándar
HPMC 0.5% Glicerol 50%	94.06 ^B	4.09
HPMC 1.0% Glicerol 50%	95.90 ^B	2.39
HPMC 1.5% Glicerol 50%	95.72 ^B	2.35
HPMC 2.0% Glicerol 50%	98.27 ^B	0.89
HPMC 0.5% sin glicerol	79.84 ^A	4.05
HPMC 1.0% sin glicerol	90.41 ^B	2.21
HPMC 1.5% sin glicerol	89.65 ^B	3.37
HPMC 2.0% sin glicerol	94.64 ^B	0.99

Determinaciones realizadas a 25 °C. Letras diferentes indican diferencias significativas ($p < 0.05$) (Comparación de medias de Tukey).

Haciendo una comparación con los datos anteriores, se puede observar de forma general, que el porcentaje de solubilidad fue mayor en las formulaciones con glicerol, lo cual se debe al efecto que tiene el plastificante de incrementar el espacio entre cadena-cadena de la matriz polimérica, aumentar la movilidad de las cadenas poliméricas y por lo tanto el volumen libre, lo cual facilita la absorción de agua (McHugh y Krochta, 1994c), como se discutió en sección 2.6.2 de este trabajo.

VIII. Conclusiones

Los recubrimientos comestibles hechos con hidroxipropilmetilcelulosa son totalmente transparentes, maleables, sin olor y sin sabor. Se obtuvieron películas delgadas y homogéneas de 22 a 56 μm sin plastificante y de 58 a 106 μm con plastificante.

Los valores de permeabilidad al vapor de agua (PVA) de las películas aumentaron en las formulaciones con plastificante; en ese sentido, las formulaciones de 1.5% y 2.0% de HPMC con el 50% de plastificante resultaron ser las formulaciones óptimas entre todas las evaluadas en este trabajo, ya que sus valores de PVA (6.17 a 6.91×10^{-11} $\text{g m}/(\text{s Pa m}^2)$) no mostraron diferencia significativa con las películas elaboradas sin plastificante (2.43 a 5.13×10^{-11} $\text{g m}/(\text{s Pa m}^2)$), por lo que estas formulaciones (HPMC 1.5 y 2% con 50%_{obsp} glicerol) podrían ser utilizadas como empaques o recubrimientos en alimentos de baja humedad o humedad intermedia.

La permeabilidad al oxígeno (PO_2) de las películas de HPMC en general fue muy baja, las formulaciones con plastificante fueron las menos permeables al oxígeno (7.67×10^{-12} a 3.08×10^{-15} $\text{g m}/(\text{s Pa m}^2)$), con valores en el mismo orden de magnitud que los reportados en películas de celofán, polietileno y polipropileno.

Las películas de HPMC presentaron solubilidad alta en agua, cercana al 100% en las formulaciones con plastificante, lo cual las identifica como de fácil biodegradación.

El hecho de que las películas comestibles de HPMC sean totalmente translúcidas, es un aspecto benéfico para su aplicación en alimentos, porque pueden ser utilizadas en alimentos como frutas y vegetales, o cualquier otro en el que mostrar la “frescura de su apariencia”, el color o brillo, es importante para conocer las condiciones de consumo en el que el producto se encuentra.

IX. Recomendaciones

Para poder utilizar alguna de las formulaciones utilizadas en este proyecto de investigación, es importante que se tomen en cuenta las características del alimento o producto al que se le va a aplicar el recubrimiento. Por otra parte, es importante evaluar las propiedades mecánicas de las películas estudiadas para conocer la fuerza de tensión de la película, su elongación máxima, la resistencia al desgarre, resistencia al estallido, resistencia al doblamiento, la escala de sellado por calor, entre otros. Y así poder tomar una mejor decisión acerca de la formulación y del material a utilizar a partir de un estudio más completo de estas películas.

Se sugiere aplicar las mejores formulaciones obtenidas en este trabajo en distintos alimentos y hacer un análisis de su vida de anaquel, monitoreando las condiciones ambientales.

También sería una buena opción incorporar mezclas de polímeros, ya sabiendo cómo se comporta el HPMC, agentes hidrofóbicos e incluso partículas (en tamaño nano o micro) para reforzar la red de HPMC y disminuir aún más la PVA.

X. Referencias

- Aguirre Loredo, Rocío Yaneli. Efecto del ácido oleico sobre las propiedades de transferencia de masa de películas biodegradables de Quitosano. Cd. Reynosa Tamaulipas, Noviembre 2011.
- Akiyama, E., Kashimoto, A., Fukuda, K., H., Suzuki, T., Kitsuki, T. (2005). Thickening properties and emulsification mechanisms of new derivatives of polysaccharides in aqueous solution. *Journal of colloid and interface science*, 282(2), 448-457.
- Arvanitoyannis, I., Nakayama, A., & Aiba, S-i. (1998). Edible films made from hydroxypropyl, starch and gelatin and plasticized by polyols and water. *Carbohydrate Polymers*, 36, 105-119.
- ASTM E-96-00 2000. Standard Test Methods for Water Vapor Transmission of Materials.
- ASTM 2005. Standard test method for determining anaerobic biodegradation of plastic materials under high solids anaerobic digestion conditions. EE.UU.
- Avena-Bustillos, R.J.; Krochta, J.M. 1993. Water vapor permeability of caseinate based edible films as affected by pH, calcium crosslinking and lipid content. *J. Food Sci.*, 58(4):904-907.
- Ayrancy, E.; Buyuktas, B.S.; Cetin, E.E. 1997. The effect of molecular weight of constituents on mechanical properties of cellulose-based edible films. *Lebensm. Wiss. u. Technology.*, 30(1):101-104.
- Badui, D. S. (2012). *Química de los Alimentos*. 5ª edición. Pearson, pp. 78-80.
- Baldwin, E.A. 1994. Edible coatings for fresh fruits and vegetables: past, present and future. Eds. J.M. Krochta; E.A. Baldwin; M.O. Nisperos-Carriedo, Technomic Publishing Co., Inc. Lancaster, U.S.A., pp. 24-64.

- Bangyekan, C., Aht-Ong, D., & Srikulkit, K. (2006). Preparation and properties evaluation of chitosan-coated cassava starch films. *Carbohydrate polymers*, 63, 61-71.
- Bertuzzi, M. A., Castro Vidaurre, E. F., Armada, M., & Gottifredi, J. C. (2007). Water vapor permeability of edible starch based films. *Journal of Food Engineering*, 80, 972-978. Estudio de la permeabilidad al vapor de agua de films comestibles para recubrir alimentos. Buenos Aires, Argentina 2002.
- Biquet, B.; Labuza, T.P. 1988. Evaluation of the moisture permeability characteristics of chocolate films as an edible moisture barrier. *J. Food Sci.*, 53(4):989-998.
- Bovey, F., Winslow, E. (1981). *Macromolecules, an Introduction to Polymer science*, 518. Academic Press, NY-USA.
- Bosquez-Molina E. 2003. "Elaboración de recubrimientos comestibles formulados con goma de mezquite y cera de candelilla para reducir la cinética de deterioro en fresco del limón persa (*Citrus latifolius* Tanaka)." Tesis de doctorado. Universidad Autónoma Metropolitana campus Iztapalapa. México, 2003.
- Buera, P.; Karel, M. 1993. Application of the WLF equation to describe the combined effects of moisture and temperature on non-enzymatic browning rates in food systems. *J. Food Process. Pres.*, 17:31-45.
- Burdock, G. A. (2010). En *Fenaroli's handbook of flavor ingredients*. Taylor and Francis Group.
- Brownsey, G. y Redout, M. (1985) Rheological characterization of microcrystalline cellulose dispersions: Avicel RC 591. *J. Food Technology*. 20:237.
- Calderón Aguirre, A. G. (2014). Propiedades físicas y bioactividad de películas biopoliméricas con agentes antimicrobianos producidos por bacterias ácido-lácticas. Tesis de Maestría en Ciencia de Alimentos, ICAp-UAEH. México.

- Calderón-Aguirre, A.G; Chavarría-Hernández, N., Mendoza-Mendoza, B., Vargas-Torres, A., García-Hernández, E., Rodríguez-Hernández, A.I. (2015). Antilisterial activity and physical-mechanical properties of bioactive caseinate films, *CyTA-Journal of Food*, 13 (4), 483-490.
- Calvet, Enrique (1995). *Química General aplicada a la Industria*. Barcelona. Salvat Editores. pp.236-238.
- Callegarin, F.; Quezada-Gallo, J.A.; Debeaufort, F.; Voilley, A. 1997. Lipids and biopackaging. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 74(10):1183-1192.
- Cazacu, G., Popa, V. (2005). *Polysaccharide: Structural diversity and functional versatility*. Chapter 48: Blends and composites based on cellulose materials. Copyright by Marcel Dekker.
- Coffey, D., Bell A., Henderson A. (1995). Cellulose and cellulose derivatives. In Stephen A. M. [ed.], *Food Polysaccharides and their applications*, 123-153. Marcel Dekker, NY-USA.
- Contreras-Medelin R. Estimation of moisture transfer rates through food packaging material under frozen storage conditions. M.S. Thesis University of Minnesota, St. Paul, 1980.
- Cuq, B.; Gontard, N.; Cuq, J.L.; Guilbert, S. 1998. Selected functional properties of fish myofibrillar protein-based films as affected by hydrophilic plasticizers. *J. Agr. Food Chem.*, 45(3):622-626.
- Debeaufort, F.; Voilley, A. 1995. Effect of surfactants and drying rate on barrier properties of emulsified edible films. *Int. J. Food Science. Technology.*, 30:183-190.
- Debeaufort, F.; Quezada-Gallo, J. A. and Voilley, A. (1998). Edible films and coatings: Tomorrow`s packagings: A review. *Critical Reviews in Food Science*, 38, 299-313.

- Deng, Y., Zhu, L. W., Luo, W., Xiao, C. L., Song, X. Y., & Chen, J.S. (2009). Changes in physical properties of chitosan films at subzero temperatures. *Ital. J. Food Science*, 21(4), 487-497.
- Donhowe, I.G. 1993. Water vapor and oxygen permeability of wax films. *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 70(9):867-873.
- Donhowe I. G., Fennema O. (1994). Edible films and coatings: characteristics, formation, definitions, and testing methods. In: Krochta JM, Baldwin EA, Nisperos Carriedo NO editors. *Edible coatings and films to improve food quality*. Lancaster, Pa: Technomic Pub Co. 1-24.
- Fennema, O.; Donhowe, I.; Kester, J.J. 1994. Lipid type and location of the relative humidity gradient influence on the barrier properties of lipids to water vapor. *J. Food Eng.*, 22:225-239.
- Gontard, N.; Duchez, C.; Cuq, J.L.; Gilbert, S. 1994. Edible composite films of wheat gluten and lipids: water vapor permeability and other physical properties. *Int. J. Food. Sci. Technol.*, 29:39-50.
- Guilbert, S. 1986. Technology and application of edible protective films. In Mathlouthi, M. (Ed.), *Food packaging and preservation*, p. 371–394. London, UK: Elsevier Applied Science.
- Guilbert, S. y Biquet, B. (1995). Películas y envolturas comestibles. En *embalaje de los alimentos de gran consumo*. Editores: G. Bureau, J. L. Multon. Editorial Acribia Zaragoza.
- Han, J. H., Gennadios a (2005). Edible films and coatings: a review. In: Han J H (Ed.), *Innovations in Food Packaging*. Oxford, UK: Elsevier Academic Press, pp. 239–262.
- Hagenmaier, R. D.; Shaw, P.E. 1992. Gas permeability of fruit coating waxes. *J. Am. Soc. Hort. Sci.*, 117(1): 105-109.

- Hagenmaier, R.D. y Baker, R.A. 1996. Edible Coatings from Candelilla Wax Microemulsions. *J. Food Sci.* 61:562-565.
- Herrera Vázquez A. D., Hernández Ahuactzi I.F., Hernández Guerrero M., Guevara García J.A. 2015. Películas biodegradables a partir de hidroxipropilmetilcelulosa (HPMC), caseína, glicerol y aceite de ricino. Artículo pp. 1-14.
- Jongjareonrak, A.; Benjakul, S.; Visessanguan, W.; Tanaka, M. 2006. Fatty acids and their sucrose esters affect the properties of fish gelatin-based film. *Eur. Food Res. Technol.*, 222:650-657.
- Kamper, S.L.; Fennema, O. 1984a. Water vapor permeability of an edible, fatty acid, bilayer film. *J. Food Sci.*, 49:1482-1485.
- Kamper, S.L.; Fennema, O. 1984b. Water vapor permeability of edible bilayer films. *J. Food Sci.*, 49:1478-1481.
- Kamper, S.L.; Fennema, O. 1985. Use an edible film to maintain water and vapor gradients in foods. *J. Food Sci.*, 50:382-384.
- Kester, J.J. y Fennema, O.R. 1986. Edible Films and Coatings. A Review. *Food Technol.* 40: 47-59.
- Kester J. J., Fennema O. (1989a). An edible film of lipids and cellulose ethers: barrier properties to moisture vapor transmission and structural evaluation. *J Food Sci.* 54:1383-1389.
- Kobayashi, K., Huang, C., y Lodge, T. (1999) Thermorreversible gelation of a aqueous methylcellulose solutions. *Macromolecules*, 32, 7070-7077.
- Koelsch, C.M.; Labuza, T.P. 1992. Functional, physical and morphological properties of methyl cellulose and fatty acid-based edible barriers. *Lebensm. Wiss. u. Technol.*, 25:404-411.
- Kondo, T. (1993). Preparation of 6-O-alkyl celluloses. *Carbohydrates. Res.* 283:231.

- Krochta, J.M. 1990. Emulsion film on food products to control mass transfer. En Food Emulsion and Foams: Theory and Practice. Eds. E.L.
- Krochta, J.M., E.A. Baldwin and M.O. Nisperos-Carriedo, 1994. Edible Coating and Films to Improve Food Quality. Technomic Pub Co., Lancaster, USA.
- Landmann, W.; Lovegren, N.V.; Feuge, R.O. 1960. Permeability of some fat products to moisture. J. Am. Oil Chem. Soc., 37:1-4.
- Mahmoud, R.; Savello, P.A. 1992. Mechanical properties of an water vapour transferability through whey protein films. J. Dairy Sci., 75:942-946.
- Mahmoud, R.; Savello, P.A. 1993. Solubility and hydrolyzability of films produced by transglutaminase catalytic cross-linking of whey proteins. J. Dairy Sci., 76:29-35.
- Marchessault, R., Sundararajan, P. (1983). Cellulose. In G. O. Aspinall [ed.]. THE POLYSACCHARIDES, Vol 2, 11. Academic Press, NY-USA.
- Martín-Belloso O, Soliva-Fortuny RC, Baldwin E (2005) Conservación mediante recubrimientos comestibles. En: Nuevas tecnologías de conservación de productos vegetales frescos cortados. G González-Aguilar, A Gardea, F Cuamea-Navarro (eds.). pp. 341-356. México: CIAD.
- Martin-Polo, M.; Voilley, A.; Blond, G.; Colas, B.; Mesnier, M.; Floquet, N. 1992. Hydrophobic films and their efficiency against moisture transfer. 2. Influence of the physical state. J Agr. Food Chem., 40:413-418.
- Martinez-Navarrete, N.; Andres, A.; Chiralt, A.; Fito, P. 1998. Transiciones de fase en alimentos. En Termodinámica y cinética de sistemas alimento entorno. Ed. Servicio de Publicaciones de la Universidad Politecnica de Valencia, Valencia, pp. 220-276.
- Miller, K.S.; Krochta, J.M. 1997. Oxygen and aroma barrier properties of edible films: A review. Trends Food Sci. Technol., 8:228-237.

- Miramont, Sofía, 2012. Recubrimientos elaborados a partir de biopolímeros para el soporte de sustancias con actividad antimicrobiana: carvacrol y sorbatos. Buenos Aires.
- McHugh, T.H.; Avena-Bustillos, R.; Krochta, J.M. 1993. Hydrophilic edible films: modified procedure for water vapor permeability and explanation of thickness effects. *J. Food Sci.*, 58(4): 899-903.
- McHugh, T., Krochta, J. (1994a). Sorbitol-vs glycerol-plasticized whey protein edible films: Integrated oxygen permeability and tensile property evaluation. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 42, 841-845.
- McHugh, T. H.; Krochta, J.M. 1994b. Dispersed phase particle size effects on water vapor permeability of whey protein-beeswax edible emulsion films. *J. Food Process. Pres.*, 18:173-188.
- McHugh, T. H.; Krochta, J.M. 1994c. Sorbitol-vs glycerol-plasticized whey protein edible films: integrated oxygen permeability and tensile property evaluation. *J. Agr. Food Chem.*, 42(4): 841-845.
- Morillon, V.; Debeaufort, F.; Blond, G.; Capelle, M.; Voilley, A. 2002. Factors affecting the moisture permeability of lipid-based edible films: a Review. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, 42:67-89.
- Nahringbauer, I. (1995). Dynamic surface tension of aqueous polymer solutions, ethyl(hydroxyethyl)cellulose (BERMOCOLL cst-103). *Journal of colloid and interface science*, 176(2), 318-328.
- Navarro.T.M.L. 2007. Efecto de la composición de recubrimientos comestibles a base de hidroxipropilmetilcelulosa y cera de abeja en la calidad de ciruelas, naranjas y mandarinas. Universidad Politécnica de Valencia.
- Noguchi, H. 1981. Hydratation around hydrophobic groups. En *Water activity: influences on food quality*. Ed. L.B. Rockland; G.F. Stewart, Academic Press, Inc. New York U.S.A., pp. 281-293.

- Orliac, O.; Rouilly, A.; Silvestre, F.; Rigal, L. 2002. Effects of additives on the mechanical properties, hydrophobicity and water uptake of thermo-moulded films produced from sunflower protein isolate. *Polymer*, 43: 5417-5425.
- Park, H.J.; Weller, C.L.; Vergano, P.J.; Testin, R.F. 1993. Permeability and mechanical properties of cellulose-based edible films. *J. Food. Sci.*, 58(6):1361-1364,1370.
- Park H.J., Chinnan M. S. (1995). Gas and water vapor barrier properties of edible films from protein and cellulosic materials. *J Food Eng.* 25:497-507.
- Pascatt, B. 1985. Study of some factors affecting permeability. En *Polymer permeability*. Ed. J. Comyn, Elsevier Applied Science Publishers, New York, U.S.A., pp. 7-24.
- Petersson, M.; Stading, M. 2005. Water vapour permeability and mechanical properties of mixed starch-monoglyceride films an effect on film forming conditions. *Food hydrocolloids*, 19:123-132.
- Pinotti, García, Martino y Zaritzky, 2007. Study on microstructure and physical properties of composite films based on chitosan and methylcellulose. Buenos Aires, Argentina.
- Quezada-Gallo. J.A.; Debeaufort, F.; Callegarin, F.; Voilley, A. 2000. Lipid hydrophobicity, physical state and distribution effects on the properties of emulsion-based films. *J. Membrane Sci.*, 180:37-46.
- Quintero Cerón J.; Falguera Pascual V. y Muñoz Hernández J. Películas y recubrimientos comestibles: importancia y tendencias recientes en la cadena hortofrutícola. *Revista Tumbaga* (2010), 5, 93-118. Disponible en: <http://revistas.ut.edu.co/index.php/TUMBAGAV/article/viewFile/459/366>
- Robertson G.L (2008). State of the art biobased food packaging materials. En E. Chiellini (Ed.), *Environmentally compatible food packaging* (pág. 3-28). Woodhead Publishing Limited.

- Roblejo Perea L.A. 2009. Evaluación de la aplicación de coberturas de quitosano en la conservación de tomates. Tesis de licenciatura, Instituto de Farmacia y Alimentos. Universidad de la Habana, Cuba.
- Rodríguez Hernández M., Sánchez G. L., González M. C., Cháfer M., Vargas M. 2011. Caracterización de recubrimientos comestibles a base de HPMC con aceite esencial de bergamota. Universidad Politécnica de Valencia. pp. 1-20.
- Rojas Graü Maria A. 2006. "Recubrimiento y sustancias de origen natural en manzana fresca cortada: Una nueva estrategia de conservación." Tesis de doctorado. 58 Departamento de Tecnología de Alimentos. Universidad de Lleida. España.
- Roos, Y.; Karel, M. 1991. Applying state diagrams to food processing and development. *Food Technol.*, 21:72-74.
- Sánchez-Gonzales L, M Vargas, C Gonzales-Martinez, M chafer, A Chiralt. "Incorporación de productos naturales en recubrimientos comestibles para la conservación de alimento." VIII Congreso SEAE Bullas, Departamento de Tecnología de Alimentos, Instituto Universitario de Ingeniería de Alimentos para el Desarrollo, Universidad Politécnica de Valencia. 2008.
- Sarkar, N. & Walker, L. 1995. Hydration-deshydration properties of methylcellulose and hydroxypropylmethylcellulose. *Carbohydrate Polymers*, 27, 177-185.
- Shellhammer, T. H.; Krochta, J.M. 1997. Whey protein emulsion film performance as affected by lipid type and amount. *J. Food Sci.*, 62(2):390-394.
- Sears, J.K.; Darby, J.R. 1982. Mechanism of Plasticizer Action. En *The technology of plasticizers*. Eds. J.K. Sears; J.R. Darby, John Wiley & Sons, New York, U.S.A., pp 35-77.
- Singh, R.P.; Heldman, D.R. 2003. *Introduction to food engineering*. Academic Press. Elsevier Science. Great Britain. pp. 521.

- Sothornvit, R. and Krochta, J. M. (2001). Plasticizer effect on mechanical properties of β -lactoglobulin films. *Journal of Food Engineering*, 50, 149-155.
- Sothornvit, R.; Reid, D.S.; Krochta, J.M. 2002. Plasticizer effect on the glass transition temperature of beta-lactoglobulin (β -Lg) films. *Trans. Am. Soc. Agr. Eng.*, 45(5), 1479-1484.
- Sothornvit, R.; Krochta, J.M. 2005. Plasticizers in edible films and coatings. En *Innovations in Food Packaging*. Ed. J.H. Han, Elsevier Publishers, New York, U.S.A., pp.403-433.
- Talens, P.; Krochta, J.M. 2005. Plasticizing effects of beeswax and carnauba wax on tensile and water vapor permeability properties of whey protein films. *J. Food Sci.*, 70(3):239-243.
- UDELAR 2005 Estructura y Química de la madera. Department of forest products technology.
- Wilson, A.S. 1995. *Plasticizers: Principles and Practice*. Ed. The Institute of Materials, London. UK.
- Yang, L.; Paulson, A.T. 2000. Effects of lipids on mechanical and moisture barrier properties of edible gellan films. *Food Res. Int.*, 33:571-578.