



INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL

**CENTRO DE INVESTIGACION EN CIENCIA APLICADA Y
TECNOLOGIA AVANZADA**

AREA ALIMENTOS

**PROPIEDADES FISICAS Y MECANICAS DE
PELICULAS BIODEGRADABLES Y SU EMPLEO
EN EL RECUBRIMIENTO DE FRUTOS DE AGUACATE**

T E S I S

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
MAESTRO EN TECNOLOGIA AVANZADA**

PRESENTA:

ING. MIGUEL ANGEL AGUILAR MENDEZ

MEXICO, D. F. JUNIO DE 2005.





INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL
COORDINACION GENERAL DE POSTGRADO E INVESTIGACION

CARTA CESION DE DERECHOS

En la Ciudad de **México D. F.** el día **27** del mes de **mayo** del año **2005**, el (la) que suscribe **Miguel Angel Aguilar Méndez** alumno (a) del Programa de **Maestría en Tecnología Avanzada** con número de registro **021758**, adscrito a **CICATA- Unidad Legaria**, manifiesta que es autor (a) intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección del **Dr. Eduardo San Martín Martínez** y cede los derechos del trabajo intitulado **“Propiedades físicas y mecánicas de películas biodegradables y su empleo en el recubrimiento de frutos de aguacate”**, al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del autor y/o director del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a la siguiente dirección **email: miguel_agme@hotmail.com**. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

Miguel Angel Aguilar Méndez

Nombre y firma



INSTITUTO POLITECNICO NACIONAL
COORDINACION GENERAL DE POSGRADO E INVESTIGACION

ACTA DE REVISION DE TESIS

En la Ciudad de México siendo las 11:00 horas del día 27 del mes de abril del 2005 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de Tesis designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de CICATA Legaria para examinar la tesis de grado titulada:

Propiedades físicas y mecánicas de películas biodegradables y su empleo en el recubrimiento de frutos de aguacate

Presentada por el alumno:

Aguilar

Apellido paterno

Méndez

materno

Miguel Angel

nombre(s)

Con registro:

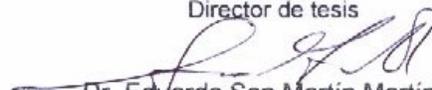
0	2	1	7	5	8
---	---	---	---	---	---

aspirante al grado de: **Maestro en Tecnología Avanzada**

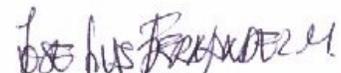
Después de intercambiar opiniones los miembros de la Comisión manifestaron **SU APROBACION DE LA TESIS**, en virtud de que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias vigentes.

LA COMISION REVISORA

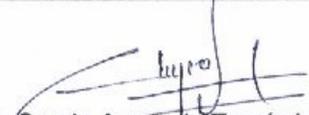
Director de tesis


Dr. Eduardo San Martín Martínez


M. C. Mónica Rosalía Jaime Fonseca


Dr. José Luis Fernández Muñoz


Dr. Alfredo Cruz Orea


Dr. Sergio-Armando Tomás Velázquez

EL PRESIDENTE DEL COLEGIO


Dr. José Antonio Iran Díaz Góngora


CENTRO DE INVESTIGACION
EN CIENCIA APLICADA Y
TECNOLOGIA AVANZADA

AGRADECIMIENTOS

A DIOS, por haberme permitido vivir y cumplir una meta más en mi vida.

Al CICATA-IPN, por brindarme la oportunidad de continuar con mi formación profesional.

Al Dr. Eduardo San Martín Martínez, por su confianza, amistad y dedicación.

A los Doctores: Alfredo Cruz Orea y Sergio Tomás Velázquez, por su colaboración y apoyo para con esta investigación.

A la M.C. Mónica Jaime Fonseca, por su ayuda, confianza y amistad.

A los Doctores: José Luis Fernández Muñoz y Miguel Angel Aguilar Fructis, por sus valiosas aportaciones para el mejoramiento del presente trabajo.

Muy especialmente a mis compañeros del postgrado: Yadira, Orlando, Araceli y María Eugenia, por su compañía, apoyo y sobretodo, amistad.

Al personal del laboratorio de Pruebas Físicas, por su ayuda desinteresada durante el desarrollo de esta investigación.

A Lety Cardona, por todo el apoyo brindado en la tramitación de documentos y becas.

A todo el personal de CICATA-IPN

A todos muchas gracias.

DEDICATORIA

*Con especial cariño y gratitud a las personas que me dieron la vida,
mis padres:*

Cristina Méndez Hidalgo y Roberto Aguilar Beltrán

*A mis hermanos: Ricardo, Oscar, Velia, Daniel y Roberto, por ser parte
importante en mi vida*

A mis sobrinos

A toda mi familia...

CONTENIDO GENERAL

	Pág.
CONTENIDO	6
INDICE DE TABLAS	10
INDICE DE FIGURAS	11
RESUMEN	14
SUMMARY	15
1. INTRODUCCION	16
2. ANTECEDENTES	19
2.1. PELICULAS COMESTIBLES Y RECUBRIMIENTOS	
BIODEGRADABLES	19
2.1.1. PELICULAS A BASE DE CARBOHIDRATOS	20
2.1.1.1. Celulosa y derivados.....	21
2.1.1.2. Goma gelán.....	22
2.1.1.3. Quitosán.....	22
2.1.1.4. Pululán.....	22
2.1.1.5. Alginato.....	23
2.1.1.6. Carragenanos, pectinas y agar-agar.....	23
2.1.1.7. Almidón.....	24
2.1.2. PELICULAS A BASE DE PROTEINAS	26
2.1.2.1. Proteína de soya.....	26

2.1.2.2. Proteínas de la leche.....	27
2.1.2.3. Gluten de trigo.....	28
2.1.2.4. Gelatina.....	30
2.1.3. PELICULAS A BASE DE MEZCLAS ENTRE BIOPOLIMEROS.....	31
2.1.4. INCORPORACION DE COMPUESTOS LIPIDICOS EN PELICULAS A BASE DE BIOPOLIMEROS.....	34
2.2. PLASTIFICANTES.....	35
2.3. MECANISMOS DE FORMACION DE PELICULAS COMESTIBLES.....	38
2.4. TECNICAS DE APLICACION Y FORMACION DE PELICULAS.....	39
2.5. EMPLEO DE PELICULAS COMESTIBLES Y RECUBRIMIENTOS BIODEGRADABLES EN LA CONSERVACION DE PRODUCTOS FRESCOS.....	41
2.5.1. Color.....	42
2.5.2. Firmeza.....	43
2.5.3. Pérdida de peso.....	44
2.5.4. Tasa respiratoria.....	46
3. JUSTIFICACION.....	48
4. OBJETIVOS.....	49
4.1. GENERAL.....	49
4.2. ESPECIFICOS.....	49
5. MATERIALES Y METODOS.....	50
5.1. MATERIALES.....	50
5.2. METODOS.....	50
5.2.1. Elaboración y caracterización de películas.....	50
5.2.1.1. Elaboración de películas a base de gelatina-	

almidón.....	50
5.2.1.2. Acondicionamiento de las muestras.....	52
5.2.1.3. Espesor de las películas.....	52
5.2.1.4. Propiedades mecánicas.....	52
5.2.1.5. Coeficiente de difusión al vapor de agua.....	53
5.2.1.6. Permeabilidad al dióxido de carbono.....	55
5.2.1.7. Temperatura de fusión.....	56
5.2.1.8. Difusividad térmica.....	57
5.2.2. CARACTERIZACION DE FRUTOS DE AGUACATE.....	59
5.2.2.1. Sanitización de los frutos.....	59
5.2.2.2. Selección de las películas para la evaluación en frutos.....	59
5.2.2.3. Aplicación de películas a frutos de aguacate.....	59
5.2.2.4. Color.....	59
5.2.2.5. Pérdida de peso.....	60
5.2.2.6. Firmeza de la pulpa.....	60
5.2.2.7. Tasa respiratoria.....	61
5.2.2.8. Evaluación sensorial.....	62
5.2.3. Diseño experimental.....	62
5.2.4. Análisis estadístico.....	64
6. RESULTADOS Y DISCUSION.....	65
6.1. CARACTERIZACION DE PELICULAS A BASE DE GELATINA- ALMIDON.....	65
6.1.1. Espesor de las películas.....	65
6.1.2. Propiedades mecánicas.....	67
6.1.2.1. Resistencia a la ruptura.....	67
6.1.2.2. Deformación.....	70
6.1.3. Coeficiente de difusión al vapor de agua.....	72
6.1.4. Permeabilidad al dióxido de carbono (CO ₂).....	75

6.1.5. Temperatura de fusión.....	78
6.1.6. Difusividad térmica.....	82
6.2. CARACTERIZACION DE FRUTOS DE AGUACATE	
RECUBIERTOS CON PELICULAS DE GELATINA-ALMIDON.....	82
6.2.1. Color.....	85
6.2.2. Pérdida de peso.....	90
6.2.3. Firmeza de la pulpa.....	92
6.2.4. Tasa respiratoria.....	94
6.2.5. Evaluación sensorial.....	96
7. CONCLUSIONES.....	97
8. SUGERENCIAS.....	99
9. BIBLIOGRAFIA.....	100
ANEXO.....	112

INDICE DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Condiciones de elaboración de las películas.....	51
Tabla 2. Variables independientes y sus niveles de variación.....	62
Tabla 3. Diseño de experimentos.....	63
Tabla 4. Resultados de las variables respuesta (caracterización de las películas).....	66
Tabla 5. Resultados de la evaluación sensorial de aguacates.....	96
Tabla 6. Análisis de varianza para las variables respuesta (caracterización de las películas).....	112

INDICE DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Texturómetro TA-XT2i.....	53
Figura 2. Celda cilíndrica utilizada para las pruebas mecánicas.....	53
Figura 3. Montaje experimental para la determinación del coeficiente de difusión al vapor de agua.....	53
Figura 4. Sistema diseñado para la determinación de la permeabilidad al CO ₂ de las películas.....	56
Figura 5. Calorímetro Diferencial de Barrido (DSC).....	57
Figura 6. Celda utilizada para la medición de la firmeza de pulpa.....	61
Figura 7. Películas a base de gelatina-almidón.....	65
Figura 8. Superficies de respuesta para la resistencia a la ruptura de las películas. A) pH 3.5, B) pH 6, C) pH 8.5.....	69
Figura 9. Superficies de respuesta para la deformación de las películas. A) pH 3.5, B) pH 6, C) pH 8.5.....	71
Figura 10. Curva típica de la evolución de la señal fotoacústica en la determinación del coeficiente de difusión al vapor de agua.....	72

Figura 11. Superficies de respuesta para el coeficiente de difusión al vapor de agua. A) pH 3.5, B) pH 6, C) pH 8.5.....	74
Figura 12. Superficies de respuesta para la permeabilidad al CO ₂ de las películas. A) pH 3.5, B) pH 6, C) pH 8.5.....	77
Figura 13. Superficies de respuesta para la temperatura de fusión de las películas. A) pH 3.5, B) pH 6, C) pH 8.5.....	80
Figura 14. Termogramas obtenidos para las películas de gelatina-almidón.....	81
Figura 15. Superficies de respuesta para la difusividad térmica de las películas. A) pH 3.5, B) pH 6, C) pH 8.5.....	84
Figura 16. Evolución de los valores de $*L$ (a) y $*a$ (b) durante el almacenamiento de frutos de aguacate.....	87
Figura 17. Evolución de los valores de $*b$ (a) y ΔE (b) durante el almacenamiento de frutos de aguacate.....	88
Figura 18. Frutos de aguacate, recubiertos (a) y no recubiertos (b), a los 40 días de almacenamiento a 6 °C.....	89
Figura 19. Efecto de los recubrimientos de gelatina-almidón en la pérdida de peso de frutos de aguacate almacenados a 6°C.....	91

Figura 20. Cambios en la firmeza de la pulpa de frutos de aguacate almacenados a 6°C.....	93
Figura 21. Producción de CO ₂ de frutos de aguacate almacenados a 20°C.....	95

RESUMEN

En la primer etapa de la investigación se estudiaron las propiedades mecánicas (resistencia a la ruptura y deformación), de barrera a gases (coeficiente de difusión al vapor de agua y permeabilidad al dióxido de carbono) y térmicas (temperatura de fusión y difusividad térmica), de películas elaboradas a partir de mezclas de gelatina-almidón. Las propiedades de las películas dependieron de las concentraciones de almidón y glicerol, así como del pH. A través de la metodología de superficie de respuesta se interpretaron los resultados de las variables dependientes. La resistencia a la ruptura aumentó significativamente a medida que la concentración de almidón disminuyó. La película más resistente (32.6 N) fue obtenida a pH 6. Por otro lado, la concentración de glicerol tuvo una influencia significativa en la deformación de las películas. Incrementos en la concentración de glicerol y pH, favorecieron el coeficiente de difusión al vapor de agua. Por su parte, la concentración de almidón y el pH fueron las variables que influyeron principalmente en la permeabilidad al dióxido de carbono. Las películas presentaron temperaturas de fusión del orden de 200°C. El efecto del pH en la difusividad térmica fue evidente. El valor máximo de difusividad fue de $16.26 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$. En la segunda fase del trabajo se seleccionaron tres películas de distintas propiedades (mecánicas, térmicas y de barrera a gases), para evaluar su efecto como recubrimientos en la vida postcosecha de frutos de aguacate (variedad "Hass"). Los frutos recubiertos presentaron menor pérdida de peso, mayor firmeza y menores cambios en el color, con relación a los frutos testigo. Además, el patrón respiratorio climatérico, de los frutos recubiertos, fue retrasado por tres días. Por lo tanto, se puede concluir que los recubrimientos elaborados a partir de gelatina-almidón pueden ayudar a retrasar los procesos de maduración y prolongar la vida de anaquel de frutos de aguacate.

SUMMARY

The effects caused by the starch and glycerol concentrations, and pH, on the mechanical (puncture strength and deformation), barrier (water vapour diffusion coefficient and carbon dioxide permeability) and thermal (melting point and thermal diffusivity) properties of gelatin-starch-based films were investigated. The Response Surface Methodology was used to analyze the data. The puncture strength increased significantly when the starch concentration was diminished. The most resistant film (32.6 N) was obtained at pH 6. On the other hand, the glycerol concentration had strong influence on film deformation. The water vapour diffusion coefficient was mainly affected by glycerol and pH, the lowest value was obtained at low glycerol concentration (0.1477%) and pH 6. Increments of starch concentration and pH resulted in higher carbon dioxide permeability. The film melting points ranged around 200°C. The effect of pH on the thermal diffusivity was evident. The maximum thermal diffusivity value obtained was $16.26 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{s}$. Three different gelatin-starch-based films were chosen to study their effect, as coatings, on postharvest shelf-life of avocados. The coated fruits showed lower respiration rates, better firmness, lower weight lost and higher color retention as compared with the uncoated control. It was concluded that the use of gelatin-starch-based coatings extends the avocado shelf-life.

1. INTRODUCCION

El consumidor exige cada vez más alimentos de mejor calidad y de mayor vida de anaquel. Esto ha fomentado la investigación en el campo de películas comestibles y recubrimientos biodegradables. Estudios sobre películas elaboradas a partir de proteínas, lípidos y polisacáridos han sido realizados con el propósito de determinar su efectividad como barreras a la transferencia de masa y gases (Arvanitoyannis et al., 1998; García et al., 2000; Yang y Paulson, 2000; Ayranci y Tunc, 2001; Lazaridou y Biliaderis, 2001; Sobral et al., 2001; Sothornvit y Krochta, 2001; Mariniello et al., 2003; Cho y Rhee, 2004; Turhan y Şahbaz, 2004; Tapia-Blácido et al., 2005). Entre la variedad de compuestos disponibles para elaborar películas plásticas biodegradables, la gelatina y el almidón son dos de los biopolímeros que presentan beneficios potenciales, ya que pueden ser producidos a bajo costo y a gran escala (Lee et al., 2004; Parra et al., 2004).

La gelatina es obtenida del colágeno por hidrólisis ácida o alcalina (Johnston-Banks, 1990). El colágeno es la proteína estructural principal de muchos tejidos conectivos, tales como piel, tendón y hueso (Bigi et al., 2002). En general, las películas a base de proteína son barreras excelentes al oxígeno, dióxido de carbono y a algunos aromas (Gennadios et al., 1993b). Sin embargo, sus propiedades mecánicas no son tan buenas. Los polisacáridos como el almidón, son usados comúnmente en la industria alimentaria. Aunque las películas hechas con carbohidratos presentan buenas propiedades mecánicas y además son barreras eficientes contra compuestos de baja polaridad, dichos recubrimientos no ofrecen una buena barrera contra la humedad (Parra et al., 2004).

Con la introducción de materiales hidrofóbicos y plastificantes, se ha tratado de mejorar las propiedades mecánicas de películas a base de polisacáridos (Lee et

al., 2004). Los plastificantes son sustancias de bajo peso molecular que al ser incorporadas dentro de la matriz polimérica (proteína o polisacárido) incrementan la flexibilidad y elasticidad de la película (Gontard et al., 1993; Sothornvit y Krochta, 2000).

En vista de que las películas de un solo componente presentan desventajas, ya sea en propiedades mecánicas o de barrera a gases, se ha intentado mejorar las propiedades funcionales de esos recubrimientos mediante el uso de mezclas entre dos o más compuestos (Tharanathan, 2003). Son pocos los estudios en cuanto a películas elaboradas con mezclas de gelatina-almidón, de aquí la necesidad de contribuir con más información sobre el comportamiento y características de películas elaboradas a partir de estos dos compuestos.

Los frutos y vegetales son organismos vivos que continúan respirando y transpirando después de la cosecha (Petersen et al., 1999). Sin embargo, los frutos climatéricos presentan un alza respiratoria que coincide con la etapa de maduración, es decir, con el desdoblamiento del almidón a azúcares solubles, el ablandamiento de la pulpa, la pérdida del color verde y la aparición de aromas y sabores característicos de la fruta madura. Niveles bajos de O₂ y altos de CO₂ no sólo disminuyen la tasa respiratoria, sino que retardan la aparición del climatérico y de los cambios asociados a dicho proceso (Del Valle y Palma, 1997).

Actualmente, los frutos tropicales son el grupo más sobresaliente en cuanto a la aplicación de cubiertas comestibles o biodegradables. El control en la pérdida de peso es esencial para esos frutos, y las cubiertas se emplean con la finalidad de prevenir la disminución en el contenido de agua. En algunos casos, otro beneficio es el control de desórdenes fisiológicos. Las cubiertas comestibles deben cumplir con algunos requisitos fundamentales, tales como presentar buenas barreras a la humedad, solutos y gases, y además ser solubles en agua o lípidos. Además de cumplir con buenas características de color, apariencia, características mecánicas,

reológicas y no ser tóxicas, entre otras. Estas propiedades dependen del tipo de material usado, su formación y forma de aplicación en el alimento y proceso de deterioro (Pérez y Báez, 2003).

El aguacate es un producto altamente perecedero. En aproximadamente 5 días después de la cosecha, éste fruto completa su maduración bajo condiciones óptimas de temperatura y humedad (Jeong et al., 2003). Es por lo tanto necesario utilizar técnicas como la refrigeración y el almacenamiento en atmósferas controladas/modificadas, para extender su vida de anaquel. México es el principal productor y exportador de aguacate en el mundo. En el 2004, nuestro país superó el millón de toneladas producidas (FAO, 2005), de las cuales el 12% (124,239 ton.) fue al mercado de exportación.

El presente trabajo constó de dos etapas. En la primera se elaboraron y caracterizaron películas elaboradas a partir de dos biopolímeros, almidón y gelatina. Durante la segunda etapa se evaluó el efecto de dichas películas en la vida postcosecha de frutos de aguacate, variedad 'Hass'.

2. ANTECEDENTES

2.1. PELÍCULAS COMESTIBLES Y RECUBRIMIENTOS BIODEGRADABLES

En los últimos años, la creciente demanda de alimentos que conserven al máximo sus propiedades organolépticas, ha fomentado una mejora continua de los procesos empleados en la industria alimentaria, con el objetivo de asegurar su conservación y sin afectar su calidad y vida útil (Soliva y Martín, 2001).

El material de envasado puede evitar el deterioro de los alimentos, disminuyendo la interacción entre el alimento y el medio que le rodea, lo que representa una reducción en la pérdida o ganancia de humedad o aromas, oxidaciones y/o contaminaciones microbianas. Además existe una creciente exigencia por parte del consumidor de materiales biodegradables, reciclables o reutilizables, de forma que se minimice el impacto ambiental generado durante los procesos de producción y eliminación de los envases.

Para que un material sea llamado biodegradable, debe ser degradado totalmente por microorganismos, en el proceso de composteo, a compuestos naturales como dióxido de carbono, agua, metanol y biomasa. La biodegradación incluye la depolimerización y la desmineralización a dióxido de carbono, agua, sales, etc., e involucra tres elementos claves, los microorganismos apropiados, el medio ambiente y la vulnerabilidad del sustrato o polímero (Pérez y Báez, 2003).

El desarrollo de películas comestibles y revestimientos o recubrimientos biodegradables, ha recibido mayor atención porque guía o conduce a la extensión de la vida de anaquel de los alimentos. Una película comestible es definida como una capa delgada de material comestible formada sobre un alimento, como

recubrimiento, o colocada sobre o entre componentes alimenticios (Krochta y De Mulder-Johnston, 1997). El objetivo es producir cubiertas naturales a base de biopolímeros, con propiedades específicas, las cuales puedan ser consumidas con el alimento (Peressini et al., 2003). La función de estos materiales es controlar la pérdida de humedad y el intercambio respiratorio por la permeabilidad selectiva a los gases (Ayranci y Tunc, 2001). Dichas películas pueden también mejorar las propiedades mecánicas y controlar la pérdida de sabores y aromas volátiles en muchos alimentos. La elaboración de este tipo de materiales representa una vía mediante la cual se pueden incorporar aditivos al alimento, con la finalidad de alargar su conservación y/o sus propiedades fisicoquímicas y organolépticas. Entre los aditivos comúnmente empleados destaca el grupo de los conservadores (Soliva y Martín, 2001).

Una variedad de polímeros naturales tales como polisacáridos, proteínas y lípidos, han sido utilizados, tanto solos como en combinación, para producir películas comestibles (Da Silva y Taylor, 2005).

2.1.1. PELICULAS A BASE DE CARBOHIDRATOS

Los carbohidratos son ampliamente usados en la industria de alimentos como estabilizantes, espesantes y gelificantes. Además, y gracias a sus propiedades filmógenas, estos compuestos también pueden utilizarse en la elaboración de envoltentes o películas comestibles (Guilbert y Biquet, 1995). En general, los carbohidratos producen películas con buenas propiedades mecánicas y son barreras eficientes contra compuestos de baja polaridad. Sin embargo, su naturaleza hidrofílica hace que presenten una baja resistencia a la pérdida de agua (Parra et al, 2004). Su selectividad en cuanto a la permeabilidad al oxígeno y al dióxido de carbono, condiciona la creación de atmósferas modificadas en el interior del alimento, lo que se traduce en un aumento de la vida útil del producto.

La formación de películas de polisacáridos implica frecuentemente la formación de un gel y/o la evaporación del solvente. Los hidratos de carbono, incluyendo almidón, derivados de la celulosa, pululan, quitosán, alginato, pectina, carragenina, goma gelán, entre otros, han sido estudiados como materiales formadores de películas comestibles (García et al., 1998a; Salvador et al., 1999; García et al., 2000; Yang y Paulson, 2000; Ayranci y Tunc, 2001; Diab et al., 2001; Lazaridou y Biliaderis, 2001; Mariniello et al., 2003; Lee et al., 2004; Parra et al., 2004; Tomás et al., 2004; Turhan y Şahbaz, 2004; Tapia-Blácido et al., 2005). Estos compuestos tienen las características de ser polímeros de cadena larga, solubles en agua y de producir un fuerte aumento en la viscosidad al dispersarse en ella.

2.1.1.1. Celulosa y derivados

La celulosa, y sobretodo sus formas esterificadas tales como la carboximetilcelulosa (CMC), metilcelulosa (MC), hidroxipropilmetilcelulosa (HPMC), hidroxipropilcelulosa (HPC) e hidroxietilcelulosa (HEC) son consideradas como buenos agentes formadores de películas, ya que son capaces de formar redes continuas en soluciones acuosas (Soliva y Martín, 2001; Turhan y Şahbaz, 2004). La HPC es el único polímero hidrófilo realmente termoplástico, por lo que puede ser extruído, colado o moldeado para formar películas (Guilbert y Biquet, 1995). Generalmente, las películas formadas a partir de estos ésteres son sólidas, claras y resistentes a los aceites y a la mayoría de solventes orgánicos no polares. Este tipo de cubiertas se emplea para controlar la difusión de oxígeno y dióxido de carbono, con el fin de retrasar los procesos de maduración de frutos y vegetales. Aunque las propiedades de barrera a la humedad, de las películas a partir de celulosa, no son muy buenas, éstas pueden mejorarse con la adición de sustancias hidrofóbicas (Pérez y Báez, 2003).

2.1.1.2. Goma gelán

La goma gelán es un polisacárido extracelular, secretado por la bacteria *Pseudomonas elodea*, que forma geles de estructura tridimensional con cationes monovalentes y divalentes (Lee et al., 2004). Este carbohidrato es cada vez más usado en la industria alimentaria como texturizante y agente gelificante. Yang y Paulson (2000) señalan que la goma gelán aparenta tener un potencial excelente como agente formador de películas, ya que puede producir recubrimientos biodegradables con buena claridez y excelentes propiedades mecánicas, lo que permitiría extender la vida útil de ciertos alimentos y reducir la contaminación ambiental.

2.1.1.3. Quitosán

El quitosán es un polisacárido catiónico (derivado de la quitina) de alto peso molecular, el cual presenta propiedades antifúngicas (García et al., 1998a; Salvador et al., 1999; Lazaridou y Biliaderis, 2002). Las películas elaboradas con este polisacárido son claras, resistentes, flexibles y presentan buenas barreras al oxígeno. El uso de este material en recubrimientos puede proteger a los alimentos contra ataques microbianos y modificar la atmósfera de frutas frescas (Krochta y De Mulder-Johnston, 1997). El Ghaouth et al. (1991) recubrieron fresas con películas a base de quitosán. Además de preservar las características organolépticas de las frutas por más tiempo, el porcentaje de fresas infectadas por hongos, al final del experimento, fue mucho menor en las recubiertas con respecto a las frutas sin película.

2.1.1.4. Pululán

El pululán es un polisacárido extracelular, producido por el microorganismo *Aureobasidium pullulans*, comercialmente utilizado (Diab et al., 2001). Este biopolímero es capaz de producir películas muy estables, transparentes, sólidas y resistentes a bajas temperaturas. Sus barreras contra las grasas y aceites, así como contra el oxígeno, son excelentes (Tharanathan, 2003). Las películas de

pululán pueden utilizarse para el acondicionamiento o la protección por recubrimiento de diversos alimentos congelados, deshidratados o de humedad intermedia (Guilbert y Biquet, 1995). Además, los recubrimientos elaborados a partir de éste polisacárido han sido utilizados para extender la vida de anaquel de frutos no climatéricos (Diab et al., 2001).

2.1.1.5. Alginato

Los alginatos en solución acuosa forman películas tras la adición de agentes formadores de puentes salinos, el secado y/o la precipitación en presencia de un alcohol (Guilbert y Biquet, 1995). Aunque este tipo de películas presenta buenas barreras contra el oxígeno, aceites y grasas, su permeabilidad a la humedad es alta (Krochta y De Mulder-Johnston, 1997). Las propiedades filmógenas de los alginatos han sido aprovechadas para la obtención de envolturas para salchichas, para la protección por recubrimiento de partículas de café liofilizado y para la protección contra la oxidación y la deshidratación superficial de carnes y pescados frescos o congelados (Guilbert y Biquet, 1995).

2.1.1.6. Carragenanos, pectinas y agar-agar

Los carragenanos, las pectinas desmetoxiladas y el agar-agar, se emplean también como materiales filmógenos o como recubrimientos. Al igual que los alginatos, las películas obtenidas son transparentes, inodoras y ligeramente saladas en el caso de haberseles añadido sales de calcio. Sus propiedades mecánicas y protectoras son deficientes, y sus aplicaciones se reducen a la mejora del aspecto, a la limitación del fenómeno de pegado y a la protección frente al enranciamiento de los productos secos, como por ejemplo los frutos (Guilbert y Biquet, 1995).

2.1.1.7. Almidón

El almidón ha sido parte fundamental de la dieta del hombre desde los tiempos prehistóricos, además de que se le ha dado un gran número de usos industriales. Después de la celulosa, es probablemente el polisacárido más abundante e importante desde el punto de vista comercial. El almidón se encuentra en los cereales, los tubérculos y en algunas frutas como polisacárido de reserva energética (Badui, 1999).

Químicamente, el almidón está conformado por polímeros de glucosa unidos por enlaces glucosídicos α (1-4) y α (1-6), dando lugar a dos fracciones básicas, la amilosa y la amilopectina. La amilosa está formada exclusivamente por cadenas lineales de glucosa, conteniendo aproximadamente 1500 moléculas de éste monosacárido. Por su parte, la amilopectina esta conformada por cadenas de glucosa unidas por enlaces glucosídicos α (1-4), así como por ramificaciones que ocurren cuando el enlace es α (1-6). En la mayoría de los cereales, el almidón contiene aproximadamente 75% de amilopectina y 25% de amilosa (Serna, 1996).

Debido a su abundancia y bajo costo de producción, existe un gran interés en la utilización de almidón como componente de películas comestibles y recubrimientos biodegradables. Las películas elaboradas a partir de este carbohidrato son claras, flexibles, transparentes y presentan excelentes barreras al oxígeno (Soliva y Martín, 2001). Sin embargo, sus propiedades de barrera contra la humedad, no son tan buenas (Krochta y De Mulder-Johnston, 1997). Además, sus propiedades mecánicas son generalmente inferiores a las de películas sintéticas (Petersen et al., 1999). En películas a base de almidón, la matriz o red es normalmente formada durante el secado de una dispersión gelatinizada debido a los puentes de hidrógeno que se establecen entre los grupos hidroxilo (Tapia-Blácido et al., 2005).

Almidones de diferentes fuentes, tales como papa, maíz, trigo, arroz y yuca, tanto naturales como modificados, han sido utilizados en la manufactura de películas comestibles. Parra et al. (2004) obtuvieron películas de almidón de yuca con buenas propiedades de flexibilidad y permeabilidad al vapor de agua. Por su parte, Tapia-Blácido et al. (2005) elaboraron biopelículas con harina de amaranto, las cuales presentaron buena flexibilidad y poca resistencia a la tensión. Sin embargo, sus permeabilidades al agua y al oxígeno fueron menores que aquellas presentadas en películas de otros polisacáridos y proteínas.

Según García et al. (1998a), la amilosa es la responsable de la capacidad formadora de película que tienen los almidones. La preponderancia de la amilosa (>70%) en almidones de amilomaíz otorga mayor fuerza y más flexibilidad a películas elaboradas con este tipo de materiales. La estructura ramificada de la amilopectina generalmente conlleva a películas con pobres propiedades mecánicas, es decir, la fuerza de tensión y elongación son bajas (Tharanathan, 2003).

García et al. (2000) elaboraron películas con dos tipos de almidón: almidón tradicional de maíz y almidón con alto contenido de amilosa (amilomaíz). Mediante técnicas como difracción de rayos X y calorimetría, determinaron que la cristalinidad de las películas estuvo asociada con el contenido de amilosa, debido a que las películas a base de almidón tradicional presentaron zonas amorfas más amplias, con relación a aquellas hechas con amilomaíz. Lo anterior se tradujo en permeabilidades a gases más bajas, para películas con un alto contenido de amilosa.

2.1.2. PELICULAS A BASE DE PROTEINAS

Los materiales a base de proteínas consisten de redes macromoleculares continuas, de baja humedad y más o menos ordenadas. Las interacciones entre proteínas necesitan ser numerosas y uniformes. La probabilidad de formación de enlaces intermoleculares depende de la forma de la proteína y de las condiciones de proceso. Proteínas de altos pesos moleculares (glutenina) y proteínas fibrosas (colágeno) generalmente forman películas con buenas propiedades mecánicas. Mientras que las proteínas globulares y pseudoglobulares (gliadina, caseína y glicinina) usualmente necesitan desdoblarse antes de la formación de la red.

La formación de una red macromolecular proteica requiere tres pasos: 1) la ruptura de enlaces intermoleculares de baja energía que estabilizan a los polímeros en su estado nativo, 2) reordenamiento y orientación de las cadenas poliméricas, y 3) la formación de una estructura tridimensional estabilizada por nuevas interacciones y enlaces después de la remoción del solvente (Cuq et al., 1998).

2.1.2.1. Proteína de soya

Entre las proteínas formadoras de películas, las de la soya han sido estudiadas por su excelente capacidad para formar películas y sus buenas propiedades de barrera al oxígeno y a los lípidos, en bajas humedades relativas (Cho y Rhee, 2004). Los enlaces disulfuro intermoleculares, las interacciones hidrofóbicas y los puentes de hidrógeno son, en orden de importancia, las principales fuerzas asociativas involucradas en la formación de películas de proteínas de soya (Gennadios et al., 1993a).

La fuerza iónica o el pH pueden ser manipulados para reducir las repulsiones electrostáticas entre cadenas proteicas, permitiendo así el acercamiento entre dichas cadenas, y por lo tanto favoreciendo la formación de puentes de hidrógeno

inter e intramoleculares (Arvanitoyannis et al., 1998). En este sentido, Gennadios et al. (1993a) reportaron la formación de películas de proteína de soya, homogéneas y desprendibles dentro de intervalos de pH de 1 a 3 y de 6 a 12. Por lo contrario, no hubo formación de películas entre 4 y 5 de pH, ya que en esta región la proteína de soya tiene su punto isoeléctrico (4.5). A pH's arriba del punto isoeléctrico, observaron menores permeabilidades al vapor de agua. El punto isoeléctrico es definido como el pH en el cual las proteínas presentan el mismo número de cargas positivas que negativas, y cuya carga neta es cero (Badui, 1999).

2.1.2.2. Proteínas de la leche

Las características únicas de las proteínas de la leche hacen de ellas excelentes candidatas para incorporarlas en películas y recubrimientos, y controlar así, la transferencia de masa en sistemas alimenticios. Las proteínas de la leche, además de poseer un excelente valor nutricional, tienen numerosas propiedades funcionales. Su solubilidad en agua y su capacidad para actuar como emulsificantes son dos de sus propiedades importantes en la formación de películas (McHugh y Krochta, 1994a).

La leche contiene aproximadamente 27g/L de caseínas, lo que representa el 80% del total de las proteínas de la leche (McHugh y Krochta, 1994a). Las soluciones acuosas de caseína pueden formar películas transparentes, flexibles e insípidas. Enlaces covalentes, catalizados por transglutaminasas y peroxidases, pueden ser formados para mejorar la resistencia al agua o para permitir la inmovilización de enzimas activas, como por ejemplo, la β -galactosidasa y la α -manosidasa (Cuq, et al., 1998). Los caseinatos forman fácilmente películas debido a la conformación aleatoria de sus cadenas y a la habilidad para formar enlaces de hidrógeno, electrostáticos e hidrofóbicos intermoleculares. Según Maynes y Krochta (1994), estos compuestos no requieren de la desnaturalización, ni de la presencia de plastificantes para formar películas. Estos autores afirman también que las

películas a base de caseinatos tienden a presentar permeabilidades más bajas que las películas elaboradas con proteína de suero de leche.

La proteína del suero de leche está formada por diferentes fracciones: β -lactoglobulina, α -lactoalbumina, seroalbumina bovina y algunas inmunoglobulinas. La β -lactoglobulina es el mayor componente (50-60%) de la proteína del suero (Sothornvit y Krochta, 2001). Estas proteínas son muy sensibles a las altas temperaturas (son las primeras en desnaturalizarse) y, en menor grado, al pH ácido (situación contraria a lo que sucede con las caseínas), debido a que su mecanismo de estabilidad es por hidratación y no por carga eléctrica.

De acuerdo con McHugh & Krochta (1994a), Maté y Krochta (1996) y Miller & Krochta (1997), las seroproteínas son capaces de formar películas transparentes y recubrimientos con excelentes propiedades de barrera al oxígeno, aromas y aceites a bajas humedades relativas.

Se ha observado que al utilizar proteína completamente desnaturalizada, la permeabilidad al vapor de agua se reduce significativamente, esto debido a que la desnaturalización con calor permite la formación de enlaces disulfuro intermoleculares, lo que disminuye los coeficientes de difusividad y solubilidad (McHugh y Krochta (1994b).

2.1.2.3. Gluten de trigo

Las películas comestibles elaboradas a partir de gluten de trigo tienen muy buenas propiedades mecánicas y ópticas, y presentan buenas barreras al O₂ y al CO₂; mas sin embargo sus propiedades contra la transferencia al vapor de agua son relativamente pobres (Gontard et al. 1992; Pérez y Báez, 2003). Las películas de gluten de trigo han sido utilizadas para encapsular aditivos, mejorar la calidad de los productos derivados de cereales y mantener aditivos antimicrobianos o antioxidantes sobre la superficie de los alimentos (Cuq et al., 1998).

Gontard et al. (1992) estudiaron la influencia de las variables del proceso en las propiedades de películas a base de gluten de trigo. El pH y la concentración de etanol tuvieron fuertes efectos interactivos en la opacidad, solubilidad en agua y permeabilidad al vapor de agua de las películas. Por otro lado, las propiedades mecánicas tuvieron mayor dependencia de la concentración del gluten y el pH. Aunque ellos consideran viable el uso del gluten de trigo como material formador de películas, sugieren el uso de materiales lipídicos para mejorar sus propiedades de barrera a la humedad.

Gennadios et al. (1993a) obtuvieron películas de gluten de trigo, homogéneas y fácilmente desprendibles, dentro de intervalos de pH de 2 a 4 y de 9 a 13. Debido a que el punto isoeléctrico del gluten fue estimado en 7.5, no hubo formación de películas en el intervalo de 7 a 8 de pH. Los valores más bajos de permeabilidad al vapor de agua fueron obtenidos en condiciones extremas de acidez (pH 2-3) y alcalinidad (pH 13).

El control de los intercambios gaseosos, y en particular del oxígeno, es de gran importancia en muchos sistemas alimenticios. Dicho control permite la atenuación de los procesos de oxidación, como por ejemplo el enranciamiento de grasas poliinsaturadas (Soliva y Martín, 2001). Las películas elaboradas a partir de gluten de trigo han mostrado ser buenas barreras contra la transferencia a gases (O_2 y CO_2), presentando valores de permeabilidad incluso menores que los de películas a base de polietileno (de baja y alta densidad), polipropileno y poliestireno, entre otras (Gennadios et al., 1993b; Park y Chinnan, 1995). Sin embargo, Gontard et al. (1996) señalan que las bajas permeabilidades al O_2 y al CO_2 en este tipo de películas, sólo se presentan en ambientes de bajas humedades relativas, ya que en aquellos de humedades $>60\%$, las permeabilidades a estos gases se incrementan exponencialmente.

2.1.2.4. Gelatina

La gelatina es una de las proteínas de origen animal más ampliamente utilizada como ingrediente en la elaboración de un gran número de productos, incluyendo muchos que no son alimentos. Esta proteína se obtiene a partir del colágeno, mediante hidrólisis ácida o alcalina (Johnston-Banks, 1990). El colágeno es la mayor proteína estructural de muchos tejidos conectivos, tales como piel, tendón y hueso (Bigi et al., 2002). Las características más remarcables de la gelatina son su solubilidad en agua y la habilidad que tiene para formar geles termorreversibles (Sobral y Habitante, 2001).

Películas de gelatina son comúnmente usadas en la industria farmacéutica para fabricar tabletas y cápsulas. La gelatina es también usada como materia prima para películas fotográficas y para microencapsular aromas, vitaminas y endulzantes (Cuq et al., 1998). En cuanto a los recubrimientos comestibles, se ha observado que las películas de gelatina reducen la permeabilidad al oxígeno, la difusión del vapor de agua y la migración de las grasas (Krochta y De Mulder-Johnston, 1997).

De acuerdo con Lee et al. (2004), las películas comestibles y/o recubrimientos biodegradables a base de gelatina aparentan tener un futuro promisorio como materiales de empaque, los cuales pueden llegar a sustituir a las películas plásticas sintéticas. Lim et al. (1999) obtuvieron películas de gelatina, las cuales presentaron buenas propiedades de barrera bajo condiciones de baja humedad relativa. Sin embargo, ellos sugieren el uso de materiales hidrófobos para reducir la sensibilidad a la humedad, sobretodo en ambientes húmedos.

Las propiedades de la gelatina varían dependiendo del origen de la materia prima (Johnston-Banks, 1990). Sobral et al. (2001) elaboraron películas a partir de gelatina de dos diferentes orígenes (piel de cerdo y bovino), reportando que las películas hechas con gelatina de piel de bovino, presentaron permeabilidades al

vapor de agua mayores que las elaboradas con gelatina de piel de cerdo. De igual manera, las primeras películas presentaron mayores deformaciones que las segundas.

2.1.3. PELICULAS A PARTIR DE MEZCLAS ENTRE BIOPOLIMEROS

El objetivo de emplear mezclas entre biopolímeros para la elaboración de películas comestibles y recubrimientos biodegradables, es contrarrestar las deficiencias propias de cada componente y así poder mejorar las propiedades y características del material resultante (Tharanathan, 2003).

Unas de las propiedades que se buscan mejorar, son las propiedades mecánicas. Las propiedades mecánicas de películas comestibles dependen del tipo de material utilizado y especialmente de su cohesión estructural. La cohesión es el resultado de la habilidad del polímero para formar fuertes y/o numerosos enlaces moleculares entre cadenas poliméricas, dificultando así su separación (Guilbert et al., 1996).

De acuerdo con Lee et al. (2004), la presencia de goma gelán, en geles de gelatina, produce un incremento sinérgico en la fuerza del gel, así como un mejoramiento de la firmeza de éste. Además concluyen que las propiedades mecánicas de películas a base de gelatina y goma gelán, dependen significativamente de las concentraciones de los dos componentes, sugiriendo el uso de este tipo de películas como materiales de empaque y recubrimientos.

Por su parte, Mariniello et al. (2003) proponen el uso de la enzima transglutaminasa en la elaboración de películas utilizando pectinas y harina de soya como materiales. En su estudio, ellos encontraron que películas con la presencia de esta enzima presentan superficies más lisas, mayor homogeneidad y

mayor resistencia que aquellas elaboradas sin la presencia de la misma. Lo anterior lo atribuyen a que la transglutaminasa produce enlaces isopéptidos entre las cadenas poliméricas de la harina de soya, lo que se deriva en estructuras mas compactas y resistentes.

Arvanitoyannis et al. (1998) elaboraron películas con mezclas de gelatina y quitosán utilizando dos métodos de preparación: baja y alta temperatura. Las películas elaboradas a baja temperatura (20°C) presentaron mayor porcentaje de ordenamiento molecular y cristalinidad, comparadas con aquellas preparadas por el método de alta temperatura (60°C). Lo anterior se tradujo en menores permeabilidades a los gases y al vapor de agua, mayor fuerza de tensión y mayores energías de activación para las películas obtenidas a 20°C que para aquellas obtenidas a 60°C.

Gennadios et al. (1993b) estudiaron el efecto de la temperatura en la permeabilidad al oxígeno en películas comestibles hechas a partir de mezclas de proteína de soya y gluten de trigo. La permeabilidad al oxígeno se incrementó con la temperatura debido al aumento en la movilidad de los segmentos poliméricos y al incremento en los niveles de energía de las moléculas de O₂. No obstante, los valores de permeabilidad fueron menores que aquellas películas elaboradas solamente con gluten de trigo, proteína de maíz y películas plásticas comerciales.

Se ha encontrado que sistemas proteína-polisacárido son caracterizados por una compatibilidad limitada entre sus componentes, lo que ocasionalmente resulta en una separación de fase. La medición de la temperatura de transición vítrea (T_g) ha sido tomada como criterio para establecer la miscibilidad entre biopolímeros de diversos sistemas. Gracias a la medición de la T_g, Arvanitoyannis et al. (1997) reportaron que no hubo una separación de fase en películas elaboradas con gelatina y almidón, siempre y cuando la concentración del plastificante se mantuviese por debajo del 15%. Las interacciones en sistemas gelatina-agua o

gelatina-almidón-agua-poliol, se llevan a cabo entre grupos hidroxilo de las cadenas de almidón, entre moléculas almidón-agua y almidón-poliol, así como también entre moléculas polioliol-polioliol o agua-polioliol (Tolstoguzov, 1994). La posibilidad de formación de enlaces de hidrógeno entre gelatina y almidón dentro de mezclas es favorecida por la introducción de moléculas pequeñas, tales como las del agua y polioles.

Por su parte Lazaridou y Biliaderis (2002), elaboraron películas comestibles a partir de quitosán y mezclas de éste, con almidón y pululán. El análisis termofísico no mostró separaciones de transiciones de fase, ya que una sola Tg fue observada para las películas elaboradas con las mezclas de los biopolímeros. Sin embargo, ellos atribuyeron dicho comportamiento a la cercanía o proximidad de las temperaturas de transición vítrea de los componentes individuales, más que a una miscibilidad entre el quitosán-almidón y quitosán-pululán,. Lo evidente fue que las películas elaboradas con quitosán-pululán presentaron Tg's más bajas comparadas con aquellas hechas con mezclas de quitosán y almidón, mientras que las películas de quitosán como único componente presentaron las Tg's más elevadas. Esto lo atribuyeron al grado de sensibilidad a la plastificación con agua que cada componente tiene.

2.1.4. INCORPORACION DE COMPUESTOS LIPIDICOS EN PELICULAS A BASE DE BIOPOLIMEROS

Las cubiertas elaboradas a partir de lípidos incluyen a las ceras naturales semejantes a la cera de carnauba, candelilla y cera de abeja, parafinas, aceites minerales, acetoglicéridos y ácido oleico (Pérez y Báez 2003). Estos materiales se suelen utilizar con la finalidad de aportar hidrofobicidad a una determinada superficie y hacerla una barrera efectiva frente a la humedad (Soliva y Martín, 2001).

La polaridad relativamente baja de los compuestos lipídicos y su capacidad para formar una red molecular densa y ordenada tras un enfriamiento apropiado, explican las excelentes propiedades como barrera contra la humedad de las películas y recubrimientos de grasas y derivados. Por regla general, se observa el siguiente orden de eficacia en sentido decreciente como barrera frente a la humedad: ceras > grasas sólidas > lecitina, acetoglicéridos > aceites líquidos (Guilbert y Biquet, 1995).

No obstante, su uso de forma individual, sin mezclar con otras sustancias, presenta limitaciones debido a que la mayoría carecen de suficiente integridad y estabilidad estructural. Por ello suelen requerir la presencia de una matriz que actúe como soporte. En este sentido, estudios sobre películas comestibles y recubrimientos utilizando mezclas de compuestos lipídicos y proteínas o carbohidratos (material de soporte), se han realizado con la finalidad de aprovechar las características propias de cada material, mejorando las propiedades finales de las películas. A continuación se mencionan algunos de esos trabajos reportados.

Ayranci y Tunc (2001) estudiaron el efecto de la adición de ácidos grasos (laúrico, esteárico y palmítico), en las propiedades de barrera a gases de películas a base

de celulosa. Ellos reportaron que el ácido esteárico fue el más efectivo en la reducción de las difusiones del vapor de agua y del dióxido de carbono.

Gontard et al. (1994) evaluaron la permeabilidad al vapor de agua, y otras propiedades físicas, en películas a base de gluten de trigo y lípidos. Según sus resultados, la cera de abeja fue el componente más efectivo en el mejoramiento de las propiedades de barrera a la humedad, sin embargo, las películas fueron opacas, débiles y se desintegraron fácilmente en agua. Combinando proteínas del gluten con ésteres de diacetil tartárico, ellos lograron reducir la permeabilidad al vapor de agua, incrementar la fuerza y mantener la transparencia de las películas.

Por su parte, Gennadios et al. (1993c) reportaron que la adición de una sustancia hidrofóbica no polar (aceite mineral) en películas de gluten de trigo, reduce la permeabilidad al vapor de agua cerca de un 25%.

2.2. PLASTIFICANTES

Un plastificante es definido como una sustancia estable, no volátil y con alto punto de ebullición, la cual, cuando es adicionada a otro material, cambia las propiedades físicas y/o mecánicas de ese material (McHugh y Krochta, 1994c).

La adición de un plastificante permite la obtención de una película menos frágil, más flexible, más dócil, y eventualmente más dura y resistente (Guilbert y Biquet, 1995). La incorporación de estos compuestos conlleva a disminuir las fuerzas intermoleculares a lo largo de las cadenas poliméricas, lo cual mejora la movilidad molecular de los componentes. Se cree que los grupos polares (-OH), a lo largo de las cadenas del plastificante, desarrollan puentes de hidrógeno entre el polímero y el plastificante, remplazando así las interacciones polímero-polímero. El tamaño molecular, la configuración y el número total de los grupos hidroxilo funcionales del

plastificante pueden afectar las interacciones entre el plastificante y el polímero (Yang y Paulson, 2000). En este sentido, Sobral et al. (2001) reportaron una reducción en la fuerza de ruptura y un aumento en la deformación, de películas elaboradas con gelatina, al incrementar la concentración de plastificante.

Con excepción del agua, que puede ser considerada como el plastificante natural en la mayoría de películas a base de hidrocoloides, los plastificantes más usuales son los polioles y los mono-, di- y oligosacáridos (Cuq et al., 1998). Entre los polioles más utilizados están el glicerol, propilenglicol, sorbitol, polietilenglicol 200 y polietilenglicol 400.

Los plastificantes deben ser compatibles con el polímero, permanentes en el sistema y eficientes en conseguir las propiedades deseables de la película (Sothornvit y Krochta, 2000). Estos compuestos son comúnmente adicionados a concentraciones de 10-60 g/100 g sólidos secos, dependiendo de la rigidez del polímero (Gontard et al., 1993).

Una de las propiedades que más se ve afectada por la incorporación de plastificantes en soluciones formadoras de películas, es la permeabilidad a los gases. Se han observado incrementos en las permeabilidades al vapor de agua, O₂ y CO₂ de películas a base de polisacáridos y proteínas, a medida que la concentración de plastificante aumenta (Maté y Krochta, 1996; Park y Chinnan, 1995; Arvanitoyannis et al., 1997; Arvanitoyannis et al., 1998; Lim et al., 1999; Yang y Paulson 2000; Sobral et al., 2001; Parra et al., 2004; Turhan y Şahbaz, 2004).

Es también interesante hacer notar que la adición de plastificantes, incluida el agua, resulta en una disminución de la temperatura de transición vítrea de los materiales amorfos (Cuq et al., 1998; Diab et al., 2001; Lazaridou y Biliaderis, 2002). En películas a base de gelaatina-almidón, Arvanitoyannis et al. (1997)

señalan que la disminución de la Tg con la presencia de plastificantes es debida a que el agua y los polioles establecen puentes de hidrógeno con el almidón, lo que lleva a disminuir las interacciones intra e intermoleculares entre las cadenas del polisacárido y, por ende, las energías de interacción. No obstante, estos mismos autores reportaron también que concentraciones de glicerol por arriba del 20%, conducen a una separación de la fase.

Como ya se ha mencionado, la eficiencia del plastificante es un parámetro importante, ya que de ésta depende la obtención de características deseables en las películas. Se han realizado algunos estudios con la finalidad de comparar y determinar la eficiencia de varios plastificantes, principalmente polioles. Mediante el análisis de las propiedades mecánicas y de barrera a gases se han establecido los mejores compuestos. Sothornvit y Krochta (2001) reportaron que el glicerol y el polietilenglicol 200 fueron los polioles más eficientes en cuanto a propiedades mecánicas (flexibilidad y resistencia a la ruptura) de películas a base de proteína de suero. Los mismos autores señalaron también que las mejores barreras al oxígeno en películas de proteína de suero, fueron obtenidas al plastificar con sacarosa y sorbitol. Por su parte, McHugh y Krochta (1994c) y García et al. (2000) afirmaron que el sorbitol disminuyó de una manera más importante, la permeabilidad a los gases en películas de proteína de suero y de almidón, en comparación con el glicerol.

2.3. MECANISMOS DE FORMACION DE PELICULAS COMESTIBLES

En la formulación de películas y recubrimientos se necesita el uso de por lo menos un componente capaz de formar una matriz estructural con suficiente cohesividad. Películas comestibles elaboradas, combinando varios compuestos, han sido perfeccionadas para aprovechar las propiedades funcionales complementarias de cada componente, y minimizar así sus desventajas. Las sustancias formadoras de películas crean una estructura continua mediante interacciones entre moléculas, bajo la acción de un tratamiento químico o físico. La formación de una película o recubrimiento involucra uno de los siguientes procesos (Guilbert y Biquet, 1995; Guilbert et al., 1996; Debeaufort et al., 1998; Soliva y Martín, 2001):

- La coacervación simple, en la que se consigue la formación de la película a partir del cambio de fase o precipitación de un hidrocoloide en disolución acuosa mediante modificación de alguna propiedad del disolvente (pH, carga eléctrica, etc.), o por adición de otro disolvente en el cual el polímero es insoluble.
- La coacervación compleja, en la que dos soluciones de hidrocoloides con cargas opuestas se combinan, provocando la interacción y la precipitación de la mezcla de polímeros.
- La gelificación o coagulación térmica, mediante la cual el calentamiento de la macromolécula implica su desnaturalización seguida de gelificación o precipitación, o incluso el enfriamiento de una dispersión de hidrocoloide que provoca una transición gel-sol, por ejemplo la gelatina o el agar.
- La eliminación del disolvente, en el que la formación de una película sólida se lleva a cabo gracias a la evaporación del solvente en el que se aplica.

Para obtener una película con propiedades mecánicas adecuadas es necesario ajustar correctamente la temperatura y velocidad de secado.

- La fusión y solidificación, empleada en películas de naturaleza lipídica. Consiste en el calentamiento de la sustancia empleada por encima de su punto de fusión y su posterior enfriamiento.

2.4. TECNICAS DE APLICACION Y FORMACION DE PELICULAS

Cualquiera de los procesos de formación expuestos se puede utilizar con variadas técnicas de aplicación. Sin embargo, el modo de aplicación de una película comestible depende en gran medida del tipo de producto que se desee recubrir (Soliva y Martín, 2001). La aplicación directa de la solución formadora de película, sobre el alimento o producto, se puede llevar a cabo por métodos de inmersión, frotación, aspersion, entre otros (Krochta y De Mulder-Johnston, 1997; Debeaufort et al., 2003).

En el caso de productos que requieren una capa uniforme en una superficie irregular, la inmersión es la técnica que proporciona mejores resultados. Ésta técnica es la más utilizada en el recubrimiento de frutas, vegetales y productos cárnicos (Tharanathan, 2003). En el caso de frutas y verduras, la inmersión se realiza en tanques que contienen las formulaciones formadoras de cubiertas. Posterior a esto se procede a un escurrido y secado, dejando que una película delgada sea formada sobre la superficie del producto (Pérez y Báez, 2003).

La aplicación de cubiertas por aspersion es el método convencional usado generalmente en muchos de los casos. Debido a la alta presión (60-80 psi) un menor gasto de solución formadora de película es requerido para obtener recubrimientos uniformes (Tharanathan, 2003).

El método de frotación utiliza aire comprimido (menos de 5 psi o 35 kPa) que es aplicado en líneas de empaque que poseen rodillos en movimiento para lograr una dispersión uniforme. El exceso de cubierta es removido con cepillos colocados por debajo de los rodillos. La cubierta espumosa contiene un poco de agua para así facilitar el proceso de secado (Pérez y Báez, 2003).

Otra técnica a emplear, frecuente en los usos no alimentarios de este tipo de sustancias, consiste en la preformación de la película antes de ser aplicada al alimento (Soliva y Martín, 2001). Las películas preformadas pueden fabricarse, a nivel industrial, según las técnicas empleadas comúnmente para ciertos materiales y para las películas no comestibles, tales como la extrusión, el moldeado o el laminado (Guilbert y Biquet, 1995).

Cabe hacer notar que en el caso de cubiertas aplicadas directamente al producto, existen dos condiciones relevantes: cohesión entre las moléculas del material de la cubierta y adhesión entre la cubierta y estructura de soporte. El grado de cohesión influye en las propiedades de barrera y mecánicas de las películas, de forma que una cohesión estructural elevada se traduce en una reducción de la flexibilidad, de la porosidad y de la permeabilidad a los gases y a los solutos (Guilbert y Biquet, 1995). La cohesión depende de la estructura química del biopolímero, del proceso de elaboración, parámetros empleados (temperatura, presión, tipo de solvente y dilución, técnica de aplicación, procedimiento de eliminación del solvente, etc.), presencia de plastificantes, agentes ligantes y del espesor final de la película. La cohesión entre los componentes de las películas es favorecida por la presencia de polímeros ordenados de cadena larga (Guilbert et al., 1996).

La adhesividad de la película sobre la superficie del alimento depende principalmente de su naturaleza y del número de interacciones o enlaces entre el recubrimiento y el soporte. Por lo tanto, el uso de sustancias tensoactivas tales

como los emulsificantes, hacen posible la adherencia de una película hidrófoba sobre un producto alimenticio muy hidrofílico (Debeaufort et al., 1998).

2.5. EMPLEO DE PELICULAS COMESTIBLES Y RECUBRIMIENTOS BIODEGRADABLES EN LA CONSERVACION DE PRODUCTOS FRESCOS

Cerca de un 25% del total de las frutas frescas y vegetales cosechados se pierde debido a daños. Aunque esto representa grandes pérdidas económicas en países desarrollados, las consecuencias más devastadoras se presentan en muchas de las regiones tropicales del planeta. Las frutas tropicales y los vegetales enfrentan serios problemas debido a que muchos de ellos son susceptibles de sufrir también daños por frío. Por lo tanto, temperaturas inferiores a 10°C no pueden ser usadas efectivamente para extender su vida de anaquel (Maftoonazad y Ramaswamy, 2005).

Las frutas y vegetales pueden ser clasificados como climatéricos y no climatéricos. Los frutos climatéricos continúan madurando después de cosechados y sufren cambios más dramáticos en su actividad fisiológica. Muchos de los frutos tropicales importantes son del tipo de los climatéricos, los cuales maduran rápidamente durante el transporte y almacenamiento, y su tasa de respiración alcanza un nivel máximo al comienzo de la fase respiratoria climatérica

Algunas técnicas han sido utilizadas para el almacenamiento de frutas climatéricas con la finalidad de retardar la tasa de maduración después de la cosecha y así extender su vida de anaquel. Estas incluyen el almacenaje en atmósferas controladas/modificadas (AC/AM), empaque en atmósferas modificadas y/o aplicación de recubrimientos sobre sus superficies (Maftoonazad y Ramaswamy, 2005).

La aplicación de barreras físicas como recubrimientos en la superficie de frutos puede regular la permeabilidad al O₂, CO₂ y vapor de agua, retardando el proceso natural de madurez fisiológica. Además de preservarlos contra la infestación de insectos y crecimiento de microorganismos, estas cubiertas son una alternativa viable de conservación. El uso de cubiertas también mejora las propiedades mecánicas en el manejo de productos hortícolas (Pérez y Báez, 2003).

El proceso de maduración conlleva a una serie de cambios fisicoquímicos, después de la cosecha, que determinan la calidad del producto adquirido por el consumidor. A continuación, se mencionan algunos de esos cambios, las causas que los provocan, así como el efecto que tienen sobre ellos el uso de recubrimientos en la superficie de algunos frutos.

2.5.1. Color

El color es el cambio más obvio que se presenta en muchos frutos y es, a menudo, el principal criterio utilizado por los consumidores para determinar si un fruto está maduro o no. Los cambios de color durante la maduración de la mayoría de los frutos, son producto, principalmente, de la degradación de la clorofila y la síntesis de pigmentos tales como carotenoides y antocianinas (Brownleader et al., 1999). Los principales agentes responsables de la degradación de la clorofila son los cambios en el pH, oxidaciones y la actividad de las clorofilasas (Wills et al., 1981).

Como ya se ha mencionado, los recubrimientos en frutos pueden crear una atmósfera modificada entre la película y la superficie de los mismos. Kader (1986) afirma que la pérdida de la clorofila y la biosíntesis de carotenoides y antocianinas pueden ser retrasadas en frutos y vegetales mantenidos en atmósferas modificadas y/o controladas. Meir et al. (1995) reportaron menores cambios de color para frutos de aguacate almacenados en atmósferas controladas, en relación con aquellos bajo condiciones normales.

Maftoonazad y Ramaswamy (2005) estudiaron el efecto de cubiertas a base de metilcelulosa en la vida postcosecha de frutos de aguacate. Ellos reportaron una disminución en la velocidad de degradación del color verde en frutos tratados. Lo anterior lo atribuyeron a la presencia de concentraciones elevadas de CO₂ alrededor de los frutos.

En otros productos frescos como la fresa (García et al., 1998a; Diab et al., 2001; Del Valle et al., 2005), tomate (Park et al., 1994), coliflor y champiñones (Ayranci y Tunc, 2003), también se han observado beneficios, debido a los recubrimientos, en cuanto a la conservación del color.

2.5.2. Firmeza

La pérdida de la firmeza durante la maduración es uno de los principales factores que determinan la calidad y vida postcosecha de muchos frutos (García et al., 1998a). Previo a la maduración, los frutos tienen una estructura celular rígida, ordenada y bien definida, mientras que paredes celulares blandas y difusas caracterizan los tejidos vegetales de los frutos maduros (Brownleader et al., 1999). El ablandamiento de los frutos es atribuido a la degradación de los componentes de la pared celular, principalmente pectinas, debido a la acción de enzimas específicas tales como la pectinesterasa y la poligalacturonasa (Sakurai y Nevins, 1997; García et al., 1998b; Huber et al., 2001).

Se ha observado que ambientes con concentraciones bajas en O₂ y altas en CO₂, reducen la actividad enzimática causante de la degradación de las paredes celulares, permitiendo así, la retención de la firmeza de frutas y vegetales durante su vida postcosecha (Del Valle y Palma, 1997; Yaman y Bayoindirli, 2002). Además, bajo estas mismas condiciones, se puede retardar la biosíntesis de etileno, el cual puede desencadenar la actividad de los genes de la maduración que conllevan de igual manera a la degradación de los componentes celulares (Maftoonazad y Ramaswamy, 2005). Xu et al. (2001) observaron que el contenido

de pectina soluble en frutos de kiwi recubiertos con películas comestibles, fue menor que el contenido de pectina en los frutos testigo. Asimismo, reportaron una mayor dureza para los frutos con película.

La disminución en el contenido de humedad puede ser una de las principales causas de deterioro, ya que ésta no solo resulta en pérdidas cuantitativas directas (pérdidas de peso), sino que también causa pérdidas en la apariencia (debido al marchitamiento y deshidratación), textura (ablandamiento, flacidez, pérdida de consistencia y jugosidad) y valor nutricional (Kader, 1986). A pesar del carácter hidrofílico de muchos biopolímeros, ellos pueden actuar como una barrera a la transferencia del agua, retardando la deshidratación y, prolongando por lo tanto, la firmeza de los frutos recubiertos (Del Valle et al., 2005).

Resultados favorables en cuanto a la retención de la firmeza en frutos, gracias al uso de recubrimientos comestibles o biodegradables, han sido reportados por varios investigadores (El Ghaouth et al., 1991; Park et al., 1994; McGuire y Hallman, 1995; García et al., 1998a; Baldwin et al., 1999; Yaman y Bayoindirli, 2002; Maftoonazad y Ramaswamy, 2005).

2.5.3. Pérdida de peso

La mayoría de los frutos y vegetales frescos están constituidos principalmente por agua. Por ende, la pérdida de peso en esos productos, es consecuencia directa de la disminución en el contenido de humedad.

El mecanismo principal de pérdida de humedad, en frutas frescas y vegetales, es la difusión del vapor de agua. Lo anterior debido a un gradiente de presión entre el interior y el exterior del fruto. Las películas sobre la superficie de los frutos actúan como barreras a la difusión del vapor de agua, lo que se traduce en menores tasas de pérdida de humedad. El espesor de la barrera y la permeabilidad a la humedad

son factores importantes desde el punto de vista de la velocidad de transferencia de masa (Maftoonazad y Ramaswamy, 2005).

Yaman y Bayoindirli (2002) señalan, además, que el proceso de respiración causa una reducción en el peso, debido a que un átomo de carbono es perdido por la fruta en cada ciclo.

Como ya se ha mencionado, la naturaleza hidrofóbica de los compuestos lipídicos puede ser aprovechada para reducir o mejorar las propiedades de barrera a la humedad de ciertos materiales. En este sentido, hay reportes de la utilización de estos compuestos como componentes adicionales en las formulaciones de películas y recubrimientos alimentarios. Ayranci y Tunc (2003) adicionaron cantidades de ácido esteárico en las formulaciones de películas a partir de metilcelulosa, para el recubrimiento de champiñones y coliflor. Los productos recubiertos con películas, en donde el ácido esteárico estuvo presente, presentaron menores pérdidas de humedad (al cabo de 8 días de almacenamiento), que aquellos con cubiertas donde el lípido no formó parte de la formulación.

A continuación se mencionan algunos otros estudios relacionados con el efecto de los recubrimientos comestibles en la pérdida de humedad o peso de productos frescos.

Jeong et al. (2003) estudiaron el efecto de un inhibidor del etileno (1-metilciclopropeno), de una cera y la combinación de ambos, en frutos de aguacate. Después de 7 días de almacenamiento a 20°C, determinaron valores de pérdida de peso de 7.3% para los frutos control, 5.4% para los frutos tratados con el inhibidor, 2% para los frutos recubiertos con cera y 1.9% para los frutos con ambos tratamientos.

Maftoonazad y Ramaswamy (2005) reportaron una disminución del 50% en la pérdida de humedad, en frutos de aguacate recubiertos, después de 6 días de almacenamiento, a 20°C. Por su parte, García et al. (1998a) publicaron reducciones en la pérdida de peso de entre 32-45%, en fresas con películas de almidón.

2.5.4. Tasa respiratoria

Las células vegetales continúan siendo metabólicamente activas después de la cosecha, y siguen obteniendo la energía necesaria del proceso de respiración aeróbica. Como se puede apreciar en la ecuación general de la respiración (Ec.1), este proceso consume O₂ y produce CO₂, por lo que es de esperar que la concentración de estos elementos en la atmósfera que rodea a la célula, tenga un efecto directo sobre la tasa respiratoria (Del Valle y Palma, 1997).



La ventaja del uso de recubrimientos es que forman una barrera en la superficie del fruto, modificando la composición gaseosa interna, disminuyendo la tasa de respiración y por lo tanto, prolongando la vida postcosecha del producto (Pérez y Báez, 2003). Sin embargo, cabe destacar que la disminución de la tasa respiratoria y el retraso de la madurez de los frutos se obtiene siempre y cuando el fruto se mantenga respirando en forma aeróbica. Para todo producto existen límites mínimos de O₂ y máximos de CO₂ dentro de los cuales la modificación de la atmósfera es beneficiosa. Fuera de ellos, dicha atmósfera puede tener efectos perjudiciales, tales como la maduración desuniforme, inducción o incremento de la incidencia de desórdenes fisiológicos, y desarrollo de malos olores y sabores debido a la acumulación de productos de la fermentación (Del Valle y Palma, 1997).

Kader (1986) señala que un mínimo de 1-3% en la concentración de O₂, dependiendo del producto, es necesario para prevenir un cambio de respiración aeróbica a respiración anaeróbica. Asimismo, indica que niveles de CO₂ por arriba de 20%, pueden resultar en la acumulación de etanol y acetaldehído dentro de los tejidos vegetales.

Maftoonazad y Ramaswamy (2005) observaron un retraso de 2 días en el patrón respiratorio climatérico de frutos de aguacate recubiertos con películas comestibles. Ellos reportaron valores máximos de producción de CO₂ de 127 mL/kg h para los frutos recubiertos, después de mantenerlos 8 días a 20°C. Por lo contrario, Jeong et al. (2003) no encontraron influencia significativa en el uso de cera en aguacates, en lo que respecta al patrón respiratorio climatérico.

3. JUSTIFICACION

Muchos investigadores concuerdan en señalar que el interés en el desarrollo y uso de empaques, a base de biomateriales, para prolongar la vida de anaquel y mejorar la calidad de los productos alimenticios, ha venido creciendo debido a: a) la necesidad de reducir y sustituir el empleo de plásticos y envases sintéticos, por materiales menos agresivos con el medio ambiente; b) el incremento en las expectativas del consumidor por una mayor variedad de productos frescos; c) la demanda por alimentos con mayor vida útil; y d) la expansión de los canales de distribución (Yang y Paulson, 2000; Diab et al., 2001; Lee et al., 2004). Por tal razón, las películas o recubrimientos comestibles o biodegradables pueden resultar una forma innovadora y efectiva de proteger al alimento, reduciendo al mismo tiempo el uso de envases no recuperables (Soliva y Martín 2001).

Por otro lado, existe la necesidad de contribuir con tecnologías baratas que puedan ser aplicadas en el campo mexicano, con la finalidad de mejorar la calidad y vida postcosecha de los productos. Tal es el caso del aguacate, ya que a pesar de ser un fruto altamente rentable, los productores mexicanos enfrentan pérdidas económicas substanciales, debido a que es un fruto altamente perecedero.

Este proyecto fue planteado y desarrollado tomando en cuenta los aspectos anteriores, ya que es necesario e importante seguir investigando en el área de los materiales biodegradables, para que tal vez, en un futuro no lejano, puedan ser una realidad como materiales de empaque.

4. OBJETIVOS

4.1. GENERAL

Elaborar y caracterizar películas biodegradables y evaluar su efecto como recubrimientos, en la vida postcosecha de frutos de aguacate, variedad 'Hass'.

4.2. ESPECIFICOS

1. Obtener películas biodegradables a partir de gelatina y almidón.
2. Evaluar propiedades mecánicas, como resistencia a la ruptura y deformación, de las películas.
3. Estudiar las propiedades de barrera a gases (permeabilidad al dióxido de carbono y el coeficiente de difusión del vapor de agua) de las películas.
4. Determinar la temperatura fusión y difusividad térmica de las películas.
5. Realizar el recubrimiento de frutos de aguacate mediante inmersión.
6. Estudiar la tasa respiratoria, firmeza de la pulpa, pérdida de peso y color de los frutos recubiertos bajo ciertas condiciones de almacenamiento.

5. MATERIALES Y METODOS

5.1. MATERIALES

Para la elaboración de las películas se utilizó gelatina comercial (tipo “A”) de 325° Bloom (Alimentaria Mexicana Bekarem, México D. F.), almidón de maíz (Almidones Mexicanos México D. F.) y glicerol (Merck, Alemania). Frutos de aguacate (variedad “Hass”) de madurez homogénea, fueron adquiridos en un mercado local.

5.2. METODOS

5.2.1. ELABORACION Y CARACTERIZACION DE PELICULAS

5.2.1.1. Elaboración de películas a base de gelatina-almidón

Se prepararon soluciones acuosas a partir de gelatina, almidón y glicerol siguiendo las condiciones mostradas en la tabla 1. Previo al tratamiento térmico, el pH de cada solución fue ajustado apropiadamente. Es importante señalar que la concentración de gelatina-almidón en las películas fue siempre de 1% (w/w). Cada solución fue calentada hasta $90 \pm 2^\circ\text{C}$, por 30 minutos, en una parrilla con agitación constante (Thermolyne, Iowa USA). Posteriormente, el pH fue ajustado nuevamente. Se tomaron 18g de cada solución y se vertieron en placas de polietileno de 9 cm de diámetro, las cuales se colocaron en un estufa de control digital (Modelo Fe-294AD, Marca Feligneo, Jalisco, México), a una temperatura de $30 \pm 2^\circ\text{C}$ por aproximadamente 20 horas. Las películas formadas fueron retiradas de las placas y almacenadas a temperatura ambiente en bolsas de polietileno de cierre hermético. La concentración de gelatina-almidón en las películas, fue siempre de 1% (w/w).

Tabla 1. Condiciones de elaboración de las películas

Experimento	X₁	X₂	X₃
1	0.1	0.25	4.5
2	0.1	0.25	7.5
3	0.1	0.55	4.5
4	0.1	0.55	7.5
5	0.3	0.25	4.5
6	0.3	0.25	7.5
7	0.3	0.55	4.5
8	0.3	0.55	7.5
9	0.3682	0.4	6
10	0.2	0.6523	6
11	0.2	0.4	8.523
12	0.0318	0.4	6
13	0.2	0.1477	6
14	0.2	0.4	3.477
15	0.3682	0.4	6
16	0.2	0.6523	6
17	0.2	0.4	8.523
18	0.0318	0.4	6
19	0.2	0.1477	6
20	0.2	0.4	3.477
21	0.2	0.4	6
22	0.2	0.4	6
23	0.2	0.4	6
24	0.2	0.4	6
25	0.2	0.4	6

X₁: Concentración de almidón (%w/w).

X₂: Concentración de glicerol (%w/w).

X₃: pH

5.2.1.2. Acondicionamiento de las películas

Previo a los análisis, las películas fueron acondicionadas por 3 días en un desecador ($50 \pm 2\%$ HR), conteniendo una solución saturada de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Merck, Alemania).

5.2.1.3. Espesor de las películas

Un micrómetro digital (Modelo Mitutoyo Co., Japón) con una sensibilidad de 0.001mm, fue utilizado para medir el espesor de las películas. Se tomaron 8 mediciones en varios puntos de las películas, calculando posteriormente el promedio para cada muestra.

5.2.1.4. Propiedades mecánicas

Las propiedades mecánicas evaluadas fueron la resistencia a la ruptura y la deformación de las películas. La metodología utilizada fue la descrita por Gontard et al. (1993). Un texturómetro TA-XT2i Texture Analyser, Stable Micro Systems, UK (Fig. 1) fue empleado para la obtención de los datos experimentales. Se obtuvieron muestras de películas de 2.5 cm de diámetro, las cuales fueron fijadas entre dos placas de acrílico, con orificios de 1.6 cm de diámetro, y un anillo anular de sujeción entre las placas y la película. Una celda esférica (Fig. 2) de 1.27cm de diámetro fue utilizada para penetrar las películas a una velocidad constante de 5 mm/s. La fuerza máxima justo antes del rompimiento y la distancia recorrida por la celda (a partir del contacto con la muestra y hasta el momento antes de la ruptura), fueron tomadas como resistencia a la ruptura y deformación.



Figura 1. Texturómetro TA-XT2i

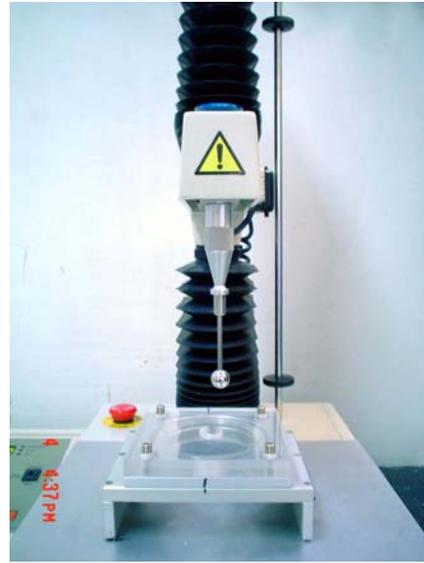


Figura 2. Celda cilíndrica utilizada para las pruebas mecánicas

5.2.1.5. Coeficiente de difusión al vapor de agua

La transmisión al vapor de agua se determinó a través de la técnica fototérmica empleada por López-Bueno et al. (2003).

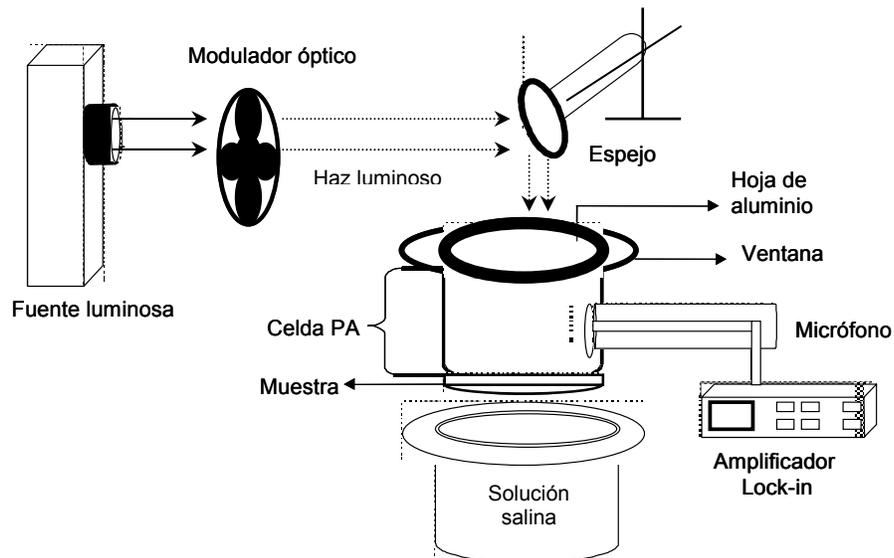


Figura 3. Montaje experimental para la determinación del coeficiente de difusión al vapor de agua.

La figura 3 muestra la configuración experimental empleada en este estudio. El haz de luz de una lámpara de tungsteno de 400W fue mecánicamente modulado y dirigido a una celda fotoacústica cilíndrica. La celda fotoacústica fue sellada por un lado con una ventana de cuarzo, a donde se adhirió por el lado interno una hoja de aluminio de 12 μ m de espesor. De esta manera, únicamente se utilizaron ondas térmicas para detectar las variaciones de presión que se produjeron en la celda fotoacústica. En el lado opuesto de la celda se colocó la muestra bajo estudio y, a su vez, ésta fue expuesta a una solución saturada de KNO₃ (Sigma Aldrich, USA), la cual proporcionó una humedad relativa constante (97%).

Las fluctuaciones de presión producidas en la cámara fotoacústica, como consecuencia del calentamiento periódico de la hoja de aluminio, causado por la absorción del haz de luz incidente, fueron detectadas por un micrófono de electreto acoplado a la celda a través de un canal fino. El voltaje de salida del micrófono fue conectado a un amplificador lock-in y la señal resultante fue finalmente almacenada en un computador. Las mediciones fueron realizadas a una frecuencia de modulación constante de 24Hz. La evolución de la amplitud de la señal fotoacústica, en función del tiempo, puede ser descrita por una ecuación correspondiente a una cinética de primer orden Ec. (2).

$$S = S_0 + \Delta S \{1 - \exp[-(t - t_0)/\tau_d]\} \quad \text{Ec. (2)}$$

Donde S_0 representa la amplitud inicial de la señal fotoacústica, t_0 es el tiempo en el cual la humedad relativa es cambiada, ΔS es la excursión de la señal fotoacústica, y τ_d es el tiempo característico de difusión del vapor de agua en la muestra dado por $\tau_d = l^2/(2D)$. D es el coeficiente de difusión al vapor de agua y l es el espesor de la muestra. Por lo tanto del ajuste de la evolución temporal experimental de la señal fotoacústica a la Ec. (2), tomando τ_d como parámetro de

ajuste, es posible determinar el coeficiente de difusión al vapor de agua (D), si se mide el espesor (l) de las muestras.

5.2.1.6. Permeabilidad al dióxido de carbono

Se utilizó el método descrito por Ayranci et al. (1999), para determinar la permeabilidad al CO₂ de las películas. Cantidades semejantes (4g) de ascarite (Sigma Aldrich, USA) y CaCl₂ (Sigma Aldrich, USA), fueron colocadas en pequeños frascos de vidrio. Posteriormente, los frascos fueron sellados con las películas y colocados en un desecador, el cual se mantuvo en una atmósfera saturada de CO₂. De esta manera, el CO₂ transmitido a través de la película es absorbido por el ascarite. El agua producida por la reacción del ascarite con el gas, es a su vez absorbida por el CaCl₂ anhidro. Los recipientes de vidrio fueron pesados cada 24 horas durante 5 días con la finalidad de obtener el incremento en peso de cada uno. Los datos fueron graficados en función del tiempo, y mediante una regresión lineal, la pendiente fue obtenida. La transmisión de CO₂ a través de la película fue calculada al dividir el valor de la pendiente entre el área total de la película expuesta. El valor de la transmisión de CO₂ fue sustituido en la Ec. 3 para calcular finalmente la permeabilidad al CO₂.

$$P = \frac{T}{p} \times \bar{e} \quad \text{Ec. (3)}$$

donde P es la permeabilidad al CO₂, T es la transmisión al CO₂, p es la presión dentro del desecador (10.342 kPa) y \bar{e} es el espesor promedio de las películas. El montaje experimental se muestra en la figura 4.



Figura 4. Sistema diseñado para la determinación de la permeabilidad al CO₂ de las películas

5.2.1.7. Temperatura de fusión

Un calorímetro diferencial de barrido, DSC Pyris 1 Perkin Elmer, USA (Fig. 5) fue empleado para determinar la temperatura de fusión de las películas. La calibración de la temperatura y del flujo de calor se realizó con un material de referencia (indio) No. 0319-0033. Muestras de películas de 4-5 mg fueron pesadas en cápsulas de aluminio (No 0219-0062), las cuales posteriormente fueron selladas herméticamente. La velocidad de calentamiento del equipo fue de 5°C/min, en un intervalo de temperaturas de 40-220°C. En todas las mediciones una cápsula vacía fue utilizada como referencia. La temperatura de fusión fue tomada directamente de los termogramas.



Figura 5. Calorímetro Diferencial de Barrido (DSC)

5.2.1.8. Difusividad térmica

La difusividad térmica de las películas fue determinada por el método de la celda fotoacústica abierta (Delgadillo et al., 1997; García-Quiroz et al., 1998). Un haz de luz, proveniente de un láser de Argón de 100mW, fue modulado mecánicamente con un cortador óptico. Debido a la transparencia de las muestras, fue necesario fijarles, con silicón térmico, una lámina de aluminio; de esta manera, las películas con las hojas de aluminio fueron a su vez fijadas, con grasa de vacío, sobre la entrada de un micrófono de electreto. La señal de salida del micrófono fue amplificada con un amplificador lock-in. Así, la amplitud y la fase de la señal fotoacústica fueron medidas en función de la frecuencia de modulación (f) del cortador óptico. La señal fotoacústica fue generada, en frecuencias de alta modulación, por el efecto de flexión termoelástico. En esta configuración fotoacústica, el mecanismo de flexión termoelástico predice una dependencia de la

amplitud de la señal fotoacústica con la frecuencia de $1/f$ (Mansanares et al., 1990), lo cual puede ser observado en las mediciones. En el régimen térmicamente grueso, $l \gg (\alpha / \pi f)^{1/2}$, donde l y α son el espesor y la difusividad térmica de la muestra, respectivamente, la expresión para la fase de la señal fotoacústica en el caso termoelástico es representada por la Ec. (4) (Leite et al., 1987; Tomás et al., 2004).

$$\varphi = \pi / 2 + \arctan \{ 1 / (z - 1) \} \quad \text{Ec. (4)}$$

donde $z = l (\pi f / \alpha)^{1/2}$, indicando que α puede ser obtenida de la dependencia en frecuencia de la fase de la señal fotoacústica. Los valores de α obtenidos corresponden a la película con la hoja de aluminio unida. Para obtener la difusividad térmica de la película (α_f) se utilizó la Ec. (5), la cual toma en cuenta la difusividad térmica efectiva (α) para sistemas de dos capas (Gómez-Martínez et al., 2002).

$$\frac{l}{\sqrt{\alpha}} = \frac{l_f}{\sqrt{\alpha_f}} + \frac{l_{Al}}{\sqrt{\alpha_{Al}}} \quad \text{Ec. (5)}$$

donde l_f y l_{Al} son los espesores de la película y del aluminio respectivamente. También α_f y α_{Al} son las difusividades térmicas de la película y de la lámina de aluminio, respectivamente. Tomando el valor α_{Al} ($0.97 \text{ cm}^2/\text{s}$) de la literatura (Mansanares et al., 1990), y sustituyendo en la Ec. (5), es posible obtener finalmente la difusividad térmica de la película (α_f).

5.2.2. CARACTERIZACION DE FRUTOS DE AGUACATE

5.2.2.1. Sanitización de los frutos

Previo a la aplicación de películas, los frutos de aguacate fueron sumergidos en agua clorada (100ppm cloro) a 3° C por 5 minutos. Posteriormente fueron secados a temperatura ambiente.

5.2.2.2. Selección de las películas para la evaluación en frutos

Se seleccionaron tres condiciones distintas para la formación de las soluciones formadoras de películas. Las películas elegidas fueron las de los experimentos 1, 9 y 12 (tabla 1), las cuales a su vez se identificaron como P1, P2 y P3, respectivamente.

5.2.2.3. Aplicación de películas a frutos de aguacate

El proceso de elaboración de las soluciones formadoras de película se realizó como en el punto 5.2.1.1. La técnica de aplicación utilizada fue la de inmersión. Los frutos de aguacate fueron sumergidos, en cada una de las soluciones, por espacio de 30 segundos. Posteriormente fueron secados con aire de un ventilador. Para los análisis de pérdida de peso, firmeza y color, los frutos fueron mantenidos en refrigeración a 6°C durante todo el periodo que duró el experimento. Para la medición de la tasa respiratoria, los frutos fueron colocados en una cámara de incubación a 20°C. Los frutos recubiertos fueron identificados de acuerdo al tipo de película (ver 5.2.2.2.), y los frutos control o testigo con la letra “T”.

5.2.2.4. Color

Para la medición de este parámetro, se usó el método propuesto por Yam y Papadakis (2004). Los frutos de aguacate fueron fotografiados en intervalos de 8 días utilizando una cámara digital Caber-Shot 3.2 Mega pixels (Sony Co., Japan). Mediante un programa de cómputo (Adobe Photoshop 7.0) se obtuvieron los valores medios de *L, *a, y *b a partir de las fotografías. *L corresponde a la

claridad y *a y *b a la cromaticidad. Concretamente, *a define el componente rojo-verde; rojo para valores positivos y verde para valores negativos. El parámetro *b define el componente amarillo-azul; amarillo para los valores positivos y azul para los valores negativos (Calvo y Durán, 1997). La diferencia total de color (ΔE) fue obtenida a partir de la Ec. (6) (Maftoonazad y Ramaswamy, 2005).

$$\Delta E = \left(\Delta * L^2 + \Delta * a^2 + \Delta * b^2 \right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{Ec. (6)}$$

$\Delta * L$, $\Delta * a$ y $\Delta * b$, fueron obtenidas como diferencias en los valores de *L, *a y *b de las mediciones a los 8, 16, 24, 32 y 40 días, con relación a aquellos presentes en el primer día.

5.2.2.5. Pérdida de peso

Se determinó por diferencia de peso en los diferentes periodos de evaluación. Los datos se expresaron en porcentaje, respecto al peso inicial. La Ec. (7) se utilizó para calcular la pérdida.

$$\text{Pérdida de peso} = \frac{\text{peso inicial} - \text{peso final}}{\text{peso inicial}} \times 100 \quad \text{Ec. (7)}$$

5.2.2.6. Firmeza de la pulpa

La firmeza de la pulpa de aguacates se determinó utilizando un texturómetro TA-XT2i Texture Analyser (Stable Micro Systems, UK). La cáscara de los frutos fue removida cuidadosamente previó a la penetración con una celda en forma de aguja (Fig. 6), de 2mm de diámetro. La distancia recorrida por la celda a través de la pulpa fue de 10mm, a una razón de 5mm/s. La fuerza máxima fue tomada como valor resultante.



Figura 6. Celda utilizada para la medición de la firmeza de pulpa

5.2.2.7. Tasa respiratoria

Los frutos fueron colocados en contenedores de vidrio, los cuales fueron sellados herméticamente para evitar fugas. De esta manera, los contenedores fueron colocados en una cámara de crecimiento de plantas (Hot Pack, USA) y mantenidos a una temperatura de $20\pm 1^{\circ}\text{C}$. Cada contenedor fue conectado a un flujómetro (Brooks Instruments, USA), mediante el cual se reguló la entrada de aire (5L/h). La salida del contenedor se conectó a un analizador infrarrojo de gases (ABB Automation Products, Alemania) para cuantificar la cantidad de CO_2 producido por los frutos. Se realizaron dos mediciones por día, con un intervalo de cinco horas entre ellas.

5.2.2.8. Evaluación sensorial

Con la finalidad de evaluar la aceptación de los frutos de aguacate recubiertos se realizó una prueba sensorial conocida como prueba de nivel de agrado o hedónica (Pedrero y Pangborn, 1997). Mediante una escala de siete puntos, donde el número 1 correspondió a “extremadamente desagradable”, y el 7 a “extremadamente agradable” los consumidores manifestaron su gusto o no, por estos frutos. Las muestras fueron codificadas con un número asignado de manera aleatoria, y entregadas a los panelistas en recipientes de unisel. Cabe señalar que la evaluación sensorial de los frutos se realizó después de 30 días de almacenamiento bajo condiciones de refrigeración (6°C).

5.2.3. Diseño experimental

Después de una serie de estudios preliminares, las variables independientes fueron definidas y sus niveles establecidos para la determinación de los niveles máximos y mínimos para cada variable (tabla 2). Las tres variables independientes escogidas fueron la concentración de almidón (X_1), la concentración de glicerol (X_2) y el pH (X_3). El diseño experimental empleado fue un diseño central compuesto (Montgomery, 2003) conformado de un factorial 2^k (donde $K=3$), una serie de corridas axiales o estrella + repeticiones y 5 puntos centrales (tabla 3). El diseño completo consistió de 25 puntos experimentales. Este tipo de diseños son muy eficientes para ajustar modelos de segundo orden. Todas las películas fueron preparadas en forma aleatoria.

Tabla 2. Variables independientes y sus niveles de variación

Variables codificadas	-1.682	-1	0	1	1.682
X_1	0.0318	0.1	0.2	0.3	0.3682
X_2	0.1477	0.25	0.4	0.55	0.6523
X_3	3.477	4.5	6	7.5	8.523

X_1 : Concentración de almidón
 X_2 : Concentración de glicerol
 X_3 : pH

Tabla 3. Diseño de experimentos

Experimento	X₁	X₂	X₃
1	-1	-1	-1
2	-1	-1	1
3	-1	1	-1
4	-1	1	1
5	1	-1	-1
6	1	-1	1
7	1	1	-1
8	1	1	1
9	1.682	0	0
10	0	1.682	0
11	0	0	1.682
12	-1.682	0	0
13	0	-1.682	0
14	0	0	-1.682
15	1.682	0	0
16	0	1.682	0
17	0	0	1.682
18	-1.682	0	0
19	0	-1.682	0
20	0	0	-1.682
21	0	0	0
22	0	0	0
23	0	0	0
24	0	0	0
25	0	0	0

5.2.4. Análisis estadístico

En la caracterización de las películas, la metodología de superficie de respuesta fue seleccionada para obtener los modelos matemáticos que describen las interacciones entre las variables independientes y las variables de respuesta. Los datos experimentales fueron analizados a través del sistema estadístico SAS versión 6.12 (1996), así como también el ANOVA y las pruebas de F y R^2 para los modelos de regresión.

De acuerdo con la metodología de superficie de respuesta, los datos experimentales fueron utilizados para determinar los coeficientes β_i y β_{ij} de la ecuación de expansión de la serie de Taylor (polinomial cuadrática), cuya expresión general se establece en la ecuación (8).

$$Y = \beta_0 + \beta_1 X_1 + \beta_2 X_2 + \beta_3 X_3 + \beta_{11} X_1^2 + \beta_{12} X_2^2 + \beta_{33} X_3^2 + \beta_{12} X_1 X_2 + \beta_{13} X_1 X_3 + \beta_{23} X_2 X_3 + \varepsilon \quad \text{Ec. (8)}$$

Siendo Y la función respuesta genérica y X_1 , X_2 y X_3 las variables independientes. Los coeficientes β_i y β_{ij} fueron estimados por el método de mínimos cuadrados y ε es el residuo que mide el error experimental, representado por una distribución normal, con media cero y variación igual a σ^2 . La influencia de las variables fue observada a través de los gráficos de superficie de respuesta.

6. RESULTADOS Y DISCUSION

6.1. CARACTERIZACION DE PELICULAS A BASE DE GELATINA-ALMIDON

Las películas obtenidas en esta investigación presentaron diferentes propiedades mecánicas, de barrera a gases y térmicas, dependiendo de su composición y de las condiciones de elaboración (pH). Algunas de las películas fabricadas se muestran en la figura 7. La tabla 4 indica los resultados experimentales obtenidos de la caracterización de los materiales.

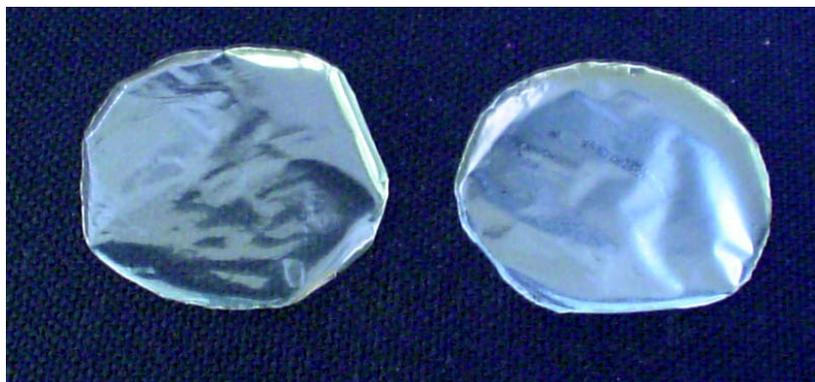


Figura 7. Películas a base de gelatina-almidón

6.1.1. Espesor de las películas

El espesor de las películas elaboradas a partir de mezclas de gelatina-almidón fue de $25 \pm 5\mu\text{m}$.

Tabla 4. Resultados de las variables respuesta (caracterización de las películas)

Exp.	Resistencia a ruptura (N)	Deformación (cm)	Coefficiente de difusión ($\times 10^{-9}$ cm ² /s)	Permeabilidad al CO ₂ ($\times 10^{-12}$ g/msPa)	Temperatura de fusión (°C)	Difusividad térmica ($\times 10^{-4}$ cm ² /s)
1	24.8	0.9756	2.1494	6.41	209.87	5.86
2	26.0	1.2586	2.5755	5.70	207.97	14.78
3	25.9	1.7561	2.7864	4.95	208.04	6.36
4	27.1	1.5402	2.9182	6.42	209.82	13.80
5	19.6	1.0049	1.0280	6.25	208.59	9.46
6	22.5	1.2057	1.0962	7.96	208.31	9.56
7	15.5	1.3033	2.6024	5.54	207.83	15.44
8	19.2	1.5423	3.1574	6.33	199.17	13.47
9	16.8	1.3488	1.0075	7.22	207.53	7.20
10	12.5	1.8777	4.3896	4.56	201.62	16.26
11	22.3	1.6799	4.0560	5.42	202.21	4.50
12	31.7	1.7660	1.4389	4.41	206.70	6.46
13	11.3	1.0496	0.8225	4.56	202.55	13.67
14	12.6	0.9051	1.5977	4.88	201.97	11.58
15	18.8	1.4732	1.0047	6.44	208.80	13.69
16	12.8	1.9170	4.3582	4.35	201.79	16.00
17	22.8	1.4444	3.8204	5.27	201.37	4.92
18	32.6	1.3250	1.4601	4.57	207.13	11.31
19	11.7	0.8836	0.8181	4.47	202.15	16.87
20	12.6	1.7153	1.4565	5.08	200.06	14.05
21	25.4	1.5456	2.6679	5.38	203.20	8.54
22	25.6	1.5083	2.7936	5.6	204.36	12.31
23	25.8	1.4936	2.9053	5.36	204.87	6.28
24	25.6	1.4115	2.6919	5.43	204.33	9.35
25	25.9	1.5856	2.6345	5.12	205.55	7.53

6.1.2. Propiedades mecánicas

Las propiedades mecánicas evaluadas en el presente trabajo fueron resistencia a la ruptura y deformación.

6.1.2.1. Resistencia a la ruptura

De acuerdo con el análisis de varianza de la tabla 5 (anexo), los términos lineales de la concentración de almidón y el pH, así como todos los términos cuadráticos, influyeron de manera significativa en la resistencia a la ruptura de las películas. La probabilidad de ajuste para esta variable fue también altamente significativa ($P < 0.001$) con un $R^2 = 0.8649$. La ecuación (8) muestra el modelo matemático para la resistencia a la ruptura (R_r).

$$\begin{aligned} R_r = & -3611.74921 - 5019.40893X_1 - 15588.25233X_2 + 1167.44844X_3 \\ & + 5371.77126X_1^2 - 17907.91354X_2^2 - 92.56119X_3^2 \\ & - 7899.16667X_1X_2 + 354.75000X_1X_3 + 45.61111X_2X_3 \end{aligned} \quad \text{Ec. (8)}$$

Según las superficies de respuesta (Fig. 8), la resistencia a la ruptura de las películas aumentó a medida que la concentración de almidón disminuyó. Dicho de otra manera, las películas fueron más resistentes cuando se utilizó mayor concentración de gelatina en la preparación de las películas. Lo anterior pudo ser debido a un mayor número de interacciones entre cadenas proteicas. De acuerdo con Gontard et al. (1992), altas concentraciones de proteína favorecen y mejoran la formación de enlaces entre ellas, producto de la cercanía de sus cadenas.

Los mayores valores de resistencia a la ruptura se obtuvieron dentro de un rango de 0.3 a 0.4% de glicerol en los diferentes pH's estudiados. El glicerol, al ser una molécula hidrofílica de tamaño relativamente pequeño, puede ser fácilmente introducido y formar puentes de hidrógeno, no sólo entre cadenas proteicas, si no también entre complejos proteína-almidón. (Gontard et al., 1993; Arvanitoyannis et

al., 1997). De esta manera, al existir interacciones indirectas, se reduce la proximidad o cercanía entre los biopolímeros, lo que facilita el movimiento y flexibilidad de los mismos. A concentraciones del plastificante menores que 0.3% la resistencia a la ruptura tendió a disminuir, ésto provocado por el aumento en la rigidez de las películas. De igual manera, la resistencia se redujo a concentraciones de glicerol mayores que 0.4%. Cabe señalar también que a concentraciones extremas de glicerol (0.64%), las películas se tornaron tan pegajosas que fue difícil manejarlas. Resultados similares fueron reportados por Yang y Paulson (2000) en películas a base de goma gelán.

Es evidente que el pH influyó también de manera importante en esta variable. La figura 8B muestra que los mayores valores de resistencia a la ruptura fueron obtenidos a pH 6. Para valores de pH de 3.5 (Fig 8A) y 8.5 (Fig 8C) la resistencia de las películas disminuyó.

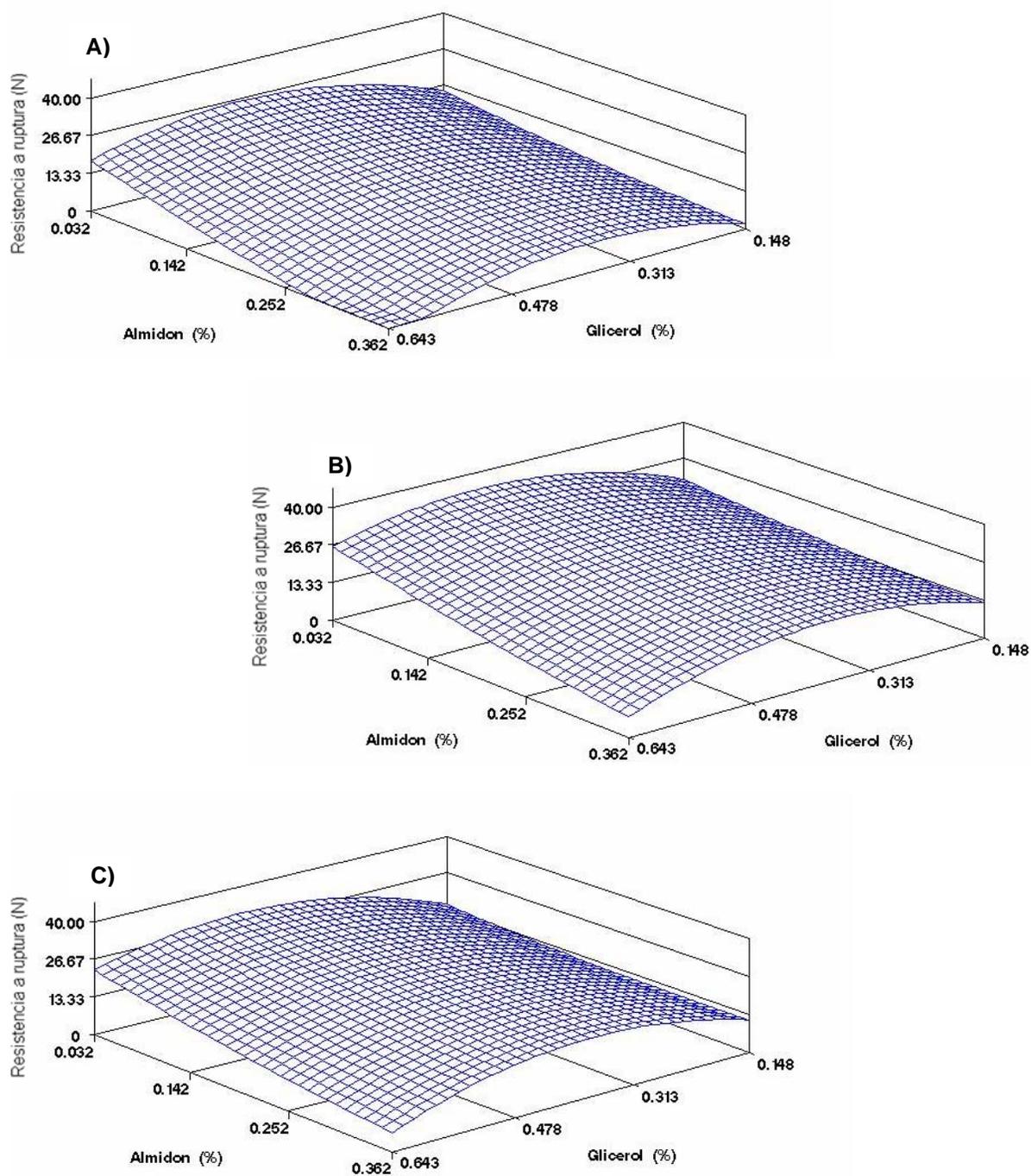


Figura 8. Superficies de respuesta para la resistencia a la ruptura de las películas. A) pH 3.5, B) pH 6, C) pH 8.5.

6.1.2.2. Deformación

La deformación de las películas de gelatina-almidón fue influenciada, de manera importante, por el término lineal de la concentración de glicerol ($P < 0.001$). Los otros términos lineales (concentración de almidón y pH), así como las interacciones y los cuadráticos, no fueron estadísticamente significativos (tabla 5, anexo). El modelo para esta variable dependiente mostró un buen ajuste con los datos experimentales ($P < 0.01$). Los coeficientes obtenidos para la variable deformación (Def) son presentados en la ecuación (9).

$$D = -10.44279665 + 3.02722508X_1 + 55.81800651X_2 + 3.29261891X_3 \\ - 30.55690299X_1^2 - 20.84929118X_2^2 - 0.20187916X_3^2 \\ - 35.59333333X_1X_2 + 3.10583333X_1X_3 - 2.55944444X_2X_3 \quad \text{Ec. (9)}$$

La deformación de las películas (Fig. 9) aumentó a medida que la concentración de glicerol se incrementó y la cantidad de almidón disminuyó, siendo este hecho más evidente a un pH de 3.5 (Fig. 9A). Con la elevación del pH, los efectos del almidón y el plastificante fueron menos pronunciados. A 8.5 de pH (Fig. 9C) la influencia del glicerol en la capacidad de deformación es solo evidente a bajas concentraciones de almidón (<0.142%).

Gontard et al. (1993), Yang y Paulson (2000) y Tapia-Blácido et al. (2005) reportaron también incrementos en los valores de deformación para películas comestibles, con aumentos en las concentraciones de glicerol. El aumento en la capacidad de deformación de la película, antes de su ruptura, con incrementos en la concentración del plastificante puede explicarse ya que al disminuir las interacciones intermoleculares se favorece la movilidad de las macromoléculas. Además el incremento en la concentración del plastificante eleva el contenido de humedad de la película, a causa de su gran higroscopicidad, lo cual también contribuye a la reducción de fuerzas entre macromoléculas adyacentes (Sobral et al., 2001).

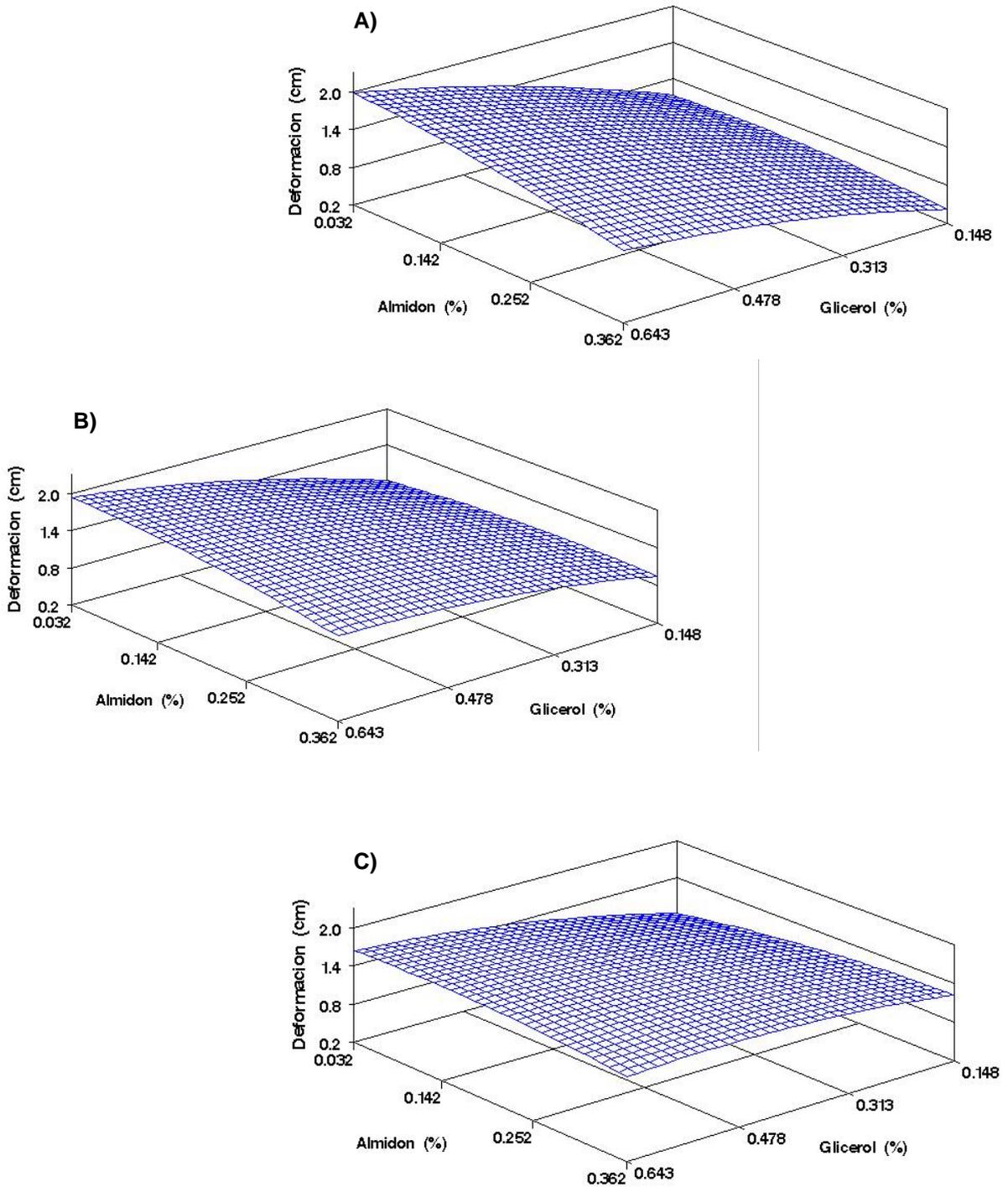


Figura 9. Superficies de respuesta para la deformación de las películas. A) pH 3.5, B) pH 6, C) pH 8.5.

6.1.3. Coeficiente de difusión al vapor de agua

La figura 10 es un ejemplo de una curva típica de la evolución de la señal fotoacústica a través del tiempo. A partir de estas gráficas se obtuvieron los datos de coeficiente de difusión al vapor de agua para las diferentes condiciones en que se formaron las películas.

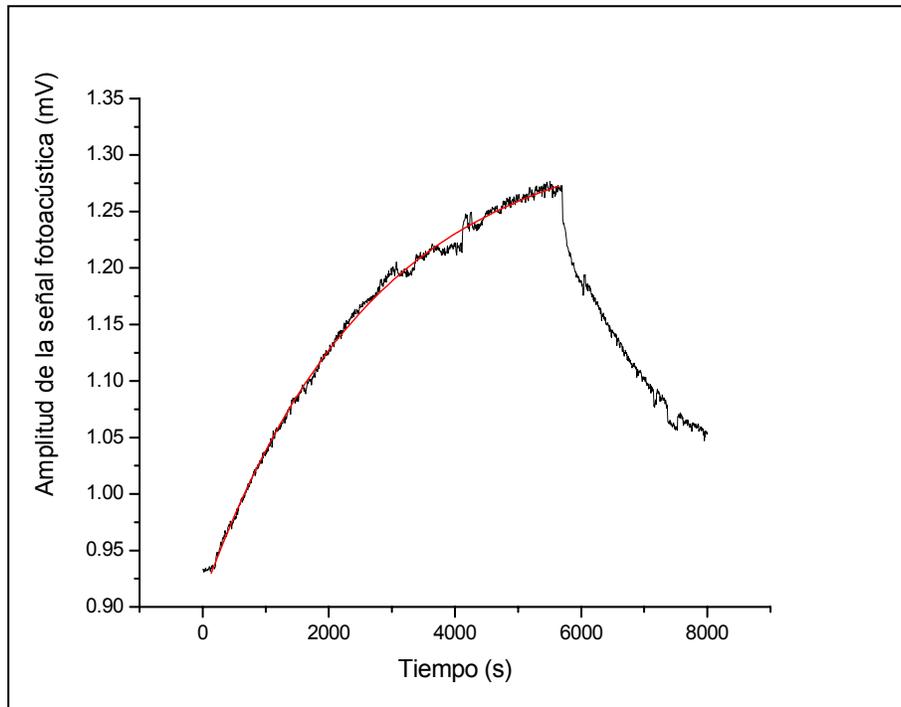


Figura 10. Curva típica de la evolución de la señal fotoacústica en la determinación del coeficiente de difusión al vapor de agua

La concentración de glicerol, el pH y el término cuadrático de la concentración de almidón resultaron ser altamente significativos en esta propiedad ($P < 0.001$). El modelo para el coeficiente de difusión tuvo un alto porcentaje de variabilidad ($R^2 = 0.8996$), lo que explica un buen ajuste del modelo a los datos experimentales ($P < 0.001$).

La ecuación (9) muestra los coeficientes obtenidos para esta variable.

$$\begin{aligned} Cd = & -0.89595635 + 9.20687835X_1 + 1.64273564X_2 + 0.16034027X_3 \\ & - 51.19088107X_1^2 - 1.24032900X_2^2 + 0.00889109X_3^2 \\ & + 22.13250000X_1X_2 + 0.05441667X_1X_3 + 0.10694444X_2X_3 \end{aligned} \quad \text{Ec. (9)}$$

Las superficies de respuesta (Figura 11) muestran que los coeficientes de difusión al vapor de agua en las películas, aumentaron en proporción a la concentración del plastificante (glicerol). El glicerol reduce las interacciones (puentes de hidrógeno, iónicos y posibles fuerzas de Vander Wals) entre los biopolímeros, lo que incrementa el espacio intermolecular y por lo tanto la permeabilidad de las películas. Además, dicho plastificante, al ser una molécula hidrofílica favorece la adsorción-desorción de las moléculas de agua. Resultados semejantes han sido reportados en trabajos sobre películas a base de gluten de trigo (Gontard et al., 1993), películas con proteína de suero de leche (McHugh y Krochta, 1994; Maté y Krochta, 1996), películas de gelatina y mezclas gelatina-almidón (Sobral et al., 2001; Lim et al., 1999; Arvanitoyannis et al., 1997) y en películas de goma gelán (Yang y Paulson, 2000). Las gráficas indicaron también que los valores de difusión al vapor de agua siguieron una tendencia creciente hasta concentraciones de 0.15% de almidón. Por lo contrario, cantidades del polisacárido mayores a 0.15%, disminuyeron la difusión del vapor de agua.

Por otra parte, al incrementar el pH, los valores de difusión aumentaron. Esto se puede explicar ya que a valores de pH lejanos del punto isoeléctrico (3.5 y 6), la proteína se desnaturaliza, desdobra y solubiliza, lo que provoca que sus grupos sulfhidrilos e hidrofóbicos queden expuestos para formar, probablemente, estructuras más estrechas, obstaculizando así, la difusión del vapor de agua (Gennadios et al., 1993a). Asimismo, es posible que a pH de 8.5 (Figura 11C) la película fue menos densa debido a la cercanía con el punto isoeléctrico de la gelatina (9-9.5), lo que explica el incremento en los valores del coeficiente de difusión al vapor de agua.

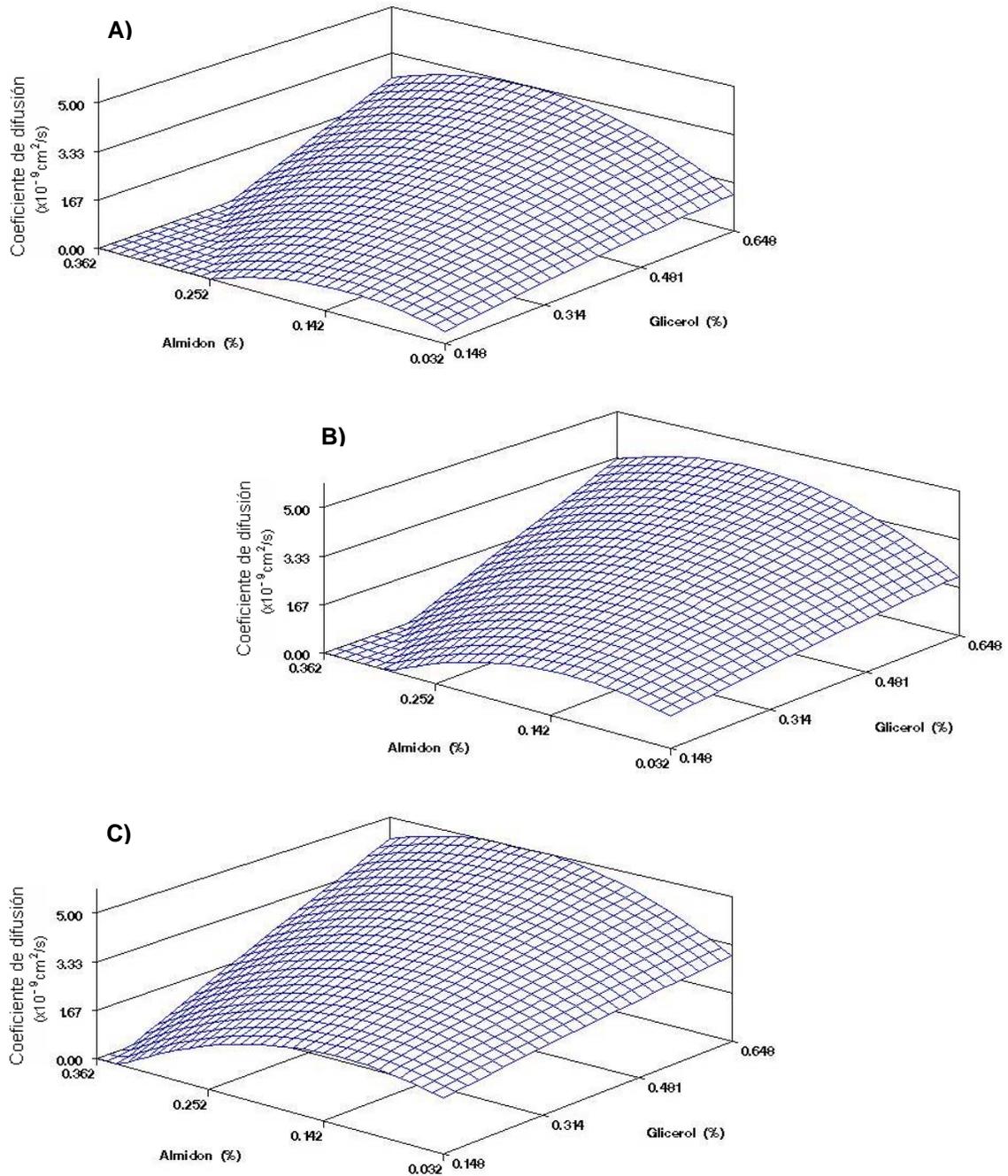


Figura 11. Superficies de respuesta para el coeficiente de difusión al vapor de agua. A) pH 3.5, B) pH 6, C) pH 8.5.

6.1.4. Permeabilidad al dióxido de carbono (CO₂)

Aunque la probabilidad de error en la permeabilidad al CO₂ fue menor al 5% (tabla 5, anexo), el coeficiente de determinación resultó ser sumamente bajo (R²=0.5339). La ecuación (10) presenta los coeficientes para ésta variable.

$$\begin{aligned} \text{CO}_2 = & 4.28103931 - 7.53598285X_1 + 7.77619012X_2 - 0.13511131X_3 \\ & + 23.97616256X_1^2 - 7.80272355X_2^2 - 13.33333333X_1X_2 \\ & + 1.45000000X_1X_3 \end{aligned} \quad \text{Ec. (10)}$$

La permeabilidad al CO₂ aumentó con la concentración de almidón en cada uno de los pH's estudiados (Fig. 12). Puede ser posible que la adición de almidón provoque la formación de estructuras menos densas que faciliten la permeabilidad a los gases, en este caso al dióxido de carbono. A concentraciones mínimas del polisacárido (<0.142%) se pudo observar una ligera alza en los valores de permeabilidad al CO₂ a medida que la concentración de glicerol se aproximó a 0.478%.

Ya se ha mencionado que la adición de plastificantes provoca una disminución de las fuerzas intermoleculares, aumentando así el espacio libre en la matriz polimérica. Por lo tanto, y de igual manera que en la difusión del vapor de agua, la presencia de este tipo de compuestos favorece la difusión del CO₂. Park y Chinnan (1995) reportaron resultados similares en películas basadas en materiales celulósicos.

Con el incremento del pH de la solución formadora de película, la permeabilidad al CO₂ tendió a elevarse. Es probable que al acercarse cada vez más al punto isoelectrónico de la gelatina, la neutralización de cargas eléctricas sea mas evidente, desfavoreciendo así la formación de enlaces inter e intramoleculares. De esta

manera, al haber un mayor número de cavidades dentro del sistema, se facilita la permeabilidad al CO₂. Existen pocos estudios reportados en cuanto a permeabilidad al dióxido de carbono en películas comestibles. Los valores obtenidos en esta investigación (tabla 4, anexo), se encuentran en el mismo orden de magnitud que aquellos reportados por Ayranci et al. (1999) para películas a base de metilcelulosa.

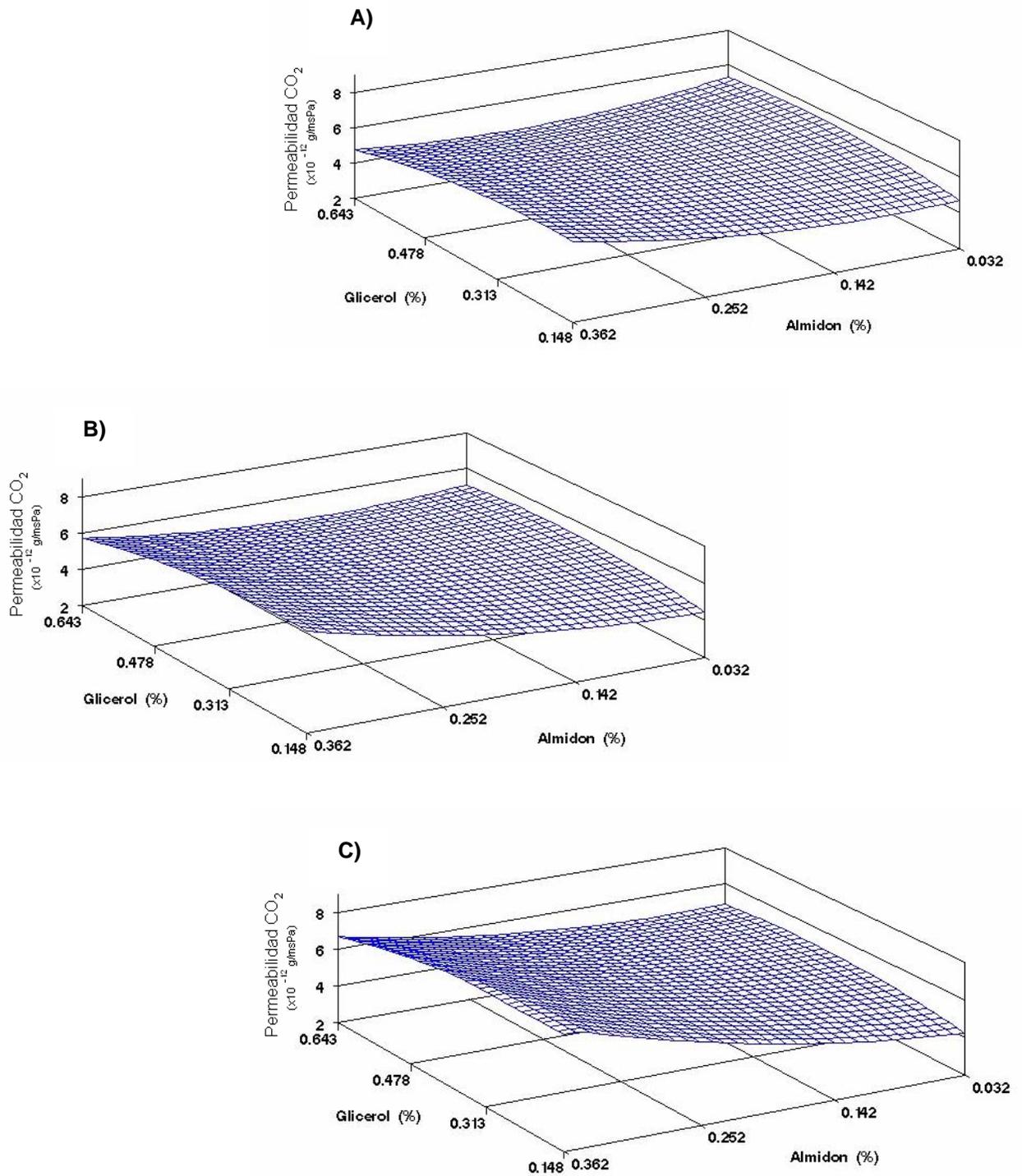


Figura 12. Superficies de respuesta para la permeabilidad al CO₂ de las películas. A) pH 3.5, B) pH 6, C) pH 8.5.

6.1.5. Temperatura de fusión

La temperatura de fusión indica la temperatura en la cual ocurre un cambio de sólido cristalino a líquido, e implica que los componentes pasan de estar en un retículo, a desordenarse en un estado líquido, es decir, aumenta enormemente la movilidad de las moléculas (Martínez, et al., 1999).

El análisis estadístico de los resultados indicó un efecto significativo del cuadrático de la concentración de almidón, en la temperatura de fusión de las películas ($P < 0.05$), sin embargo el modelo utilizado tuvo un ajuste bajo con los resultados experimentales, una vez que $R^2 = 0.502$. El modelo matemático para la temperatura de fusión se muestra en la ecuación (11).

$$\begin{aligned} T_f = & 199.4835169 - 2.6080951X_1 + 12.4142611X_2 + 1.2512569X_3 \\ & + 190.2710499X_1^2 - 82.9166667X_1X_2 - 7.3750000X_1X_3 \end{aligned} \quad \text{Ec. (11)}$$

De acuerdo con la figura 13, la temperatura de fusión disminuyó a medida que la concentración de glicerol aumentó, esto a concentraciones de almidón mayores a 0.142%. Bajo cantidades mínimas del polisacárido (0.032%), la temperatura de fusión permaneció casi constante. Arvanitoyannis et al. (1997) reportaron también decrementos en las temperaturas de fusión y transición con aumentos en el contenido de glicerol en películas a base de gelatina y almidón. Ellos atribuyen este fenómeno a que los polioles establecen puentes de hidrógeno con el almidón, lo que lleva a disminuir las interacciones intra e intermoleculares entre las cadenas del polisacárido y, por ende, las energías de interacción.

Se puede observar también que a 3.5 y 6 de pH la temperatura de fusión aumentó en proporción a la concentración de almidón. Sin embargo a un pH de 8.5, el comportamiento anterior se revirtió, sobretodo a concentraciones máximas de glicerol (0.648%).

Las temperaturas de fusión obtenidas en películas elaboradas en la presente investigación se mantuvieron dentro de un intervalo de 199.17 a 209.87°C (tabla 4). Estas temperaturas fueron más elevadas que las publicadas por Arvanitoyannis et al. (1997) para películas elaboradas también a base de gelatina-almidón-glicerol (115.6-144.2°C).

Cabe mencionar que los termogramas obtenidos del DSC (Fig. 14), no mostraron una transición vítrea o Tg en las películas. Arvanitoyannis et al. (1997) señalan que es difícil detectar la transición vítrea en sistemas muy complejos, tales como gelatina-almidón-poliol-agua, en particular a bajos contenidos de humedad (<7%).

Es probable también que por el procedimiento y el intervalo de temperaturas utilizadas (40-220°C) en las mediciones de DSC, no se haya detectado dicha transición. Sobral et al. (2001) reportaron temperaturas de transición vítrea a temperaturas por debajo de 0°C para películas a base de gelatina.

En el caso del envasado de alimentos, los valores de Tm y Tg determinan el intervalo de temperatura de aplicación de un envase. Por ejemplo, un envase de polipropileno se vuelve quebradizo a 0°C, mientras que el poliestireno es quebradizo a temperatura ambiente, ya que el valor de su Tg es cercano a 80°C y no contiene plastificante. Por otra parte, polímeros con bajos valores de Tm, tales como el polietileno, no pueden ser esterilizados con vapor (Guarda y Galotto, 2001).

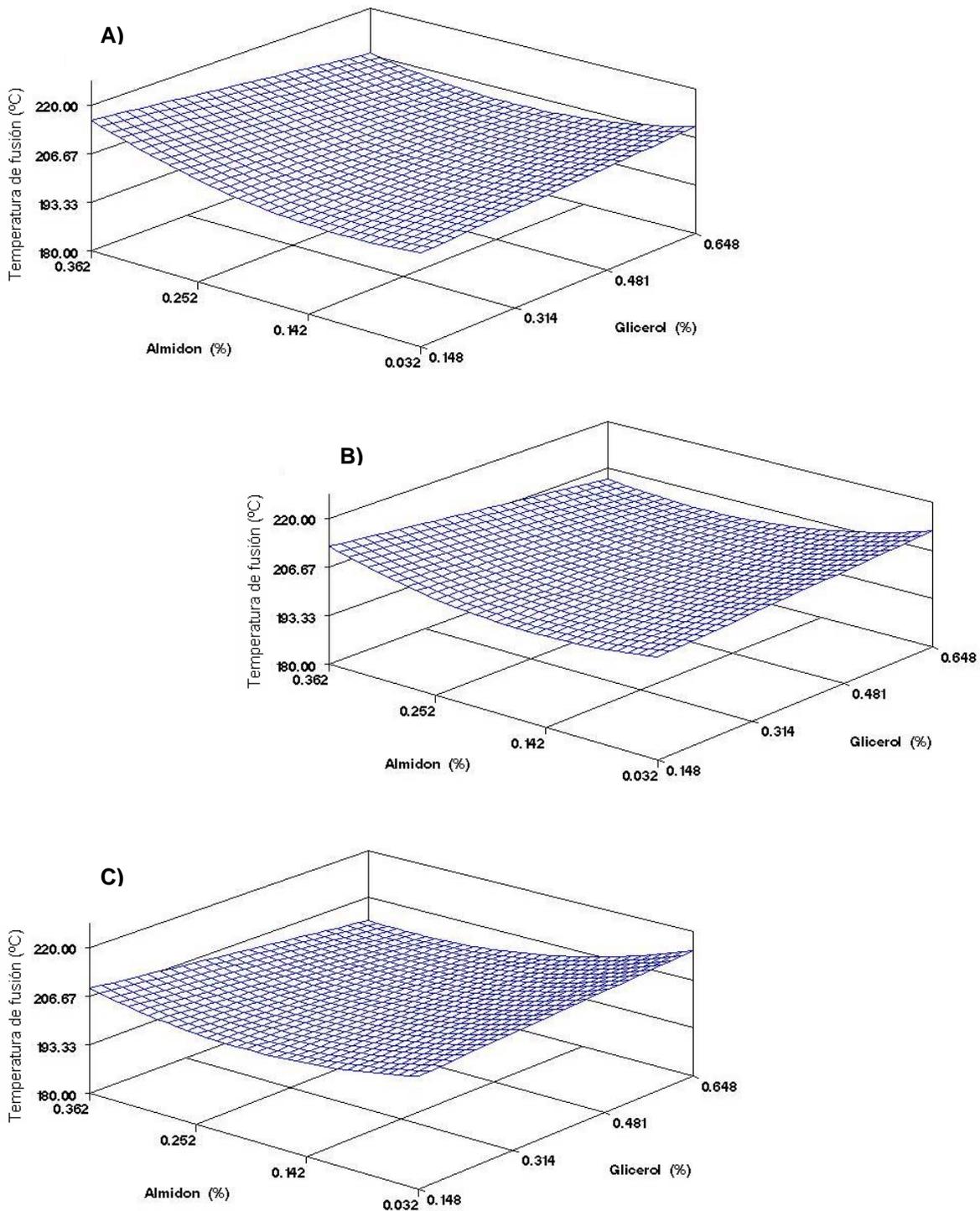


Figura 13. Superficies de respuesta para la temperatura de fusión de las películas. A) pH 3.5, B) pH 6, C) pH 8.5.

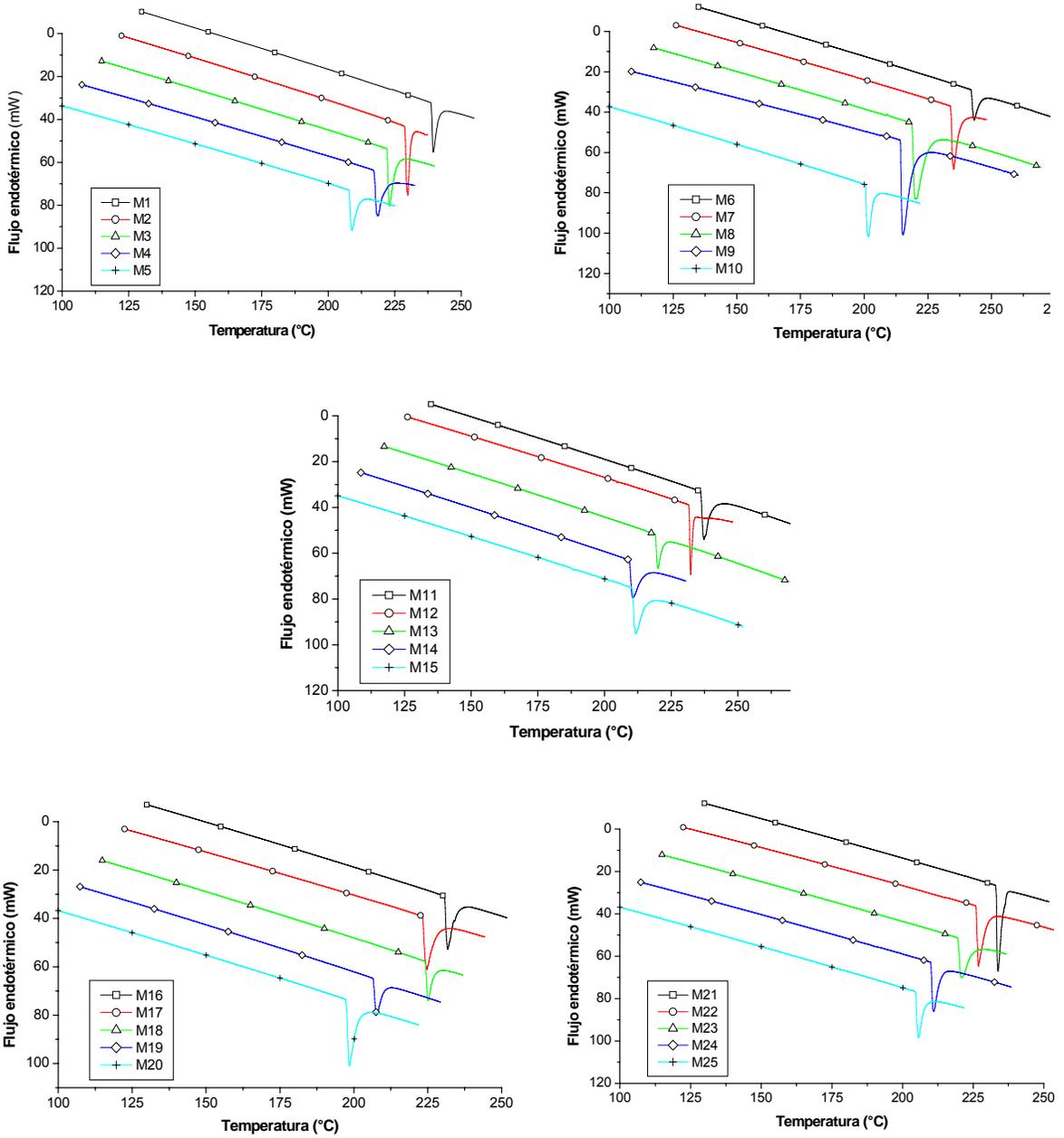


Figura 14. Termogramas obtenidos para las películas de gelatina-almidón

6.1.6. Difusividad térmica

La difusividad térmica es una propiedad importante para la simulación de procesos en que la transmisión de calor se efectúa en estado transitorio. El significado físico de la difusividad térmica consiste en determinar lo rápido que el calor se propaga o difunde a través de un material (Dupas y Faria, 2001).

Los resultados para la difusividad térmica evaluados estadísticamente a través del análisis de varianza muestran un valor de F significativo ($P < 0.01$) y el modelo se ajustó moderadamente a los datos experimentales ($R^2 = 0.5907$). La ecuación (12) indica los coeficientes encontrados para la difusividad térmica.

$$\begin{aligned} Dt = & 10.4538522 + 52.3389396X_1 - 86.518604X_2 + 3.3863134X_3 \\ & + 26.6307634X_1^2 + 106.6434120X_2^2 + 86.416666X_1X_2 \\ & - 15.1916667X_1X_3 - 1.9722222X_2X_3 \end{aligned} \quad \text{Ec. (12)}$$

Las superficies de respuesta (Fig. 15) indican que a pH ácido (3.5) la difusividad térmica de las películas aumentó a medida que las concentraciones de glicerol y almidón se incrementaron. Por lo contrario, a pH alcalino (8.5), la difusividad térmica se favoreció a bajas concentraciones de almidón y glicerol. Mientras que a pH 6, la variación de la difusividad es menor para los cambios de las concentraciones de glicerol y almidón.

Estos resultados indican que dependiendo del pH se favorece la formación de estructuras más densas en los biopolímeros por lo que la difusividad térmica es facilitada. A pH ácido (3.5), la interacción entre las proteínas y el almidón es mayor, favoreciendo por lo tanto la difusividad térmica. Para pH cercano al neutro, se tiene menores cambios de esta propiedad debido probablemente a que en este pH las interacciones entre los biopolímeros son menores. En pH alcalino (8.5), cercano al punto isoeléctrico de la gelatina, se favorece la agregación de las

proteínas por lo que resultan altos valores de difusividad a mayor concentración de la gelatina. Sin embargo, en la medida que se incrementó la concentración del almidón y glicerol, la difusividad tendió a disminuir, probablemente debido a un efecto de “desagregación”.

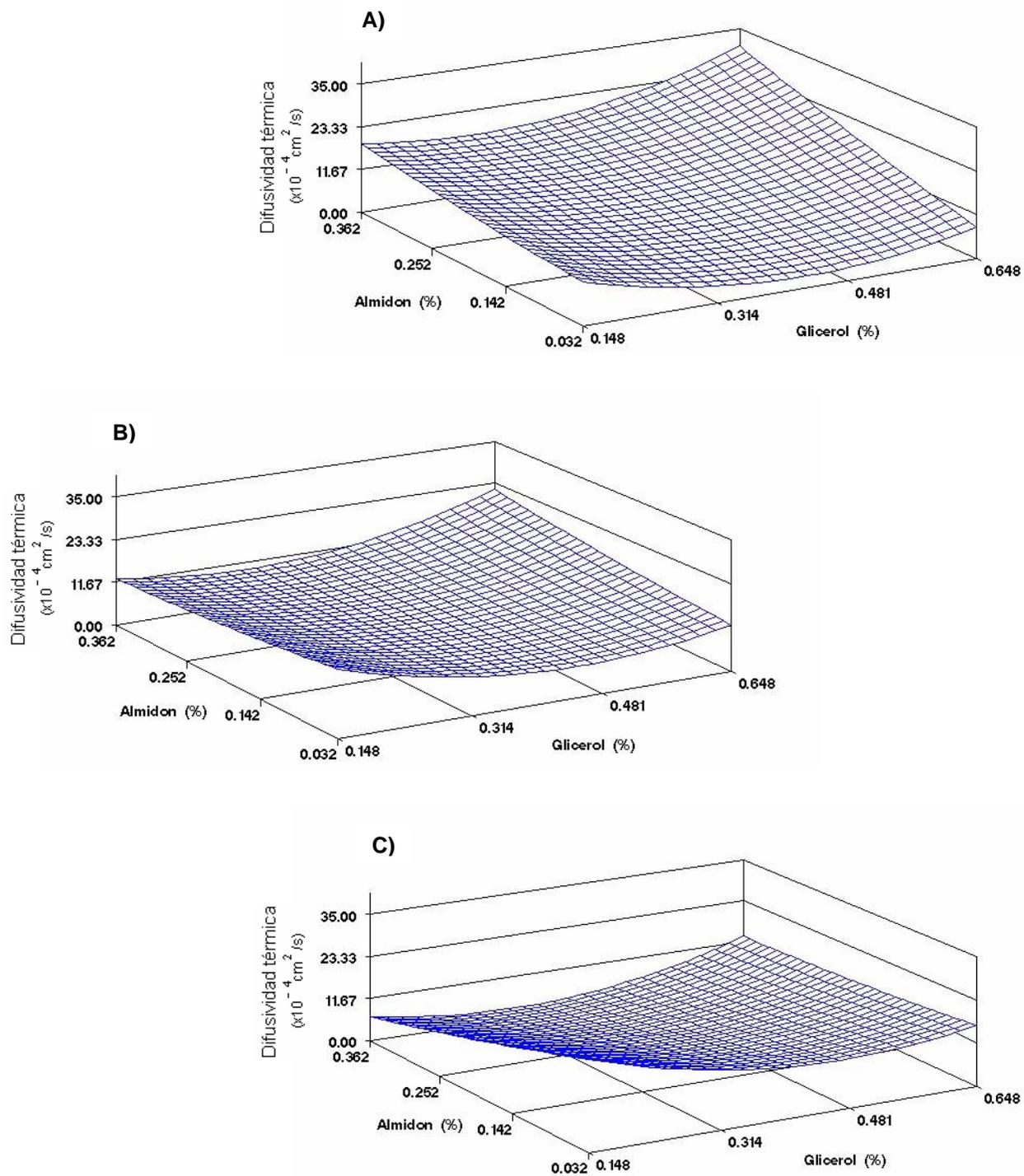


Figura 15. Superficies de respuesta para la difusividad térmica de las películas. A) pH 3.5, B) pH 6, C) pH 8.5.

6.2. CARACTERIZACION DE FRUTOS DE AGUACATE RECUBIERTOS CON PELICULAS DE GELATINA-ALMIDON

6.2.1. Color

Las figuras 16 y 17 muestran los resultados en las diferencias de color de las superficies de los frutos. Estos cambios fueron manifestados por una disminución en los valores de *L y *b, y un incremento en los valores de *a y ΔE .

La reducción de los valores de *L fue mayor en los frutos control que en los frutos recubiertos con las películas P2 y P3 (Fig. 16a). Los frutos tratados con la película P1 presentaron valores de *L muy similares a los obtenidos en los frutos testigo. El comportamiento de este parámetro colorimétrico nos indica que hubo una pérdida de brillantez en los frutos de aguacate, a medida que transcurrió el tiempo de almacenamiento. La figura 16b muestra que los valores de *a fueron siempre más negativos en los frutos recubiertos que en los testigos. Tomando en cuenta que *a define el componente rojo-verde, rojo para valores positivos y verde para valores negativos, estos resultados hacen inferir que las películas tuvieron un efecto benéfico en la conservación de la clorofila de la superficie de los frutos tratados. Por su parte, el decrecimiento en los valores de *b (cambio de amarillo a azul), significó un oscurecimiento de los frutos, siendo esto más evidente en aquellos sin recubrir (Fig. 17a). La diferencia total de color (Fig. 17b), la cual es una combinación de los valores *L, *a y *b, es un parámetro colorimétrico extensivamente utilizado para caracterizar la variación en la percepción del color. En este caso, la diferencia total de color fue siempre mayor en los frutos testigo que en los frutos con película, lo que confirma que el uso de recubrimientos en los frutos de aguacate contribuyó en la reducción de los cambios asociados al color. Lo anterior también fue confirmado por el análisis de varianza ($P < 0.05$).

Cabe resaltar que también pudieron observarse diferencias entre tratamientos. En general, los frutos recubiertos con las películas P2 y P3 tuvieron tendencias similares en cada uno de los parámetros evaluados, no así los aguacates recubiertos con la película P1. Éstos últimos presentaron valores menores para *L y *b, y mayores para *a y ΔE con respecto a los otros dos tratamientos. Con esto podría suponerse que las películas P2 y P3 resultaron ser más eficientes en cuanto a la extensión de la vida de anaquel de los frutos de aguacate.

La conservación o los menores cambios del color, en frutas y vegetales recubiertos, pueden estar relacionados al efecto de la película, en la creación de una atmósfera modificada alrededor de tales productos. La presencia de CO₂ en la atmósfera de almacenamiento es un factor importante en la prevención de la degradación de la clorofila (Maftoonazad y Ramaswamy, 2005).

Resultados similares en cuanto a la preservación de los parámetros del color, como resultado del recubrimiento con películas comestibles, también han sido reportados para fresa (García et al., 1998a; Del Valle et al., 2005; Diab et al., 2001), tomate (Park et al., 1994), coliflor y champiñones (Ayranci y Tunc, 2003).

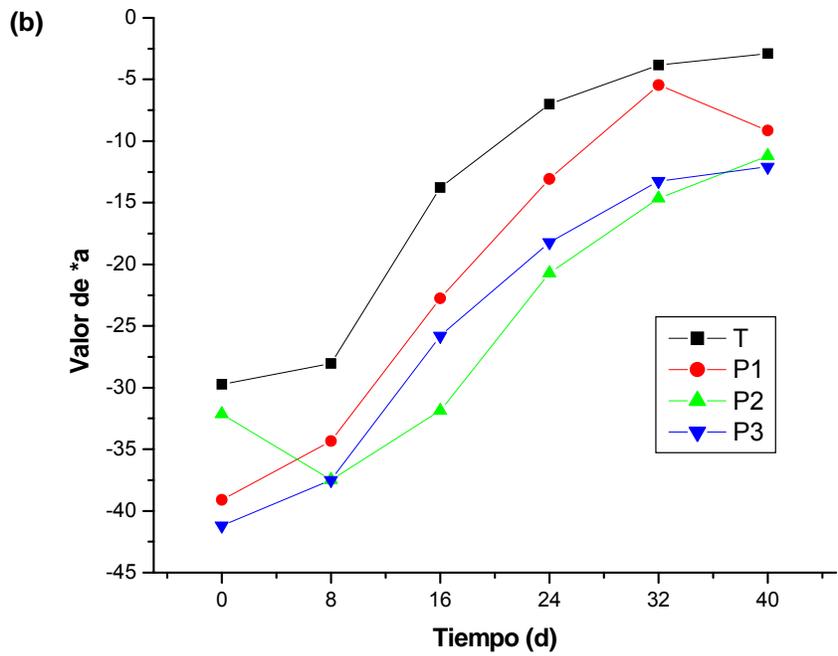
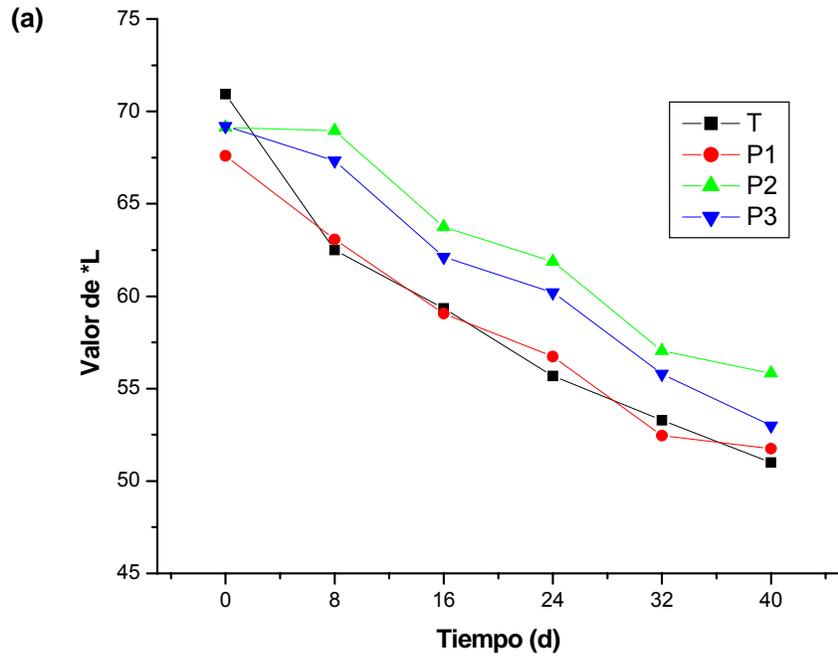


Figura 16. Evolución de los valores de *L (a) y *a (b) durante el almacenamiento de frutos de aguacate

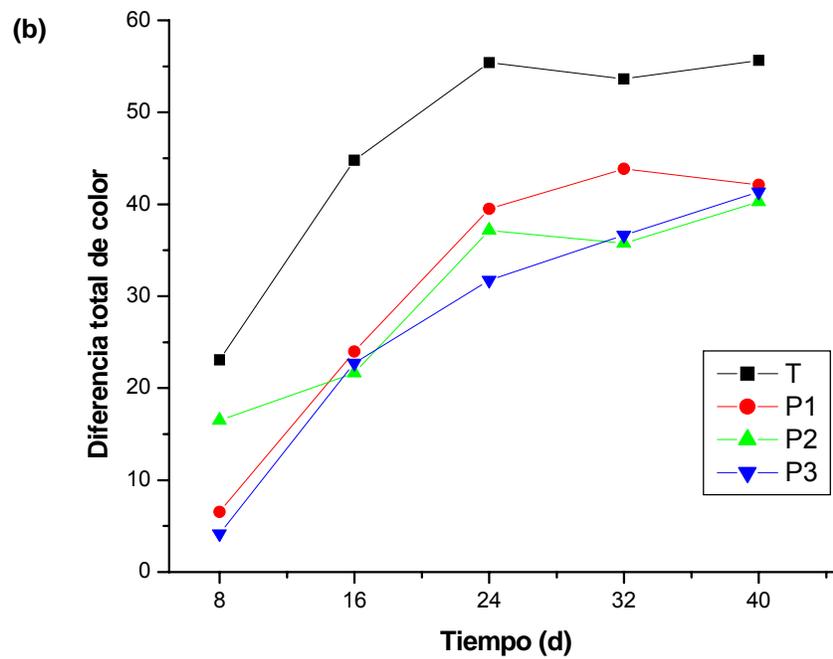
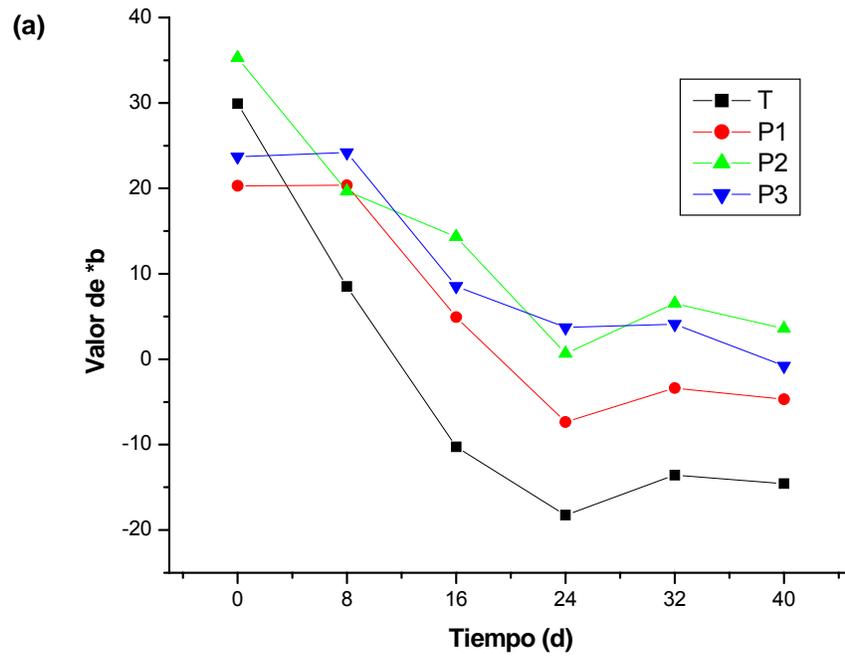


Figura 17. Evolución de los valores de $*b$ (a) y ΔE (b) durante el almacenamiento de frutos de aguacate

Cabe señalar en este punto que el color de la pulpa también sufrió cambios durante el periodo de almacenamiento. Como es sabido, el pardeamiento o la aparición de manchas oscuras en el mesocarpio o pulpa de frutos, son los principales síntomas de daños por frío. Estos daños son producidos por efecto de las bajas temperaturas a determinados tiempos de almacenamiento. La sensibilidad a las bajas temperaturas es una propiedad común de los sistemas vivos, y generalmente es más notoria en los de origen tropical y subtropical (Cisneros y Colinas 1989).

Se pudo observar que los frutos testigo comenzaron a presentar síntomas de daños por frío a los 24 días de almacenamiento, mientras que los frutos recubiertos estuvieron libres de daños por 8 días más. Por lo anterior, se puede deducir que el uso de recubrimientos a base de gelatina-almidón ayudó a disminuir la sensibilidad de frutos de aguacate "*Hass*" a las bajas temperaturas. Al finalizar el experimento, el oscurecimiento de la pulpa era evidente tanto en los frutos recubiertos (18a), como en aquellos que no lo fueron (18b); no obstante, los frutos sin recubrimientos mostraron además un estado avanzado de descomposición.



Figura 18. Frutos de aguacate, recubiertos (a) y no recubiertos (b), a los 40 días de almacenamiento a 6 °C

6.2.2. Pérdida de peso

La figura 19 muestra las pérdidas de peso de los frutos, en función del tiempo de almacenamiento. Se puede notar que la pérdida, en los aguacates testigo (T), fue siempre mayor, en comparación con los frutos recubiertos con películas (P1, P2 y P3). Esto nos señala que, en mayor o menor grado, las películas a base de gelatina-almidón, actuaron como barreras contra la humedad. El porcentaje de pérdida de peso al finalizar el experimento (40 días), fue de alrededor de 10% para los frutos control, 8.8% para los frutos recubiertos con película P1 y de 7.8% para los frutos recubiertos con las películas P2 y P3. Lo anterior nos indica una reducción en la pérdida de peso de 12% por efecto de la película P1 y de 22% por efecto de los recubrimientos P2 y P3, bajo condiciones de refrigeración (6°C). Sin embargo, el análisis de varianza no arrojó diferencias estadísticamente significativas ($P > 0.05$) para estos resultados.

La pérdida de peso en frutos de aguacate, como en la mayoría de los frutos y vegetales frescos, es consecuencia directa de la disminución en su contenido de humedad (Kader, 1986). Maftoonazad y Ramaswamy (2005) reportaron disminuciones del 50% en la pérdida de humedad para frutos de aguacate recubiertos con películas comestibles, a base de metilcelulosa, después de 6 días de almacenamiento a 20°C. Por su parte, García et al. (1998a) publicaron reducciones en la pérdida de peso de entre 32-45%, en fresas cubiertas con películas de almidón.

Es evidente que los frutos P2 y P3, perdieron menos peso con relación a los frutos P1, lo que nos hace deducir que hubo una mayor deshidratación en estos últimos. Estos resultados concuerdan con los del coeficiente de difusión al vapor de agua de las películas (tabla 5, anexo), ya que la película P1 presentó mayores valores de difusión ($2.1494 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$), con relación a las películas P2 ($1.0075 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$) y P3 ($1.4389 \times 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$). Es decir, la película P1 fue más permeable a la humedad que las películas P2 y P3.

Como se observa, y al igual que en la conservación del color, los frutos recubiertos con las películas P2 y P3, presentaron mejores valores respuesta, con relación a los aguacates cubiertos con P1.

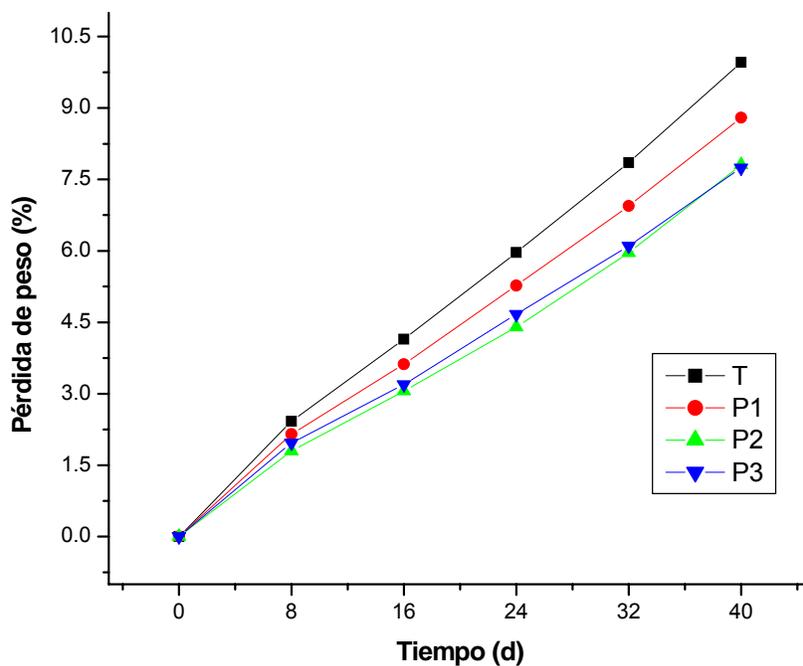


Figura 19. Efecto de los recubrimientos de gelatina-almidón en la pérdida de peso de frutos de aguacate almacenados a 6°C

6.2.3. Firmeza de la pulpa

La firmeza de los aguacates disminuyó con el tiempo de almacenamiento, tanto en los frutos control (T), como en aquellos tratados con películas (P1, P2, P3). Sin embargo, los frutos recubiertos mantuvieron una mayor firmeza en comparación con los frutos sin película. La figura 20 muestra claramente el efecto que ejercieron los recubrimientos en la disminución del ablandamiento de los frutos. El análisis de varianza también mostró diferencias altamente significativas ($P < 0.001$) entre frutos recubiertos y no recubiertos. Es importante hacer notar que al finalizar el experimento se alcanzaron reducciones en la pérdida de la firmeza, de poco más del 100% gracias al empleo de los recubrimientos.

Los bajos valores de firmeza obtenidos para los frutos recubiertos con la película P1, con respecto a los otros dos tratamientos, pueden explicarse ya que dichos frutos también sufrieron una mayor pérdida de humedad (reportada como pérdida de peso en esta investigación).

El ablandamiento de los frutos es atribuido a la degradación de los componentes de la pared celular, principalmente pectinas, debido a la acción de enzimas específicas tales como la pectinesterasa y la poligalacturonasa (Sakurai y Nevins, 1997; García et al., 1998b; Huber et al., 2001). Estas modificaciones a nivel celular traen como consecuencia la pérdida de agua por parte de los tejidos vegetales, lo que se ha determinado también, como un factor importante en los cambios texturales sufridos por tales productos (Del Valle et al., 2005). Se ha observado que ambientes con concentraciones bajas en O_2 y altas en CO_2 , reducen la actividad enzimática causante de la degradación de las paredes celulares, permitiendo así la retención de la firmeza de frutas y vegetales durante su vida postcosecha (Del Valle y Palma, 1997; Yaman y Bayoindirli, 2002).

Jeong et al. (2003) y Maftoonazad y Ramaswamy (2005) publicaron resultados positivos en cuanto a la retención de la firmeza en frutos de aguacate recubiertos con películas comestibles. Xu et al. (2001) y Diab et al. (2001) hicieron lo propio para kiwis.

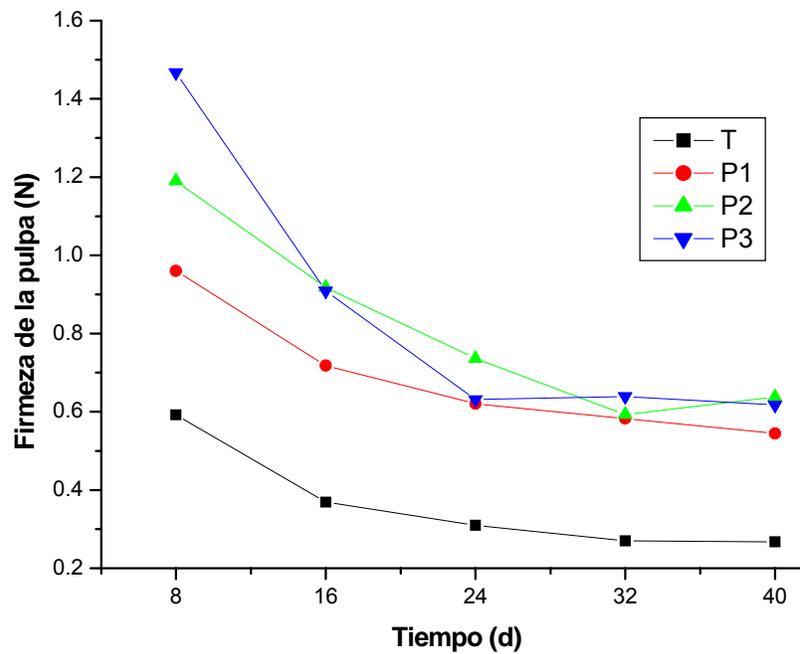


Figura 20. Cambios en la firmeza de la pulpa de frutos de aguacate almacenados a 6°C

6.2.4. Tasa respiratoria

La figura 21 indica la evolución de la emisión de dióxido de carbono (CO_2) por parte de los frutos de aguacate (tratados y no tratados). Los aguacates testigo (T) alcanzaron su punto climatérico entre las 50 y 70 horas (tercer día) de almacenamiento a 20°C . La producción máxima de CO_2 , para los frutos no recubiertos, fue de 104.56 mL/kg h. Estos resultados están por debajo de los reportados por Maftoonazad y Ramaswamy (2005) ya que ellos reportaron valores de 160 mL CO_2 /kg h. El proceso de maduración de los frutos recubiertos con películas fue mas lento, alcanzándose los valores máximos de producción de CO_2 después de 140 horas de almacenamiento.

Como puede observarse, el patrón respiratorio climatérico de los frutos recubiertos, se retrasó por 3 días, con relación al patrón de los frutos control. El pico máximo de CO_2 para los frutos tratados fue de 112.66 mL/kg h, para P1; 95.07 mL/kg h, para P2 y 81.8 mL/kg h para P3. Maftoonazad y Ramaswamy (2005) observaron un retraso, en el patrón respiratorio climatérico, por 2 días, en frutos de aguacate recubiertos con películas a base de metilcelulosa. Ellos reportaron valores máximos de producción de CO_2 de 127 mL/kg h para los frutos recubiertos, después de mantenerlos 8 días a 20°C .

La ventaja del uso de recubrimientos es que forman una barrera en la superficie del fruto, modificando la composición gaseosa interna. Esta modificación provoca una disminución en la tasa de respiración y, por lo tanto, una prolongación de la vida postcosecha del producto (Pérez y Báez, 2003).

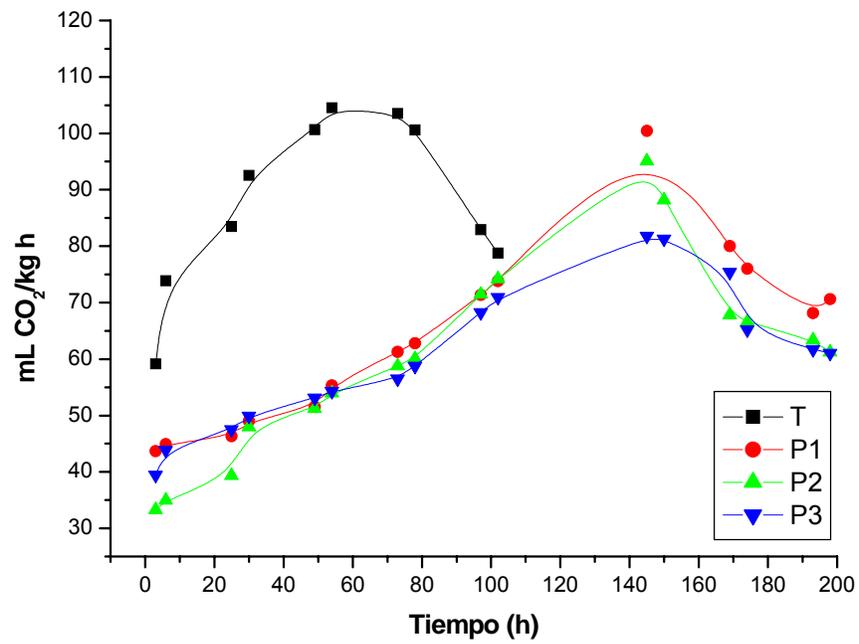


Figura 21. Producción de CO₂ de frutos de aguacate almacenados a 20°C

6.2.5. Evaluación sensorial

La tabla 5 muestra las calificaciones que los consumidores otorgaron a los frutos evaluados. De acuerdo con dichos datos, los panelistas prefirieron los frutos recubiertos con película P1 y los recubiertos con película P2, ya que estos obtuvieron puntuaciones más altas que los frutos testigo (T) y los recubiertos con película P3. Estos últimos consiguieron la misma puntuación total (57). Sin embargo, estadísticamente, no existieron diferencias ($p>0.05$) entre muestras ni entre opiniones de los panelistas (hubo congruencia en sus juicios). Con los resultados obtenidos de esta evaluación, se puede inferir que los consumidores no detectaron cambios o alteraciones indeseables en las propiedades organolépticas de los frutos de aguacate, por efecto de los recubrimientos.

Tabla 5. Resultados de la evaluación sensorial de aguacates

PANELISTA	MUESTRAS				total
	T	P1	P2	P3	
1	5	5	6	5	21
2	5	5	5	6	21
3	5	6	6	4	21
4	6	7	5	5	23
5	4	6	6	6	22
6	4	5	5	6	20
7	5	6	5	5	21
8	6	6	6	4	22
9	5	6	6	4	21
10	6	4	5	5	20
11	6	6	5	7	24
total	57	62	60	57	

7. CONCLUSIONES

- Las concentraciones de almidón y glicerol, así como el pH tuvieron influencia significativa en las propiedades mecánicas de las películas. Los mayores valores de resistencia a la ruptura se obtuvieron dentro de un rango de 0.3 a 0.4% de glicerol, esto a los diferentes pH's estudiados (3.5, 6 u 8). Por su parte, la capacidad de deformación de las películas, fue más grande bajo condiciones mínimas de almidón (0.032%) y máximas de glicerol (0.643%).
- El coeficiente de difusión al vapor de agua aumentó en proporción a la concentración de glicerol y al pH. Las gráficas de superficie de respuesta indicaron que los valores del coeficiente de difusión siguieron una tendencia creciente en función del contenido de almidón, alcanzando valores máximos en el intervalo 0.14-0.25%.
- La permeabilidad al CO₂ dependió significativamente de la concentración de almidón. Esta variable aumentó a medida que la cantidad del polisacárido se incrementó. La menor permeabilidad al CO₂ (4.41×10^{-12} g/msPa) se obtuvo bajo condiciones de 0.0318% de almidón, 0.4% de glicerol y pH 6 (exp 12).
- En el caso de las propiedades térmicas, el modelo matemático tuvo un menor ajuste con los datos experimentales. Sin embargo, bajo condiciones ácidas de pH y concentraciones de plastificante menores a 0.481%, las superficies de respuesta indicaron aumentos en la temperatura de fusión con incrementos en la concentración de almidón. A 8.5 de pH, la temperatura de fusión tendió a disminuir al aumentar la cantidad del carbohidrato.

-
-
- La difusividad térmica aumentó a medida que las concentraciones de glicerol y almidón se incrementaron, esto a pH ácido (3.5). Por lo contrario, a pH alcalino (8.5), esta propiedad se favoreció a bajas concentraciones de almidón y glicerol. A pH 6 la variación de la difusividad fue menor para los cambios en las concentraciones de glicerol y almidón.
 - Los recubrimientos de gelatina -almidón retardaron la maduración de frutos de aguacate Hass. Las películas tuvieron un efecto positivo al disminuir la pérdida de peso, conservar el color y retardar el ablandamiento de los frutos. El patrón respiratorio climatérico de los aguacates, mantenidos a 20°C, fue retrasado por tres días.
 - Además de mejorar la apariencia visual de los frutos, los recubrimientos tuvieron una buena adherencia y estabilidad a bajas temperaturas (6°C).
 - Con la ayuda de la evaluación sensorial se confirmó que no hubo cambios o alteraciones en las propiedades organolépticas de los frutos recubiertos, es decir, presencia de olores y sabores desagradables producto de la respiración anaerobia.
 - El uso de películas de gelatina-almidón puede representar una excelente propuesta en el recubrimiento de frutos de aguacate a escala comercial.

8. SUGERENCIAS

En investigaciones futuras sobre el tema se sugiere:

- Emplear algunos compuestos hidrofóbicos, tales como ceras y grasas, con la finalidad de disminuir el coeficiente de difusión al vapor de agua.
- Determinar la propiedad de barrera contra el oxígeno, en este tipo de materiales, ya que éste gas está involucrado en muchas reacciones de degradación en alimentos (rancidez de grasas y aceites, crecimiento microbiano, oscurecimiento enzimático, pérdida de vitaminas, etc.).
- Estudiar el efecto de algún otro plastificante en las propiedades de películas a base de gelatina-almidón y comparar su eficiencia contra el glicerol.
- Cuantificar la producción de etileno en frutos de aguacate recubiertos con este tipo de películas.
- Evaluar la aplicabilidad de los recubrimientos de gelatina-almidón, en algunos otros frutos.

9. BIBLIOGRAFIA

1. Adobe Systems (2002). Adobe PhotoShop 7.0 User Guide. San José, CA. Adobe Systems Inc.
2. Arvanitoyannis, I. S.; Nakayama, A. and Aiba, S. (1998). Chitosan and gelatin based edible films: state diagrams, mechanical and permeation properties. *Carbohydrate Polymers*, 37, 371-382.
3. Arvanitoyannis, I. S.; Psomiadou, E.; Nakayama, A.; Aiba, S. and Yamamoto, N. (1997). Edible films made from gelatin, soluble starch and polyols, Part 3. *Food Chemistry*, 60, 593-604.
4. Ayranci, E. and Tunc, S. (2001). The effect of fatty acid content on water vapour and carbon dioxide transmissions of cellulose-based edible films. *Food Chemistry*, 72, 231-236.
5. Ayranci, E. and Tunc, S. (2003). A method for the measurement of the oxygen permeability and the development of edible films to reduce the rate of oxidative reactions in fresh foods. *Food Chemistry*, 80, 423-431.
6. Ayranci, E., Tunc, S., and Etcı, A. (1999). The measurement of carbon dioxide transmission of edible films by a static method. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 79, 1033 – 1037.
7. Badui, S. (1999). *Química de los alimentos*. Editorial Alhambra Mexicana. México D. F., México.

-
-
8. Baldwin, E. A.; Burns, J. K.; Kazokas, W.; Brecht, J. K.; Hagenmaier, R. D.; Bender, R. J. and Pesis, E. (1999). Effect of two edible coatings with different permeability characteristics on mango (*Mangifera indica* L.) ripening during storage. *Postharvest Biology and Technology*, 17, 215-226.
 9. Bigi, A.; Cojazzi, G.; Panzavolta, S.; Roveri, N. and Rubini, K. (2002). Stabilization of gelatin films by crosslinking with genipin. *Biomaterials*, 23, 4827-4832.
 10. Brownleader, M. D.; Jackson, P.; Mobasheri, A.; Pantelides, A. T.; Sumar, S.; Trevan, M. and Dey, P. M. (1999). Molecular aspects of cell wall modifications during fruit ripening. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 39, 149-164.
 11. Calvo, C. y Durán, L. (1997). Propiedades Físicas II: Ópticas y Color. En *Temas en Tecnología de Alimentos*. Editado por J. M. Aguilera. Instituto Politécnico Nacional Págs. 261-288. México D. F., México.
 12. Cho, S. Y. and Rhee, C. (2004). Mechanical properties and water vapor permeability of edible films made from fractionated soy proteins with ultrafiltration. *Lebensmittel Wissenschaft und Technologie*, 37, 833-839.
 13. Cisneros, L. y Colinas, L. M. T. (1989). Efecto de la temperatura sobre el daño por frío en aguacate (*persea americana* Mill) variedad Hass. *Revista Chapingo*, 13-16, 62-63.
 14. Cuq, B., Gontard, N. and Guilbert S. (1998). Proteins as agricultural polymers for packaging production. *Cereal Chemistry*, 75, 1-9.

-
-
15. Da Silva, L. S. and Taylor, J. R. N. (2005). Physical, mechanical and barrier properties of kafirin films from red and white sorghum milling fractions. *Cereal Chemistry*, 82, 9-14.
 16. 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.
 17. Del Valle, J. M. y Palma, M. T. (1997). Preservación II: Atmósferas controladas y modificadas. En *Temas en tecnología de alimentos*. Editado por J. M. Aguilera. Instituto Politécnico Nacional. México D. F. págs. 89-130.
 18. Del Valle, V.; Hernández, P.; Guarda, A. and Galotto, M. J. (2005). Development of a cactus-mucilage edible coating (*Opuntia ficus indica*) and its application to extend strawberry (*Fragaria ananassa*) shelf-life. *Food Chemistry*, 91, 751-756.
 19. Delgadillo, I.; Cruz-Orea, A.; Vargas, H.; Calderón, A.; Alvarado-Gil, J. J. and Miranda, L. C. M. (1997). Photoacoustic technique for monitoring the thermal properties of porous silicon. *Optical Engineering*, 36, 343-347.
 20. Diab T.; Biliaderis G. C.; Gerasopoulos D. and Sfakiotakis E. (2001) Physicochemical properties and application of pullulan edible films and coatings in fruit preservation. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 81, 988-1000.
 21. Dupas, H. M. y Faria, B. A. (2001). Propiedades Térmicas. Conductividad y difusividad térmica. En *Métodos para medir propiedades físicas en industrias de alimentos*. Editado por J. de D. Alvarado y J. M. Aguilera. Editorial Acribia S. A. Zaragoza, España. Pág 214.
-
-

-
-
22. El Gahaouth, A.; Arul, J.; Ponnampalam, R. and Boulet, M. (1991). Chitosan coating effect on storability and quality of fresh strawberries. *Journal of Food Science*, 56, 1618-1620, 1631.
 23. FAO (2005). *Food and Agriculture Production Year* (on line) FAO, Roma, Italy.
 24. García, M. A. ; Martino, M. N. and Zaritzky, N. E. (1998a). Starch-based coatings : effect on refrigerated strawberry (*Fragaria ananassa*) quality. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 76, 411-420.
 25. García, M. A. ; Martino, M. N. and Zaritzky, N. E. (1998b). Plasticized starch-based coatings to improve strawberry (*Fragaria x Ananassa*) quality and stability. *J. Agric. Food Chem.* 46, 3758-3767.
 26. García, M. A. ; Martino, M. N. and Zaritzky, N. E. (2000). Microstructural characterization of plasticized starch-based films. *Starch/Stärke*, 52, 118-124.
 27. Garcia-Quiroz, A., Tomás, S.A., Vargas, H., Cruz-Orea, A., Veleza, L., Alvarado-Gil, J.J. & Miranda, L. C. M. (1998). Photoacoustic Spectroscopy of Corrosion Products of Copper Formed in Tropical Environments. *Instrumentation Science and Technology*, 26, 241-260.
 28. Gennadios, A.; Brandenburg, A.; Weller, C. L. and Testin, R. F. (1993a). Effect of pH on properties of wheat gluten and soy protein isolate films. *J. Agric. Food Chemistry*, 41, 1835-1839.
 29. Gennadios, A.; Weller, C. L. and Testin, R. F. (1993b). Temperature effect on oxygen permeability of edible protein-based films. *Journal of Food Science*, 58, 212-219.
-
-

-
-
30. Gennadios, A.; Weller, C. L. and Testin, R. F. (1993c). Modification of physical and barrier properties of edible wheat gluten-based films. *Cereal Chemistry*, 70, 426-429.
 31. Gómez-Matínez, O.; Aldana-Aranda, D.; Quintana, P.; Pichardo, J. L. and Alvarado-Gil, J. J. (2002). Photoacoustic determination of the thermal properties of bivalve mollusk shells. *Marine Biology*, 141, 911-914.
 32. Gontard, N.; Duchez, C.; Cuq, J. and Guilbert, S. (1994). Edible composite films of wheat gluten and lipids: water vapour permeability and other physical properties. *International Journal of Food Science and Technology*, 29, 39-50.
 33. Gontard, N. ; Guilbert, S. and Cuq, J. L. (1992). Edible wheat gluten films : influence of the main process variables on film properties using response surface methodology. *Journal of Food Science*, 57, 190-195,199.
 34. Gontard, N. ; Guilbert, S. and Cuq, J. L. (1993). Water and glycerol as plasticizers affect mechanical and water vapor barrier properties of an edible wheat gluten film. *Journal of Food Science* 58 (1), 206-211.
 35. Gontard, N.; Thibault, R.; Cuq, B. and Guilbert, S. (1996). Influence of relative humidity and film composition on oxygen and carbon dioxide permeabilities of edible films. *J. Agric. Food Chem.* 44, 1064-1069.
 36. Guarda, A. y Galotto, M. J. (2001). Propiedades físicas de materiales plásticos. En *Métodos para medir propiedades físicas en industrias de alimentos*. Editado por J. de D. Alvarado y J. M. Aguilera. Editorial Acribia S. A. Zaragoza, España. Pág 287.

-
-
37. Guilbert, S. y Biquet, B. (1995). Películas y envolturas comestibles. En Embalaje de los alimentos de gran consumo. Editores: G. Bureau, J. L. Multon. Ed. Acribia Zaragoza.
38. Guilbert, S.; Gontard, N. and Gorris, L. G. M. (1996). Prolongation of the shelf-life of perishable food products using biodegradable films and coatings. *Lebensmittel Wissenschaft und Technologie* 29, 10-17.
39. Huber, D. J.; Karakurt, Y. and Jeong, J. (2001). Pectin degradation in ripening and wounded fruits. *R. Bras. Fisiol. Veg.* 13 (2), 224-241.
40. Jeong, J.; Huber, D. J. and Sargent, S. A. (2003). Delay of avocado (*Persea Americana*) fruit ripening by 1-methylcyclopropene and wax treatments. *Postharvest Biology and Technology* 28, 247-257.
41. Johnston-Banks, F. A. (1990). Gelatin. In P. Harris (Ed.), *Food Gels*. (pp 233-289). London: Elsevier.
42. Kader, A. A. (1986). Biochemical and Physiological basis for effects of controlled and modified atmospheres on fruits and vegetables. *Food Technology* 40, 99-100, 102-104.
43. Krochta, J. M. and De Mulder-Johnston, C. (1997). Edible and biodegradable polymer films: Challenges and oportunities. *Food Technology* 51 (2) 61-74.
44. Lazaridou, A. and Biliaderis, C. G. (2002). Thermophysical properties of chitosan, chitosan-starch and chitosan-pullulan films near the glass transition. *Carbohydrate Polymers* 48, 179-190.
-
-

-
-
45. Lee, K. Y.; Shim, J. and Lee, H. G. (2004). Mechanical properties of gellan and gelatin composite films. *Carbohydrate Polymers* 56, 251-254.
46. Leite, N. F.; Cella, N.; Vargas, H. & Miranda, L. C. M. (1987). Photoacoustic measurement of thermal diffusivity of polymer foils. *Journal of Applied Physics*, 61, 3025.
47. Lim, L. T.; Mine, Y. and Tung, M. A. (1999). Barrier and tensile properties of transglutaminase cross-linked gelatin films as affected by relative humidity, temperature, and glycerol content. *Journal of Food Science* 64, 616-622.
48. López-Bueno, G.; San Martín-Martínez, E.; Cruz-Orea, A.; Tomas, S. A.; Tufiño, M. y Sánchez, F. (2003). Photothermal configuration applied to the study of water vapor permeability in biodegradable films under several water activities. *Review of Scientific Instruments* 74, 761-763.
49. Maftoonazad, N. y Ramaswamy, H. S. (2005). Postharvest shelf-life extensión of avocados using methyl cellulose-based coating. *LWT-Food Science and Technology*, 38, 617-624.
50. Mansanares, A. M., Bento, A. C., Vargas, H., Leite, N. F. & Miranda, L. C. M. (1990). Photoacoustic measurement of the thermal properties of two-layer systems. *Physical Review B*, 42, 4477-4486.
51. Mariniello, L.; Di Pierro, P.; Esposito, C.; Sorrentino, A.; Masi, P. and Porta, R. (2003). Preparation and mechanical properties of edible pectin-soy flour films obtained in the absence or presence of transglutaminase. *Journal of Biotechnology* 102, 191-198.
-
-

-
-
52. Martínez, N. N.; Andrés, G. A. M.; Chiralt, B. A. y Fito, M. P. (1999). Transiciones de fase en alimentos. En: Termodinámica y Cinética de Sistemas Alimento Entorno. Instituto Politécnico Nacional. México D. F., México. Págs. 223-280.
53. Maté, J. and Krochta, J. (1996). Comparison of oxygen and water vapor permeabilities of whey protein isolate and β -lactoglobulin edible films. *J. Agric. Food Chem* 44, 3001-3004.
54. Maynes, J. R. and Krochta, J. M. (1994). Properties of edible films from total milk protein. *Journal of Food Science* 59, 909-911.
55. McGuire, R. G. and Hallman, G. J. (1995). Coating guavas with cellulose-or carnauba-based emulsions interferes with postharvest ripening. *HortScience* 30, 294-295.
56. McHugh, T. and Krochta, J. (1994a). Milk protein-based edible films and coatings. *Food Technology*, 48, 97-103.
57. McHugh, T. and Krochta, J. (1994b). Water vapor permeability properties of edible whey protein-lipid emulsion films. *JAOCS*, 71, 307-312.
58. McHugh, T. and Krochta, J. (1994c). Sorbitol-vs glycerol-plasticized whey protein edible films: Integrated oxygen permeability and tensile property evaluation. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 42, 841-845.
59. Meir, S.; Akerman, M.; Fuchs, Y. and Zauberman, G. (1995). Further studies on the controlled atmosphere storage of avocados. *Postharvest Biology and Technology* 5, 323-330.
-
-

-
-
60. Miller, K. and Krochta, J. (1997). Oxygen and aroma barrier properties of edible films: a review. *Trends in Food Science and Technology*, 8, 228-237.
61. Montgomery, D. C. (2003). *Diseño y Análisis de Experimentos*. Editorial Limusa. México D.F. pág. 456-458.
62. Park, H. J. and Chinnan, M. S. (1995). Gas and water vapor barrier properties of edible films from protein and cellulosic materials. *Journal of Food Engineering* 25, 497-507.
63. Park, H. J.; Chinnan, M. S. and Shewfelt, R. L. (1994). Edible coating effects on storage life and quality of tomatoes. *Journal of Food Science*, 59, 568-570.
64. Parra, D. F.; Tadini, C. C.; Ponce, P. and Lugão, A. B. (2004). Mechanical properties and water vapor transmission in some blends of cassava starch edible films. *Carbohydrate Polymers*, 58, 475-481.
65. Pedrero, D. L. y Pangborn, R. M. (1997). Evaluación sensorial de los alimentos. *Métodos analíticos*. Págs 103-107. Longman de México Editores, S. A. de C. V. Alambra Mexicana. México D. F., México.
66. Peressini, D.; Bravin, B.; Lapasin, R.; Rizzotti, C. and Sensidoni, A. (2003). Starch-methylcellulose based edible films: rheological properties of film-forming dispersions. *Journal of Food Engineering* 59, 25-32.
67. Pérez, B. y Báez, R. (2003). Utilización de ceras comestibles en la conservación de frutas. *Alimentaria*, julio-agosto.
-
-

-
-
68. Petersen, K.; Nielsen, P. V.; Bertelsen, G.; Lawther, M.; Olsen, M. B.; Nilsson, N. H. and Mortensen, G. (1999). Potential of biobased materials for food packaging. *Trends in Food Science and Technology*, 10, 52-68.
69. Sakurai, N. and Nevins, D. J. (1997). Relationship between fruit softening and wall polysaccharides in avocado (*Persea americana* Mill) mesocarp tissues. *Plant Cell Physiology*, 38, 603-610.
70. Salvador, L.; Miranda, S. P.; Aragón, N. y Lara, V. (1999). Recubrimiento de quitosán en aguacate. *Revista de la Sociedad Química de México*, 43, 18-23.
71. SAS Institute Inc. (1996). *Statistical Analysis System. Versión 6.12*. SAS Institute, Inc. Cary, NC.
72. Serna, S. R. (1996). *Química, Almacenamiento e Industrialización de los Cereales*. A. G. T. Editor, S. A. México D. F., México.
73. Sobral, P. J. A. y Habitante, A. M. Q. B. (2001). Phase transitions of pigskin gelatin. *Food Hydrocolloids*, 15, 377-382.
74. Sobral, P. J. A.; Menegalli, F. C.; Hubinger, M. D. and Roques, M. A. (2001). Mechanical, water vapor barrier and thermal properties of gelatin based edible films. *Food Hydrocolloids*, 15, 423-432.
75. Soliva, R. y Martín, O. (2001). Envasado de alimentos mediante recubrimientos comestibles. *Alimentaria*, septiembre.
76. Sothornvit, R. and Krochta, J. M. (2000). Plasticizer effect on oxygen permeability of β -lactoglobulin films. *Journal of Food Engineering* 48, 6298-6302.
-
-

-
-
77. Sothornvit, R. and Krochta, J. M. (2001). Plasticizer effect on mechanical properties of β -lactoglobulin films. *Journal of Food Engineering*, 50, 149-155.
78. Tapia-Blácido, D.; Sobral, P. J. and Menegalli, F. C. (2005). Development and characterization of biofilms based on amaranth flour (*Amaranthus caudatus*). *Journal of Food Engineering*, 67, 215-223.
79. Tharanathan, R. N. (2003). Biodegradable films and composite coatings: past, present and future. *Trends in Food Science and Technology*, 14, 71-78.
80. Tolstoguzov, V. B. (1994). Some physicochemical aspects of protein processing in foods. In *Gums and Stabilizers for the Food Industry*. Vol. 7, eds. G. O. Philips, P. A. Williams and D. J. Wedlock. IRL Press, Oxford, pp. 115-154.
81. Tomás, S. A.; Cruz-Orea, A.; Stolik, S.; Pedroza-Islas R.; Villagómez-Zavala, D. L. and Gómez-Corona, C. (2004). Determination of the thermal diffusivity of edible films. *International Journal of Thermophysics*, 25, 611-620.
82. Turhan, K. N. and Şahbaz, F. (2004). Water vapor permeability, tensile properties and solubility of methylcellulose-based edible films. *Journal of Food Engineering*, 61, 459-466.
83. Willis, R. B. H.; Lee, T. H.; Graham, D.; McGlasson, W. B. and Hall, E. G. (1981). *Postharvest, an introduction to the physiology and handling of fruit and vegetables*.
84. Xu, S.; Chen, X. and Sun, D. (2001). Preservation of kiwifruit coated with an edible film at ambient temperature. *Journal of Food Engineering*, 50, 211-216.
-
-

-
-
85. Yam, K. L. and Papadakis, S. E. (2004). A simple digital imaging method for measuring and analyzing color of food surfaces. *Journal of Food Engineering*, 61, 137-142.
86. Yaman, O. and Bayindirli, L. (2002). Effects of an edible coating and cold storage on shelf-life and quality of cherries. *Lebensmittel Wissenschaft und Technologie* 35, 146-150.
87. Yang, L. and Paulson, A. T. (2000). Mechanical and water vapour barrier properties of edible gellan films. *Food Research International*, 33, 563-570.

ANEXO

Tabla 6. Análisis de varianza para las variables respuesta (caracterización de las películas)

COEFICIENTES		VARIABLES RESPUESTA					
		Resistencia a ruptura	Deformación	Coefficiente de difusión	Temperatura de fusión	Difusividad térmica	Permeabilidad al CO ₂
Lineales							
	β_1	0.0001 ^γ	0.3153	0.0581	0.5258	0.3731	0.0052 ^λ
	β_2	0.9233	0.0001 ^γ	0.0001 ^γ	0.3183	0.3759	0.3295
	β_3	0.0056 ^λ	0.1497	0.0003 ^γ	0.5893	0.3584	0.1876
Cuadráticos							
	β_{11}	0.0020 ^λ	0.9020	0.0001 ^γ	0.0022 ^λ	0.5279	0.0690
	β_{22}	0.0001 ^γ	0.4934	0.7077	-	0.0017 ^λ	0.2716
	β_{33}	0.0071 ^λ	0.3350	0.8450	-	-	-
Interacciones							
	β_{12}	0.2783	0.4684	0.0533	0.2057	0.2503	0.4574
	β_{13}	0.6208	0.5260	0.9596	0.2583	0.0522	0.4196
	β_{23}	0.9237	0.4348	0.8812	-	0.6884	-
R ²		0.8649	0.7046	0.8996	0.4942	0.5907	0.5339
Coeficiente variación		14.0912	14.2870	19.2198	1.3027	28.5385	13.5059
Significancia del modelo (P>F)		0.0001	0.0091	0.0001	0.0356	0.0339	0.0402

φ, λ, γ = significativos a P<0.05, P<0.01, P<0.001 respectivamente