

Universidad Pública de Navarra

Nafarroako Unibertsitate Publikoa

ESCUELA TECNICA SUPERIOR

NEKAZARITZAKO INGENIARIEN

DE INGENIEROS AGRONOMOS

GOI MAILAKO ESKOLA TEKNIKOA



**EFFECTO DE LA ADICIÓN, TIPO Y CONCENTRACIÓN DE NANOARCILLA
SOBRE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS Y DE BARRERA DE PELÍCULAS
BIODEGRADABLES BASADAS EN QUITOSANO**

presentado por

GAIZKA GARDE IZQUIERDO *(e)k*

aurkeztua

Dirigido por:

Dr. Juan Ignacio MATÉ CABALLERO

Dr. Idoya FERNÁNDEZ PAN

MÁSTER UNIVERSITARIO EN TECNOLOGÍA Y CALIDAD EN LAS INDUSTRIAS
AGROALIMENTARIAS

Julio, 2014 / 2014, Uztaila

AGRADECIMIENTOS / ESKERRAK;

En primer lugar, muchísimas gracias a mi director, el Dr. Juan Ignacio Maté Caballero y a mi cotutora la Dra. Idoya Fernandez Pan, que sin su ayuda no hubiera sido posible realizar este TFM. Muchas gracias por todas las correcciones, consejos, charlas, por toda esa paciencia y todas las ayudas prestadas.

También me gustaría agradecerles a todos mis compañer@s del laboratorio y del departamento de T.A. Muchas gracias por todos los consejillos y esas terapias psicológicas de ánimos en los cafés.

Un muy especial agradecimiento también a mi compañera Elisa L. por toda esa santa paciencia que ha tenido conmigo a la hora de hacer trabajos encajar horarios etc. Muchísimas gracias. Sin tu ayuda no hubiera llegado a tiempo a la mitad de los trabajos.

Y por supuesto y muy muy especialmente, agradeceré a mi familia. Muchísimas gracias a mi madre, a mi hermana y a mi cuñado. Sin vuestro apoyo y ánimos de lucha y superación jamás habría llegado a donde estoy hoy. Mila esker!!

Garde Izquierdo, Gaizka.

Título del trabajo Fin de Máster

EFFECTO DE LA ADICIÓN, TIPO Y CONCENTRACIÓN DE NANOARCILLA SOBRE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS Y DE BARRERA DE PELÍCULAS BIODEGRADABLES BASADOS EN QUITOSANO

DIRECTORES: Juan Ignacio Maté Caballero
Idoya Fernández Pan

DEPARTAMENTO: TECNOLOGÍA DE ALIMENTOS

ALUMNO: Gaizka Garde Izquierdo

El presente Trabajo de Fin de Máster se basa en la investigación sobre films de quitosano llevada a cabo en el Área de Tecnología de los alimentos.

Juan Ignacio Maté Caballero, profesor de la Escuela Técnica Superior de Ingenieros Agrónomos autoriza la presentación de dicho trabajo.

El director del Trabajo

La cotutora del Trabajo,

El alumno,

Juan Ignacio Maté Caballero

Idoya Fernández Pan

Gaizka Garde Izquierdo

Pamplona, Julio 2014

Iruñea, Uztailak '14

ÍNDICE

RESUMEN	1
1 INTRODUCCIÓN	2
1.1 GENERALIDADES.....	2
1.2 EMBALAJES BIODEGRADABLES	7
1.2.1 PELÍCULAS O FILMS BIODEGRADABLES.....	9
1.3 PROPIEDADES DE LAS PELÍCULAS O FILMS BIODEGRADABLES	12
1.3.1 PROPIEDADES BARRERA A LA TRANFERENCIA DE MATERIA.....	13
1.3.2 PROPIEDADES MECÁNICAS	17
1.4 QUITOSANO.....	19
1.4.1 PROCESO DE OBTENCIÓN.....	22
1.5 ADITIVOS	25
1.5.1 ADITIVOS TECNOLÓGICOS.....	25
1.5.2 ADITIVOS FUNCIONALES	29
2 OBJETIVO Y DISEÑO EXPERIMENTAL.....	34
2.1 OBJETIVO	34
2.1 DISEÑO EXPERIMENTAL	35
3 MATERIALES Y MÉTODOS.....	36
3.1 MATERIALES	37
3.2 MÉTODOS.....	38
3.2.1 Elaboración de películas.....	38
3.2.2 Caracterización de propiedades físicas (PPFF)	39
3.2.3 Caracterización de propiedades tecnológicas.....	42
3.2.4 Método de análisis estadístico.....	45
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	46
4.1 SOLUCIÓN FORMADORAS DE PELÍCULAS.....	47
4.2 CARACTERIZACIÓN DE LAS PELÍCULAS	47
4.2.1 Propiedades físicas.....	48
4.2.2 Propiedades tecnológicas.....	53
5 CONCLUSIONES	61
6 BIBLIGRAFÍA.....	62
7 ANEXOS	68
7.1 PROPIEDADES MECÁNICAS	68

7.1.1 TENSIÓN MÁXIMA DE ROTURA Y PORCENTAJE DE ELONGACIÓN RELATIVA	68
7.2 PROPIEDADES FÍSICAS	78
7.2.1 HUMEDAD	78
7.2.2 SOLUBILIDAD	79
7.2.3 COLOR.....	80

ÍNDICE DE FIGURAS

▪ Figura 1: Imagen explicativa de un envase primario, secundario y terciario.....	4
▪ Figura 2: Texturómetro Texture Analyzer TA-XTZi (Surrey, Gran Bretaña), utilizado para la caracterización de las propiedades mecánicas de este trabajo fin de master y Gráfico obtenido tras el ensayo de tensión en un films de quitosano en el que se observa la evolución de la tensión y la elongación hasta el momento de rotura...	19
▪ Figura 3: Expresión química de la quitina.....	20
▪ Figura 4: Expresión química del quitosano.....	20
▪ Figura 5: Diagrama de flujo (arriba) y Quitosano en extracto seco previa a su disolución (abajo a la izquierda) y solución de quitosano en agua acidificada con Carvacrol (abajo a la derecha).....	22
▪ Figura 6: Estructura de las arcillas, y organización de las arcillas según tipo de formación (Ray, et al. 2003).....	27
▪ Figura 7: Representación esquemática de las estructuras de nanoarcillas de múltiples capas en la aplicación de materiales de envasado. Barrera al gas (funcionamiento similar a la barrera al vapor de agua y otras migraciones) (Rhim et al., 2013).....	28
▪ Figura 8a: Especia Orégano (izq) y representación química de su aceite esencial, el Carvacrol (dcha).....	32
▪ Figura 8b: Especia Clavo (seca y en fresco, izquierda y centro) y representación química de su aceite esencial, el Eugenol (dcha).....	33
▪ Figura 9: Formulaciones desarrolladas en el presente experimento con el fin de estudiarlas y caracterizarlas.....	35
▪ Figura 10: Materiales y reactivos utilizados varios utilizados en el experimento...	37
▪ Figura 11: Elaboración de solución de quitosano, dispersión, elaboración de FFS y secado.....	38
▪ Figura 12: Acondicionamiento y despegado de las películas.....	39
▪ Figura 13: Micrómetro digital, modelo ID-F125, Mitutoyo Corp., Tokio, Japón.....	39
▪ Figura 14: Arriba; usuario realizado corte por criofractura. Abajo; microscopio electrónico de barrido utilizado en la presente investigación (Web: Imaging and Microscopy).....	40
▪ Figura 15: Pasos realizados para el cálculo del porcentaje de solubilidad de las muestras.....	41

▪ Figura 16: Espectrofotómetro Minolta 2500d utilizado en el ensayo de colorimetría de las películas.....	42
▪ Figura 17: Preparación de muestras para ensayo de PPMM.....	42
▪ Figura 18: Ensayo de PPM; secuencia de inicio del ensayo hasta rotura del film...	43
▪ Figura 19: Preparación de la muestra para el ensayo de WVP.....	44
▪ Figura 20: Inicio del ensayo de permeabilidad en la cabina acondicionada a 0 % de HR.....	45
▪ Figura 21: FFS y películas basadas en quitosano y en quitosano con carvacrol.....	47
▪ Figura 22: Sección de films basados en quitosano sin carvacrol visto con el microscopio electrónico de barrido (Carl Zeiss Plus) con un acelerador de voltaje de 3 kV a diferentes concentraciones de nanoarcilla.....	49
▪ Figura 23: Sección de films basados en quitosano con carvacrol visto con el microscopio electrónico de barrido (Carl Zeiss Plus) con un acelerador de voltaje de 3 kV a diferentes concentraciones de nanoarcilla.....	50
▪ Figura 24: Porcentaje de humedad medio de los films estudiados en el presente proyecto de investigación.....	51
▪ Figura 25: Porcentaje de solubilidad medio de los films estudiados en el presente proyecto de investigación.....	52
▪ Figura 26: Diagrama de barras de la tensión de rotura obtenidos en el ensayo para cada bloque de formulaciones.....	54
▪ Figura 27: Diagrama de barras del porcentaje de elongación relativa obtenidos en el ensayo para cada bloque de formulaciones.....	56
▪ Figura 28: Diagrama de barras de la WVP obtenidos en el ensayo para cada bloque de formulaciones.....	59
▪ Figura 29: Cálculos realizados para la obtención de la permeabilidad en películas basadas en quitosano con NA Dellite.....	77
▪ Figura 30: Diagrama de barras de la coordenada L* de color de los films de quitosano estudiados en el presente proyecto de investigación.....	80
▪ Figura 31: Diagrama de barras de la coordenada a* de color de los films de quitosano estudiados en el presente proyecto de investigación.....	80
▪ Figura 32: Diagrama de barras de la coordenada b* de color de los films de quitosano estudiados en el presente proyecto de investigación.....	81
▪ Figura 33: Diagrama de puntos de las coordenadas a*-b* junto y espacio de color Cie-LAB.....	81

ÍNDICE DE TABLAS

▪ Tabla 1: Composición química proximal en porcentaje (% v/v) en base seca del exoesqueleto de crustáceos (Ciria et al., 2000).....	20
▪ Tabla 2: Concentración mínima inhibitoria del quitosano para diferentes bacterias y hongos (Shahidi et al., 1999).....	21
▪ Tabla 3: Propiedades generales de la quitina y el quitosano (Ciria et al., 2000).....	22
▪ Tabla 4: Espesor medio de cada formulación de película realizada en la presente investigación.....	48
▪ Tabla 5: Coordenadas a*, b* y L* de los films de quitosano y su análisis estadístico (Significancias de las diferencias para un IC del 95%).....	53
▪ Tabla 6: Datos originales de partida de las 14 formulaciones del presente experimento de investigación para la realización de cálculos (a-n).....	68
▪ Tabla 7: Propiedades Barrera frente al vapor de agua calculada en la presente investigación. WVP (g-mm/kPa-h-m ²).....	76
▪ Tabla 8: Cálculo del porcentaje de humedad.....	78
▪ Tabla 9: Cálculo del porcentaje de solubilidad.....	79

RESUMEN

La aplicación más innovadora de las películas y recubrimientos biodegradables es su empleo como matrices portadoras de distintos aditivos funcionales capaces de aumentar la seguridad, vida comercial y calidad de los alimentos. La efectividad este tipo de películas reside en el control de la migración de sus agentes activos hacia la superficie de los productos sobre los que se disponen, ayudando a la dosificación del aditivo y al mantenimiento de las concentraciones efectivas localizadas en el lugar en el que son necesarias. La difusión de los aditivos desde el film o película biodegradable al alimento depende de varios factores como la naturaleza y tipo del hidrocoloide empleado en la matriz estructural, de tipo de aditivo añadido para retardar la migración de otros compuestos, de las características físico-químicas del producto alimentario que protege, así como de todas sus interacciones.

Actualmente en el departamento de T.A de la UPNA se han desarrollado desarrollan películas biodegradables que incorporan diferentes aditivos y elementos que provocan un aumento de la tortuosidad en la matriz estructural de los films de quitosano con lo que se consigue retardar la liberación y migración del resto de aditivos al alimento.

Sin embargo no se ha evaluado el efecto de su incorporación sobre las propiedades tecnológicas tales como las propiedades mecánicas y la permeabilidad al vapor de agua.

Por tanto, en este TFM se desarrollaron films de quitosano con diferentes tipos y concentración de nanoarcilla (N.A) con el objetivo de:

- Caracterizar el efecto que dicha incorporación ejerce sobre las propiedades mecánicas y de barrera de los films de quitosano.

METODOLOGÍA:

Se elaborarán películas biodegradables basadas en quitosano sin y con carvacrol como agentes antimicrobianos naturales aplicando los protocolos establecidos en el Departamento de Tecnología de Alimentos. Par el estudio de las propiedades mecánicas se utilizará el equipo Textura Analizar TA-XTZi, mientras que el espesor de las películas será medido con un micrómetro Mitutoyo ID-F 125. Para la caracterización de las propiedades barrera frente al vapor de agua se utilizará el método gravimétrico descrito y mejorado por McHugh et al. (1993). Se empleará células de metacrilato similares a las descritas en excitado artículo disponibles en la UPNA para realizar a medida de la permeabilidad.

1 INTRODUCCIÓN

1.1 GENERALIDADES

Los alimentos: Según la Real Academia Española un alimento es el conjunto de sustancias que un ser vivo toma para subsistir. Estos alimentos son transformados en nutrientes por los organismos para mantenerse vivos. Para ello un alimento debe aportar diferentes compuestos químicos, como agua, lípidos, proteínas, carbohidratos y otros componentes, que aunque minoritarios fundamentales como son los minerales y vitaminas. Estos alimentos se presentan en varias formas diferentes aunque siempre poseen las mismas funciones bioquímicas como puede ser la de suministrarnos energía y otros componentes para el desarrollo de reacciones bioquímicas y/o metabólicas. Esta energía es necesaria para las células del cuerpo y para ejercer las funciones de materia prima para el crecimiento, la restauración y el mantenimiento de los tejidos y órganos vitales. La energía que nos aporta un alimento depende de su composición y de la proporción en la que se encuentren los distintos compuestos químicos anteriormente mencionados como el agua, los lípidos, las proteínas, los carbohidratos y otros componentes, que aunque se encuentren en pequeñas cantidades, son fundamentales (minerales, vitaminas, etc.)

Todos estos alimentos que ingerimos, generalmente, son de origen biológico y este carácter biológico es lo que los hace alterables mediante cambios de origen biótico y abiótico, y por tanto, se alteren hasta el punto de no ser aptos para el consumo humano. Son 3 factores las causas por las que se altera un alimento:

- Factores físicos como los golpes, mordeduras, picaduras, etc. Que provoquen el deterioro de un alimento o supongan una vía de entrada a otros factores de alteración del alimento, como puede ser, la entrada a microorganismos.
- Factores químicos derivados o no de las físicas como las siguientes reacciones químicas; maduración, oxidación, pardeamiento enzimático y no enzimático, etc.
- Factores microbiológicos como son los hongos, las bacterias, las levaduras y el resto de agentes microbiológicos que acaban por afectar a la calidad y características del producto y hacen que se deteriore y provoque su descomposición o incluso sean medio para el crecimiento de bacterias y desarrollo de toxinas sobre él.

Los envases juegan un papel importante en la conservación de los alimentos, así como en su distribución y comercialización. La conservación del alimento consiste en disminuir los efectos de diversos mecanismos de alteración del alimento al mínimo y mantener el mayor tiempo posible el grado más alto de calidad. Para ellos es necesario estudiar los mecanismos de deterioro de un alimento, las cualidades afectadas y decidir cuál de esas cualidades se desea preservar para hacer especial hincapié en ellas y desarrollar técnicas para la conservación del alimentos y sus cualidades sin alterar sus características organolépticas, como el color, olor,

sabor, etc., y pueda ser ingerido sin riesgo durante un cierto periodo de tiempo (no inferior a un año).

El envasado de los alimentos debe satisfacer las expectativas de todos los sectores implicados (consumidores, minoristas, distribuidores, productores de alimentos, fabricantes de envases y proveedores de materias primas). Debe ser duradero, higiénico y seguro, ligero, ecológico, versátil, transparente y económico. Debe también informar y promover. Todos estos aspectos entran a menudo en conflicto. La industria alimentaria en los países desarrollados ya transforma un 75-80% de la producción agrícola. Aproximadamente para el 50% de los alimentos envasados en Europa se utilizan envases de plástico, compitiendo principalmente con el vidrio, el papel y el metal.

Los envases cumplen más de una función para el alimento, como hemos mencionado anteriormente. Algunas de las funciones más importantes en un envase son las que mostramos a continuación:

- *Función de continente*. El embalaje es primeramente un recipiente con características metrológicas, es decir, que tiene que indicar la masa o volumen del contenido; esta función evoluciona actualmente hacia el fraccionamiento en unidades individuales.
- *Función de representación*. Esta función está encaminada a llamar la atención y seducir al consumidor; también se le denomina función de marketing.
- *Función de información*. Determinada por el etiquetado, indica todo lo que el consumidor debe conocer sobre el producto, sobre todo lo que se va a consumir.
- *Función de servicio*. Señala la presentación del embalaje aportando datos para el mejor manejo por parte del consumidor: frasco pulverizador, frasco espolvoreador, caja autocalentable y etc.
- *Función de seguridad alimentaria*. Se refiere a una posible contaminación o alteración delictiva.
- *Función de conservación y protección*. Es la información de la calidad del producto alimentario frente a los agentes exteriores que pueden alterar los alimentos, porque el embalaje debe ser inocuo químicamente para proteger su contenido

En relación a la función del envase encontramos una clasificación en el nivel de los diferentes envases que pueden componer un alimento, figura 1, los cuales cumplirán diferentes funciones en el producto final.

- *Envase primario*. Es el envase principal que contiene al alimento.
- *Envase secundario*. Normalmente va junto al envase primario rodeándolo o conteniéndolo. Suele tener la función de informar sobre el producto, donde se encuentra la marca, las características, etc. Es el envase que el consumidor ve a simple vista.
- *Envase terciario*. Este envase normalmente no lo ve el consumidor. Se trata de un envase pensado para el transporte y protección de los diferentes lotes de un producto hasta la empresa. Aquí suele ir impresa la pegatina de ruta de transporte, etc.

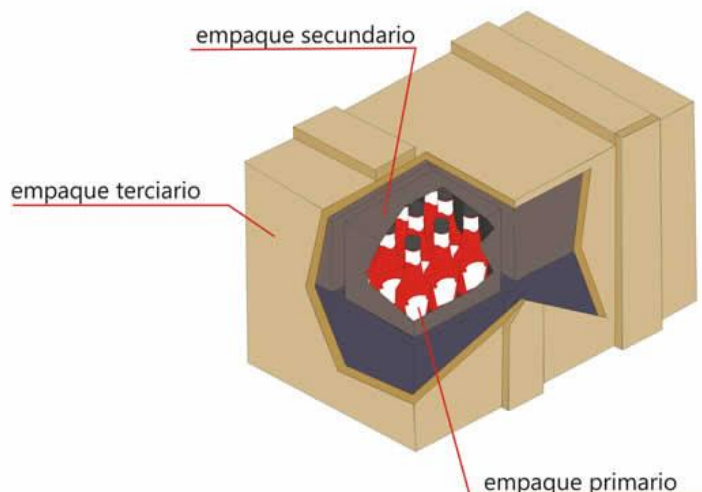


Figura 1: Imagen explicativa de un envase primario, secundario y terciario

Para proteger adecuadamente los alimentos, ya sea de las influencias externas (oxígeno, vapor de agua, microorganismos, etc.) o de las pérdidas de sabor, es necesario emplear envases que sean una barrera eficaz. No es fácil satisfacer estas exigencias complejas y se han propuesto muchas soluciones diferentes (películas más gruesas, películas de materiales compuestos...) en el caso de los plásticos, muy frecuentemente va en contra de los objetivos principales de la actual Directiva de Envases, que habla de que se ha de evitar envolturas innecesarias, a la vez que se persigue la capacidad máxima de reciclaje.

El interés por los alimentos saludables y el medio ambiente por parte de los consumidores ha ido creciendo durante las últimas décadas en los países desarrollados y/o industrializados. En la misma medida que va cambiando nuestro estilo de vida, hábitos de consumo y el ritmo de vida en general, también lo va haciendo nuestra demanda de productos alimenticios, creciendo como anteriormente comentábamos, el interés por los alimentos saludables y envases activos y/o biodegradables. Hoy en día se le da mucha importancia a la facilidad del consumo del producto que en gran parte depende del envase, su calidad de uso. Con la calidad de consumo nos referimos a la facilidad de apertura y cierre de los envases, a su manejabilidad y a su transporte, almacenamiento y gestión.

Los embalajes: Este cambio de tendencias hace que la industria tenga la obligación de innovar tanto en sus envases y materiales de envasados como en las técnicas de envasado de tal forma que se mantenga un equilibrio entre el mínimo procesamiento de un alimento y se obtenga un máximo mantenimiento de los estándares de higiene y seguridad del producto. Estas innovaciones se han dado principalmente en las siguientes áreas del campo de los envases de alimentos.

- Uso de nuevos materiales y gases para el envasado y el estudio de estos en contacto con el alimento.
- Estudio del reciclado de los envases y sus materiales. Estudiar la posibilidad de reutilizarlos.

- Innovaciones en el diseño de estos envases y su adaptación en formas, materiales y tamaños en función del tipo de alimento que vayan a contener (envases “a medida”).
- Evolución y desarrollo de nuevas maquinarias y técnicas de envasado más eficaces, económicas y menos contaminantes.

Actualmente los envases que se utilizan han variado poco respecto a su naturaleza. Los materiales utilizados años atrás y los utilizados actualmente son los mismos habiendo variado poco o nada su estructura. A pesar de cumplir varias funciones de contención, protección, barrera a gases, etc. Los envases también pueden ser engañosos para el consumidor, pudiendo esconder la verdadera composición del producto, y en otras ocasiones ser causantes del enranciamiento de este. A continuación se exponen los principales materiales utilizados.

- *Vidrio*. Este producto ha dominado el mercado mundial de envases durante mucho tiempo y muestra cómo la tecnología no compite con la tradición algunas veces, sobre todo cuando el salto de lo artesanal hacia lo industrial permite satisfacer las necesidades locales. El vidrio es el material que mejor garantiza la integridad de los productos alimenticios pues es una barrera absoluta contra la intemperie, no despiden olores ni sabores y conserva las características organolépticas de los alimentos, porque cuando se utiliza correctamente no requiere del uso de conservadores. Además, el consumidor puede observar a través de él lo que compra. También es impermeable a los gases, vapores y líquidos y es químicamente inerte frente a los alimentos; es fácil de lavar y esterilizar; puede colorearse y aportar así una protección frente a los rayos ultravioletas que en ciertas condiciones podrían dañar el contenido; resiste las elevadas presiones internas que producen ciertos líquidos que contienen gas carbónico (sidra, cerveza, refrescos, etc.), y permite el paso de las microondas. El vidrio es el único material que cumple con el proceso de reciclaje de forma continua, para lo cual el desecho de vidrio se lava y después se tritura para ser fundida nuevamente gracias a que no se degrada, por lo que se transforman envases en mal estado en otros nuevos con propiedades fisicoquímicas idénticas a los originales. Las materias primas para fabricar dicho producto son naturales y muy abundantes: arena sílica, cloruro de potasio, caliza y feldespato.
- *Metal*. El metal es el material más resistente; por sus características puede soportar cualquier proceso de esterilización y es más ligero que el vidrio. Las ventajas del metal son su rigidez, ligereza y hermetismo, además de que ofrece un alto grado de conservación de los alimentos, facilidad de manejo y de transporte, lo que hace que podamos disponer de ellos en cualquier época. El embalaje metálico está particularmente recomendado para una larga conservación gracias a la solidez inerte de sus materiales y a su impermeabilidad a los líquidos, a los gases y a la luz. Particularmente, el aluminio (empleado en las latas para bebidas gaseosas) es un material ligero que cumple con gran eficacia las funciones de envasado, transportación y presentación, pero no es recomendable para contener productos ácidos ni para someterlo a temperaturas muy altas.
- *Papel y cartón*. Este material se ha visto sustituido a menudo por la bolsa de plástico, pero paralelamente ha ido apareciendo una multitud de variedades de envoltorios sofisticados, más o menos impresos y adornados, que cumplen las normas sanitarias para contener alimentos. Algunos envases de papel y cartón pueden ser reutilizables, y aunque estos materiales son biodegradables, su elevado costo energético y ambiental

aconseja un uso limitado y preferentemente se les debe reciclar. Además, la porosidad del papel lo hace recomendable para productos que transpiran (como los vegetales).

- *Plástico*. En los últimos cincuenta años ha habido una sustitución gradual en el sector de embalajes de los materiales metálicos, de vidrio y madera, por los polímeros provenientes de la industria petroquímica, gracias a su característica de que se pueden polimerizar en capas gruesas o delgadas que originan diferentes materias primas, como el unicele, el policarbonato (utilizado en los garrafones de agua), los plásticos termofijos (para recubrir el interior de latas y láminas) o las películas de diferentes clases, como el polietileno. Los envases flexibles de plástico ofrecen una presentación atractiva para el consumidor sin impedir la protección del producto.
- *Envases polilaminados*. El envase aséptico polilaminado combina las propiedades de diversos recipientes para proteger, preservar y contener. Están constituidos por láminas de distintos materiales, como el papel, que proporciona la estructura mecánica que da fuerza y rigidez; el aluminio, que ofrece una barrera contra la luz, y el polietileno, que protege los alimentos del aire. La mezcla de dichos materiales forma un sello hermético en la vida de anaquel y le da ligereza. Sin embargo, esta tecnología no sirve para envasar productos sólidos.

Los envases son un invento que ha mejorado la calidad de vida de los seres humanos; sin embargo, lo negativo de ese desarrollo y transformación es el enorme problema ambiental provocado por la acumulación de los materiales de desecho que generan. A pesar de que la mayoría de los productos plásticos y polímeros sintéticos derivados del petróleo garantizan la protección deseada en diversos tipos de aplicaciones en términos de costo, conveniencia, formatos, marketing y protección física, química y óptica, tienen la desventaja de que no son biodegradables, por lo que son responsables de gran parte de los residuos contaminantes que se acumulan en la naturaleza. Además, sabemos que su fabricación requiere un alto costo energético, energía que se pierde en gran medida porque suelen tirarse tras el primer uso; asimismo, su destrucción es igualmente muy costosa, energéticamente hablando, y muy contaminante en la mayoría de los casos. La incineración de determinados tipos de plástico es una de las causas de la lluvia ácida que destruye bosques y la salud de los seres humanos; abandonados a la intemperie, sus cadenas moleculares resisten a romperse por la acción de agentes naturales, razón por la cual generalmente necesitan un promedio de 150 años para degradarse, lo que está provocando una contaminación ambiental importante en todo el orbe.

La fabricación de vidrio también exige un alto consumo de energía y, aunque este material está hecho a partir de materias primas abundantes, tampoco es biodegradable, por lo que tiene un fuerte impacto ambiental. En el caso de los envases metálicos, se sabe que las populares latas de refrescos representan del 6 al 9 por ciento de la basura que se produce en todo el mundo; como es evidente, su recuperación es escasa para posteriores usos y casi no son biodegradables, por lo que la única salida ecológicamente razonable para las latas es el reciclaje.

Así, varios países han tenido que reconocer la necesidad de proponer restricciones ambientales basadas en una verdadera política de control de residuos no degradables mediante el principio de las "tres erres": 1) reducir la cantidad de residuos de envases contaminantes; 2) reutilizar el material lo más que sea posible, y 3) reciclarlo para producir nuevos materiales.

1.2 EMBALAJES BIODEGRADABLES

Con el propósito de atenuar los problemas de la contaminación, se han realizado numerosos estudios para valorar algunos materiales alternativos.

La biodegradación es un proceso que describe la mineralización de las estructuras orgánicas por las micro-orgánicas. Estos microorganismos, bacterias, enzimas, hongos... convierten los bioplásticos en dióxido de carbono, metano, agua y biomasa. Mientras muchos bioplásticos son biodegradables, otros no, los cuáles se pueden llamar 'durables'. Un plástico tradicional basado en recursos fósiles como por ejemplo el etileno no es biodegradable. Algunos plásticos tradicionales modificados son llamados a veces degradables. Por ejemplo, estos pueden contener un aditivo en que el plástico se puede degradar bajo condiciones de ultra violeta y oxígeno. Este fenómeno se conoce como 'fotodegradación de los plásticos'. Otros pueden contener un aditivo que inicie una degradación bajo condiciones específicas de temperatura y humedad. En este caso, el plástico es aludido como 'plástico oxo-degradable' pero el proceso de degradación no está iniciado por una acción microbiana.

En ese sentido, surgió el concepto de plástico biodegradable asociado al uso de materias primas renovables que ofrecen un buen control en el medio ambiente después de diversos usos. Los biopolímeros, como también se llama a esas materias primas, son macromoléculas sintetizadas por procesos biológicos o por vía química a partir de monómeros naturales o idénticos a los naturales.

El proceso tecnológico más apropiado para la industrialización de los biopolímeros es por extrusión. Este proceso térmico se ha aplicado con éxito en la obtención de diversos materiales manufacturados a base de polímeros de almidón (provenientes de cereales, raíces, tubérculos, etc.) mezclados con otros materiales orgánicos vegetales y animales, lo que ha generado productos termoplásticos, expandidos, texturizados, espumados, acolchados y otros muchos.

Los plásticos compuestos degradables no proporcionan efectos secundarios como residuos tóxicos para el agua, tierra, plantas u organismos vivientes. Actualmente estos plásticos están basados en recursos naturales.

Los polímeros naturales son biodegradables en estado nativo, aunque el ciclo de vida de algunos de ellos es relativamente corto, como en el caso de las ligninas.

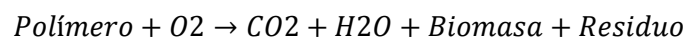
Para la obtención de embalajes biodegradables se utilizan diferentes materiales poliméricos como:

- Poliósidos y sus derivados (celulosa, hemicelulosa, almidón, gomas, lignina, **quitina**, etc.)
- Proteínas (colágeno, gelatina, y caseína)
- Poliésteres microbianos, como el polihidroxibutirato
- Polímeros sintéticos biodegradables, como el ácido poliláctico
- Combinaciones de almidón con polímeros sintéticos, como el polietileno (PE) o el polivinilo
- Hule natural
- Todos los polímeros empleados para la fabricación de films comestibles son aceptados como biodegradables

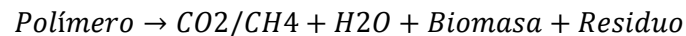
Por fortuna, en estos momentos diversos investigadores de algunos países están preocupados por evitar la contaminación ambiental y tratan de desarrollar materiales plásticos biodegradables para reducir la basura provocada por los plásticos sintéticos y eliminarlos en un tiempo no muy lejano.

Los polímeros biodegradables y los derivados de monómeros naturales ofrecen las mayores oportunidades, con su biodegradabilidad y compatibilidad medioambiental aseguradas (Abraham et al. 1198).

Biodegradabilidad en medio aerobio;



Biodegradabilidad en medio anaerobio;



La industria de la transformación de plásticos apoya la innovación de los bioplásticos que aportan muchas oportunidades para la sociedad como son:

- Ampliación de la materia prima, con la calidad y el precio correcto. Esto mejorará la competencia.
- Uso de procesos de tecnología existentes.
- Nuevo ámbito de negocios, incluyendo un nicho de productos.
- Posible reducción de los fósiles de carbón en el ciclo de la vida del producto.
- Beneficios adicionales para la función de un producto a través de la biodegradabilidad.
- Promociones de ciertos productos como comida para llevar en un embalaje orgánico.

Otro aspecto importante de sus beneficios es que los bioplásticos ofrecen nuevos potenciales para la industria de la agricultura.

La materia prima (la que es renovable) juega un papel muy importante en la fabricación de los bioplásticos, y con ellos, la agricultura obtiene todo un nuevo mercado de alimentos.

Estos envases han de cumplir las características mecánicas, ópticas y de barrera que nos interese en su aplicación correcta. Una de las mayores restricciones al uso de los embalajes biodegradables es la dificultad que supone que los envases sean buena barrera frente a la humedad, debido a la inherente naturaleza hidrofílica de la mayor parte de los polímeros biodegradables.

1.2.1 PELÍCULAS O FILMS BIODEGRADABLES

Las propiedades superficiales de los polímeros de envasado de alimentos, tales como la humectabilidad, la capacidad de impresión, la absorción de colorantes, la resistencia al acristalamiento y la adhesión a las superficies de los alimentos u otros polímeros son muy importantes para los diseñadores e ingenieros del envasado de alimentos a la hora de tener en cuenta factores como la vida útil del producto, la apariencia y el control de calidad.

Las películas se definen generalmente como una capa autónoma delgada de materiales. Estos film se componen generalmente de polímeros capaces de proporcionar resistencia mecánica al film. Las películas pueden formar bolsas, envolturas, cápsulas, etc. mientras que los recubrimientos son una forma peculiar que se aplica directamente a la superficie de los materiales. La eliminación de las capas de revestimientos, films, puede ser posible mientras que los recubrimientos típicos no son destinados a ser eliminados o separados, Por tanto los recubrimientos son considerados como una parte del producto final. El uso de películas y recubrimientos comestibles como portadores de sustancias activas se ha sugerido como una aplicación prometedora de envasado de alimentos activos (Han 2001). El uso de películas y recubrimientos comestibles para el envasado de alimentos sin sustancias activas es posible también pues utilizarla como envasado de alimentos activos, ya que la comestibilidad o la biodegradabilidad de las películas son funciones adicionales que no ofrecen los materiales de embalaje convencionales.

Comúnmente los polímeros más utilizados para el envasado de alimentos son el LDPE, HDPE, PTFE y el nylon. Las propiedades de estos polímeros han sido ampliamente estudiadas (Han, 2005) Sin embargo, en los últimos años, las preocupaciones ambientales han aumentado el interés en la preparación de materiales de embalaje biodegradables. Las proteínas y los polisacáridos, como el **quitosano**, son biopolímeros de interés primordial, ya que pueden ser utilizados eficazmente para hacer películas comestibles y/o biodegradables como sustitutos de los plásticos con una corta vida útil. (Guilbert, 1996). En los mecanismos de formación de películas de biopolímeros se incluyen fuerzas intermoleculares como covalentes, electrostáticos, interacciones hidrofóbicas o las iónicas. Los materiales de fabricación de películas y recubrimientos comestibles deben ser biodegradables para que el film también lo sea. A decir verdad, la biodegradabilidad de estos es uno de los mayores beneficios de películas y recubrimientos comestibles, junto con la calidad comestible de los films y recubrimientos comestibles. Estas películas biodegradables deben cumplir una serie de funciones específicas y requisitos como; ser barrera frente a la humedad, soluto y/o barrera a los gases, el color y la apariencia, las características mecánicas y reológicas y no ser tóxicos (Guilbert, 2000). El tipo de materiales y aditivos formadores de película se determinan en función de si el film biodegradables puede lograr las propiedades funcionales esperadas o no.

Estudios de películas realizados a partir de biopolímeros se han centrado en estudiar las propiedades mecánicas de los mismos, así como la tasa de transferencia al vapor (WVP) y el control de intercambio de gases, sin prestar apenas atención a las propiedades superficiales de

los films, que pueden llegar a ser esenciales para el comportamiento de la película en relación con el agua y disolventes orgánicos. Además contribuye sustancialmente a la estructura de la película.

Las películas bipololiméricas principalmente compuestas por polisacáridos, como por ejemplo, **quitosano**, gomas, celulosa, derivados de la celulosa, almidón y sus derivados, o compuestas por proteínas como la zeína, gluten, gelatina, etc. tienen globalmente adecuadas propiedades mecánicas y ópticas (Guilbert, 1996). Respecto a la permeabilidad de los gases, las películas a partir de biopolímeros presentan impresionantes propiedades de barrera de gases en condiciones de HR baja, principalmente contra el paso de oxígeno (O₂). Por ejemplo, la permeabilidad al oxígeno de películas de gluten de trigo se ha visto que 800 veces menor que las películas de poliamida-6, un conocido polímero de alta barrera-O₂ (Guilbert, 2000). Por otro lado, a pesar de sus altas propiedades barrera frente a lípidos y aceites, sus propiedades frente a la humedad son bajas debido a su alta permeabilidad al agua. Como aumenta la actividad del agua del film, aumenta el contenido de humedad de la película, debido a la absorción de agua debido a las isothermas de absorción no lineales. Todo esto induce una disminución de las propiedades barrera frente al vapor de agua (Guilbert, 1997). Las propiedades superficiales de los biopolímeros proporcionan una comprensión adicional del comportamiento de la película, lo que ayuda en la mejora del diseño de los materiales de embalaje para aplicaciones específicas (Han et al, 2005).

1.2.1.1 MATERIALES HABITUALMENTE UTILIZADOS PARA LA FORMACIÓN DE FILMS BIODEGRADABLES.

Los films se pueden elaborar a partir de diferentes materias primas, a continuación se presentan las más utilizadas habitualmente, clasificadas según su naturaleza.

HIDROCOLOIDES

Los films elaborados a partir de hidrocoloides pueden ser usados en aquellas aplicaciones donde el control de la migración de agua no es el objetivo. Sin embargo, presentan buenas propiedades de barrera frente al oxígeno, dióxido de carbono y los lípidos. La mayoría también poseen propiedades mecánicas deseables, útiles para mejorar la integridad estructural de productos frágiles (Greener, 1992).

Dado su carácter hidrofílico, son solubles en agua caliente, y se disuelven sin alterar las propiedades sensoriales del alimento sobre el cual están aplicados (Fennema et al., 1994).

Dentro de los hidrocoloides se engloba a los carbohidratos y a las proteínas.

CARBOHIDRATOS: Los carbohidratos como son: almidones, alginatos, carragenanos, pectinas, derivados de celulosa, quitosano, gomas, etc.

- **Almidón:** Las películas comestibles de almidón se producen por vaciado o moldeado de una dispersión acuosa gelatinizada de amilasa, seguida por la evaporación del solvente, lo que da lugar a la formación de una película transparente.

Estas películas se usan como recubrimientos comestibles de los alimentos para suministrar una barrera al oxígeno, a los lípidos y para mejorar la apariencia en la textura.

- **Alginatos:** El alginato se obtiene principalmente del alga gigante *Macrocystis Pyrifera*. El alginato forma geles que se usan para la formación de las películas (los más utilizados son los de calcio). Se forman mediante la evaporación de una solución acuosa de alginato, seguido de un ligamiento entrecruzado iónico con una sal de calcio.

Las películas de alginatos se usan en productos cárnicos, actuando éstas como agente sacrificante, es decir, la humedad se pierde de la cobertura antes que el alimento se deshidrate de manera significativa.

- **Carragenatos:** Proceden de las algas rojas, se extraen de forma industrial. Se disuelven en agua caliente formando una solución acuosa del polímero. Esta gelificación ocurre probablemente por la formación de una estructura de doble hélice en forma de red, que se origina mediante la adición de una sal específica, lo cual da lugar a puentes intercatenarios de gran importancia.

Los recubrimientos elaborados a partir de carragenanos retardan la pérdida de humedad.

- **Pectinas:** Son carbohidratos purificados, a partir de la corteza interna de los frutos cítricos. Poseen una alta capacidad de melificar. Las películas o recubrimientos elaborados a partir de pectina ofrecen una alta permeabilidad al vapor de agua.
- **Derivados de celulosa:** La celulosa tiene un origen vegetal, proviene de los tejidos fibrosos de las plantas, por lo que es el más abundante de los materiales orgánicos.

Las películas elaboradas a partir de celulosa no son buenas barreras a los gases ni al vapor de agua, pero son excelentes para la protección de ciertos productos que a humedades altas tienen tasas de respiración elevadas, este material no permite la formación de condensados.

- **Quitosano:** Es un excelente formador de películas. Debido a su buena solubilidad puede ser modificado químicamente en diferentes formas y presentaciones (fibras, películas, cápsulas, recubrimientos). Se obtiene de la desacetilación de quitina presente en los desechos de los mariscos. Es buena barrera frente al oxígeno y frente al dióxido de carbono.

PROTEÍNAS: Las proteínas usadas para la formulación de recubrimientos comestibles pueden ser: caseína, proteína aislada de suero lácteo, colágeno, albúmina de huevo, proteína de pescado, queratina, etc, de origen animal como son:

- **Caseína:** Los casinatos forman fácilmente películas en soluciones acuosas debido a su estructura desordenada. Dan como resultado películas, transparentes, flexibles y de naturaleza blanda.
- **Proteínas aisladas de suero lácteo:** Se obtienen mediante el calentamiento de soluciones de 8-12%, el secado se realiza a temperatura ambiente. Resultan películas de gran fragilidad, necesitan plastificantes.
- **Colágeno:** Se encuentra de forma natural en los tejidos animales como tendones, piel y huesos. Las películas de colágeno se desarrollan por extrusión y dispersión de un ácido coloidal.

El colágeno ha sido estudiado durante mucho tiempo como recubrimiento para productos cárnicos.

A continuación de algunas de las proteínas de origen vegetal como: zeína, gluten de trigo, proteína de soja, etc...

- **Zeína:** Son aislados de proteína de maíz. A partir de la zeína se desarrollan soluciones alcohólicas dando lugar a películas y recubrimientos con buenas características de permeabilidad al vapor de agua, así como presentan buenas propiedades mecánicas. También posee buenas características frente al termosellado.

Las películas de proteína otorgan un brillo a productos recubiertos, pero sólo la zeína de maíz, ofrece un alto brillo aparente que iguala o incluso supera a los recubrimientos a base de resina (Weller et al. 1.998).

La zeína se ha utilizado comercialmente en productos de confitería y frutos secos. (Krochta et al., 2002). También, para frutos secos ha utilizado ésteres de amilasa con ácidos grasos en una bicapa proteína-ácidos grasos, a estos recubrimientos también se les incluyó zeína para reducir la pegajosidad (Han et al, 2005)

- **Gluten de trigo:** Este material se ha utilizado como un reemplazo del colágeno, en la manufacturación de recipientes de salsas.
- **Proteína de soja:** Es un compuesto de soja purificada. Se ha estudiado su uso para la formación de bolsas solubles para salsas.

1.3 PROPIEDADES DE LAS PELÍCULAS O FILMS BIODEGRADABLES

Dentro de este apartado se van a citar las propiedades barrera a la transferencia de materia (WVP, permeabilidad a gases, permeabilidad a lípidos), propiedades mecánicas (tensión máxima de rotura, elongación relativa) así como propiedades generales de las películas.

1.3.1 PROPIEDADES BARRERA A LA TRANFERENCIA DE MATERIA.

En este apartado, se describen las propiedades barrera que están asociadas a la permeabilidad, bien de vapor de agua, de gases o de lípidos, la cual consiste en el proceso de solución y difusión donde el permeante se disuelve en una cara del film.

1.3.1.1 WVP.

Las siglas WVP vienen del inglés Water Vapour Permeability, lo que quiere decir permeabilidad al vapor de agua. La permeabilidad es la propiedad que tienen las películas plásticas de permitir el paso de gases o vapores a través de su estructura molecular, ya sea hacia adentro o hacia afuera del envase (Guarda et al, 2000).

Existen dos procesos por los que se puede dar el paso a través de materiales poliméricos: uno es el efecto poro en el cual los gases y vapores fluyen a través de microporos, imperfecciones y pequeñas grietas del material. El otro proceso es el efecto de difusión-solubilidad en el cual se disuelven en la superficie de la película, se difunden a través de ella por efecto del gradiente, evaporándose de la superficie y desplazándose a lugares de menor concentración (Guarda et al, 2000). Los principales factores que influyen en la permeabilidad a gases y vapores son la naturaleza del polímero y del permeante, temperatura y espesor del material de envase.

La permeabilidad de una película plástica varía en función del polímero. Los materiales poliméricos presentan un amplio rango de propiedades dependientes de su composición y estructura química, interacción establecida entre éste y la molécula del permeante, el tipo de fuerzas entre las cadenas poliméricas que forman la matriz del film, el grado de cross-linking entre las moléculas, la cristalinidad y la presencia de plastificantes o aditivos y condiciones de procesamiento, factores que afectan las propiedades barrera a los gases y vapores (Guarda et al, 2000). Generalmente, la permeabilidad decrece cuando se incrementa la cristalinidad, densidad y orientación de las moléculas durante la formación del film. La disolución y posterior evaporación del permeante dependen de la solubilidad de estos en el film (Pascot, 1986).

La permeabilidad al vapor de agua es una forma de cuantificar la facilidad con que un material puede ser traspasado por el vapor de agua.

De forma más precisa, se podría definir como la cantidad de vapor que pasa por unidad de superficie a través de un material con un espesor determinado por unidad de tiempo, cuando entre sus paredes existe una diferencia de presión unitaria bajo unas condiciones particulares de temperatura y humedad relativa.

Es un proceso de disolución en el que el vapor se disuelve en un lado de la película y entonces se difunde a través del otro lado. No se debe confundir con el transporte a través de poros.

Las películas basadas en compuestos de naturaleza hidrófoba como resinas y ceras, proteínas no solubles en agua, son los más eficaces retardando los intercambios de humedad. Sin embargo, los films de hidrocoloides solubles en agua, se comportan pobres como barrera frente al paso del vapor de agua, debido a que son de naturaleza hidrófila, tienen afinidad por el agua, y permiten su paso, lo cual limita sus aplicaciones. Por esto mismo, es tan importante el estudio de la permeabilidad con profundidad.

Para estudiar la permeabilidad de gases o vapores a través del film se recurre a la Ley de Fick, la cual relaciona en la siguiente fórmula matemática la difusión unidireccional de un componente "A" a través de un film "B".

$$J_{Az} = -D_{AB} \frac{\partial C_A}{\partial z}$$

J_{Az} = es el flujo o cantidad de permeante (n) que difunde por unidad de área (A) en un tiempo (t) en la dirección z. $J_{Az} = \frac{A n}{t}$

D_{AB} = Difusividad de masa molecular del permeante A a través del film B

$\frac{\partial C_A}{\partial z}$ = gradiente de concentración en la dirección z

Se han desarrollado diversas técnicas para realizar la determinación de la WVP como son las basadas en sensores infrarrojos, la colorimetría, la espectrofotometría, cromatógrafo de gases (GC) o **técnicas gravimétricas**. Estas técnicas gravimétricas son las más usadas para la determinación de la permeabilidad del vapor de agua en films biodegradables. Consisten en formar un sistema hermético en el que el film va a sellar un recipiente contenedor con una cantidad controlada de agua o de una solución salina saturada (Water Method), o bien con un desecante (Desiccant Method), dejando un espacio de aire entre la película y el líquido. Este sistema se coloca en una cámara con una humedad relativa y temperatura controladas. A lo largo del tiempo, se van tomando medidas de peso del sistema, para determinar la cantidad de agua, en forma de vapor que atravesó el film (Marzo R., 2010).

Los test gravimétricos vienen estandarizados por el método ASTM E96 (1980). Este se basa en las leyes de transmisión de materia de Fick y de Henry. Para ello hay que calcular la transmisión al vapor de agua (WVTR wáter vapor transmission rate) y la permeación. La WVTR se calcula como el cociente entre la pendiente de la curva de agua con el paso del tiempo y el área del film expuesta. Se determina en condiciones conocidas de espesor, temperatura y gradiente de presión.

La expresión matemática del WVP es la siguiente:

$$WVTR = \frac{\text{Pérdida de agua}}{\text{Tiempo} \times \text{Área}} = \frac{g}{h \times m^2}$$

de la cual, dividiendo entre las presiones parciales de vapor de agua en las dos caras del film se deduce la permeación,

$$\text{Permeación} = \frac{WVTR}{P_{A1} - P_{A2}} = \frac{g}{h \times m^2 \times KPa}$$

Las ventajas de emplear este tipo de técnicas es que proporcionan un control de los parámetros experimentales y son de costo relativamente bajo (Mchugh et al, 1.994).

1.3.1.2 PERMEABILIDAD A GASES

La permeabilidad a los gases puede ser vista como un factor negativo o positivo dependiendo de la aplicación y la naturaleza del gas permeante. Si se requiere liberar gases producidos por reacciones metabólicas del alimento, es deseable una alta permeabilidad del material de envase. Un ejemplo de esto, es la difusión de los productos de respiración de frutas y vegetales, como el etileno y dióxido de carbono, al exterior del envase, los cuales están involucrados directamente con los procesos de maduración y senescencia.

El uso de películas de polietileno de baja densidad (PEBD) o películas delgadas de cloruro de polivinilo (PVC) plastificado en ocasiones no son lo suficientemente permeables para evitar la formación de atmósferas bajas en oxígeno y ricas en dióxido de carbono (CO₂) y etileno. Lo anterior puede provocar daño por CO₂ o sobremaduración. Para estas aplicaciones se han tenido que desarrollar películas con microporos o microperforadas que permiten mayor intercambio de gases y son capaces de mantener una atmósfera modificada adecuada para minimizar las reacciones fisiológicas en los tejidos vegetales. En el caso de la carne fresca también se requiere una alta permeabilidad del material para que ingrese el oxígeno, debido a que este gas permite mantener el color rojo deseable del producto.

Por otra parte, si se requiere que el contenido del envase no sufra alteraciones (alimentos altos en grasas insaturadas) por la entrada de gases como el oxígeno, es deseable una baja permeabilidad, así el control de los intercambios gaseosos permite la atenuación de los procesos de oxidación que se dan en determinados alimentos, como el enranciamiento de grasas de cacahuetes (Maté et al, 1996). Para productos que se ven afectados por la presencia de este gas, la reducción o la destitución total, junto con la prevención de su entrada al interior, puede llegar a minimizar los efectos oxidativos y por consecuencia, prolongar la vida útil del alimento manteniendo su calidad (Butler, 2004).

El gas de mayor importancia en alimentos envasados es el oxígeno, dado que la vida útil de muchos productos perecederos, tales como la carne, huevos, pescado, frutas, vegetales y alimentos cocinados es afectada por la presencia o ausencia de este gas. El oxígeno juega un

papel crucial en la vida de anaquel de los alimentos, ya que participa en el desarrollo de microorganismos, cambios de color en carne fresca y curada, oxidación de lípidos, y en la respiración de frutas y vegetales (Marzo R., 2010). Estos cambios o su combinación provocan alteraciones en el color, olor, sabor y deterioro global de la calidad del alimento. Otros gases importantes de acuerdo a la aplicación de que se trate, son el dióxido de carbono, etileno, alcoholes y nitrógeno.

En el caso de recubrimientos basados en hidrocoloides existe una permeabilidad selectiva a los gases (García et al., 2000), lo cual permite un intercambio gaseoso controlado, prolongando la vida útil del producto, al retrasar la maduración y la senescencia.

Los recubrimientos y películas comestibles elaborados a partir de polímeros naturales, tales como los polisacáridos (almidón y derivados de la celulosa, alginatos, pectinas, gelano, carragenano, etc...), así como aquellos a base de proteínas, muestran una baja resistencia al agua y poseen pobres propiedades de barrera como consecuencia de su naturaleza hidrofílica (Tang et al, 2000).

Si se incorporan lípidos, que emulsificados en la solución formadora, o formando una doble capa sobre el producto, pueden ayudar a prevenir reacciones de degradación de los alimentos. (Tapia et al., 2008).

Para la detección de la permeabilidad de gases se usan métodos manométricos, sensores volumétricos o cromatografía de gases, siendo esta la más sensible.

- Método manométrico: Se basa en la caracterización de la transmisión de gas en función de los cambios de presión que este presenta después de ser presurizado sobre el film objeto de estudio. Este film está entre dos cámaras. Es en la segunda donde se obtienen los cambios de presión. Es un método de difícil calibración, las condiciones del ensayo exigentes, pues ha de estar a una humedad relativa de 0% durante el ensayo. Muchos films comestibles no pueden ser ensayados por este método pues resultan frágiles ante la presión ejercida por el gas. Esta técnica se denomina Técnica Dow Cell (ASTM, 1.988).
- Método volumétrico: Se hace referencia a él comúnmente como Linde Cell (ASTM, 1.988). Se basa en un sistema similar al anterior, solo que en vez de cambios de presión lo que se determinan son los cambios de volumen en la segunda cámara. Como para el caso anterior, también sus condiciones de ensayo son alejadas de las reales, además de tener una sensibilidad es baja, prácticamente no se emplea.
- Cromatógrafo de gases: Se basa en la cantidad de gas que difunde a través del film con el paso del tiempo. Como en los dos casos anteriores, consiste en dos cámaras separadas por la muestra del film que se va a caracterizar. Se inyectaría el gas y se deja difundir hasta la segunda cámara que está sellada. A intervalos de tiempo se van tomando muestras de ésta y se analizan por cromatografía de gases.

La presión total dentro de las cámaras se mantiene constante, pues se va inyectando el mismo volumen que cuando sacamos la muestra con otro gas, nitrógeno, por lo normal.

Presenta una sensibilidad mejor que la de los métodos manométricos y volumétricos y su coste es relativamente bajo.

1.3.1.3 PERMEABILIDAD A LÍPIDOS

Muchos componentes de films comestibles son hidrofílicos, por lo que les confiere la propiedad de ser buenas barreras a los lípidos (a bajas humedades relativas). Es una propiedad interesante para aquellas aplicaciones que requieran un control de la migración de lípidos.

No hay equipos para caracterizarlo, aunque sí existe un método estandarizado para su determinación como el ASTM F119 (1982). Nelson et al, (1991) fueron los primeros en desarrollar células de permeabilidad a los lípidos en films de celulosa.

- Método de la tasa de migración: Consiste en colocar un parche de algodón impregnado con grasa por uno de sus lados, midiendo el tiempo hasta observar un cambio visual debido al mojado. Se usa para medir la migración de una grasa en materiales barrera flexibles, la tasa de penetración de la grasa, no la permeabilidad de la misma. Es un método rápido, sencillo, barato y detecta migraciones en muy bajas concentraciones. La desventaja del método es que es difícil de reproducir, además de muy dependiente del operador.
- Método de la permeabilidad: Se trata de un instrumento construido por Nelson et al, (1991), que está constituido por un sistema de dos cámaras contenedoras de dos aceites diferentes separadas por la película a estudiar, colocadas entre dos láminas de acero inoxidable. Las muestras de ésta última cámara son analizadas al principio y al final del ensayo y la tasa de migración de lípidos se determina empleando un espectrofotómetro.

1.3.2 PROPIEDADES MECÁNICAS

Es muy importante que el film o el recubrimiento comestible tenga unas buenas propiedades mecánicas, pues, por mucho que dé resultados óptimos en las propiedades anteriores, de nada serviría si éste no va a conservar una mínima integridad durante el manejo, el embalaje y el transporte (Debeaufort et al., 1.998). Para que sea bueno, tiene que tener una fuerza mecánica adecuada, además de estar exento de defectos así como roturas o poros.

Las propiedades mecánicas de los recubrimientos y películas comestibles dependen en gran medida del tipo de material empleado en su elaboración, especialmente de su grado de cohesión, es decir, la habilidad del polímero para formar muchos puentes moleculares entre las cadenas poliméricas y que éstos sean estables (Marzo R., 2010).

Las interacciones entre el material formador de la película con otras sustancias como agua, plastificantes, lípidos y otros aditivos dispersos en la matriz, influyen notablemente en su

comportamiento mecánico (Anker, 1996). De hecho, en el presente trabajo se caracteriza el estudio del efecto de la incorporación de aceites esenciales a la matriz en sus propiedades mecánicas.

Se considera que las propiedades mecánicas del film son buenas cuando se obtiene un equilibrio en la estructura química del film, para lo cual, los factores importantes son la *tensión máxima* (máxima tensión que puede soportar el film antes de romperse), el *porcentaje de elongación* (porcentaje en que ha cambiado la longitud original del film) y el *módulo de elasticidad* (cociente entre la tensión y la elongación en la región elástica, medida de la rigidez de la película) (Osés et al., 2006).

La determinación de las propiedades mecánicas se realiza de acuerdo a la norma (ASTM D882, 2.000). Mediante este método se permite estudiar el efecto de las variables tales como la humedad relativa, temperatura o cantidad de plastificantes u otros aditivos en la composición de las películas sobre las características mecánicas de las películas (Mchuhg et al., 1.994). Se conoce que un aumento del contenido de plastificante conducirá a una disminución de la fuerza de tensión y del módulo elástico (Gennadios et al., 1.994).

Es muy importante controlar la humedad relativa ambiental en el momento del ensayo, pues el agua actuaría como un plastificante. Así los films acondicionados a 50% de HR son más débiles que los acondicionados a una humedad menor. El agua es el plastificante más común, y muy difícil de regular en películas hidrofílicas. Por tanto, la humedad ambiental a la que se ensayen los films comestibles puede cambiar significativamente la fuerza original del mismo (Chen, 1996).

Como la humedad hay dos factores intrínsecos del propio recubrimiento que afectarían a las propiedades mecánicas. Estos son el espesor de la muestra y su contenido en plastificante. El espesor de la muestra también influye en los resultados obtenidos, pero se puede controlar variando la cantidad de la solución vertida sobre la placa y el área de la misma usada para la obtención del film. El contenido de plastificante que presenta el film en su formulación afecta al film de forma proporcional, así pues un aumento en la concentración de plastificante conduce a una menor fuerza de tensión y a una mayor elongación.

Por todo ello, en los estudios se recogen todos estos factores como parámetros para caracterizar a los films.

En el experimento se deforman las muestras y se monitoriza el esfuerzo y la elongación durante todo el ensayo hasta la ruptura de los films.

Tensión máxima (σ_{max}) es la máxima tensión que puede soportar el film durante el ensayo de tracción, se expresa mediante la siguiente ecuación:

$$\sigma_{max} = \frac{F_{max}}{S}$$

Se expresa en MPa y se obtiene del cociente entre la máxima fuerza (F_{\max}) que es capaz de soportar el film y su sección transversal (S) a tiempo cero.

Elongación relativa es el porcentaje en que ha cambiado la longitud original del film hasta que se rompe. Se obtiene de la diferencia entre la longitud del film del ensayo (L_f) y la longitud inicial del film (L_0). Se expresa en forma de tanto por ciento:

$$\varepsilon_{rot} (\%) = \frac{L_f - L_0}{L_0}$$

El módulo de elasticidad o módulo de Young ε es el cociente entre la tensión y la elongación en la región elástica, es la medida fundamental de la rigidez de la película y viene expresado e MPa.

ANÁLISIS MECÁNICO DINÁMICO: En estos análisis se somete el material a una tensión o esfuerzo sinusoidal a una determinada frecuencia y se miden la magnitud y el ángulo de fase resultante, figura 2. Con esto, se obtienen un diagrama que se divide en una sección elástica en fase con el esfuerzo aplicado, y otra sección viscosa fuera de la fase. La primera es una medida de la dureza del material y es proporcional a la cantidad de energía almacenada en el mismo y a la segunda se refiere a la energía disipada (Anker, 1996).

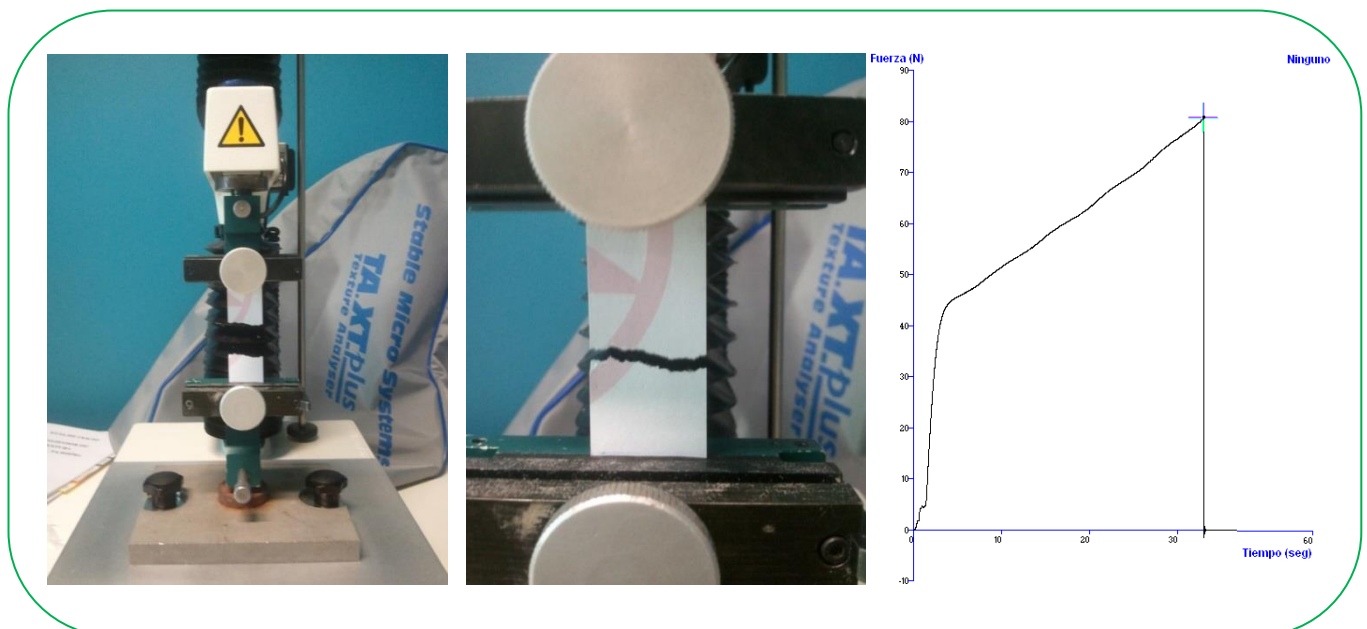


Figura 2: Texturómetro Texture Analyzer TA-XTZi (Surrey, Gran Bretaña), utilizado para la caracterización de las propiedades mecánicas de este trabajo fin de master y Gráfico obtenido tras el ensayo de tensión en un films de quitosano en el que se observa la evolución de la tensión y la elongación hasta el momento de rotura

1.4 QUITOSANO

El quitosano, figura 4, es un polisacárido natural, biodegradable y biocompatible obtenido de la desacetilación de la quitina, figura 3, sustancia muy abundante en la naturaleza, la cual se encuentra en las paredes celulares de los hongos, el exoesqueleto de los artrópodos (Caparazones de ciertos crustáceos, tales como gamba, cangrejo y camarón) y algunos otros animales. En la tabla 1 presentada a continuación se puede observar el % de quitina contenido en los diferentes exoesqueletos animales.

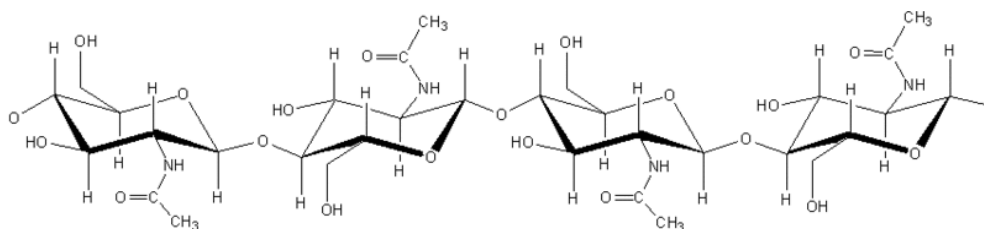


Figura 3: Expresión química de la quitina

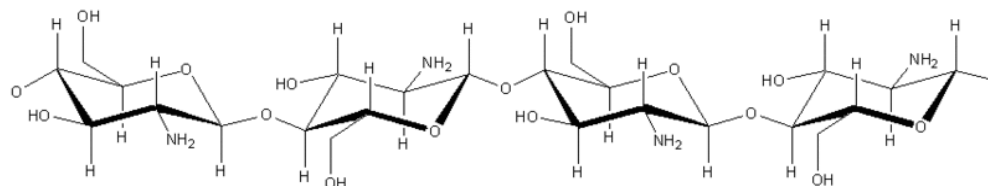


Figura 4: Expresión química del quitosano

Tabla 1: Composición química proximal en porcentaje (% v/v) en base seca del exoesqueleto de crustáceos (Ciria et al., 2000)

Fuente de quitina	Proteína	Quitina	Ceniza	Lípidos
cangrejo <i>Collinectes sapidus</i>	25.1	13.5	58.6	2.1
<i>Chionoecetes opilio</i>	29.2	26.6	40.6	1.3
<i>Paralithodes camtschaticus</i>	22	31	46	1.0
camaron <i>Pandalus borealis</i>	41.9	17.0	34.2	5.2
<i>Craxon craxon</i>	40.6	17.8	27.5	9.9
<i>Penaeus monodon</i>	47.4	40.4	23.0	1.3
Langosta <i>Procambarus clarkii</i>	29.8	13.2	46.6	5.6
krill <i>Euphausia superba</i>	41.0	24.0	23.0	11.6
Gamba	61.6	33.0	29.4	1.4

La quitina tiene actividad antimicrobiana, inmunogénica, antitumoral, anticoagulante, y cicatrizante pero su escasa solubilidad limita sus aplicaciones, superadas con la conversión a quitosano (Magrama). A continuación presentamos en la tabla 2 la concentración mínima inhibitoria de quitosano para diferentes microorganismos.

Tabla 2: Concentración mínima inhibitoria del quitosano para diferentes bacterias y hongos (Shahidi et al., 1999)

Microorganismo	MIC (ppm)
Bacterias	
Gram positivas	
<i>Micrococcus luteus</i>	20
<i>Staphylococcus aureus</i>	100
<i>Listeria monocytogenes</i>	100
<i>Bacillus cereus</i>	1000
Gram negativas	
<i>Escherichia coli</i>	100
<i>Vibrio parahaemolyticus</i>	100
<i>Agrobacterium tumefaciens</i>	100
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	200
<i>Shigella dysenteriae</i>	200
<i>Vibrio cholerae</i>	200
<i>Erwinia carotovora subsp.</i>	200
<i>Erwinia sp.</i>	500
<i>Pseudomonas fluorescens</i>	500
<i>Aeromonas Hydrophila YMI</i>	500
<i>Xanthomonas campestris</i>	500
<i>Klebsiella pneumoniae</i>	700
<i>Aeromonas Hydrophila CCRC 13881</i>	2000
<i>Salmonella typhimurium</i>	> 2000
Hongos	
<i>Botrytis cinérea</i>	10
<i>Fusarium oxysporum</i>	100
<i>Drechstera sorokiana</i>	10
<i>Micronectriella rivalis</i>	10
<i>Piricularia oryzae</i>	5000
<i>Rhizoctonia solani</i>	1000
<i>Trichophyton equinum</i>	2500

Esta conversión de a quitina en quitosano implica un tratamiento químico, la desacetilación anteriormente comentada. El grado de desacetilación mínimo para que una quitina sea considerada quitosano es un 65 % (Magrama).

El quitosano se compone principalmente de unidades repetidas de 2-amino-2-deoxy-beta-D-glucopyranos aunque todavía retiene una pequeña cantidad residual de 2-acetamido-2-deoxy-

beta-D-glucopyranos. El quitosano con un alto contenido en aminoácidos ($pK_a= 6.2-7.0$) es soluble en agua acidificada (Rinaudo et al, 1989). A continuación se muestra en la tabla 3 las propiedades generales de la quitina y del quitosano.

Tabla 3: Propiedades generales de la quitina y el quitosano (Ciria et al., 2000)

Propiedad	Quitina	Quitosano
Peso molecular ($g \cdot mol^{-1}$)	1×10^6 a 2.5×10^6	10^5 a 5×10^3
Grado de acetilación	>40	0 a 40
Viscosidad (Cps) 1% en 1% Ac. acético	Non soluble	200 - 2000
Humedad (% p/p)	8-10	6-7
Solubilidad	DMAc-LiCl/TCA-MC	ácidos diluidos

1.4.1 PROCESO DE OBTENCIÓN

- Obtención de quitina mediante desproteínización, descalcificación y despigmentación.
- Desacetilación de quitina

A continuación se muestra el diagrama de flujo del proceso de obtención de quitosano en la figura 5.

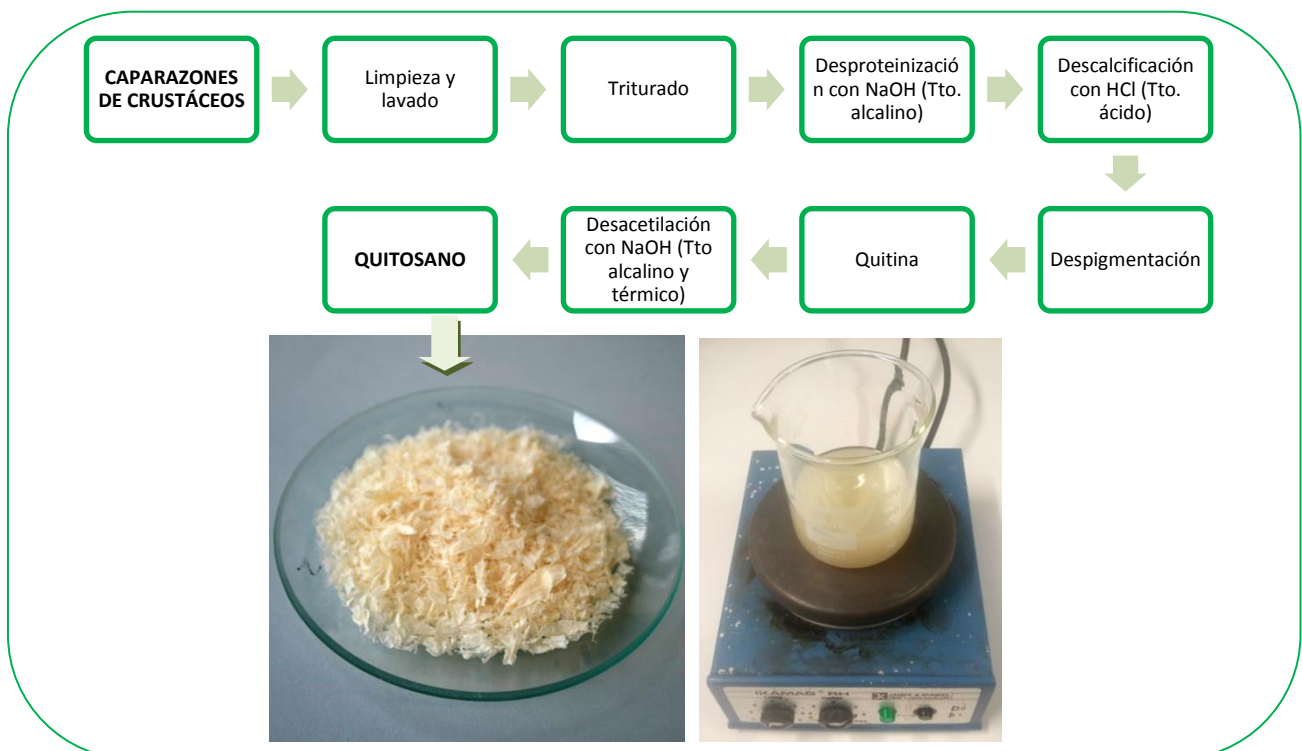


Figura 5: Diagrama de flujo (arriba) y Quitosano en extracto seco previa a su disolución (abajo a la izquierda) y solución de quitosano en agua acidificada con Carvacrol (abajo a la derecha).

Generalmente el quitosano tiene numerosos usos. Puede ser utilizado como floculante, clarificante, espesante, como membrana selectiva de gases, como promotor de resistencia de las plantas a ciertas enfermedades, agente de curación de heridas o como agente antimicrobiano (Brine et al. 1991). Otras aplicaciones y sectores en los que se utiliza el quitosano como subproducto de la quitina son;

- Agricultura: recubrimiento de semillas, sistemas liberadores de fertilizantes, agente bactericida y fungicida.
- Medicina: gasas y vendajes, cremas bactericidas para el tratamiento de quemaduras.
- Tratamiento de aguas: coagulante primario para aguas residuales, floculante para la remoción de partículas coloidales sólidas y aceites de pescado, tratamiento de captura de metales pesados en soluciones acuosas.
- Cosméticos: fabricación de cápsulas “quitagrasas”, agente hidratante para la piel, aditivo bactericida en jabones, pasta dental...
- Alimentación: aditivo alimentario y componente en cubiertas comestibles.
- Biosensores: soporte para la inmovilización de enzimas sensibles a un sustrato específico.

Hoy día en el estado español su única aplicación dentro del campo de la nutrición en la que está permitido su uso y consumo humano es en el campo farmacéutico en tratamientos de peso ya que es un buen absorbedor de grasa. Este polisacárido también forma fácilmente películas y en general produce materiales, film por ejemplo, con una alta barrera a gases, es decir, films con una baja permeabilidad a gases. El quitosano también suele utilizarse como recubrimiento para otra base biopolimérica que carezca de estas propiedades barrera a gases. Por otra parte el quitosano ha sido ampliamente utilizado para la producción de recubrimientos comestibles (Krochta et al, 1997). Sin embargo, al igual que otros polímeros basados en polisacáridos, se deben de tener en consideración su sensibilidad a las condiciones de humedad. Las propiedades catiónicas del quitosano ofrece la oportunidad de tomar ventaja en la interacción de electrones con numerosos compuestos durante el proceso e incorporar propiedades específicas en el material. Estas propiedades catiónicas además pueden ser utilizadas para la incorporación o liberación lenta de compuestos activos, aumentando las posibilidades del fabricante en la adaptación de las propiedades del material (Hoagland et al, 1996). Otra propiedad interesante del quitosano y la quitina en relación al envasado son sus propiedades antimicrobianas (Dawson et al, 1998) y su capacidad para absorber iones de metales pesados (Chandra et al, 1998). Esta propiedad antimicrobiana está relacionada con la flora microbiana de un alimento, su vida útil y la seguridad de los productos alimenticios mientras que la segunda propiedades se relaciona con la posibilidad de disminución de los procesos oxidación en los alimentos catalizados por metales libres.

Las quitina y el quitosano, tal y como se ha mencionado anteriormente, son compuestos antimicrobianos naturales frente a diferentes grupos de microorganismos, tales como bacterias, levaduras y hongos (Ouattara et al. 2000). Debido a la carga positiva del carbono C-2 del monómero de la glucosamina, a pH 6 el quitosano es más soluble y tiene mejor actividad antimicrobiana en comparación con la quitina (Yalpani et al. 1992). Además, calidad de la propiedad antimicrobiana del quitosano depende del grado de polimerización y de la

acetilación (Chen et al. 1998) El quitosano sulfonado (DS= 0.63) presenta una cantidad o concentración inhibitoria mínima (CIM) de 100 ppm para las bacterias *Staphylococcus aureus*, *Listeria monocytogenes*, *Escherichia coli* y *Erwinia carotovora*. Se observó una CIM de 200 ppm para *Pseudomonas aeruginosa* y *Shigella dysenteriae* (Chen et al. 1998). El quitosano también se ha visto que reduce el crecimiento de diversos hongos. El quitosano con un contenido del 7.5 % en $-NH_2$ reduce significativamente el crecimiento radial de *Botrytis cinerea* y *Rhizopus stolonifer* en las fresas, según Ghaouth et al. (1991). Un recubrimiento basado en quitosano ha demostrado inhibir *Sclerotinia* que producía la podredumbre en zanahorias (Cuero et al. 1991). Un tratamiento con quitosano también induce la actividad de las enzimas quitinasas, las cuales son metabolizadas por la planta con el propósito de autoprotección contra patógenos (Mauch et al. 1984).

Por otro lado, recubrimientos y películas o films basado en quitosano y sus derivados de N,O-Carboximetil han sido utilizados para reducir la pérdida de agua, la respiración y la infección fúngica en melocotones, peras japonesas, japonesas, kiwis, fresas, tomates, pimientos, pepinos, plátanos y mangos (Ghaouth et al. 1991).

Debido a su buena capacidad para formar películas semipermeables, se puede esperar que las películas basadas en quitosano sean utilizadas para su uso en envases con atmósfera modificada, de tal forma que modifique la atmósfera interna, así como para disminuir las pérdidas debidas a la transpiración o retrasar la maduración de algunas frutas. Los films basados en quitosano se caracterizan además por tener buenas propiedades mecánicas, ser flexibles y difíciles de romper. También tienen una permeabilidad moderada al vapor de agua y presenta una buena barrera al oxígeno (Rudrapatnam et al, 2003). También son capaces de controlar el pardeamiento enzimático en frutas. Una de las aplicaciones, por ejemplo, de una película de quitosano en fruta "lychee" es retrasar los cambios en el contenido de antocianinas, flavonoides y compuestos fenólicos totales, retrasar el aumento de la actividad de la polifenoloxidasas (ppo) y parcialmente inhibir el aumento de la actividad de la peroxidasa.

Las reacciones de pardeamiento están relacionadas con la oxidación de estos compuestos fenólicos (Sapers et al, 1987). La preparación de films basado en quitosano o laminados de quitosano con otro polisacárido ya se está estudiando (Kester et al., 1986) han demostrado que el ratio de almacenamiento y de pérdida de películas laminadas de quitosano-pectina fueron significativamente mayores que el de los respectivos ratios de las películas de quitosano por sí solos. Sin embargo la permeabilidad al vapor de agua de las películas laminadas no se cambió en comparación con las películas basadas solamente en quitosano. Makino et al, (1997), demostraron que un laminado biodegradable basado en celulosa de quitosano y policaprolactona se puede utilizar para envasado en atmósfera modificada en productos frescos.

1.5 ADITIVOS

1.5.1 ADITIVOS TECNOLÓGICOS

Los aditivos son componentes de las películas y de los recubrimientos que pueden generar diferentes acciones dentro de los mismos, éstos pueden ser tecnológicos o funcionales. Los primeros son los que le otorgan al recubrimiento una propiedad mecánica, mientras que los funcionales la característica es un comportamiento.

1.5.1.1 *Plastificantes.*

Un plastificante es una sustancia no volátil con un alto punto de ebullición que cuando se añade a un polímero modifica las propiedades fisicoquímicas y mecánicas del mismo (Banker, 1966). Los plastificantes actúan debilitando las fuerzas intermoleculares entre las cadenas poliméricas adyacentes de los diferentes biopolímeros, lo que hace que las películas seas más flexibles y con menor fuerza de tensión. Esta reducción en las uniones internas implica a su vez una menor cohesión del conjunto y una malla estructural más espaciada, que facilita la difusión de los gases y el vapor de agua a través del film (Greener, 1992).

El plastificante más efectivo es aquel que más se asemeja químicamente al polímero que plastifica (Hernández et al, 2008). También es muy importante que el polímero y el plastificante tengan solubilidades similares con respecto al solvente utilizado para la obtención de la película.

Como también es de relevada importancia que el plastificante permanezca en la matriz del recubrimiento, pues influye en la estabilidad física y mecánica de éste. (Osés et al, 2006).

Los plastificantes más utilizados en recubrimientos y películas comestibles son polioles (glicerol, sorbitol y polietilenglicol), oligosacáridos (sacarosa, glucosa y fructosa) y lípidos (ácidos grasos y monoglicéridos). El agua también actúa como plastificante en las películas hidrofílicas y su contenido se ve afectado por la humedad relativa ambiental (Cuq et al., 1995).

En el caso de la zeína existen numerosos estudios dedicados a encontrar el plastificante más adecuado. La zeína necesita un plastificante de un grupo polar o un equilibrio entre los grupos polar y apolar. Los más eficaces son los plastificantes no volátiles como el trietilenoglicol y el polietilenglicol, también el ácido láctico, ácido oleico, tartrato de dibutilo y acetanilida, son algunos de los plastificantes más utilizados en la zeína (Mendoza et al., 2006).

1.5.1.2 *Surfactantes.*

Un surfactante es aquella sustancia o producto que reduce la tensión interfacial entre dos superficies en contacto. Existen tres grupos de surfactantes en función de su estructura molecular: aniónicos, iónicos y catiónicos.

Su presencia confiere estabilidad a las emulsiones y mejora la adhesión del recubrimiento sobre el producto que sea aplicado. Se comportan como agentes activos. Su adición implica una disminución en la tensión superficial, por lo tanto un aumento en la mojabilidad, que mejora el recubrimiento de la solución sobre el alimento. La mayor parte de los surfactantes también imparten flexibilidad, pues debilitan las fuerzas intermoleculares.

Poseen un carácter anfipático, es decir, presentan una parte hidrofílica o polar y otra lipofílica o apolar. Por lo tanto, al agregar surfactantes a una emulsión la fracción hidrofílica presentará afinidad por solventes polares y la fracción lipofílica presentará tendencia por los solventes apolares. (Trezza et al, 2000).

1.5.1.3 Nanoelemento. Nanoarcillas.

Los nanocompuestos de arcilla fueron tomando interés desde la década de 1950, cuando aparecieron por primera vez. Desde el pionero trabajo del equipo de investigación Toyota que preparó la poliamida 6/montmorillonita (MMT), una amplia investigación de trabajo académico y grupos industriales ha seguido investigando. A medida que el rendimiento del material depende del grado de laminación de la arcilla, varias estrategias han sido consideradas para preparar polímeros con nanocompuestos de silicato en capas, caracterizándose por una amplia dispersión de la carga en la matriz del polímero (Rhim et al., 2013).

Tal y como describen Vaia et. Al (1995), Vermogen et al (2005), Moncada (2006) y Bhiwankar et al (2006), existen 3 posibles tipos de formación de polímeros de arcillas, figura 6.

- **Tactoide o floculadas**→ Cuando las arcillas permanecen sin expandirse dentro del polímero debido a la poca afinidad de la arcilla con el polímero. En este caso el polímero rodea la estructura de la arcilla Vermogen (2005)
- **Intercalado**→ Se obtienen a moderada expansión de la capa intermedia de arcilla. En este caso, los espacios entre las capas se expanden ligeramente a medida que las cadenas de polímero penetran el espaciado basal de la arcilla, pero la forma de la pila en capas permanece. Este es el resultado de una afinidad moderada entre el polímero y la arcilla. El resultado es un estado altamente ordenado conteniendo las láminas de arcilla y el polímero Moncada (2006).
- **Exfoliada**→ En el caso de estructuras exfoliadas, los grupos de arcilla pierden su identidad en capas y están bien separados en hojas sueltas dentro de la fase de polímero continua. Esto es debido a una alta afinidad entre el polímero y la arcilla. Es esencial que la arcilla debe ser exfoliada en una sola de las plaquetas de tal forma que se distribuya homogéneamente por toda la matriz de polímero, para aprovechar al máximo su alta área de superficie Bhiwankar (2006).

Estos proceso de formación se deben a que naturalmente las arcillas puedes encontrarse, como en el caso de la MMT, agrupadas en racimos de forma que al tratarlas (exfoliada en este caso una de nuestras arcillas; dellite-expandida) se evita la agregación con lo que se consigue aumentar la superficie expuesta al polímero (Rhim et. al, 2013).

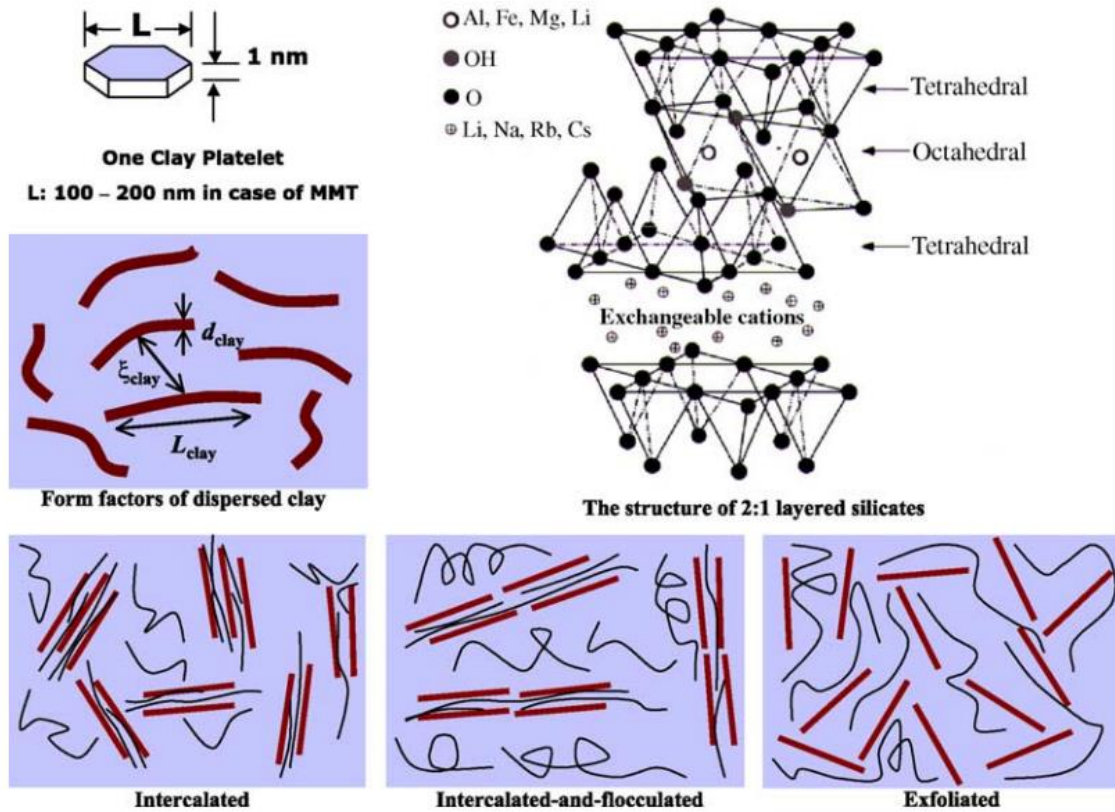


Figura 6: Estructura de las arcillas, y organización de las arcillas según tipo de formación (Ray, et al. 2003)

Por lo general, la estructura de compuestos poliméricos es dependiente de la calidad de sus componentes y en el método de preparación de la solución formadora de films y el método de dispersión de los nanoelementos en la matriz estructural. Los nanoelementos / arcillas muestran a menudo una serie de atributos, incluyendo las propiedades mecánicas, térmicas y biodegradabilidad, que son superiores a los hidrocoloides convencionales (Lewandowska et al., 2014).

Por ello se realizan mezclas de los polímeros con materiales no poliméricos. Frecuentemente y para muchas aplicaciones se mezclan los plásticos con cargas para mejorar las propiedades del composite. La adición de nanoelementos, como las nanoarcillas, se dispersa en la matriz estructural del film, en la fase continua (FFS) confiriendo mejoras en las propiedades mecánicas, siendo estas nanoarcillas más efectivas conforme se disminuye el tamaño de partícula. Además se vuelven más compatibles con la fase continua, la matriz.

Estas nanopartículas además aumentan la tortuosidad del film, retardando la migración de los nanocompuestos y aditivos a través de ella como puede ser la liberación de un aditivo funcional o limitar el paso del agua (WVP) o del oxígeno a través de ella evitando intercambios de agua y/o gas no deseados. Todo esto resulta muy interesante cara a la conservación de un alimento, tal y como se puede observar en la figura 7.

“Cuando las partículas de arcilla se dispersan adecuadamente en la matriz del polímero se obtiene unas combinaciones únicas de propiedades mecánicas y físico-químicas que las hace muy interesante para la fabricación de recubrimientos y una gran variedad de aplicaciones industriales” (Rhim et al., 2006).

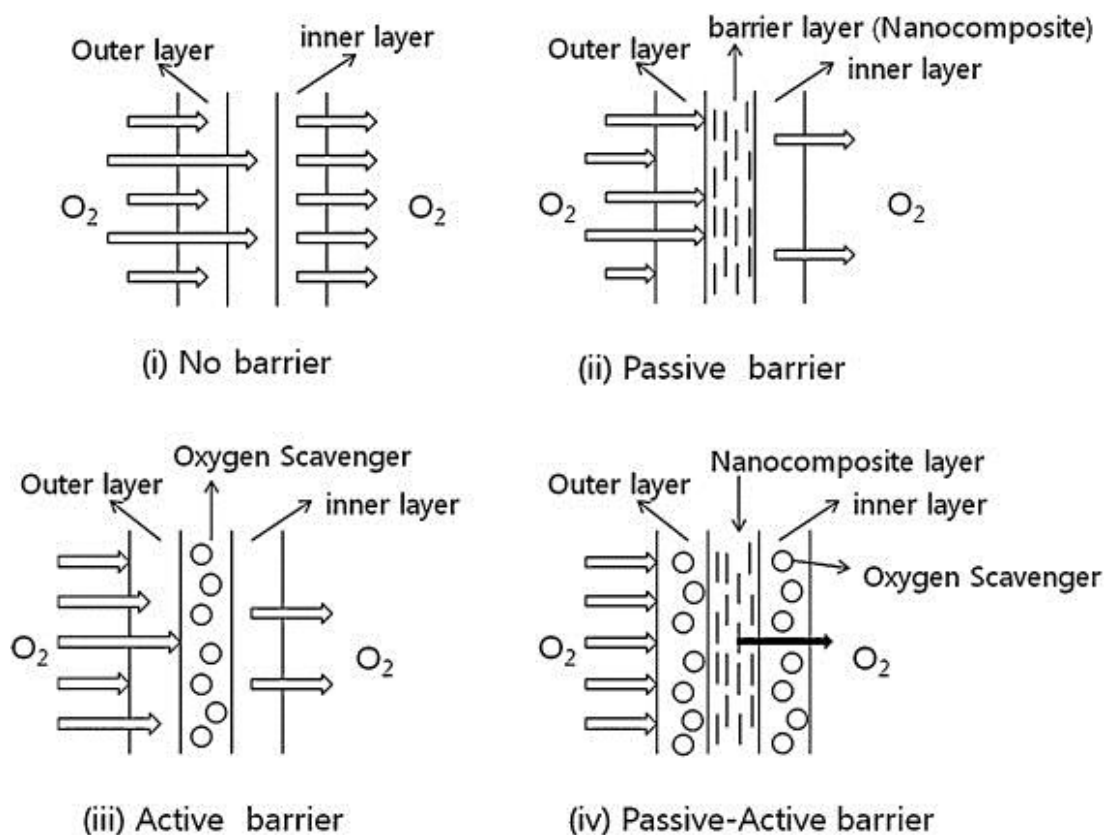


Figura 7: Representación esquemática de las estructuras de nanoarcillas de múltiples capas en la aplicación de materiales de envasado. Barrera al gas (funcionamiento similar a la barrera al vapor de agua y otras migraciones) (Rhim et al., 2013)

Cuando se utilizan nanocompuestos en el envasado de alimentos se espera que el envase permita soportar el estrés térmico de los tratamientos, transporte y almacenamiento (Thostenson et al. 2005).

Tal y como se ha comentado anteriormente, los nanocompuestos tienen altos potenciales de aplicación en el sector del envasado de alimentos como un innovador material que aporta nuevas funciones al embalaje que hace mejorar la calidad y seguridad de los alimentos. Sin embargo, existen importantes preocupaciones de seguridad respecto a la aplicación de estos nanocompuestos en contacto con el alimento, y su posible migración al alimento. A pesar de que son pocos los datos científicos sobre la migración de las nanopartículas de materiales de embalaje en los alimentos, es razonable suponer que las migraciones pueden ocurrir debido a las pequeñas dimensiones de las nanoarcillas.

En consecuencia, la mayor preocupación sobre la aplicación de nanocompuestos en los materiales de envasado en contacto con alimentos es en relación con la exposición indirecta

debido a la posible migración de nanopartículas de embalaje. Son sólo unos pocos estudios los disponibles sobre la migración de nanoelementos a partir del embalaje (Rhim et al., 2013).

Por el contrario, hay un informe sobre la influencia positiva de la migración de los productos químicos de los materiales que pueden producir efectos adversos potenciales para la salud. Se encontró que la presencia de nanopartículas de podía disminuir la velocidad de migración de algunos productos químicos potencialmente peligrosos tales como caprolactama y triclosan en films con nanocompuestos hasta seis veces (Abreu. et al., 2010). Avella et al. (2005), informaron de que la migración de los metales de las películas biodegradables de almidón con arcilla utilizados para el envasado de las muestras de alimentos eran mínimas, pero se necesitan más estudios para llegar a una declaración concluyente.

A pesar de que existan datos científicos limitados disponibles sobre la migración de las nanoestructuras de materiales de embalaje para los alimentos, es prudente tener en cuenta que, una vez presente el alimento en el material de envasado, las nanopartículas podrían eventualmente migran a este alimento. Por lo tanto, es obligatorio comprobar el alcance de la migración de las nanopartículas desde el envase hasta el alimento para desarrollar un método que prevenga este tipo de migración antes de adicionar el nanocompuesto en el envase del alimento.

El autor Reijnders (2009) sugiere posibles opciones para la reducción del peligro causado por la migración de nanopartículas a partir de materiales de envasado, que incluyen: una mejor fijación de las nanopartículas en polímeros o en las FSS, incluyendo la supresión persistente de los daños oxidativos al polímero mediante nanopartículas, los cambios de superficie de las nanopartículas , estructura o composición, y los cambios de diseño que conducen a la liberación de partículas relativamente grandes.

1.5.2 ADITIVOS FUNCIONALES

En este apartado se reflejan los aditivos que se caracterizan por dotar al recubrimiento de practicidad.

1.5.2.1 Acidificantes.

Son aquellos compuestos que poseen la propiedad de comunicar sus cualidades ácidas a los demás cuerpos. Entre ellos podemos encontrar;

- Ácido cítrico
- Ácido ascórbico
- **Ácido acético glacial**
- Etc.

1.5.2.2 Antimicrobianos.

Son agentes añadidos con la intención de retardar el crecimiento de levaduras, mohos y bacterias.

Usualmente existen límites a la cantidad que se puede añadir de un conservante y la de conservantes totales. Los conservantes alimentarios, a las concentraciones autorizadas, no matan en general a los microorganismos, sino que solamente evitan su proliferación. Por lo tanto, solo son útiles con materias primas de buena calidad.

Entre ellos, están

- Sorbato sódico (E-201)
- Sorbato potásico (E-202)
- Ácido sórbico (E-200)
- Sorbato cálcico (E-203)
- Acido benzoico (E-210)
- Benzoato sódico (E-211)
- Benzoato potásico (E-212)
- Benzoato cálcico (E-213)
- Nisina (E-234)
- Cloruro sódico (sal común)

1.5.2.3 Antioxidantes.

Se añaden para incrementar la estabilidad y mantener el valor nutricional y color de los productos alimenticios protegiendo frente al enranciamiento, la degradación y la decoloración oxidativa (Park et al., 1996b).

La oxidación de las grasas es la forma de deterioro de los alimentos más importante después de las alteraciones producidas por microorganismos. La reacción de oxidación es una reacción en cadena, es decir, que una vez iniciada, continúa acelerándose hasta la oxidación total de las sustancias sensibles. Con la oxidación, aparecen olores y sabores a rancio, se altera el color y la textura, y desciende el valor nutritivo al perderse algunas vitaminas y ácidos grasos poliinsaturados. Además, los productos formados en la oxidación pueden llegar a ser nocivos para la salud.

Principalmente se emplean ácidos, como el cítrico o el ascórbico, y sus ésteres y compuestos fenólicos (Nobile et al., 2008).

La mayoría de los productos grasos tienen sus propios antioxidantes naturales. Las grasas vegetales son en general más ricas en sustancias antioxidantes que las animales. También otros ingredientes, como ciertas especias (el romero, por ejemplo), pueden aportar antioxidantes a los alimentos elaborados con ellos.

Los antioxidantes pueden actuar por medio de diferentes mecanismos:

- Deteniendo la reacción en cadena de oxidación de las grasas.
- Eliminando el oxígeno atrapado o disuelto en el producto, o el presente en el espacio que queda sin llenar en los envases, el denominado espacio de cabeza.
- Eliminando las trazas de ciertos metales, como el cobre o el hierro, que facilitan la oxidación.

Los que actúan por los dos primeros mecanismos son los antioxidantes propiamente dichos, mientras que los que actúan de la tercera forma se agrupan en la denominación legal de "sinérgicos de antioxidantes", o más propiamente, de agentes quelantes. Los antioxidantes frenan la reacción de oxidación, pero a costa de destruirse ellos mismos. El resultado es que la utilización de antioxidantes retrasa la alteración oxidativa del alimento, pero no la evita de una forma definitiva. Otros aditivos alimentarios (por ejemplo, los sulfitos) tienen una cierta acción antioxidante, además de la acción primaria para la que específicamente se utilizan.

1.5.2.4 Enriquecimiento nutricional.

Actualmente se está estudiando la posibilidad de incluir en el recubrimiento o película ciertos componentes como vitaminas o nutrientes extras del cual puede ser carente en el alimento (Bravin et al., 2006). La técnica normalmente utilizada es la microencapsulación, que consiste en atrapar partículas sólidas, gotas líquidas o gases dentro de recubrimientos poliméricos finos, que proporciona protección a los aditivos encapsulados y permite su liberación controlada. Alguno de los materiales que se usan para la producción de cápsulas son gomas, almidón, como sus derivados. (Debeaufort et al., 1998).

Así como también se están desarrollando estudios que incorporan colorantes, aromas, especias o hierbas aromáticas, ácidos, azúcares o sales en los recubrimientos y películas, para darle al film una carga organoléptica. Es el desarrollo de los estudios de envases activos.

1.5.2.5 Especias.

Las especias son aromatizantes de origen vegetal que se utilizan para preservar, sazonar y potenciar el sabor de los alimentos. Técnicamente se considera una especia a las partes duras, como las semillas o cortezas, de ciertas plantas aromáticas.

Debido a sus propiedades aromatizantes es posible que alimentos insípidos o desagradables, aunque muchas veces nutritivos, pasen a ser gustosos y sabrosos sin perder sus propiedades nutritivas. Muchas de ellas deben tomarse con precaución ya que pueden resultar tóxicas en concentraciones elevadas.

Su gran capacidad para potenciar el sabor permite que se consigan grandes efectos aromáticos y sabrosos en los alimentos con cantidades muy pequeñas. No suelen presentar aportes nutricionales, salvo raros casos en los que hay presentes minerales, como calcio o hierro, o alguna vitamina

Es interesante destacar el efecto que tienen sobre el apetito. Se pueden clasificar las hierbas y especias en dos grupos, las que modifican, tanto el sabor, como el aspecto de los alimentos, en este grupo estarían el azafrán, la canela, el tomillo y el romero, entre otros; y las que excitan el paladar, entre las que se encuentran la pimienta, el pimentón, la nuez moscada. Varias de estas especias contiene compuestos naturales que puede ejercer efectos antimicrobianos y antioxidantes como en el caso de los presentados a continuación (figuras 8 a y b).

- Orégano y **Carvacrol**: Del latín *Origanum*. En un estudio comparativo, el orégano, figura 8a a la izquierda, encabeza la lista de hierbas aromáticas curativas. Las especias pertenecientes a la familia del orégano son las que ejercen un mayor efecto antioxidante en el reino vegetal. En general el orégano tiene hasta 20 veces más contenido en antioxidantes que las demás hierbas estudiadas. (Shiow et al. 2005).

El orégano silvestre contiene altos niveles de calcio, magnesio, zinc, hierro, potasio, cobre, boro y manganeso. También contiene vitaminas C y A (betacaroteno) y niacina.

Del orégano se extrae su aceite esencial, el Carvacrol, figura 8a a la derecha. En China, el Carvacrol ha sido aprobado por el Ministerio de Agricultura, como un aditivo antibacteriano de la alimentación. El producto parece promover la asimilación del alimento y de mejorar la eficacia de la alimentación, debido a sus efectos positivos en la digestión. Es de bajo costo y alta ventaja económica.

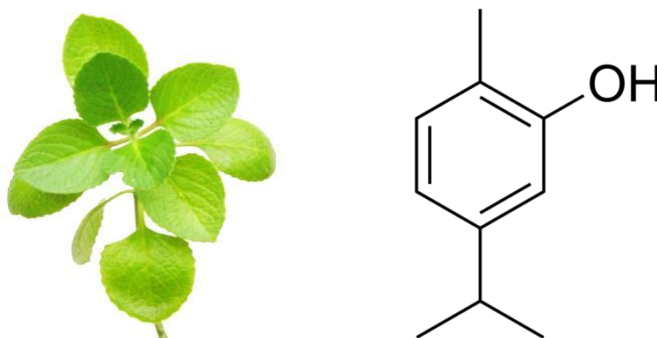


Figura 8a: Especia Orégano (izq) y representación química de su aceite esencial, el Carvacrol (dcha)

- Clavo y **Eugenol**: Del latín *Eugenia caryophyllata* Thunb, figura 8b a la izquierda y centro. Posee un abundante aceite esencial (15-20%), rico en Eugenol (80-85%) figura 8b a la derecha, acetileugenol, cariofileno, pineno, cariofilina, salicilato de metilo. Taninos (10-13%), mucílago. Fitosteroles: sitosterol, estigmasterol y campesterol.

El aceite esencial le confiere una acción fuertemente antibacteriana, antifúngica, carminativa, estimulante del apetito y la digestión, expectorante y, a nivel local, antiinflamatoria, cicatrizante y analgésica.

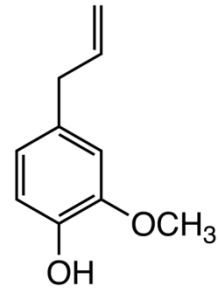


Figura 8b: Especia Clavo (seca y en fresco, izquierda y centro) y representación química de su aceite esencial, el Eugenol (dcha)

2 OBJETIVO Y DISEÑO EXPERIMENTAL

2.1 OBJETIVO

El objetivo del trabajo de investigación que se presenta es, la caracterización de películas comestibles y/o biodegradables basadas en quitosano que incorporan diferentes nanoaditivos en su formulación. Así se caracterizará el efecto ejercido por la adición de nanoarcillas en diferentes tipos y concentración sobre las propiedades mecánicas y de barrera de films basados en quitosano y en aquellos que incorporaban carvacrol en su formulación como agente antimicrobiano.

Con los resultados obtenidos y por medio de programas de tratamiento estadístico, se pretende estudiar la significancia de los resultados obtenidos para un IC del 95 %.

2.1 DISEÑO EXPERIMENTAL

Se desarrollaron 14 formulaciones de películas basadas en quitosano que se diferenciarán en su composición de acuerdo con las siguientes variables:

- Adición de nanoaditivos: nanoarcillas (NA)
- Tipo de nanoarcilla: Dellite / Dellite expandida
- Concentración de nanoarcilla: 0.05 %, 0.1 %, 0.2 %.
- Presencia de Carvacrol como agente antimicrobiano

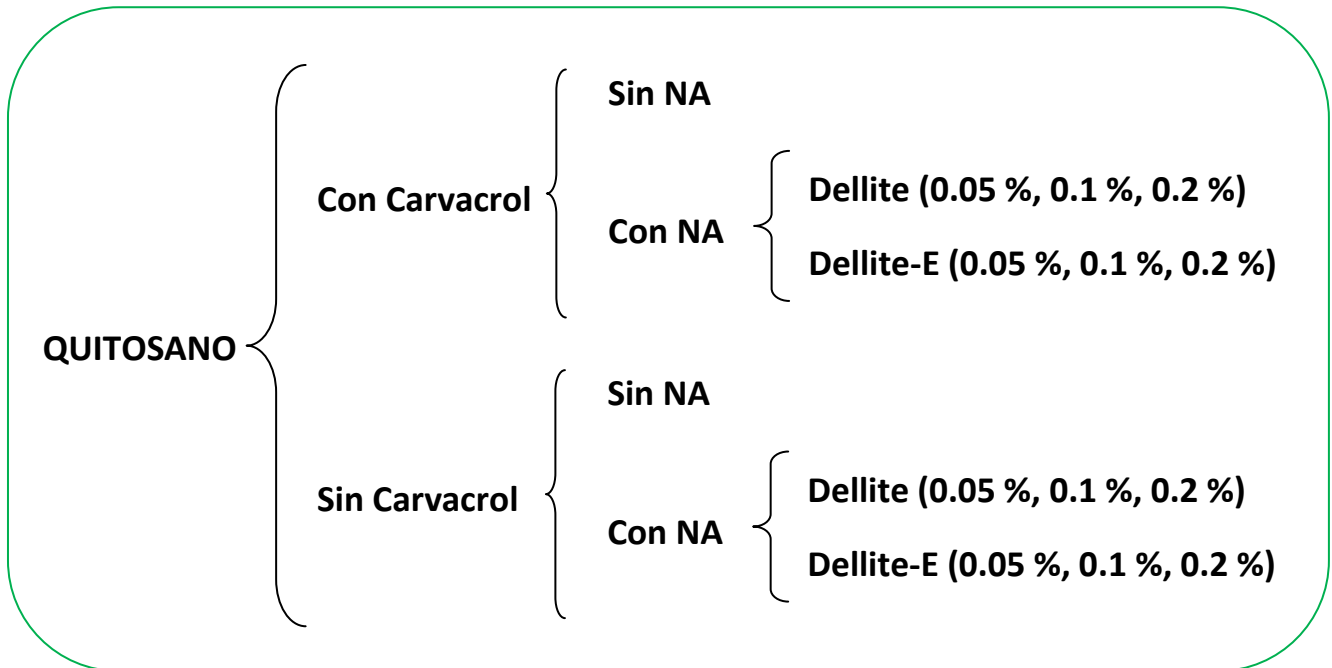


Figura 9: Formulaciones desarrolladas en el presente experimento con el fin de estudiarlas y caracterizarlas

La caracterización de las películas se centró en dos bloques principales.

- Caracterización de las propiedades tecnológicas
 - Propiedades mecánicas (PPMM)
 - Tensión máxima de rotura
 - Porcentaje de elongación relativa
 - Propiedades barrera al vapor de agua (WVP)
- Caracterización de las propiedades físicas básicas
 - Espesor
 - Microestructura
 - Humedad
 - Solubilidad
 - Color

3 MATERIALES Y MÉTODOS

3.1 MATERIALES

3.2 MÉTODOS

3.2.1 Elaboración de películas

3.2.2 Caracterización de las propiedades físicas

3.2.2.1 Espesor

3.2.2.2 Microestructura

3.2.2.3 Humedad

3.2.2.4 Solubilidad

3.2.2.5 Color

3.2.3 Caracterización de las propiedades tecnológicas

3.2.3.1 Propiedades mecánicas

3.2.3.2 Propiedades barrera (WVP)

3.2.4 Método de análisis estadístico

3.1 MATERIALES

- Quitosano (PM 188 kDa; Grado desacetilación 15 %) France Chitine, Orange, FRANCIA.
- Solución ácida: Solución al 1 % (p:p) de ácido acético glacial P.A. (en agua. Panreac química. Barcelona, España.
- Glicerol PRS. Panreac química, Barcelona. España.
- Carvacrol ≥ 98 % FCC. Sigma-Aldrich Co. Alemania.
- Nanoarcillas (NA) suministrada por Fidena Nanotech (Pamplona, España)
 - Tipo 1: Dellite HPS Nanoclay for Laviosa Chimica Mineraria S.p.A (Livorno, ITALIA)
 - Tipo 2: Dellite-Expandida HPS Nanoclay for Laviosa Chimica Mineraria S.p.A (Livorno, ITALIA) modificada con un proceso previo de exfoliación con ácido cítrico (Sigma-Aldrich, Alemania)
- Agitador magnético
- Equipo de ultrasonidos (Hielscher UP400S)
- Cámara climática (Weiss Technik, Alemania)
- Texturómetro (Texture Analyzer TA-XTZi (Surrey, Gran Bretaña))
- Estufa (25 °C y 105 °C)
- Micrómetro digital (Mitutoyo Corp. Model ID-F125, Japón)
- Células de metacrilato
- Sales de sílica gel, NaCl y NaBr

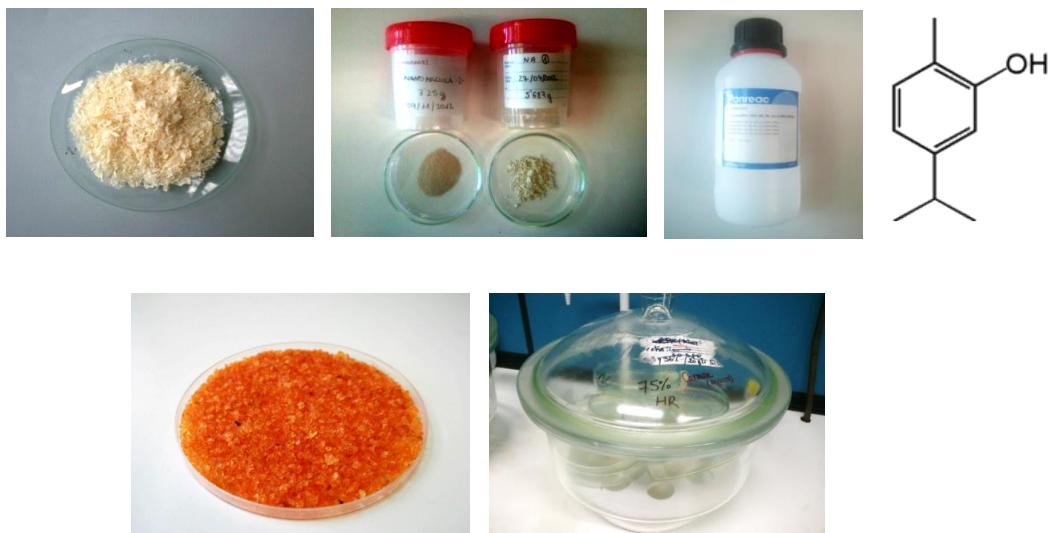


Figura 10: Materiales y reactivos utilizados varios utilizados en el experimento

3.2 MÉTODOS

3.2.1 Elaboración de películas

Para la elaboración de las películas comestibles y/o biodegradables se siguieron 4 pasos principales (figuras 11 y 12).

- i. **Solución base de quitosano**→ Se prepara la solución al 2 % de quitosano en agua acidificada y con un 0.2 % de glicerol tras una agitación en placa durante 24 horas. En el caso de las formulaciones con antimicrobiano, una vez disuelto el quitosano se añade el carvacrol y se mantiene en agitación 1 minuto.
- ii. **Dispersión de las NA**→ Se dispersaron las nanoarcillas en tubos de vidrio con 10 ml de agua acidificada tras someterlas a una agitación previa mecánica (agitador de tubos) y posterior homogenización en el equipo de ultrasonidos durante 3 minutos en las condiciones de ciclo completo y amplitud media, 50 %.
- iii. **Elaboración de FFS**→ Se añaden las NA dispersadas a la solución base y se mantienen en agitación durante 10min tras los cuales se homogeniza en el equipo de ultrasonidos durante 5 minutos en las condiciones de ciclo completo y amplitud máxima con el fin de conseguir dispersar las nanoarcillas en la FFS lo máximo posible. Durante este tratamiento el vaso se mantendrá en una bandeja con hielo picado para evitar el sobrecalentamiento de la muestra y evitar la pérdida de Carvacrol por el aumento de temperatura. A continuación se desairea la solución al vacío.

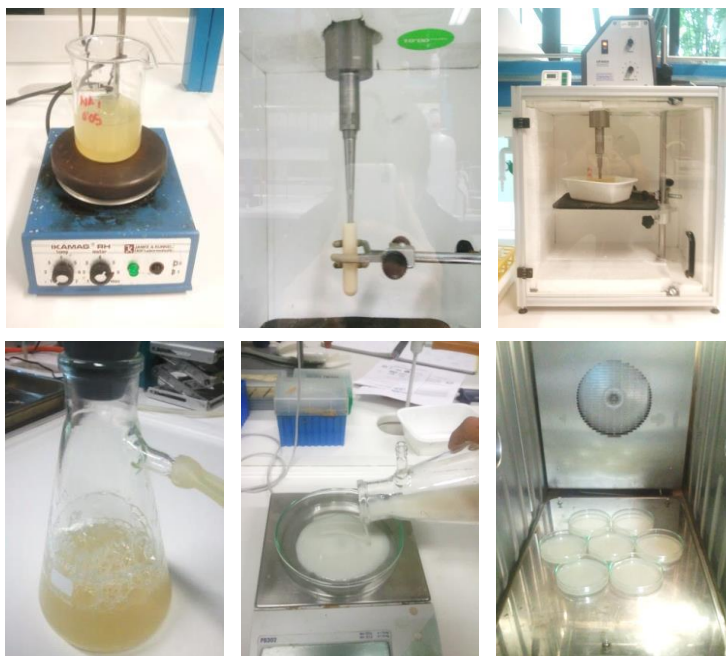


Figura 11: Elaboración de solución de quitosano, dispersión, elaboración de FFS y secado.

- iv. **Elaboración de la película**→ Se vierten 40 gr de FFS sobre una placa de petri de vidrio de 14 cm de diámetro y se realiza un secado en la cámara climática durante 18 horas a 40 °C y 30 %HR. A continuación se acondicionan 24 horas a humedad relativa del 75 %

para proceder posteriormente a su despegado y se almacenan en cabinas al 50 % de humedad relativa (HR).



Figura 12: Acondicionamiento y despegado de las películas

3.2.2 Caracterización de propiedades físicas (PPFF)

3.2.2.1 Espesor

El espesor se determinó con un micrómetro digital (modelo ID-F125, Mitutoyo Corp., Tokio, Japón, Figura 13) con una precisión de 1 μm , en 10 puntos del film. Este espesor se midió después de equilibrar las películas a 50% de humedad relativa y previamente a la determinación de sus propiedades mecánicas o WVP.



Figura 13: Micrómetro digital, modelo ID-F125, Mitutoyo Corp., Tokio, Japón

3.2.2.2 Microestructura

Se realizó un ensayo de microestructura de los films con el fin de confirmar la dispersión de las nanoarcillas, siguiendo el protocolo anteriormente explicado, así como la dispersión del Carvacrol a lo largo de la matriz estructural del film.

Para ello se sumergió el film en nitrógeno líquido y realizó un corte denominado criofractura con lo que se obtenía un corte limpio que permitirá un correcto estudio de la estructura del film.

La morfología de la superficie de los films y su sección transversal se examinarán mediante un microscopio electrónico de barrido (Carl Zeiss Plus), figura 14, con un acelerador de voltaje de 3 kV.



Figura 14: Arriba; usuario realizado corte por criofractura. Abajo; microscopio electrónico de barrido utilizado en la presente investigación (Web: Imaging and Microscopy)

3.2.2.3 Contenido en humedad

Se determinó mediante la pérdida de peso que sufría un film tras un secado de acuerdo al procedimiento explicado por Rubilar et al. (2012). Se equilibraron los films durante 3 días a 50% de humedad relativa. A continuación, las muestras fueron secadas en un horno de convección a 105°C durante 24 horas y fueron nuevamente pesadas (se mantuvieron las muestras en una cabina al 0 % de humedad relativa para evitar su rehidratación por la humedad ambiental). Se realizaron 3 repeticiones.

El contenido en humedad se expresa como porcentaje respecto al peso inicial

- peso antes de meter en el horno = peso inicial (Po)
- peso tras el horno = peso final (Pf)

$$\text{Humedad (\%)} = \frac{Po - Pf}{Po} \times 100$$

3.2.3.5 Solubilidad

Se determinó la solubilidad de las películas de acuerdo al método realizado por Rubilar et. Al (2012), expresándola como el contenido de materia seca solubilizada tras 24 horas en agitación con agua.

Se determina en primer lugar el contenido inicial de materia secando las muestras a 105 °C hasta peso constante (Mi). Se pesan los films y sumergen en 50 ml de agua destilada. Tras 24 horas en agitación se extrae la muestra no disuelta y se vuelve a secar en el horno a 105 °C hasta peso constante (Mf) de tal forma que se determine el peso de la materia seca que no ha sido solubilizada en el agua.



Figura 15: Pasos realizados para el cálculo del porcentaje de solubilidad de las muestras

La solubilidad del film se calcula mediante la siguiente fórmula;

$$\text{Solubilidad en agua (\%)} = \frac{(Mi - Mf)}{Mi} \times 100$$

Donde;

-Mi: Extracto seco inicial.

-Mf: Extracto seco final.

3.2.2.4 Color

El color de los films es determinado y analizado siguiendo el método descrito por Fernandez et al., (2012). Para este ensayo se tomaron 3 puntos de cada film y formulación y se les midió el color con un espectrofotómetro Minolta 2500d, figura 16.

Se trabajó bajo las siguientes condiciones;

- Espacio Cie-Lab
- Observador 2^o
- Iluminante D65
- SCI
- Condición 6 programada en el equipo



Figura 16: Espectrofotómetro Minolta 2500d utilizado en el ensayo de colorimetría de las películas

3.2.3 Caracterización de propiedades tecnológicas

3.2.3.1 Propiedades mecánicas

- **PREPARACIÓN DE LA MUESTRA:** Se cortaron tiras rectangulares de 25´4 mm de ancho por 75 mm de largo con la ayuda de una doble cizalla y fueron almacenadas y equilibradas en cabinas al 50% de humedad relativa mediante unas sales de Bromuro de sodio (NaBr). Se tomaron los datos de peso y espesor de cada tira o probeta. Figura 17.



Figura 17: Preparación de muestras para ensayo de PPMM

- **REALIZACIÓN DEL ENSAYO:** Se analizaron 10 tiras por cada formulación. Las propiedades mecánicas de las películas se determinaron siguiendo el método descrito por Osés (2006) basado en la norma (ASTM D882, 2000). El equipo empleado en los ensayos mecánicos de tracción fue un texturómetro Texture Analyzer TA-XTZi (Surrey, Gran Bretaña), dotado de un microprocesador para el análisis de textura. La célula de carga utilizada fue de 25 kg (resolución 0´0098 N y 0´025% precisión).

Se sujetaron las tiras o probetas en las pinzas del equipo a una distancia determinada que se fijó en 50mm y la velocidad del cabezal fue de 0'8 mm/seg tal y como se puede observar en la figura 18.

Se anotaron las dimensiones de la tira (longitud, anchura, espesor y peso), para posteriormente calcular la sección, el área y el gramaje que más adelante se usarán para el cálculo de la tensión máxima de rotura (N/mm²) y la elongación relativa máxima (%).

→ Sección = Ancho x Espesor

→ Área = Ancho x Longitud

→ Gramaje = peso/área

$$\text{Tensión máxima de rotura } \left(\frac{\text{N}}{\text{mm}^2}\right) = \frac{\text{Fuerza máxima de rotura}}{\text{Sección}}$$

$$\text{Elongación relativa } (\%) = \frac{\text{Elongación máxima} - \text{Error arrugado}}{\text{Separación pinzas} - \text{Error arrugado}} \times 100$$

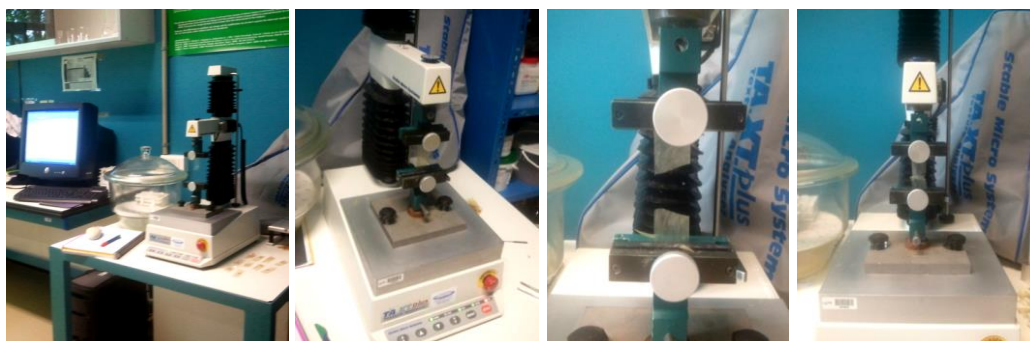


Figura 18: Ensayo de PPM; secuencia de inicio del ensayo hasta rotura del film

3.2.3.2 Propiedades barrera (WVP)

- **PREPARACIÓN DE LA MUESTRA:** Se cortaron los films en discos del diámetro de la célula de metacrilato. Se tomaron 10 medidas de espesor y se anotó el peso de cada disco, tal y como podemos observar en la figura 19. Las células circulares de metacrilato tienen unas medidas de;

→ Radio interno de 2'54 cm

→ 1'1 cm de profundidad.

En el interior se colocaron 6 ml de agua destilada. A continuación se colocó el film sobre la superficie circular (aproximando la medida recortando los bordes) y posteriormente se colocó la tapa de la célula de metacrilato, sellándola con la ayuda

de silicona (Rhodorsil Silicones, Francia), consiguiendo un sistema hermético. Se prepararon 6 células de cada formulación de film.

Antes de cada experimento se acondicionó la cabina. Se secaron las sales de sílica gel a 140°C durante 4 horas. A continuación se colocaron en la cabina para que se equilibrara durante 12 horas a una humedad relativa del 0% de humedad relativa.



Figura 19: Preparación de la muestra para el ensayo de WVP

- **REALIZACIÓN DEL ENSAYO:** La permeabilidad al vapor de agua (WVP) se determinó mediante el método gravimétrico (Osés et al, 2006) basado en las leyes de Fick y de Henry. La permeabilidad se midió utilizando un gradiente de humedad de 100% HR y a una temperatura ambiente (25 °C).

En ensayo comienza con la medida del peso de la célula con el agua y el film colocado a tiempo 0. Posteriormente se colocaron las células de metacrilato en la cabina (Sanplatec Corp., Japón) equipada con un ventilador (Elco, Milano, Italy), cuya velocidad del aire fue de 150m/min (Osés et al, 2006), de forma que se asegura una humedad relativa homogénea por toda la cabina, tal y como se observa en la figura 20.

Una vez introducidas en la cabina, se tomó el peso de las células cada dos horas (de tal forma que se obtuvieron un total de 5 datos por cada célula)

Se calculó la permeabilidad del film con los 5 valores de peso tomados y el espesor de cada film siguiendo las siguientes fórmulas;

$$WVP = \text{permeación} * \text{espesor} = \frac{g \times mm}{KPa \times h \times m^2}$$

$$\text{Permeación} = \frac{WVTR}{PA1 - PA2} = \frac{g}{h \times m^2 \times KPa}$$

Dónde:

- PA1: presión en la superficie interior del film.

- PA2: presión atmosférica total del sistema (Pa).
- WVTR: flujo de agua en la capa de aire (moles/m²s).



Figura 20: Inicio del ensayo de permeabilidad en la cabina acondicionada a 0 % de HR

3.2.4 Método de análisis estadístico

Todos los resultados obtenidos en el experimento se analizaron el programa informático IBM SPSS Statistics V.21.

Se analizaron todos los datos obtenidos de los parámetros de propiedades mecánicas y de barrera frente al vapor de agua, así como de espesor, solubilidad, humedad y color de los films.

Los factores estudiados fueron el contenido en nanoelementos (concentración y tipo de nanoarcilla) y la presencia o ausencia de carvacrol en la formulación.

Las significancias de las diferencias de los datos obtenidos se establecieron mediante el análisis de Tukey para un nivel de confianza del 95% (p .valor<0.05).

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 SOLUCIÓN FORMADORAS DE PELÍCULAS

4.2 CARACTERIZACIÓN DE LAS PELÍCULAS

4.2.1 Propiedades físicas

4.2.1.1 Espesor

4.2.1.2 Microestructura

4.2.1.3 Humedad

4.2.1.4 Solubilidad

4.2.1.5 Color

4.2.2 Propiedades tecnológicas

4.2.2.1 Propiedades mecánicas

4.2.2.2 Propiedades barrera (WVP)

4. RESULTADOS Y DISCUSIONES

4.1 SOLUCIÓN FORMADORAS DE PELÍCULAS

Las soluciones formadoras de film (FFS) resultaron homogéneas y estables en el tiempo. Poseían un color amarillo traslúcido, que tras la dispersión de las nanoarcillas en el equipo de ultrasonidos, se tornaban amarillas opacas. Esta opacidad desaparecía tras el secado de la FFS que daba como resultado films transparentes amarillos. En el caso de las FFS con carvacrol, tras la adición del aceite esencial a la solución de quitosano en agua acidificada, se tornaban blancas. Estas, tras el secado, vuelven a perder esa opacidad y color blanco, obteniendo films transparentes amarillos en ambos casos (figura 21).

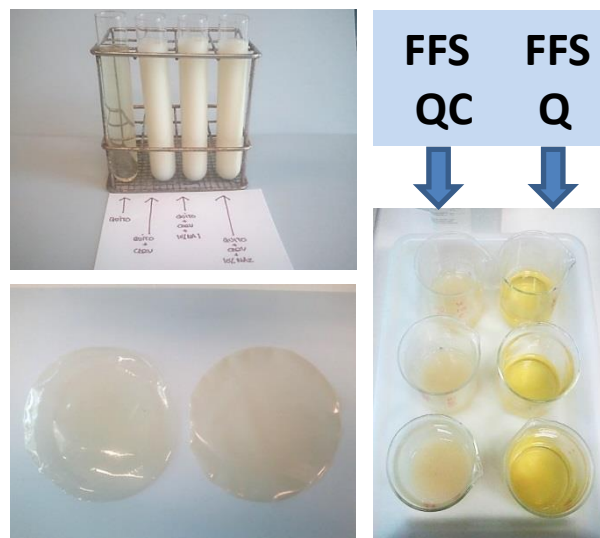


Figura 21: FFS y películas basadas en quitosano y en quitosano con carvacrol

4.2 CARACTERIZACIÓN DE LAS PELÍCULAS

Los films resultantes resultaron ser lisos, suaves, transparentes, con superficies homogéneas sin roturas ni poros apreciables, con una leve coloración amarilla.

Todos los films se despegaban con dificultad de las placas de Petri. Por ello fue necesario acondicionarlas 24 horas en una cabina con una humedad interna del 75 %.

Se comprobó como el desaireado de la solución de quitosano es un paso muy importante en el proceso de formación de los films dado que una escasa desaireación o desgasificación provoca que no se elimine totalmente el aire ocluido dentro de la solución y, por ello el film presente pequeñas burbujas de aire una vez formado.

4.2.1 Propiedades físicas

4.2.1.1 Espesor

En la tabla 4 se muestra el espesor de las películas de quitosano que contenían diferentes concentraciones y tipo de nanopartículas así como carvacrol.

Tabla 4: Espesor medio (micras) de cada formulación de película realizada en la presente investigación.

	Control-NA-0%	Q-NA1-0,05%	Q-N1-0,1%	Q-NA1-0,2%	Q-NA2-0,05%	Q-N2-0,1%	Q-NA2-0,2%
SIN CARV.	76±14	70±7	65±10	71±8	72±15	76±12	69±8
CON CARV.	86±19	101±18	81±23	96±23	103±22	84±15	69±8

Se observó que el espesor de los films con carvacrol era superior a los mismos films sin carvacrol. La formulación que presentó films más gruesos fueron; los films con carvacrol y NA Dellite 0.05 % y films con carvacrol y NA Dellite expandida 0.05 %.

4.2.1.2 Microestructura

A continuación se presenta las imágenes obtenidas de la sección de los film en el estudio de microestructura. En la figura 22 observamos films basados en quitosano sin carvacrol a las 4 concentraciones trabajadas de nanoarcilla (0-0.05-0.1 y 0.2 %) y en la figura 23 se observan las imágenes de los films basados en quitosano con carvacrol a las 4 concentraciones de nanoarcilla trabajada (0-0.05-0.1 y 0.2 %).

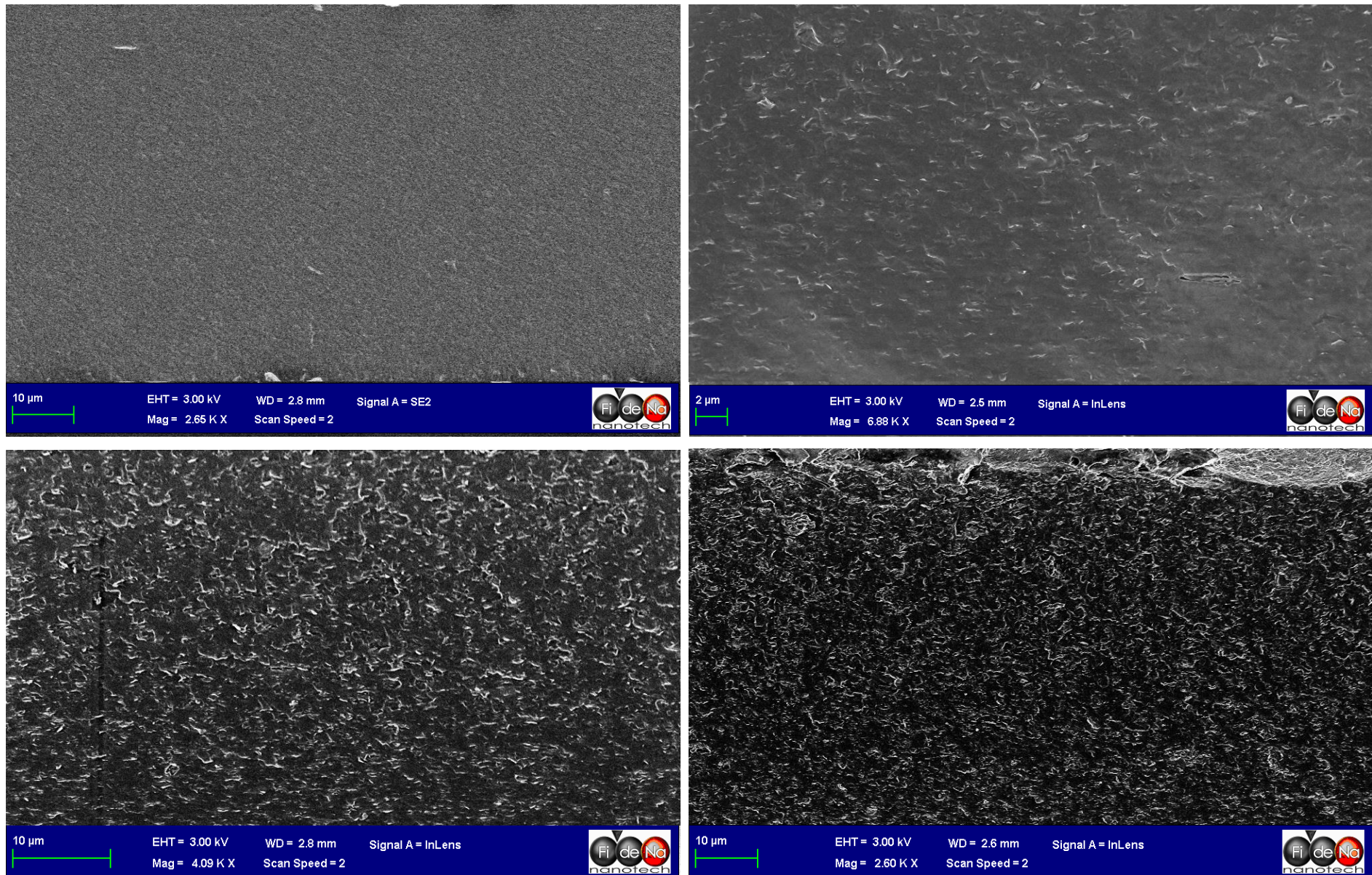


Figura 22: Sección de films basados en quitosano sin carvacrol visto con el microscopio electrónico de barrido (Carl Zeiss Plus) con un acelerador de voltaje de 3 kV a diferentes concentraciones de nanoarcilla

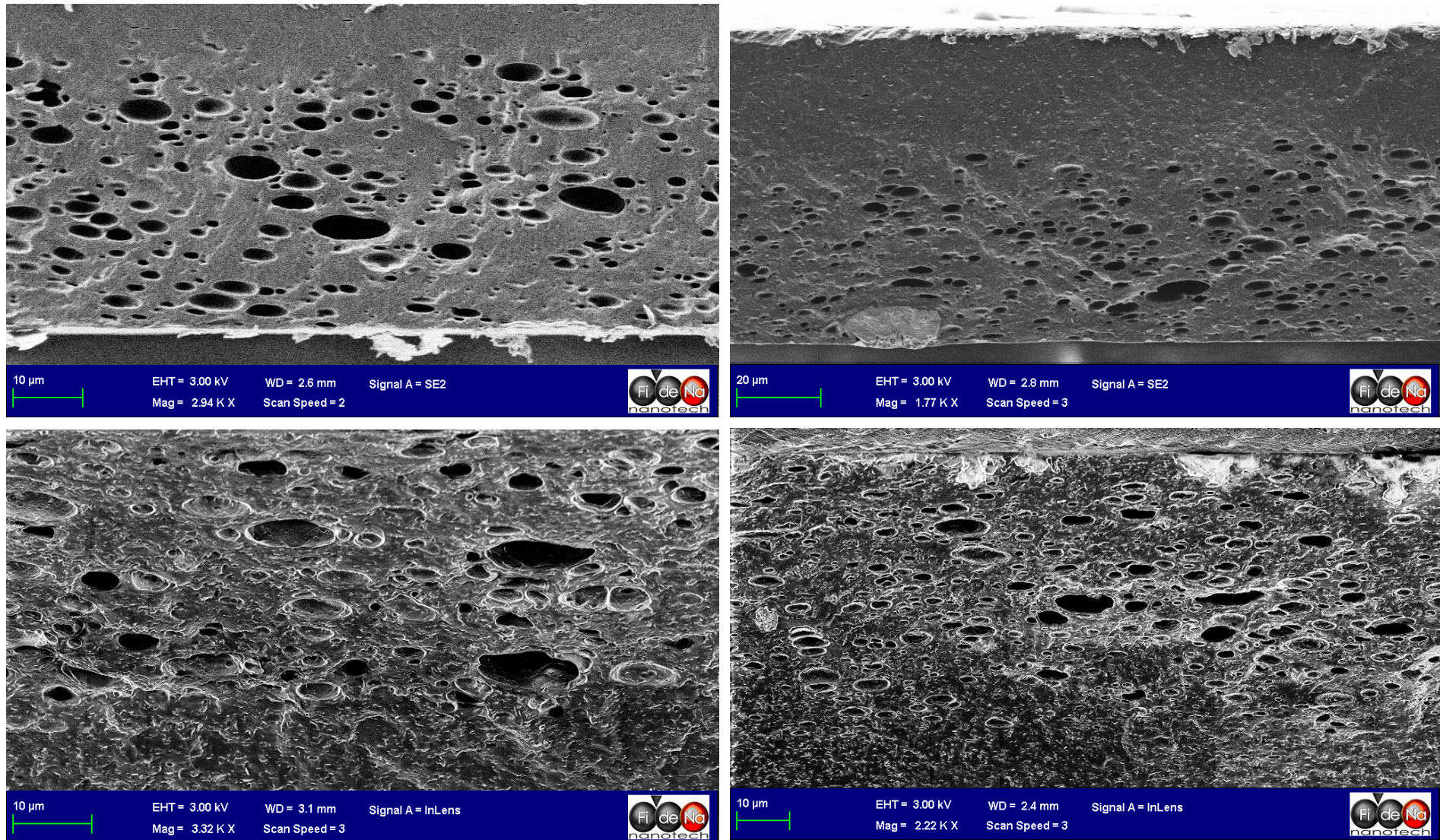


Figura 23: Sección de films basados en quitosano con carvacrol visto con el microscopio electrónico de barrido (Carl Zeiss Plus) con un acelerador de voltaje de 3 kV a diferentes concentraciones de nanoarcilla

4.2.1.3 Humedad

Tal y como podemos observar en la figura 24, se observa diferencia en el porcentaje de humedad entre dos bloques de muestra. Las muestras que contienen carvacrol presentan un porcentaje de humedad mayor a las muestras que no contienen este compuesto en su formulación.

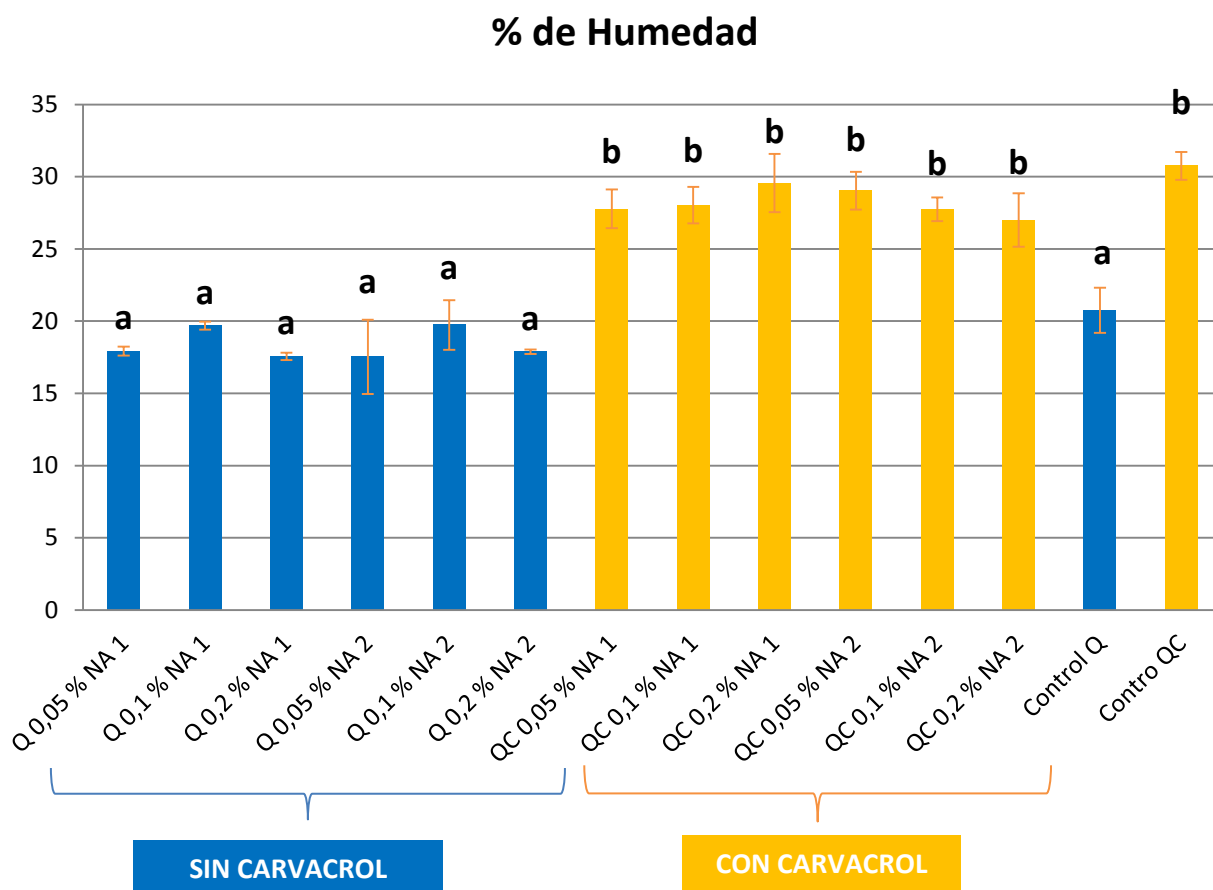


Figura 24: Porcentaje de humedad medio de los films estudiados en el presente proyecto de investigación

Esta diferencia se ha visto que es significativa tras realizar un análisis estadístico para un intervalo de confianza (IC) del 95 % en el que se ha confirmado que si existen diferencias significativas en el porcentaje de humedad entre dos grandes bloques de datos; las formulaciones sin carvacrol y las soluciones con carvacrol. Siendo el porcentaje de humedad significativamente mayor en las formulaciones que contienen carvacrol.

4.2.1.4 Solubilidad

Se puede observar en la figura 25 como en las formulaciones sin carvacrol, se observa un efecto concentración en el descenso de la solubilidad de las películas que contenían NA Dellite expandida, siendo el efecto de la NA más visible a altas concentraciones. Se observa también que las formulaciones que contenían carvacrol ocurre un efecto adición NA en el descenso de la solubilidad, principalmente en las formulaciones que contenían NA Dellite. Estas diferencias se han visto que son significativas tras realizar el análisis estadístico de los datos para un IC del 95 %.

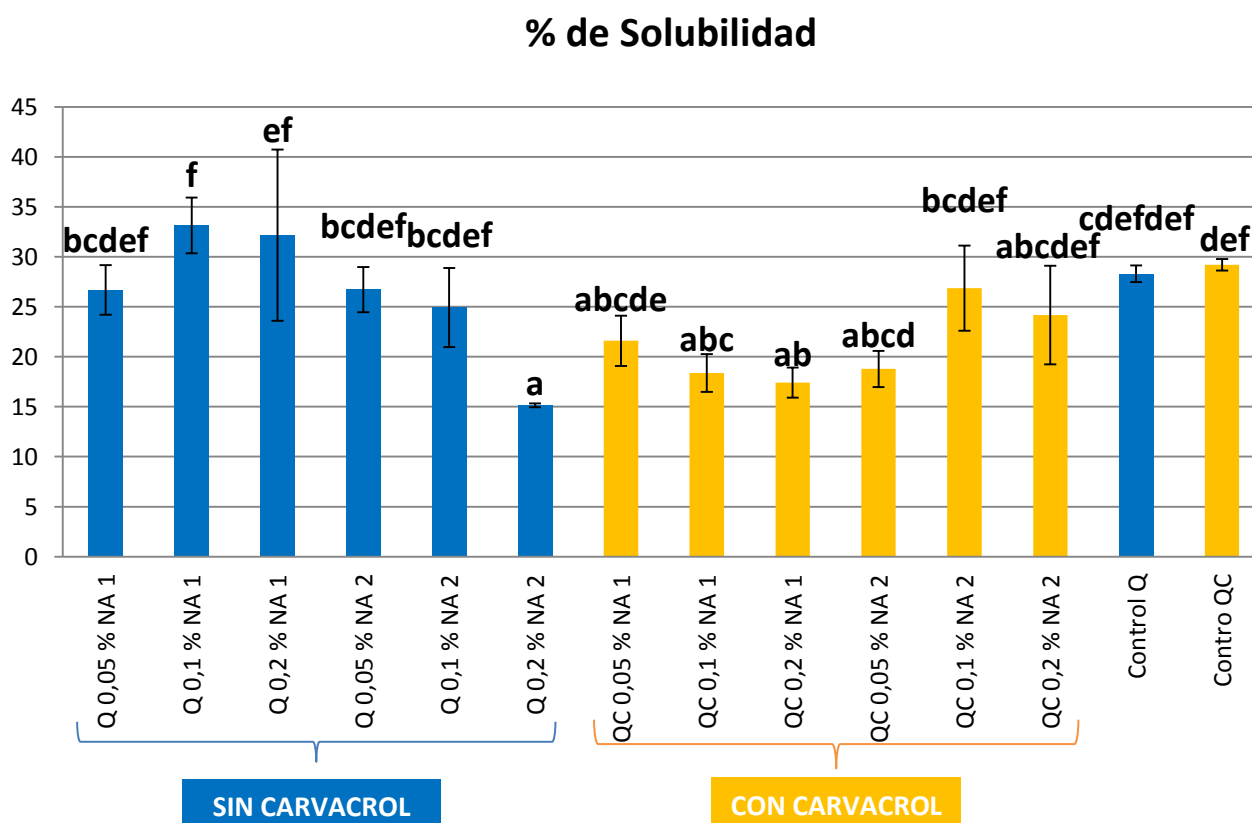


Figura 25: Porcentaje de solubilidad medio de los films estudiados en el presente proyecto de investigación

4.2.1.5 Color

Se puede observar en la siguiente tabla 5, por columnas, que existen diferencias de valores en las coordenadas a^* , b^* y L^* de color para cada formulación trabajada en este proyecto. Las coordenadas más altas de L^* se han visto en la formulación de control quitosano sin carvacrol mientras que las más bajas se han visto en la formulación QC con NA dellite expandida a 0.1 % de concentración. En el caso de a^* y b^* , las coordenadas más altas se han visto que son las correspondientes a las formulaciones de Q con NA dellite al 0.1 % en ambos casos y la menor QC con NA dellite expandida al 0.2 % y QC con NA dellite expandida al 0.05 % respectivamente.

Las diferencias de los valores a^* , b^* y L^* se han visto que son significativas tras realizar el análisis estadístico de los datos para un IC del 95 %.

Tabla 5: Coordenadas a^* , b^* y L^* de los films de quitosano y su análisis estadístico (Significancias de las diferencias para un IC del 95%)

FILM	L^* med/desv	a^* med/desv	b^* med/desv
Control Q	97,22±0,35 ^c	-2,23±0,04 ^{bcd}	13,51±0,37 ^a
Q 0,05 % NA 1	97,02±0,44 ^c	-2,43±0,08 ^{bcd}	9,66±0,65 ^a
Q 0,1 % NA 1	94,59±0,36 ^{abc}	-4,42±0,31 ^a	21,79±2,63 ^c
Q 0,2 % NA 1	95,26±0,55 ^{abc}	-2,50±0,19 ^{bcd}	13,88±1,58 ^{ab}
Q 0,05 % NA 2	95,74±0,79 ^{bc}	-3,32±0,99 ^{ab}	16,11±4,50 ^{ab}
Q 0,1 % NA 2	95,73±2,18 ^{bc}	-3,01±1,21 ^{bc}	13,65±8,87 ^a
Q 0,2 % NA 2	94,83±0,57 ^{abc}	-2,53±0,22 ^{bcd}	14,83±2,05 ^{ab}
Control QC	94,40±0,13 ^{abc}	-2,23±0,04 ^{bcd}	13,51±0,37 ^{ab}
QC 0,05 % NA 1	93,83±1,43 ^{ab}	-1,87±0,37 ^{cd}	11,12±2,77 ^{ab}
QC 0,1 % NA 1	92,68±1,04 ^a	-1,81±0,01 ^{cd}	16,97±2,21 ^{bc}
QC 0,2 % NA 1	93,79±1,39 ^{ab}	-1,59±0,18 ^d	13,56±2,67 ^{ab}
QC 0,05 % NA 2	96,20±0,064 ^{bc}	-1,46±0,25 ^d	8,93±2,04 ^a
QC 0,1 % NA 2	85,52±0,82 ^{bc}	-1,61±0,26 ^d	10,14±2,38 ^a
QC 0,2 % NA 2	94,47±0,05 ^{abc}	-1,41±0,02 ^d	11,55±0,13 ^{ab}

* Análisis estadístico realizado por columnas para un IC del 95 %.

4.2.2 Propiedades tecnológicas

4.2.2.1 Propiedades mecánicas

En las siguientes figuras 26 y 27 presentadas a continuación se muestran los resultados obtenidos en los ensayos de propiedades mecánicas. En primer lugar se expondrán los resultados correspondientes a la tensión máxima de rotura para los 4 bloques de formulaciones (Con NA Dellite o Dellite-E y con y sin carvacrol) y más adelante se mostrarán los resultados de porcentaje de elongación obtenidos para estas mismas formulaciones.

Tensión Máxima (N/mm²)

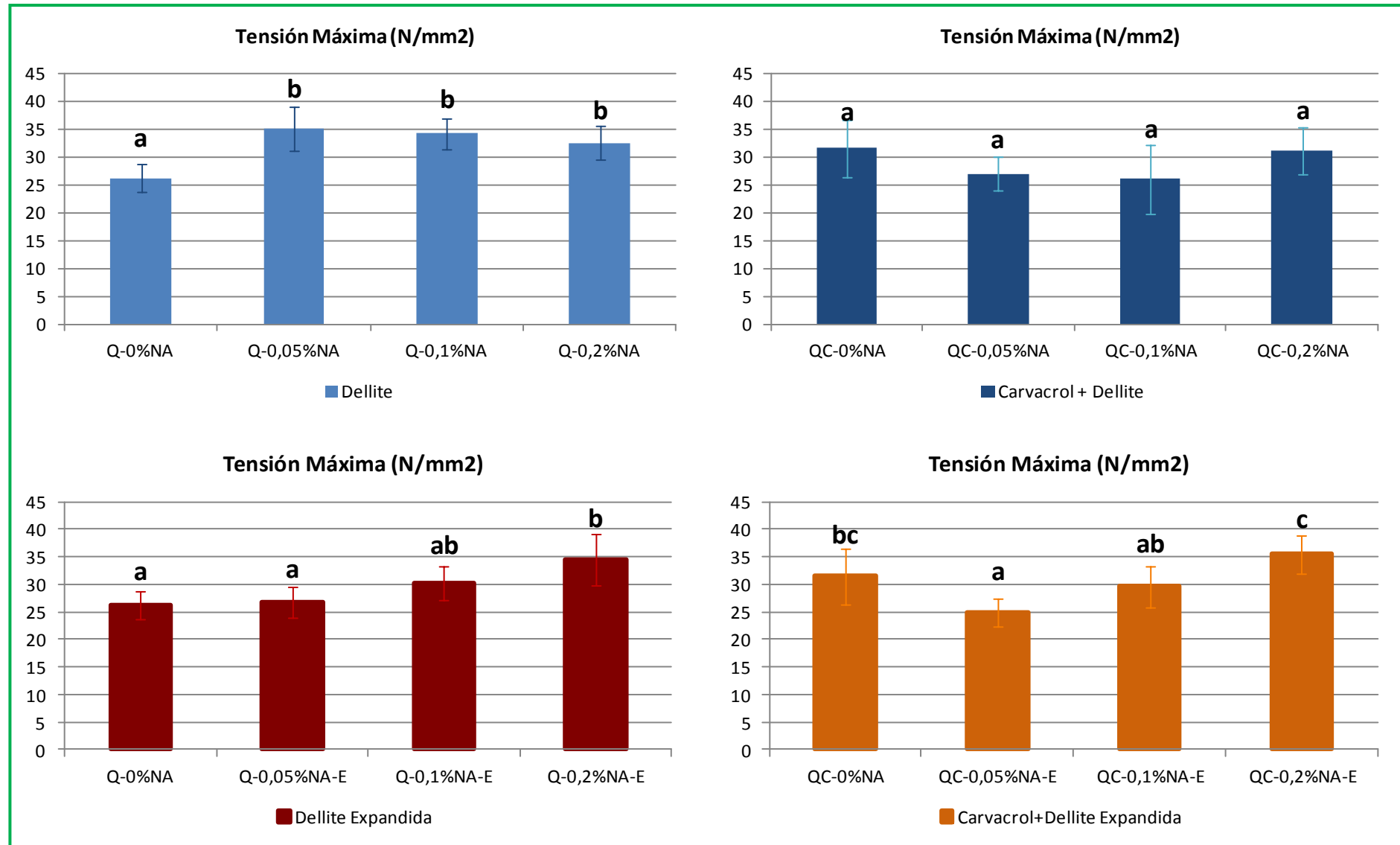


Figura 26: Diagrama de barras de la tensión de rotura obtenidos en el ensayo para cada bloque de formulaciones

En primer lugar, se observa un efecto de la presencia de nanoarcilla en los films basados que quitosano sobre la mejora de las propiedades mecánicas de tensión máxima de rotura de estos mismos films.

En el caso de las películas de Q-NA1 (Dellite), se observa un efecto de mejora en la tensión debido a la adición de nanoarcillas. No obstante, no se observa un efecto concentración. Tras el análisis estadístico de los datos se ha visto que para un nivel de confianza del 95 % no se observan diferencias significativas entre las 3 concentraciones de NA. Sin embargo si es significativa la diferencia entre el control y las otras 3 formulaciones. Es decir, existe un efecto adición nanoarcilla pero no efecto concentración.

Se observa en las películas de Q-NA2 (Dellite exfoliada) un pequeño aumento en la tensión máxima de rotura conforme aumenta la concentración estas nanopartículas. Sin embargo, solo comienza a verse el efecto de mejora de la tensión de las películas a concentraciones altas de NA. Es decir, existen diferencias significativas claras, entre el control y la formulación con concentración de NA Dellite-E más alta, 0,2 % o lo que es lo mismo, existe un efecto concentración de las NA. Esto mismo ocurrió el estudio presentado por Casariego et al, (2009), en el que un aumento de nanoarcilla en films basados en quitosano (p:p) producía un aumento significativo de la tensión máxima de rotura de estas películas, tal y como ocurre en el presente estudio.

En las formulaciones de QC-NA1, se observa un claro aumento de la tensión máxima de rotura de las películas conforme añadimos NA. Es decir, existe un efecto concentración de NA sobre la tensión de rotura de estas películas. No obstante, tras realizar un análisis estadístico de los datos, se ha comprobado que no existen diferencias significativas entre el control y las formulaciones con NA, así como tampoco entre las 3 concentraciones de NA para un nivel de confianza del 95 %.

Finalmente, en las formulaciones de QC-NA2 se ha observado que un aumento en la concentración de NA produce un leve aumento en la tensión máxima de rotura de los films. Es decir, conforme aumentamos la concentración de esta nanopartículas en las películas, aumenta la tensión máxima de rotura de las mismas, o lo que es lo mismo, se observa un efecto concentración en la tensión de rotura de films basados en quitosano al aumentar la concentración de nanopartículas.

Elongación de Rotura (%)

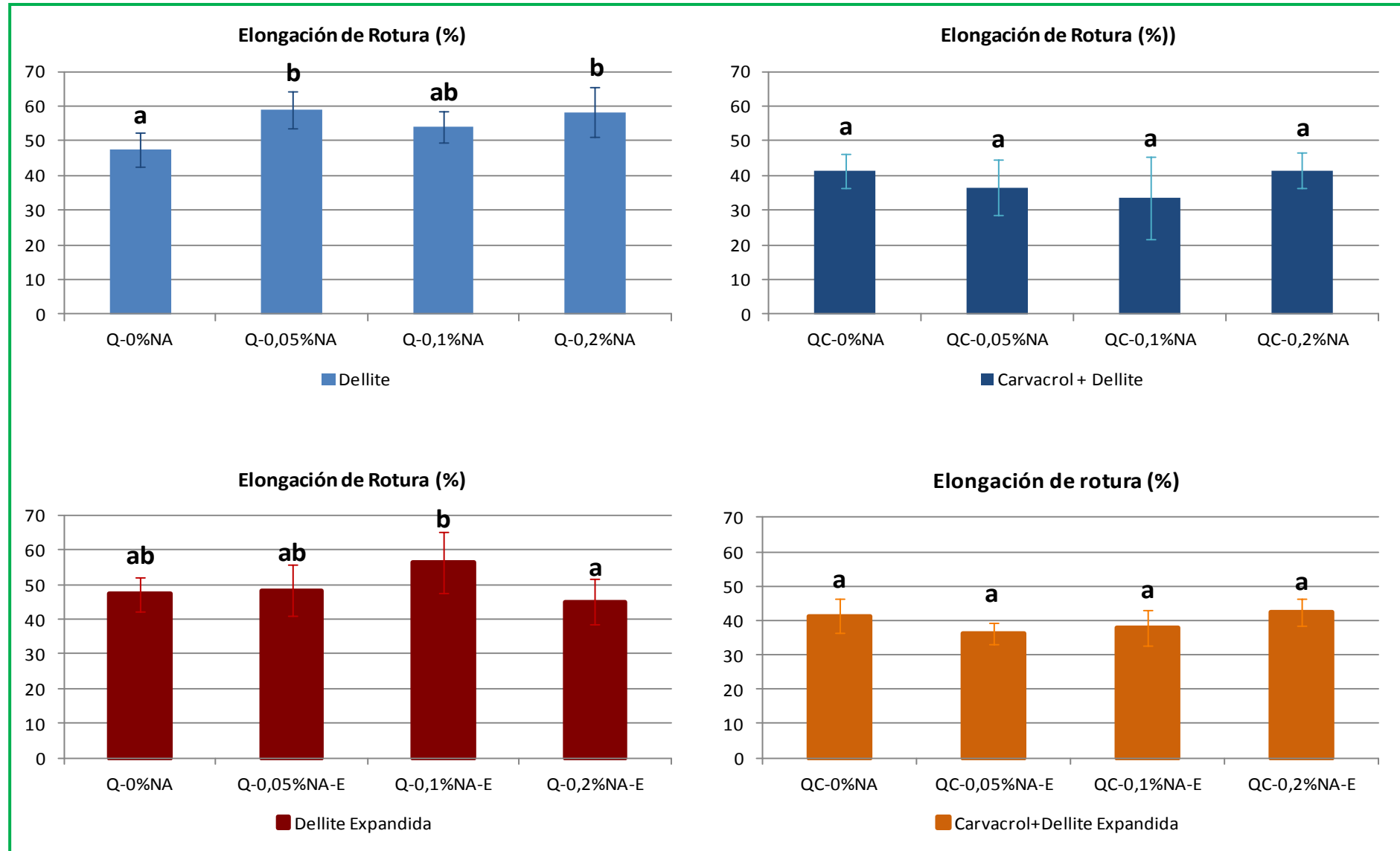


Figura 27: Diagrama de barras del porcentaje de elongación relativa obtenidos en el ensayo para cada bloque de formulaciones

Se ha observado que la adición de NA a las formulaciones, tanto con como sin carvacrol, aumenta la elongación relativa de los films. El mayor porcentaje de elongación se observa a concentraciones altas de nanoarcillas.

En la formulación de Q-NA1, la adición de NA aumenta la elongación de estos films o películas basados en quitosano. Inicialmente se podría pensar que las NA, al aumentar la tensión de rotura, reduciría el porcentaje de elongación relativa de los films, ya que los vuelve más quebradizos. No obstante el resultado obtenido ha sido que produce un aumento del porcentaje de elongación. Tras un análisis estadístico de los datos se han observado diferencias significativas para un nivel de confianza del 95 % (p. valor < 0.05) entre el control y las tres formulaciones con NA delite.

En el caso de las formulaciones de Q-NA 2 se ha observado como un aumento de concentración de NA en las películas produce un aumento en la elongación de estas películas, es decir, existe un efecto concentración. Sin embargo, tras el análisis estadístico de los datos se ha observado que no existen diferencias significativas entre el control y las 3 formulaciones con NA, así como tampoco entre formulaciones (no existe efecto adición ni efecto concentración de NA).

Tras analizar globalmente los films con carvacrol y tal y como se detallará a continuación, se ha observado que, a pesar de ser clara la tendencia creciente en la elongación de las películas conforme aumentamos la concentración de NA, las diferencias no fueron significativas.

En la elongación de las películas de QC-NA1 no se observa un efecto de adición y concentración de nanoarcilla en el porcentaje de elongación relativa. Tras el análisis estadístico de los datos se ha confirmado que para un nivel de confianza del 95 % no se observan diferencias significativas entre estas 4 formulaciones.

En las películas de QC-NA2 tampoco se observan grandes diferencias en los resultados de porcentaje de elongación obtenidos a diferentes concentraciones de esta NA. Se observa como conforme se aumenta la concentración de NA aumenta la elongación relativa (%). Esta misma tendencia creciente de la elongación fue observada por Abdollahi et al., (2012). En dicho estudio concluyen que la incorporación de nanopartículas MMT en films basados en quitosano reducen significativamente la elongación del film para un nivel de confianza del 95 %. No obstante, tras un análisis estadístico de los datos y para un nivel de confianza del 95 %, no se han observado diferencias estadísticamente significativas entre estas 4 formulaciones.

COMPARACIÓN DE LAS PPMM POR BLOQUES:

Finalmente se realizó un análisis estadístico con el fin de observar la existencia de diferencias significativas en las PPMM de las películas basadas en quitosano, tras la adición de NA y finalmente tras la adición de carvacrol como antimicrobiano. Para ellos se trabajaron con todos los datos obtenidos de las formulaciones con carvacrol frente a las de sin carvacrol y por

otro lado se compararon todas las formulaciones que contenían NA tipo 1 frente a las que contenían NA tipo 2 y se obtuvo el siguiente resultado.

- Efecto de la adición de carvacrol sobre las PPMM (Tensión máxima de rotura) de las películas: Los film que contienen carvacrol en su formulación presentan una tensión máxima de rotura menor que los films sin carvacrol. Esto mismo ocurre en un estudio similar presentado por Martins et.al (2012) en el que explican como la adición de alfa-tocoferol en sus formulaciones produce un descenso de la tensión de rotura sus films. Se observaron diferencias estadísticamente significativas entre los film con carvacrol y sin carvacrol tras el análisis estadístico de los mismos.
- Efecto de la adición de carvacrol sobre las PPMM (Porcentaje de elongación relativa) de las películas: Al igual que ocurre con la tensión de rotura, en este caso los films que contenían carvacrol en su formulación presentan un porcentaje de elongación menor al de sus mismas formulaciones sin carvacrol. De la misma forma que se ha comentado anteriormente, en el mismo estudio realizado por Martins et.al (2012) concluyen también como la adición de alfa-tocoferol a sus FFS reduce el porcentaje de elongación de los films respecto a las formulaciones sin este nanoaditivo.
- Efecto de la adición de NA Dellite o NA Dellite Expandida sobre las PPMM (Tensión máxima de rotura y Elongación relativa) de las películas: Tras realizar un análisis estadístico se ha demostrado que no existen diferencias significativas en el efecto del uso del tipo de NA sobre las PPMM de las películas basadas en quitosano.

4.2.2.2 Propiedades barrera (WVP)

Con los datos de espesor de las películas y en función de la cantidad de vapor de agua que han permitido pasar a través de ellas en un intervalo de tiempo, se desarrollan una serie de cálculos para determinar la permeabilidad al vapor de agua de cada película (WVP ($\text{g}\cdot\text{mm}/\text{Pa}\cdot\text{h}\cdot\text{m}^2$))

A continuación, en la figura 28, presentamos los diagramas de barras obtenidos a partir de los valores medios y desviaciones medias de los resultados de permeabilidad al vapor de agua de los 4 bloques de formulaciones de este proyecto (Films con y sin carvacrol y con NA Dellite o Dellite-E además de sus respectivos controles).

WVP (g-mm/kPa-h-m²)

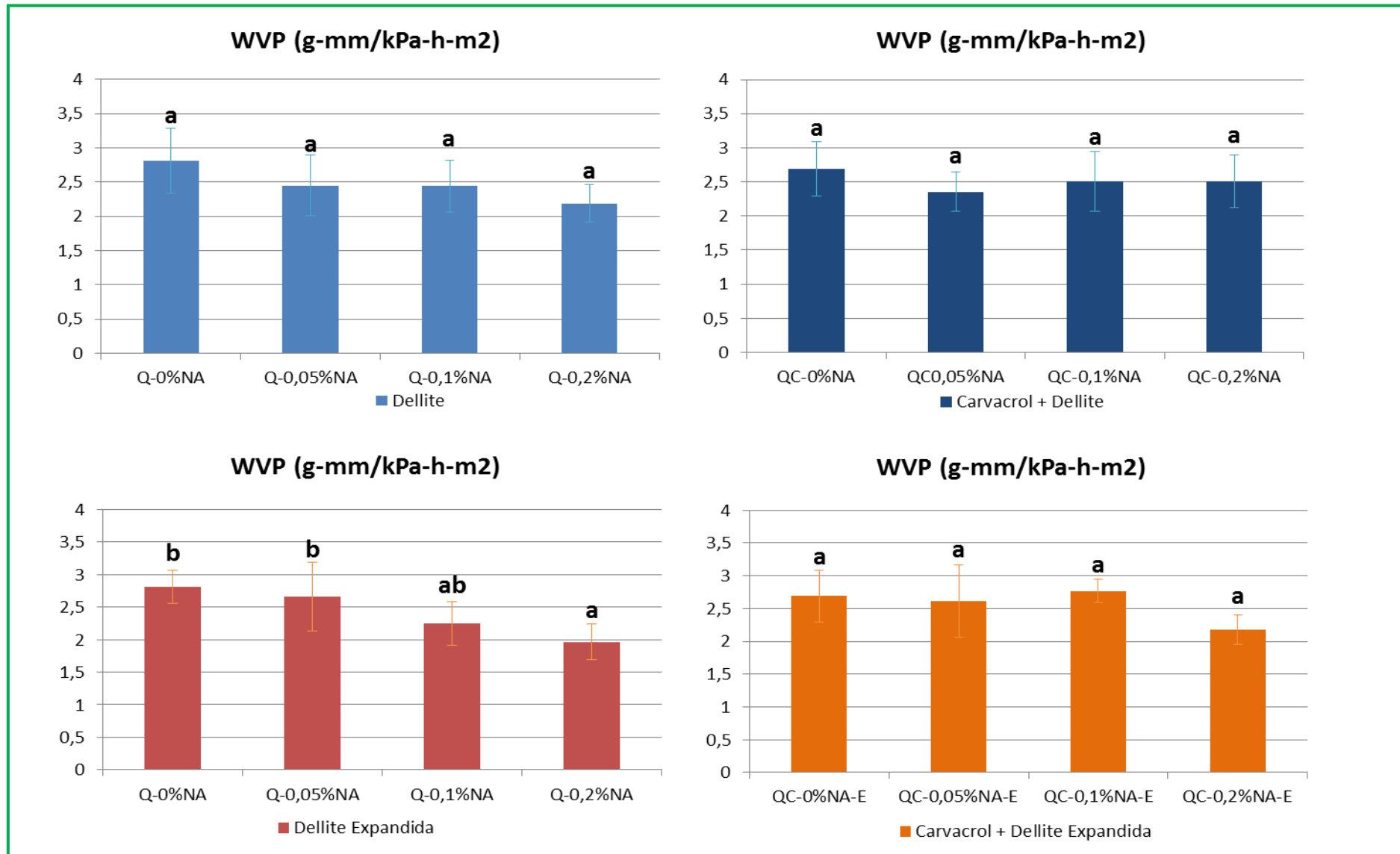


Figura 28: Diagrama de barras de la WVP obtenidos en el ensayo para cada bloque de formulaciones

En primer lugar, y al margen de la formulación, se observó una tendencia hacia la disminución de la permeabilidad de las películas al vapor de agua conforme se añadía y se aumentaba la concentración de NA en los films basados en quitosano.

En el estudio de las formulaciones de Q-NA1, se ha observado que la WVP disminuye al añadir NAy conforme aumenta la concentración de estas. El descenso de la permeabilidad es debido a que de la misma forma que las NA retardan la migración de aditivos en un film, también retarda el paso del vapor de agua a través de él. Es decir, mejora sus propiedades barrera frente al vapor de agua. Esta reducción de la permeabilidad conforme añadimos y aumentamos la concentración de NA en nuestros films se demuestra en varios estudios publicados como, por ejemplo, el ensayo realizado por Lavorgna, et al., (2010), en el que se exponen como los films con un 10% de NA, MMT, reduce la permeabilidad entre un 30-50 % en su caso respecto a los films control sin NA. Tras el análisis estadístico de los datos se ha observado que las diferencias de permeabilidad entre las formulaciones no presentan diferencias significativas para un nivel de confianza del 95% (p.valor < 0,05).

Esta misma tendencia decreciente de la permeabilidad al vapor de agua ocurre en las formulaciones de Quitosano que contienen carvacrol. Un aumento en la concentración de NA Dellite o Dellite expandida en los films de quitosano produce un descenso en la permeabilidad al vapor de agua, mejorando de esta manera sus propiedades barrera.

Sin embargo, tras realizar el análisis estadístico de los datos, se han observado que no existen diferencias significativas entre los valores de permeabilidad al vapor de agua para un nivel de confianza del 95 %.

Únicamente se han observado diferencias significativas en la formulación de Q-NA2 en la que se produce un descenso en la WVP conforme aumentamos la concentración de NA. Tras realizar un análisis estadístico de los datos se ha observado que las diferencias son significativas cuando se añade a altas concentraciones. Es decir, no se observa un efecto adición de NA pero si un efecto concentración.

Finalmente, se realizó una comparación por bloques en la que se compararon todas las formulaciones con carvacrol frente a las que no contenía. Por otro lado se ha anilizó todas las formulaciones con NA tipo 1 frente a las que contenían NA tipo 2, para estudiar el fecto del tipo de NA y el efecto adición de carvacrol sobre las propiedades barrera de las películas basadas en quitosano.

Tras realizar un análisis estadístico de los datos, se ha observado que no existen diferencias significativas entre el uso de un tipo u otro de NA. La adición de carvacrol produce una mejora en la las propiedades barreras de los films.

5 CONCLUSIONES

Las PPMM así como las propiedades barrera de las películas se ven afectadas por la adición de NA. Esta adición produce un aumento en la tensión de rotura y en la elongación de las películas. Se produce, también debido a la adición de NA, un descenso en la permeabilidad al vapor de agua mejorando, por tanto, su propiedad barrera frente al vapor de agua.

El tipo de nanoarcilla dispersada no afecta a las propiedades mecánicas de tensión máxima de rotura de las películas así como tampoco se observan diferencias en el porcentaje de elongación. Tampoco se ha observado un efecto tipo de nanoarcilla en la mejora de las propiedades barrera frente al vapor de agua de las películas.

Por el contrario, si se observa un efecto concentración en las PPMM. Un aumento de la concentración de nanoarcillas produce un aumento en la tensión máxima de rotura y en la elongación relativa de los films. Por el contrario, este aumento produce un descenso de la permeabilidad al vapor de agua de estas películas basadas en quitosano.

La adición de carvacrol a las FFS produce un menor aumento en el porcentaje de elongación relativa de las películas respecto a las formulaciones sin carvacrol de la misma manera que produce un menor aumento en la tensión máxima de rotura de las películas con carvacrol. Las propiedades barrera frente al vapor de agua no se ven afectadas por el uso de carvacrol como antimicrobiano.

6 BIBLIGRAFÍA

- Casariego, B.W.S. Souza, M.A. Cerqueira, J.A. Teixeira, L. Cruz, R. Díaz, A.A. Vicente. Food Hydrocolloids. Chitosan/clay films' properties as affected by biopolymer and clay micro/nanoparticles' concentrations. 2009. ELSRVIER.
- Abraham J. Domb, Joseph Kost, David Wiseman. Handbook of Biodegradable Polymers. CRC Press, 4/2/1998. 481 pg.
- Abreu DAP, Cruz M, Angulo I, Losada PP. Mass transfer studies of different additives in polyamide and exfoliated nanocomposite polyamide films for food industry. Packaging Technology & Science 2010; 23:59–68.
- Anker, M. "Edible and biodegradable films and coatings for food packaging". Publication Sik Rapport, Londres. 1.996
- Avella M, De Vlieger JJ, Errico ME, Fischer S, Vacca P. Biodegradable starch/clay nanocomposite films for food packaging applications. Food Chemistry 2005; 93:467–74.
- Banker, G. S. Film coating theory and practice. Journal of Pharmaceutical Sciences 55(1), 81-89.1.966
- Bhiwankar NN. Weiss RA. Polymer (2006), 47. P 6684-6691.
- Bravin, B., Peressini, D., Sensioni, A. (2.006). Development and application of polysaccharide-lipid edible coating to extend shef-life of dry bakery products. Journal of Food Engineering 79(3), 280-290.
- Brine, C. J., Sandford, I? A. and Zikakis, J. F? (1991). Advances in Chitin and Chitosan. pp. 1491. Elsevier Applied Science, London, UK.
- Butler, B. L., Vergano, P. J. (2.004). Degradation of Edible Films in Storage. ASAE Meeting.
- Chandra, R. and Rustgi, R. (1998). Biodegradable polymers. Pro@ Polym. Sci. 23, 1273-1335.
- Chen, C., Lian, W. and Isai, G. (1998). Antibacterial effects of N-sulfonated and N-sulfobenzoyl. 1 Food Protect. 61, 1124-1 128.
- Chen, M., Yeh, G. H. and Chiang, B. (1996). Antimicrobial and physicochemical properties of methylcellulose and chitosan films containing a preservatives. 1 Food Process. Presew. 20,379-390.

- Ciria et al., 2000. EXTRACCIÓN BIOTECNOLÓGICA DE QUITINA PARA LA PRODUCCIÓN DE QUITOSANOS: CARACTERIZACIÓN Y APLICACIÓN. M. en B. Neith Aracely Pacheco López.2005.
- Cuero, R. G., Osufi, G. and Washington, A. (1991). N-Carboxymethylchitosan inhibition of aflatoxin production: role of zinc. *Biotechnol. Lett.* 13,441-444.
- Cuq, B., Gontard, N and Guilbert, S. (1995). Edible films and coating as active layers. IN: *Active Food Packaging* (M. Rooney, ed.), pp. 111-142. Blackie, Glasgow, UK.
- Dawson, F.L, Han, I. Y., Orr, R. X and Acton, J. C. (1998). Chitosan coatings to inhibit bacterial growth on chicken drumsticks. In: *Proceedings of the 44th International Conference of Meat Science and Technology*, Barcelona, Spain, pp. 458-462. Food Technology Publisher, Chicago, IL.
- Debeaufort, F., Quezada-Gallo, (1.998). Edible films and Coatings: Tomorrow's Packagings: A review. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition* 38(4), 299-313.
- E.L. Ghaouth, A., h l , J., Ponnarnpalam, R. and Boulet, A. (1991a). Special report: a focus on gums. *J Food Sci.* 56,161 8-1 620.
- E.L. Ghaouth, A. E., Arul, J., Ponnarnpalam, R. and Boulet, M. (1991b). Use of chitosan coating to reduce weight loss and maintain quality of cucumber and bell pepper fruits. *J Food Process. Presew.* 15,359-368.
- Fennema, O., Greener, D.I. y 1994. Edible Films and Coatings: Characteristics, Formation, Definitions and Testing Methods. En: *Edible Coatings and Films to Improve Food Quality*. J.M. Krochta, E.A. Baldwin y M. Nisperos-Carriedo (Eds.) Technomic, Lancaster, Pensilvania, EUA. pp.1-21.
- Fernández-Pan, I., Royo, M. and Maté, J.I. 2012. Antimicrobial activity of whey protein isolate edible films with essential oils against food spoilers and foodborne pathogens. *Journal of Food Science* 77(7), M383-M390.
- García, M., Miriam, N., Noemí, E. (2.000). Microestructural Characterization of Plasticized Starch-Based Films. *Starch-Stärke* 52(4), 118-124.
- Gennadios, A., Brandenburg, A. H. Park, J. W., Weller, C. L., Testin, R. F. Bibliografía 100 (1.994a). Water Vapour permeability of wheat gluten and soy protein isolate films. *Industrial Crops and Products* 2(3), 189-195.
- Greener, I. K. (1.992). Physical properties of edible films and their components. University of Wisconsin-Madison
- Guarda y Galotto. La permeabilidad es la propiedad que tienen las películas plásticas de permitir el paso de gases o vapores a través de su estructura molecular, ya sea hacia adentro o hacia afuera del envase (2000).

- Gunnerson, R. E., Bruno, R. C. (1.990). US Patent 4,946,694.
- Han, J.H. (2001). Desing of edible and biodegradable films/coating containing active ingredients. In: *Active Biopolymer Films and Coating for Food and Biotechnological Uses* (H.J. Park, R. F. Testin, M.S. Chinnan and J.W. Park, eds), 99. 187-198. Proceeding of Pre-congress Short Course of IUFOST, Soeul, Korea. 10th IUFOST World Congress Organization.
- Hernández-Izquierdo, V. M., Krochta, J. M. (2.008). Thermoplastic Processing of Proteins for Film Formation A: Review. *Journal of Food Science* 73(2), 30-39.
- Hoagland, F! D. and Parris, N. (1996). Chitosan/pectin laminated films. 1 *Agric. Food Chem.* 44,1915-1919.
- Irene Marzo Rojas, 2010. Efecto del tipo y contenido de aceites esenciales sobre las propiedades mecánicas y barrera de películas comestibles basadas en zeína.
- Javiera F.Rubilar, Rui M.S. Cruz, Hélder D.Silva, Antonio A.Vicente, Igor Khmelinskii, Margarida C.Vieira (July 2012). Physico-mechanical properties of chitosan films with carvacrol and grape seed extract. Pg 467-469. *Journal of food engineering*.
- Joana T. Martins, Miguel A. Cerqueira, António A. Vicente. Influence of a-tocopherol on physicochemical properties of chitosan-based films. *Food Hydrocolloids* 27 (2012) 220e227.
- Jong-Whan Rhim, Hwan-Man Park, Chang-Sik Ha. Bio-nanocomposites for food packaging applications. *Progress in Polymer Science* 38 (2013) 1629– 1652.
- Jung H. Han, Yachuan Zhang, and Roberto Buffo. Surface chemistry of food, packaging and biopolymer materials. *Innovations in Food Packaging*, Chapter 4.
- Katarzyna Lewandowskaa, Alina Sionkowskaa, Beata Kaczmareka, Gabriel Furtos. Characterization of chitosan composites with various clays. *International Journal of Biological Macromolecules* 65 (2014) 534–541
- Kester and Fennema. 1986; Lobuza and Breene. 1986; -->Kester, J. J. and Fennema, O. R. (1986). Edible films and coatings: a review. *Food Technol.* 12,47-59.
- Krochta, J. M. and De Mulder-Johnston, C. (1997). Edible and biodegradable polymer films. Challenges and opportunities. *Food Technol.* 51,61-74.
- Krochta, J. M. (2.002). Proteins as raw materials for films and coatings: Definitions, current status, and opportunities. In *Protein-Based Films and Coatings*.
- Long Yu. *Biodegradable Polymer Blends and Composites from Renewable Resources*.

- Nelson y Fennema (1991). Permeability and Mechanical Properties of Cellulose-Based Edible Films. H.J. PARK, C.L. WELLER, P.J. VERGANO and R.F. TESTIN. Volume 58, No. 6, 1993-JOURNAL OF FOOD SCIENCE- 1361
- Makino, Y. and Hirata, T. (1 997). Modified atmosphere packaging of fresh produce with a biodegradable laminate of chitosan-cellulose and polycaprolactone. *Posthaw. Biol. Technol.* 10,247-254.
- Marino Lavorgnaa, Filomena Piscitelli, Pasqualina Mangiacapraa, Giovanna G. Buonocorea. Study of the combined effect of both clay and glycerol plasticizer on the properties of chitosan films. *Carbohydrate Polymers* 82 (2010) 291–298.
- Maté, J.I., Frankel, E. N., Krochta, J. M. (1.996a). Whey the Protein Isolate Edible Coatings; Effect on the Rancidity Process of Walnuts. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 44(7), 1736-1740.
- Mauch, F., Hadwiger, L. A. and Bolier, T. (1984). Ethylene: symptom, not signal for the induction of chitinase and beta 1,3 glucanase in pea pods by pathogens and elicitors. *Plant Physiol.* 76,607-611.
- Mchugh, T. H., Krochta, J. M. (1.994a). Sorbitol vs glycerol-plasticized whey protein edible films: Integrated oxygen permeability and tensile property evaluation. *Journal of Agricultural and Food Chemistry* 42(4), 841- 845.
- Mehdi Abdollahi, Masoud Rezaei, Gholamali Farzi. A novel active bionanocomposite film incorporating rosemary essential oil and nanoclay into chitosan. *Journal of Food Engineering*, 2012. ELSEVIER.
- Mendoza, M. G., Maté, J. I. (2006^a). Estudio y desarrollo de films a base de zeína de maíz con distintos tipos de plastificantes. *Alimentaria* 372, 86-86.
- M.H Lau, J Tang, A.T Paulson. Texture profile and turbidity of gellan/gelatin mixed gels *Food Research International*, 33 (2000), pp. 665–671.
- Moncada-Acevedo Edwin. Nanotecnología y Nanocompositos. Trabajo de doctorado. Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas, Universidad de Chile.
- Nobile, M. A., Conte, A., Incoronato, A. L., Panza, O. (2.008). Antimicrobial efficacy and release kinetics of thimol from zein films. *Journal of Food Engineering* 89(1), 57-63.
- Osés, J. (2.006). Desarrollo, caracterización y aplicaciones alimentarias de recubrimientos comestibles basados en proteína de suero de leche, almidón y goma de mezquite. *Universidad Pública de Navarra*.
- Ouattara, B., Simard, R. E., Piette, G., Begin, A. and Holley, R. A. (2000). Inhibition of surface spoilage bacteria in processed meats by application of antimicrobial films prepared with chitosan. *Znt1 Food Micmbiol.* 62,139-148.

- Park, J. W., Testin, R. F., Vergano, P. J., Park, H. J., Weller, C. L. (1996b). Fatty acid distribution and its effect on oxygen permeability in laminated edible films. *Journal of Food Science* 61(2), 401-406.
- Pascat B. 1986. Study of some factors affecting permeability. In *Food Packaging and Preservation. Theory and Practice*. Elsevier Applied Science Publishers, London. p. 7-24.
- Reijnders L. The release of TiO₂ and SiO₂ nanoparticles from nanocomposites. *Polymer Degradation and Stability* 2009;94: 873–6.
- Rhim, J., Hong, S., Park, H., & Perry, K.W. (2006). Preparation and characterization of chitosan-based nanocomposite films with antimicrobial activity. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 54, 5814–5822. *Food Hydrocolloids* 23 (2009) 1895–1902
- Rinaudo, M. and Domad, A. (1989). Solution properties of chitosan. In: *Chitin and Chitosan* (G. Skjak-Braek, T. Anthonsen and F. Sandford, eds), pp. 71-83. Elsevier Science, New York, NY
- Rudrapatnam, N. T. and Farooqahmed, S. K. (2003). Chitin - the undisputed biomolecule of great potential. *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.* 43,61-87.
- Sapers, G. M. and Douglas, F. W. (1987). Measurement of enzymatic browning at cut surfaces and in juice of raw apple and pear fruits. *Food Sci.* 52,1258-1262.
- Shioh y Wang (2005). Properties of zein films coated with drying Oils. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*.
- Sinha Ray S, Okamoto M. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. *Progress in Polymer Science* 2003; 28:1539–641.
- Suprakas Sinha Ray, Masami Okamoto. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. *Progress in Polymer Science*, 28 (2003), pp. 1539–1641
- Tapia, M. S., Rojas-Grau, M. A., Carmona, A., Rodríguez, F. J., Soliva- Fortuny, R., Martín-Belloso, O. (2008). Use of alginate and gellan-based coatings for improving barrier, texture and nutritional properties of fresh-cut papaya. *Food Hydrocolloids* 22(8), 1493-1503.
- Thostenson ET, Li CY, Chou TW. Nanocomposites in context. *Composites Science and Technology* 2005; 65:491–516.
- Trezza, T. A., Krochta, J. M. (2000). The gloss of edible coatings as affected by surfactants, lipids, relative humidity, and time. *Journal of Food Science* 65(4), 658-662
- Vaia R.A. Jandt Kd. Kramer EJ. Giannelis EP. *Macromolecules*. (1995), 28, P8080-8085.
- Vermogen A. Masenelli-Varlot K. Séguéla R. *Macromolecules*. (2005), 38. P9661-9669.

- Weller, C. L., Gennadios, A., Saraiva, R. A. (1.998). Edible bilayer films from zein and grain sorghum wax or carnauba wax. *LWT- Food Science and Technology* 31(3), 279-285
- Yalpani, M., Johnson, F. and Robinson, L. E. (1992). Antimicrobial activity of some chitosan derivatives. In: *Advances in Chitin and Chitosan* (C. J. Brine, P. A. Sandford and J. P. Zikakis, eds), p. 543. Elsevier Applied Science, London, UK.
- Yang, L., Paulson A. T. (2.000). Effects of lipids on mechanical and moisture barrier properties of edible gellan film. *Food Research International* 33(7), 571-578.

7 ANEXOS

7.1 PROPIEDADES MECÁNICAS

7.1.1 TENSIÓN MÁXIMA DE ROTURA Y PORCENTAJE DE ELONGACIÓN RELATIVA

Tabla 6: Datos originales de partida de las 14 formulaciones del presente experimento de investigación para la realización de cálculos (a-n).

a)

Cálculo de la tensión máxima de rotura y la elongación relativa para un film de Quistosano al 0 % de NA Dellite

PROBETA	Dimensiones		Espesor(mm)	Peso(g)	Sección(mm ²)	Area(mm ²)	Area (m ²)	Gramaje (g/m ²)	Fuerza máxima de rotura (N)	Elongación máxima: L2 (mm)	Separación pinzas: L0 (mm)	Elongación relativa (%)	Tensión máxima de rotura
	Longitud(mm)	Anchura(mm)											(N/mm ²)
Control-1	75,000	25,400	0,096	0,211	2,447	1905,000	0,001905	110,919	49,360	17,570	50,000	35,140	20,173
Control-2	75,000	25,400	0,060	0,145	1,532	1905,000	0,001905	76,325	43,500	24,180	50,000	48,360	28,386
Control-3	75,000	25,400	0,082	0,186	2,091	1905,000	0,001905	97,848	61,530	27,620	50,000	55,240	29,422
Control-4	75,000	25,400	0,072	0,175	1,837	1905,000	0,001905	92,021	60,180	28,980	50,000	57,960	32,755
Control-5	75,000	25,400	0,064	0,151	1,626	1905,000	0,001905	79,003	41,540	24,020	50,000	48,040	25,554
Control-6	75,000	25,400	0,069	0,157	1,744	1905,000	0,001905	82,257	39,380	20,050	50,000	40,100	22,579
Control-7	75,000	25,400	0,067	0,152	1,702	1905,000	0,001905	79,948	44,470	22,810	50,000	45,620	26,131
Control-8	75,000	25,400	0,100	0,216	2,532	1905,000	0,001905	113,228	55,160	21,040	50,000	42,080	21,789
Control-9	75,000	25,400	0,076	0,182	1,939	1905,000	0,001905	95,643	49,290	23,260	50,000	46,520	25,422
							0,001905						
Media	75,000	25,400	0,076	0,175	1,939	1905,000	0,002	91,910	49,379	23,281	50,000	46,562	25,801
DesvStd	0,000	0,000	0,014	0,026	0,354	0,000	0,000	13,742	8,045	3,552	0,000	7,105	3,978

b)

Cálculo de la tensión máxima de rotura y la elongación relativa para un film de Quistosano al 0,05 % de NA Dellite

PROBETA	Dimensiones		Espesor(mm)	Peso(g)	Sección(mm ²)	Area(mm ²)	Area (m ²)	Gramaje (g/m ²)	Fuerza máxima de rotura (N)	Elongación máxima: L2 (mm)	Separación pinzas: L 0 (mm)	Elongación relativa (%)	Tensión máxima de rotura
	Longitud(mm)	Anchura(mm)											(N/mm ²)
0,05NA1-1	75,000	25,400	0,079	0,190	2,009	1905,000	0,001905	99,685	85,136	35,151	50,000	70,302	42,375
0,05NA1-2	75,000	25,400	0,075	0,174	1,915	1905,000	0,001905	91,339	66,228	29,119	50,000	58,238	34,581
0,05NA1-3	75,000	25,400	0,071	0,170	1,796	1905,000	0,001905	88,976	68,665	31,660	50,000	63,320	38,237
0,05NA1-4	75,000	25,400	0,062	0,148	1,565	1905,000	0,001905	77,585	50,002	28,980	50,000	57,960	31,957
0,05NA1-5	75,000	25,400	0,076	0,181	1,925	1905,000	0,001905	95,013	78,445	33,420	50,000	66,840	40,744
0,05NA1-6	75,000	25,400	0,078	0,176	1,969	1905,000	0,001905	92,546	67,710	30,441	50,000	60,882	34,397
0,05NA1-7	75,000	25,400	0,072	0,165	1,819	1905,000	0,001905	86,404	51,478	27,250	50,000	54,500	28,306
0,05NA1-8	75,000	25,400	0,058	0,136	1,468	1905,000	0,001905	71,181	54,933	30,649	50,000	61,298	37,418
0,05NA1-9	75,000	25,400	0,062	0,149	1,577	1905,000	0,001905	78,058	49,862	24,073	50,000	48,146	31,611
0,05NA1-10	75,000	25,400	0,068	0,166	1,725	1905,000	0,001905	86,982	65,843	29,746	50,000	59,492	38,177
Media	75,000	25,400	0,070	0,165	1,777	1905,000	0,002	86,777	63,830	30,049	50,000	60,098	35,780
DesvStd	0,000	0,000	0,007	0,017	0,188	0,000	0,000	8,802	12,174	3,094	0,000	6,188	4,394

c)

Cálculo de la tensión máxima de rotura y la elongación relativa para un film de Quistosano al 0,1 % de NA Dellite

PROBETA	Dimensiones		Espesor(mm)	Peso(g)	Sección(mm ²)	Area(mm ²)	Area (m ²)	Gramaje (g/m ²)	Fuerza máxima de rotura (N)	Elongación máxima: L2 (mm)	Separación pinzas: L 0 (mm)	Elongación relativa (%)	Tensión máxima de rotura
	Longitud(mm)	Anchura(mm)											(N/mm ²)
0,1NA1-1	75,000	25,400	0,058	0,190	1,466	1905,000	0,001905	99,685	50,520	24,226	50,000	48,452	34,471
0,1NA1-2	75,000	25,400	0,074	0,174	1,877	1905,000	0,001905	91,339	62,943	27,026	50,000	54,052	33,533
0,1NA1-3	75,000	25,400	0,073	0,170	1,857	1905,000	0,001905	88,976	60,422	27,186	50,000	54,372	32,542
0,1NA1-4	75,000	25,400	0,081	0,148	2,047	1905,000	0,001905	77,585	73,059	29,007	50,000	58,014	35,686
0,1NA1-5	75,000	25,400	0,062	0,181	1,562	1905,000	0,001905	95,013	61,289	30,815	50,000	61,630	39,235
0,1NA1-6	75,000	25,400	0,048	0,176	1,219	1905,000	0,001905	92,546	37,205	19,721	50,000	39,442	30,516
0,1NA1-7	75,000	25,400	0,068	0,165	1,730	1905,000	0,001905	86,404	60,970	27,292	50,000	54,584	35,248
0,1NA1-8	75,000	25,400	0,071	0,136	1,796	1905,000	0,001905	71,181	53,519	23,884	50,000	47,768	29,803
0,1NA1-9	75,000	25,400	0,068	0,149	1,732	1905,000	0,001905	78,058	57,462	26,566	50,000	53,132	33,171
0,1NA1-10	75,000	25,400	0,052	0,166	1,311	1905,000	0,001905	86,982	39,477	21,078	50,000	42,156	30,120
Media	75,000	25,400	0,065	0,165	1,660	1905,000	0,002	86,777	55,687	25,680	50,000	51,360	33,433
DesvStd	0,000	0,000	0,010	0,017	0,264	0,000	0,000	8,802	10,929	3,447	0,000	6,894	2,918

d)

Cálculo de la tensión máxima de rotura y la elongación relativa para un film de Quistosano al 0,2 % de NA Dellite

PROBETA	Dimensiones		Espesor(mm)	Peso(g)	Sección(mm2)	Area(mm2)	Area (m2)	Gramaje (g/m2)	Fuerza máxima de rotura (N)	Elongación máxima: L2 (mm)	Separación pinzas: L0 (mm)	Elongación relativa (%)	Tensión máxima de rotura
	Longitud(mm)	Anchura(mm)											(N/mm2)
0,2NA1-1	75,000	25,400	0,074	0,171	1,867	1905,000	0,001905	89,659	55,423	25,506	50,000	51,012	29,687
0,2NA1-2	75,000	25,400	0,073	0,166	1,854	1905,000	0,001905	87,244	50,032	21,074	50,000	42,148	26,983
0,2NA1-3	75,000	25,400	0,065	0,152	1,656	1905,000	0,001905	79,528	52,485	27,148	50,000	54,296	31,692
0,2NA1-4	75,000	25,400	0,068	0,161	1,722	1905,000	0,001905	84,462	52,915	25,615	50,000	51,230	30,727
0,2NA1-5	75,000	25,400	0,084	0,196	2,145	1905,000	0,001905	102,625	77,958	34,806	50,000	69,612	36,339
0,2NA1-6	75,000	25,400	0,062	0,143	1,569	1905,000	0,001905	75,223	48,086	27,580	50,000	55,160	30,649
0,2NA1-7	75,000	25,400	0,079	0,180	1,994	1905,000	0,001905	94,226	60,455	26,383	50,000	52,766	30,320
0,2NA1-8	75,000	25,400	0,070	0,172	1,786	1905,000	0,001905	90,026	55,549	29,260	50,000	58,520	31,109
0,2NA1-9	75,000	25,400	0,076	0,188	1,933	1905,000	0,001905	98,688	74,196	34,335	50,000	68,670	38,385
0,2NA1-10	75,000	25,400	0,059	0,147	1,486	1905,000	0,001905	77,060	46,017	27,906	50,000	55,812	30,969
Media	75,000	25,400	0,071	0,167	1,801	1905,000	0,002	87,874	57,311	27,961	50,000	55,923	31,686
DesvStd	0,000	0,000	0,008	0,017	0,200	0,000	0,000	9,076	10,730	4,102	0,000	8,204	3,289

e)

Cálculo de la tensión máxima de rotura y la elongación relativa para un film de Quistosano al 0,05% de NA Dellite Expandida

PROBETA	Dimensiones		Espesor(mm)	Peso(g)	Sección(mm2)	Area(mm2)	Area (m2)	Gramaje (g/m2)	Fuerza máxima de rotura (N)	Elongación máxima: L2 (mm)	Separación pinzas: L0 (mm)	Elongación relativa (%)	Tensión máxima de rotura
	Longitud(mm)	Anchura(mm)											(N/mm2)
0,05NA2-1	75,000	25,400	0,066	0,150	1,666	1905,000	0,001905	78,845	36,650	15,340	50,000	30,680	21,996
0,05NA2-2	75,000	25,400	0,060	0,154	1,511	1905,000	0,001905	80,945	40,700	15,300	50,000	30,600	26,930
0,05NA2-3	75,000	25,400	0,074	0,172	1,880	1905,000	0,001905	90,026	50,300	15,680	50,000	31,360	26,761
0,05NA2-4	75,000	25,400	0,054	0,138	1,379	1905,000	0,001905	72,441	35,880	18,780	50,000	37,560	26,015
0,05NA2-5	75,000	25,400	0,097	0,204	2,469	1905,000	0,001905	107,297	63,044	23,961	50,000	47,922	25,535
0,05NA2-6	75,000	25,400	0,056	0,132	1,415	1905,000	0,001905	69,029	37,418	24,834	50,000	49,668	26,448
0,05NA2-7	75,000	25,400	0,055	0,135	1,389	1905,000	0,001905	70,709	38,856	26,294	50,000	52,588	27,966
0,05NA2-8	75,000	25,400	0,080	0,183	2,037	1905,000	0,001905	96,115	56,950	29,353	50,000	58,706	27,956
0,05NA2-9	75,000	25,400	0,087	0,205	2,220	1905,000	0,001905	107,559	72,727	37,793	50,000	75,586	32,761
0,05NA2-10	75,000	25,400	0,087	0,205	2,212	1905,000	0,001905	107,769	54,218	21,670	50,000	43,340	24,507
Media	75,000	25,400	0,072	0,168	1,818	1905,000	0,002	88,073	48,674	22,901	50,000	45,801	26,688
DesvStd	0,000	0,000	0,016	0,030	0,401	0,000	0,000	15,812	12,832	7,191	0,000	14,381	2,765

f)

Cálculo de la tensión máxima de rotura y la elongación relativa para un film de Quistosano al 0,1 % de NA Dellite Expandida

PROBETA	Dimensiones		Espesor(mm)	Peso(g)	Sección(mm2)	Area(mm2)	Area (m2)	Gramaje (g/m2)	Fuerza máxima de rotura (N)	Elongación máxima: L2 (mm)	Separación pinzas: L0 (mm)	Elongación relativa (%)	Tensión máxima de rotura
	Longitud(mm)	Anchura(mm)											(N/mm2)
0,1NA2-1	75,000	25,400	0,091	0,223	2,301	1905,000	0,001905	117,165	74,490	33,530	50,000	67,060	32,370
0,1NA2-2	75,000	25,400	0,066	0,161	1,687	1905,000	0,001905	84,304	54,850	34,990	50,000	69,980	32,522
0,1NA2-3	75,000	25,400	0,065	0,165	1,651	1905,000	0,001905	86,562	54,770	33,460	50,000	66,920	33,174
0,1NA2-4	75,000	25,400	0,072	0,183	1,826	1905,000	0,001905	96,168	53,800	29,340	50,000	58,680	29,459
0,1NA2-5	75,000	25,400	0,057	0,152	1,455	1905,000	0,001905	79,580	46,590	31,280	50,000	62,560	32,011
0,1NA2-6	75,000	25,400	0,078	0,199	1,991	1905,000	0,001905	104,409	64,430	35,920	50,000	71,840	32,355
0,1NA2-7	75,000	25,400	0,081	0,202	2,052	1905,000	0,001905	105,984	64,480	35,320	50,000	70,640	31,418
0,1NA2-8	75,000	25,400	0,065	0,170	1,656	1905,000	0,001905	89,029	49,510	29,300	50,000	58,600	29,896
0,1NA2-9	75,000	25,400	0,087	0,205	2,212	1905,000	0,001905	107,769	54,218	21,670	50,000	43,340	24,507
0,1NA2-10	75,000	25,400	0,097	0,204	2,469	1905,000	0,001905	107,297	63,044	23,961	50,000	47,922	25,535
Media	75,000	25,400	0,076	0,186	1,930	1905,000	0,002	97,827	58,018	30,877	50,000	61,754	30,325
DesvStd	0,000	0,000	0,013	0,024	0,329	0,000	0,000	12,451	8,401	4,870	0,000	9,739	3,037

g)

Cálculo de la tensión máxima de rotura y la elongación relativa para un film de Quistosano al 0,2 % de NA Dellite Expandida

PROBETA	Dimensiones		Espesor(mm)	Peso(g)	Sección(mm2)	Area(mm2)	Area (m2)	Gramaje (g/m2)	Fuerza máxima de rotura (N)	Elongación máxima: L2 (mm)	Separación pinzas: L0 (mm)	Elongación relativa (%)	Tensión máxima de rotura
	Longitud(mm)	Anchura(mm)											(N/mm2)
0,2NA2-1	75,000	25,400	0,063	0,155	1,605	1905,000	0,001905	81,417	40,130	18,590	50,000	37,180	24,999
0,2NA2-2	75,000	25,400	0,064	0,158	1,621	1905,000	0,001905	82,730	53,040	27,210	50,000	54,420	32,730
0,2NA2-3	75,000	25,400	0,075	0,181	1,908	1905,000	0,001905	94,908	64,250	28,290	50,000	56,580	33,682
0,2NA2-4	75,000	25,400	0,073	0,168	1,847	1905,000	0,001905	87,927	53,500	24,540	50,000	49,080	28,972
0,2NA2-5	75,000	25,400	0,066	0,154	1,669	1905,000	0,001905	80,945	62,318	21,039	50,000	42,078	37,343
0,2NA2-6	75,000	25,400	0,068	0,158	1,732	1905,000	0,001905	82,730	58,945	20,306	50,000	40,612	34,027
0,2NA2-7	75,000	25,400	0,053	0,128	1,349	1905,000	0,001905	67,087	51,512	19,567	50,000	39,134	38,193
0,2NA2-8	75,000	25,400	0,080	0,182	2,029	1905,000	0,001905	95,276	72,835	22,870	50,000	45,740	35,889
0,2NA2-9	75,000	25,400	0,082	0,191	2,083	1905,000	0,001905	100,367	78,902	21,430	50,000	42,860	37,882
0,2NA2-10	75,000	25,400	0,071	0,171	1,806	1905,000	0,001905	89,816	73,051	21,481	50,000	42,962	40,451
Media	75,000	25,400	0,069	0,164	1,765	1905,000	0,002	86,320	60,848	22,532	50,000	45,065	34,417
DesvStd	0,000	0,000	0,009	0,018	0,218	0,000	0,000	9,514	11,866	3,215	0,000	6,430	4,658

h)

Cálculo de la tensión máxima de rotura y la elongación relativa para un film de Quistosano_Carvacrol al 0 % de NA

PROBETA	Dimensiones			Peso(g)	Sección(mm2)	Area(mm2)	Area (m2)	Gramaje (g/m2)	Fuerza máxima de rotura (N)	Elongación máxima: L2 (mm)	Separación pinzas: L0 (mm)	Elongación relativa (%)	Tensión máxima de rotura
	Longitud(mm)	Anchura(mm)	Espesor(mm)										(N/mm2)
Control-1	75,000	25,400	0,076	0,163	1,923	1905,000	0,001905	85,564	91,976	22,481	50,000	44,962	47,835
Control-2	75,000	25,400	0,074	0,177	1,869	1905,000	0,001905	92,966	53,673	19,996	50,000	39,992	28,711
Control-3	75,000	25,400	0,119	0,228	3,023	1905,000	0,001905	119,790	57,275	16,740	50,000	33,480	18,949
Control-4	75,000	25,400	0,073	0,163	1,854	1905,000	0,001905	85,407	52,536	20,569	50,000	41,138	28,333
Control-5	75,000	25,400	0,068	0,143	1,720	1905,000	0,001905	75,223	70,990	21,414	50,000	42,828	41,283
Control-6	75,000	25,400	0,083	0,185	2,118	1905,000	0,001905	97,060	69,255	24,927	50,000	49,854	32,693
Control-7	75,000	25,400	0,067	0,148	1,689	1905,000	0,001905	77,690	76,752	22,886	50,000	45,772	45,440
Control-8	75,000	25,400	0,107	0,231	2,722	1905,000	0,001905	121,207	76,467	30,194	50,000	60,388	28,096
Control-9	75,000	25,400	0,111	0,224	2,830	1905,000	0,001905	117,375	46,272	18,982	50,000	37,964	16,353
Control-10	75,000	25,400	0,079	0,170	2,014	1905,000	0,001905	89,239	60,668	18,335	50,000	36,670	30,120
Media	75,000	25,400	0,086	0,183	2,176	1905,000	0,002	96,152	65,586	21,652	50,000	43,305	31,781
DesvStd	0,000	0,000	0,019	0,033	0,492	0,000	0,000	17,327	13,987	3,832	0,000	7,663	10,412

i)

Cálculo de la tensión máxima de rotura y la elongación relativa para un film de Quistosano_Carvacrol al 0,05 % de NA Dellite

PROBETA	Dimensiones			Peso(g)	Sección(mm2)	Area(mm2)	Area (m2)	Gramaje (g/m2)	Fuerza máxima de rotura (N)	Elongación máxima: L2 (mm)	Separación pinzas: L0 (mm)	Elongación relativa (%)	Tensión máxima de rotura
	Longitud(mm)	Anchura(mm)	Espesor(mm)										(N/mm2)
0,05NA1-1	75,000	25,400	0,080	0,168	2,019	1905,000	0,001905	87,979	60,245	22,040	50,000	44,080	29,834
0,05NA1-2	75,000	25,400	0,115	0,227	2,908	1905,000	0,001905	118,950	78,101	24,089	50,000	48,178	26,854
0,05NA1-3	75,000	25,400	0,130	0,236	3,292	1905,000	0,001905	124,042	69,901	17,938	50,000	35,876	21,235
0,05NA1-4	75,000	25,400	0,071	0,144	1,806	1905,000	0,001905	75,538	57,914	20,281	50,000	40,562	32,069
0,05NA1-5	75,000	25,400	0,108	0,264	2,741	1905,000	0,001905	138,373	73,132	22,441	50,000	44,882	26,684
0,05NA1-6	75,000	25,400	0,103	0,197	2,611	1905,000	0,001905	103,517	54,120	11,807	50,000	23,614	20,727
0,05NA1-7	75,000	25,400	0,106	0,266	2,695	1905,000	0,001905	139,475	54,771	14,490	50,000	28,980	20,324
0,05NA1-8	75,000	25,400	0,104	0,197	2,634	1905,000	0,001905	103,570	64,283	17,663	50,000	35,326	24,405
0,05NA1-9	75,000	25,400	0,082	0,179	2,090	1905,000	0,001905	93,753	55,034	14,806	50,000	29,612	26,327
0,05NA1-10	75,000	25,400	0,115	0,221	2,926	1905,000	0,001905	116,063	67,288	17,542	50,000	35,084	22,996
Media	75,000	25,400	0,101	0,210	2,572	1905,000	0,002	110,126	63,479	18,310	50,000	36,619	25,145
DesvStd	0,000	0,000	0,018	0,040	0,463	0,000	0,000	21,102	8,430	3,924	0,000	7,848	3,942

j)

Cálculo de la tensión máxima de rotura y la elongación relativa para un film de Quistosano_Carvacrol al 0,1 % de NA Dellite

PROBETA	Dimensiones		Espesor(mm)	Peso(g)	Sección(mm2)	Area(mm2)	Area (m2)	Gramaje (g/m2)	Fuerza máxima de rotura (N)	Elongación máxima: L2 (mm)	Separación pinzas: L0 (mm)	Elongación relativa (%)	Tensión máxima de rotura
	Longitud(mm)	Anchura(mm)											(N/mm2)
0,1NA1-1	75,000	25,400	0,080	0,190	2,032	1905,000	0,001905	99,528	66,870	27,935	50,000	55,870	32,908
0,1NA1-2	75,000	25,400	0,119	0,248	3,010	1905,000	0,001905	130,394	38,620	6,988	50,000	13,976	12,831
0,1NA1-3	75,000	25,400	0,066	0,153	1,669	1905,000	0,001905	80,157	47,615	20,361	50,000	40,722	28,533
0,1NA1-4	75,000	25,400	0,088	0,208	2,245	1905,000	0,001905	108,924	61,162	21,769	50,000	43,538	27,239
0,1NA1-5	75,000	25,400	0,054	0,131	1,382	1905,000	0,001905	68,819	30,083	8,348	50,000	16,696	21,771
0,1NA1-6	75,000	25,400	0,105	0,234	2,659	1905,000	0,001905	122,730	82,339	29,439	50,000	58,878	30,962
0,1NA1-7	75,000	25,400	0,091	0,197	2,306	1905,000	0,001905	103,570	53,786	16,185	50,000	32,370	23,321
0,1NA1-8	75,000	25,400	0,096	0,206	2,436	1905,000	0,001905	108,189	53,248	19,295	50,000	38,590	21,860
0,1NA1-9	75,000	25,400	0,066	0,152	1,669	1905,000	0,001905	79,528	47,674	21,708	50,000	43,416	28,568
0,1NA1-10	75,000	25,400	0,045	0,110	1,135	1905,000	0,001905	57,638	36,409	19,426	50,000	38,852	32,068
Media	75,000	25,400	0,081	0,183	2,054	1905,000	0,002	95,948	51,781	19,145	50,000	38,291	26,006
DesvStd	0,000	0,000	0,023	0,045	0,589	0,000	0,000	23,607	15,528	7,237	0,000	14,474	6,140

k)

Cálculo de la tensión máxima de rotura y la elongación relativa para un film de Quistosano_Carvacrol al 0,2 % de NA Dellite

PROBETA	Dimensiones		Espesor(mm)	Peso(g)	Sección(mm2)	Area(mm2)	Area (m2)	Gramaje (g/m2)	Fuerza máxima de rotura (N)	Elongación máxima: L2 (mm)	Separación pinzas: L0 (mm)	Elongación relativa (%)	Tensión máxima de rotura
	Longitud(mm)	Anchura(mm)											(N/mm2)
0,2NA1-1	75,000	25,400	0,124	0,216	3,142	1905,000	0,001905	113,543	71,976	22,841	50,000	45,682	22,908
0,2NA1-2	75,000	25,400	0,119	0,218	3,030	1905,000	0,001905	114,646	53,673	19,996	50,000	39,992	17,713
0,2NA1-3	75,000	25,400	0,085	0,171	2,146	1905,000	0,001905	89,974	57,275	16,749	50,000	33,498	26,685
0,2NA1-4	75,000	25,400	0,098	0,190	2,487	1905,000	0,001905	99,895	52,536	20,569	50,000	41,138	21,127
0,2NA1-5	75,000	25,400	0,072	0,136	1,816	1905,000	0,001905	71,286	70,990	21,414	50,000	42,828	39,089
0,2NA1-6	75,000	25,400	0,094	0,171	2,383	1905,000	0,001905	89,816	69,255	24,927	50,000	49,854	29,068
0,2NA1-7	75,000	25,400	0,130	0,224	3,289	1905,000	0,001905	117,533	76,752	22,886	50,000	45,772	23,334
0,2NA1-8	75,000	25,400	0,095	0,179	2,408	1905,000	0,001905	93,753	76,467	30,194	50,000	60,388	31,756
0,2NA1-9	75,000	25,400	0,060	0,120	1,514	1905,000	0,001905	63,045	46,272	18,982	50,000	37,964	30,566
0,2NA1-10	75,000	25,400	0,081	0,166	2,055	1905,000	0,001905	87,034	60,666	18,335	50,000	36,670	29,523
Media	75,000	25,400	0,096	0,179	2,427	1905,000	0,002	94,052	63,586	21,689	50,000	43,379	27,177
DesvStd	0,000	0,000	0,023	0,035	0,582	0,000	0,000	18,114	10,879	3,841	0,000	7,681	6,172

l)

Cálculo de la tensión máxima de rotura y la elongación relativa para un film de Quistosano_Carvacrol al 0,05 % de NA Dellite Expandida

PROBETA	Dimensiones		Espesor(mm)	Peso(g)	Sección(mm ²)	Area(mm ²)	Area (m ²)	Gramaje (g/m ²)	Fuerza	Elongación	Separación	Elongación	Tensión
Longitud(mm)	Anchura(mm)	máxima de							relativa (%)				
0,05NA2-1	75,000	25,400	0,133	0,245	3,371	1905,000	0,001905	128,766	76,641	24,188	50,000	48,376	22,738
0,05NA2-2	75,000	25,400	0,109	0,217	2,774	1905,000	0,001905	113,806	39,396	8,566	50,000	17,132	14,204
0,05NA2-3	75,000	25,400	0,114	0,215	2,893	1905,000	0,001905	112,598	61,115	19,967	50,000	39,934	21,125
0,05NA2-4	75,000	25,400	0,076	0,159	1,920	1905,000	0,001905	83,307	43,992	15,820	50,000	31,640	22,909
0,05NA2-5	75,000	25,400	0,111	0,210	2,824	1905,000	0,001905	110,026	53,195	12,345	50,000	24,690	18,833
0,05NA2-6	75,000	25,400	0,074	0,158	1,880	1905,000	0,001905	82,940	56,427	18,748	50,000	37,496	30,021
0,05NA2-7	75,000	25,400	0,123	0,245	3,132	1905,000	0,001905	128,504	81,822	24,642	50,000	49,284	26,126
0,05NA2-8	75,000	25,400	0,085	0,174	2,167	1905,000	0,001905	91,549	53,326	18,034	50,000	36,068	24,612
0,05NA2-9	75,000	25,400	0,079	0,170	2,009	1905,000	0,001905	88,976	47,847	16,777	50,000	33,554	23,815
0,05NA2-10	75,000	25,400	0,130	0,239	3,294	1905,000	0,001905	125,617	80,445	19,359	50,000	38,718	24,419
Media	75,000	25,400	0,103	0,203	2,626	1905,000	0,002	106,609	59,420	17,845	50,000	35,689	22,880
DesvStd	0,000	0,000	0,023	0,035	0,581	0,000	0,000	18,475	15,279	4,895	0,000	9,790	4,250

m)

Cálculo de la tensión máxima de rotura y la elongación relativa para un film de Quistosano_Carvacrol al 0,1 % de NA Dellite Expandida

PROBETA	Dimensiones		Espesor(mm)	Peso(g)	Sección(mm ²)	Area(mm ²)	Area (m ²)	Gramaje (g/m ²)	Fuerza	Elongación	Separación	Elongación	Tensión
Longitud(mm)	Anchura(mm)	máxima de							relativa (%)				
0,1NA2-1	75,000	25,400	0,079	0,184	2,017	1905,000	0,001905	96,378	56,918	15,689	50,000	31,378	28,223
0,1NA2-2	75,000	25,400	0,081	0,182	2,052	1905,000	0,001905	95,748	62,857	21,698	50,000	43,396	30,627
0,1NA2-3	75,000	25,400	0,098	0,215	2,487	1905,000	0,001905	112,861	64,144	17,183	50,000	34,366	25,795
0,1NA2-4	75,000	25,400	0,061	0,147	1,539	1905,000	0,001905	77,165	36,285	5,426	50,000	10,852	23,573
0,1NA2-5	75,000	25,400	0,076	0,173	1,920	1905,000	0,001905	90,971	64,046	24,262	50,000	48,524	33,353
0,1NA2-6	75,000	25,400	0,097	0,218	2,464	1905,000	0,001905	114,331	70,498	19,001	50,000	38,002	28,614
0,1NA2-7	75,000	25,400	0,097	0,223	2,451	1905,000	0,001905	117,270	73,093	21,820	50,000	43,640	29,820
0,1NA2-8	75,000	25,400	0,075	0,171	1,905	1905,000	0,001905	89,974	66,915	26,946	50,000	53,892	35,126
0,1NA2-9	75,000	25,400	0,067	0,151	1,702	1905,000	0,001905	79,318	58,047	21,154	50,000	42,308	34,109
0,1NA2-10	75,000	25,400	0,111	0,243	2,824	1905,000	0,001905	127,402	75,086	16,502	50,000	33,004	26,584
Media	75,000	25,400	0,084	0,191	2,136	1905,000	0,002	100,142	62,789	18,968	50,000	37,936	29,582
DesvStd	0,000	0,000	0,016	0,032	0,404	0,000	0,000	16,938	11,039	5,920	0,000	11,841	3,783

n)

Cálculo de la tensión máxima de rotura y la elongación relativa para un film de Quistosano_Carvacrol al 0,2 % de NA Dellite Expandida

PROBETA	Dimensiones		Espesor(mm)	Peso(g)	Sección(mm2)	Area(mm2)	Area (m2)	Gramaje (g/m2)	Fuerza máxima de rotura (N)	Elongación máxima: L2 (mm)	Separación pinzas: L0 (mm)	Elongación relativa (%)	Tensión máxima de rotura
	Longitud(mm)	Anchura(mm)											(N/mm2)
0,2NA2-1	75,000	25,400	0,063	0,155	1,605	1905,000	0,001905	81,417	40,130	18,590	50,000	37,180	24,999
0,2NA2-2	75,000	25,400	0,064	0,158	1,621	1905,000	0,001905	82,730	53,040	27,210	50,000	54,420	32,730
0,2NA2-3	75,000	25,400	0,075	0,181	1,908	1905,000	0,001905	94,908	64,250	28,290	50,000	56,580	33,682
0,2NA2-4	75,000	25,400	0,073	0,168	1,847	1905,000	0,001905	87,927	53,500	24,540	50,000	49,080	28,972
0,2NA2-5	75,000	25,400	0,066	0,154	1,669	1905,000	0,001905	80,945	62,318	21,039	50,000	42,078	37,343
0,2NA2-6	75,000	25,400	0,068	0,158	1,732	1905,000	0,001905	82,730	58,945	20,306	50,000	40,612	34,027
0,2NA2-7	75,000	25,400	0,053	0,128	1,349	1905,000	0,001905	67,087	51,512	19,567	50,000	39,134	38,193
0,2NA2-8	75,000	25,400	0,080	0,182	2,029	1905,000	0,001905	95,276	72,835	22,870	50,000	45,740	35,889
0,2NA2-9	75,000	25,400	0,082	0,191	2,083	1905,000	0,001905	100,367	78,902	21,430	50,000	42,860	37,882
0,2NA2-10	75,000	25,400	0,071	0,171	1,806	1905,000	0,001905	89,816	73,051	21,481	50,000	42,962	40,451
Media	75,000	25,400	0,069	0,164	1,765	1905,000	0,002	86,320	60,848	22,532	50,000	45,065	34,417
DesvStd	0,000	0,000	0,009	0,018	0,218	0,000	0,000	9,514	11,866	3,215	0,000	6,430	4,658

7.1.2 PROPIEDADES BARRERA. PERMEABILIDAD AL VAPOR DE AGUA (WVP)

Tabla 7: Propiedades Barrera frente al vapor de agua calculada en la presente investigación. WVP (g-mm/kPa-h-m²)

	Q NA1-0,05%	Q NA1-0,1%	Q NA1-0,2%	Q NA2-0,05%	Q NA2-0,1%	Q NA2-0,2%	QUITO
MEDIA	2,45	2,44	2,19	2,66	2,25	1,96	2,81
DESVIACIÓN	0,47	0,44	0,38	0,25	0,53	0,33	0,27
CV	19,24	17,94	17,42	9,50	23,41	17,03	9,75

	QC NA1-0,05%	QC NA1-0,1%	QC NA1-0,2%	QC NA2-0,05%	QC NA2-0,1%	QC NA2-0,2%	QUITO_CARV
MEDIA	2,36	2,51	2,51	2,61	2,77	2,18	2,69
DESVIACIÓN	0,29	0,44	0,38	0,55	0,18	0,22	0,40
CV	12,40	17,41	15,24	21,21	6,48	10,24	14,74

A continuación se muestra un ejemplo del cálculo de la permeabilidad a vapor de agua a partir de los 5 datos de peso tomados durante el ensayo junto a los datos de espesor de los films.

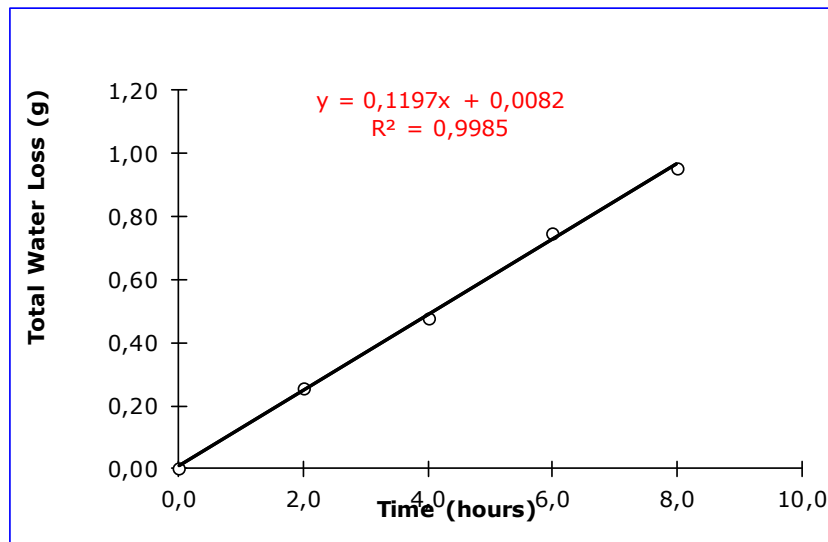
Description: 0,1NA1

Cup 1

Date:

Film Thickness (micras)		Clock Time			Gross Wt. (g)	Expt. Time (hr)	Water Loss (g)	Grams Lost Per Hour
83	77	day	hr	min				
67	94	1	10	30	106,9057	0,0	0,0000	
79	91	1	12	30	106,6485	2,0	0,2572	0,1286
83	83	1	14	30	106,427	4,0	0,4787	0,1107
94	74	1	16	30	106,1586	6,0	0,7471	0,1342
Avg thickness (mm)	0,0825	1	18	30	<u>105,9535</u>	8,0	0,9522	0,1026

permeability 2,42
rh undernith 76,13%



R Squared: 0,9985

Average Temp (°C) 22,00 °C

WVTR measured 59,06514
(g/h m²)

Sat'd Vapor Press (Pa) 2642,0

- Cup losses (g/h) 0,00000

Diffusivity (m²/sec) 2,75E-05

Film WVTR 59,0651
(g/h-m²)

Film Area(m²) 2,03E-03

Film Molar flux 0,00091073
(mol/m² s)

Starting vol water (ml) 6

Partial Pressure (Pa) 2011,29
at underside of film

Start ht (m) 0,0077

Final ht (m) 0,0082

mean ht (m) 0,0079

Relative Humidity 76,13%

Permeability 2,42276
(g-mm/kPa-h-m²)

Permeance 29,3668
(g/kPa-h-m²)

Figura 29: Cálculos realizados para la obtención de la permeabilidad en películas basadas en quitosano con NA Dellite

7.2 PROPIEDADES FÍSICAS

7.2.1 HUMEDAD

Tabla 8: Cálculo del porcentaje de humedad

FILM		P. inicial (g)	P. final (g)	%	Media
Q 0,05 % NA 1	1	0,13	0,11	17,58	17,93
	2	0,12	0,10	18,16	
	3	0,11	0,09	18,05	
Q 0,1 % NA 1	1	0,08	0,07	19,71	19,68
	2	0,12	0,09	19,95	
	3	0,09	0,07	19,39	
Q 0,2 % NA 1	1	0,15	0,13	17,77	17,56
	2	0,16	0,13	17,28	
	3	0,16	0,13	17,62	
Q 0,05 % NA 2	1	0,12	0,10	19,35	17,52
	2	0,14	0,12	14,58	
	3	0,09	0,08	18,64	
Q 0,1 % NA 2	1	0,16	0,13	17,77	19,74
	2	0,05	0,04	20,96	
	3	0,06	0,05	20,48	
Q 0,2 % NA 2	1	0,12	0,10	17,85	17,89
	2	0,15	0,12	17,76	
	3	0,13	0,11	18,06	
QC 0,05 % NA 1	1	0,22	0,16	27,02	27,77
	2	0,18	0,13	26,97	
	3	0,19	0,13	29,32	
QC 0,1 % NA 1	1	0,23	0,17	27,03	28,03
	2	0,19	0,13	29,45	
	3	0,21	0,15	27,59	
QC 0,2 % NA 1	1	0,14	0,09	31,21	29,57
	2	0,16	0,11	27,32	
	3	0,08	0,06	30,17	
QC 0,05 % NA 2	1	0,13	0,09	29,99	29,02
	2	0,10	0,07	27,53	
	3	0,16	0,11	29,55	
QC 0,1 % NA 2	1	0,12	0,09	27,38	27,75
	2	0,21	0,16	27,18	
	3	0,14	0,10	28,69	
QC 0,2 % NA 2	1	0,14	0,11	25,07	27,00
	2	0,16	0,11	28,76	
	3	0,15	0,11	27,16	
Control Q	1	0,17	0,13	22,55	20,75
	2	0,15	0,12	20,01	
	3	0,16	0,12	19,69	
Contro QC	1	0,16	0,11	30,79	30,75
	2	0,20	0,14	31,70	
	3	0,25	0,18	29,76	

7.2.2 SOLUBILIDAD

Tabla 9: Cálculo del porcentaje de solubilidad

Fornulación	Num.	Po	P1	% solubilidad en agua	
Q 0,05 % NA 1	1	0,0642	0,0489	23,83	26,69
	2	0,0643	0,046	28,46	2,50
	3	0,0778	0,0562	27,76	
Q 0,1 % NA 1	1	0,079	0,0529	33,04	33,14
	2	0,0956	0,0612	35,98	2,80
	3	0,0816	0,0568	30,39	
Q 0,2 % NA 1	1	0,0425	0,0309	27,29	32,16
	2	0,0516	0,0376	27,13	8,57
	3	0,0604	0,035	42,05	
Q 0,05 % NA 2	1	0,0589	0,042	28,69	26,73
	2	0,0507	0,0384	24,26	2,26
	3	0,054	0,0393	27,22	
Q 0,1 % NA 2	1	0,0744	0,0531	28,63	24,93
	2	0,0563	0,042	25,40	3,96
	3	0,0631	0,05	20,76	
Q 0,2 % NA 2	1	0,0725	0,0615	15,17	15,13
	2	0,0449	0,0382	14,92	0,19
	3	0,0719	0,0609	15,30	
QC 0,05 % NA 1	1	0,1044	0,084	19,54	21,60
	2	0,0787	0,0595	24,40	2,51
	3	0,1342	0,1062	20,86	
QC 0,1 % NA 1	1	0,0652	0,0546	16,26	18,36
	2	0,0661	0,0536	18,91	1,89
	3	0,0698	0,0559	19,91	
QC 0,2 % NA 1	1	0,0812	0,067	17,49	17,41
	2	0,0825	0,0694	15,88	1,50
	3	0,0784	0,0636	18,88	
QC 0,05 % NA 2	1	0,0548	0,0449	18,07	18,78
	2	0,0688	0,0568	17,44	1,81
	3	0,0552	0,0437	20,83	
QC 0,1 % NA 2	1	0,0373	0,0289	22,52	26,86
	2	0,0525	0,0362	31,05	4,27
	3	0,0711	0,0519	27,00	
QC 0,2 % NA 2	1	0,0832	0,0603	27,52	24,17
	2	0,0589	0,048	18,51	4,93
	3	0,0744	0,0547	26,48	
Control Q	1	0,0753	0,0547	27,36	28,30
	2	0,0534	0,0381	28,65	0,82
	3	0,045	0,032	28,89	
Contro QC	1	0,1438	0,102	29,07	29,20
	2	0,069	0,0492	28,70	0,58
	3	0,0687	0,0482	29,84	

Po= Peso inicial tras 105 °C a peso constante

P1= Peso final tras solubilizar y secar a 105 °C a hasta peso constante

7.2.3 COLOR

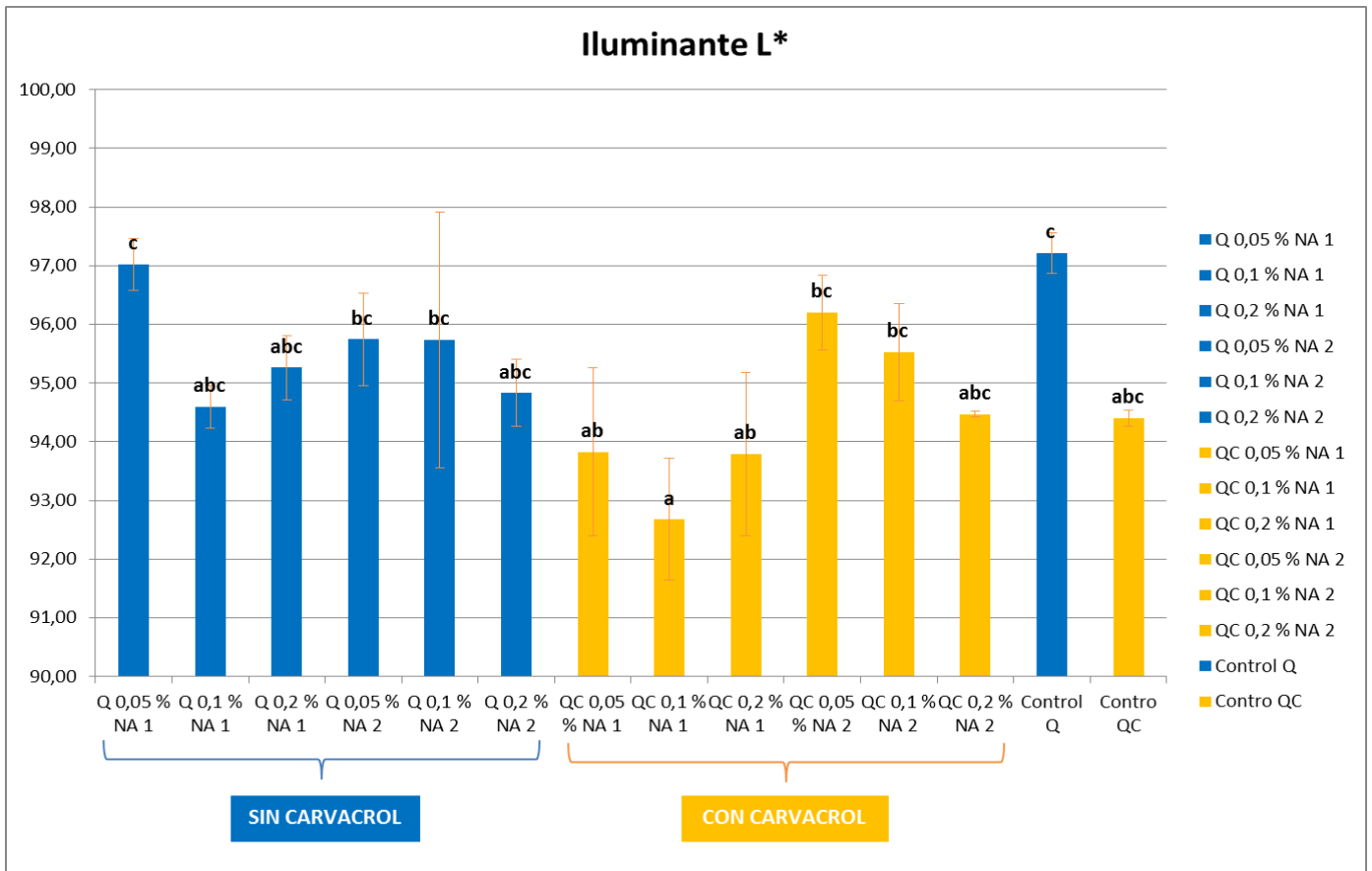


Figura 30: Diagrama de barras de la coordenada L* de color de los films de quitosano estudiados en el presente proyecto de investigación

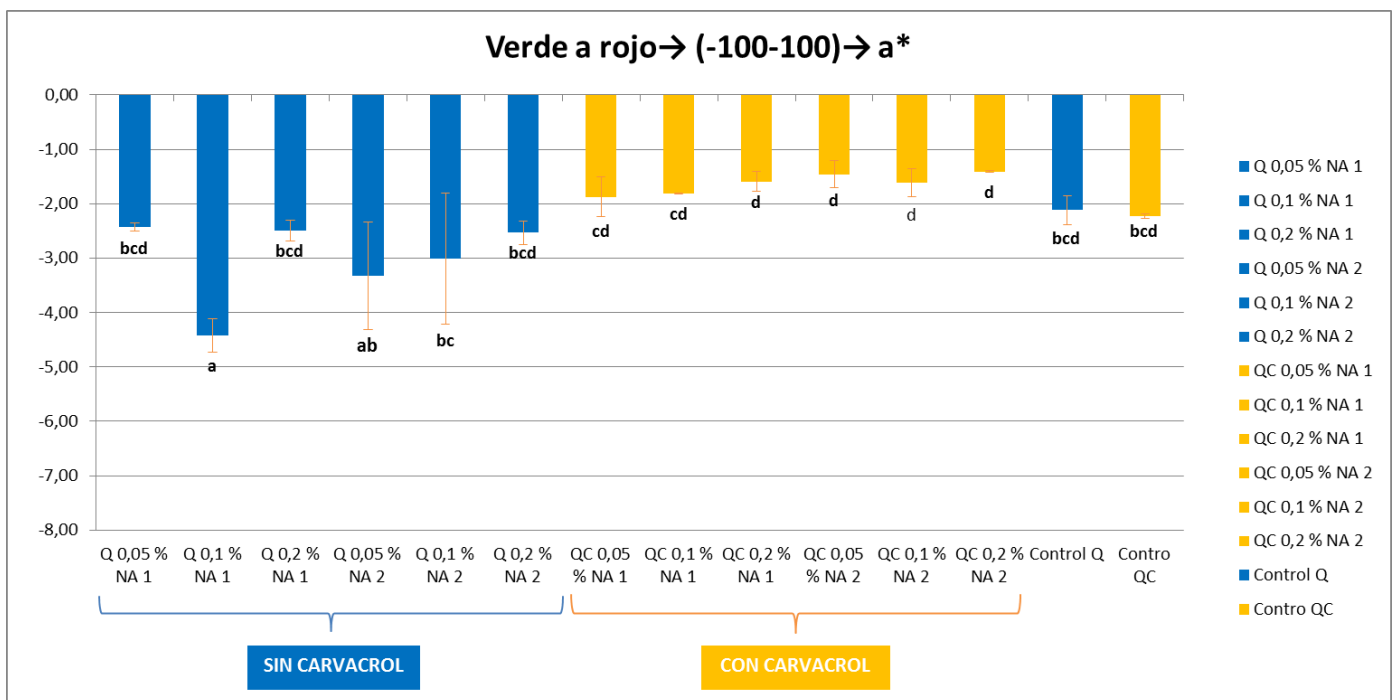


Figura 31: Diagrama de barras de la coordenada a* de color de los films de quitosano estudiados en el presente proyecto de investigación

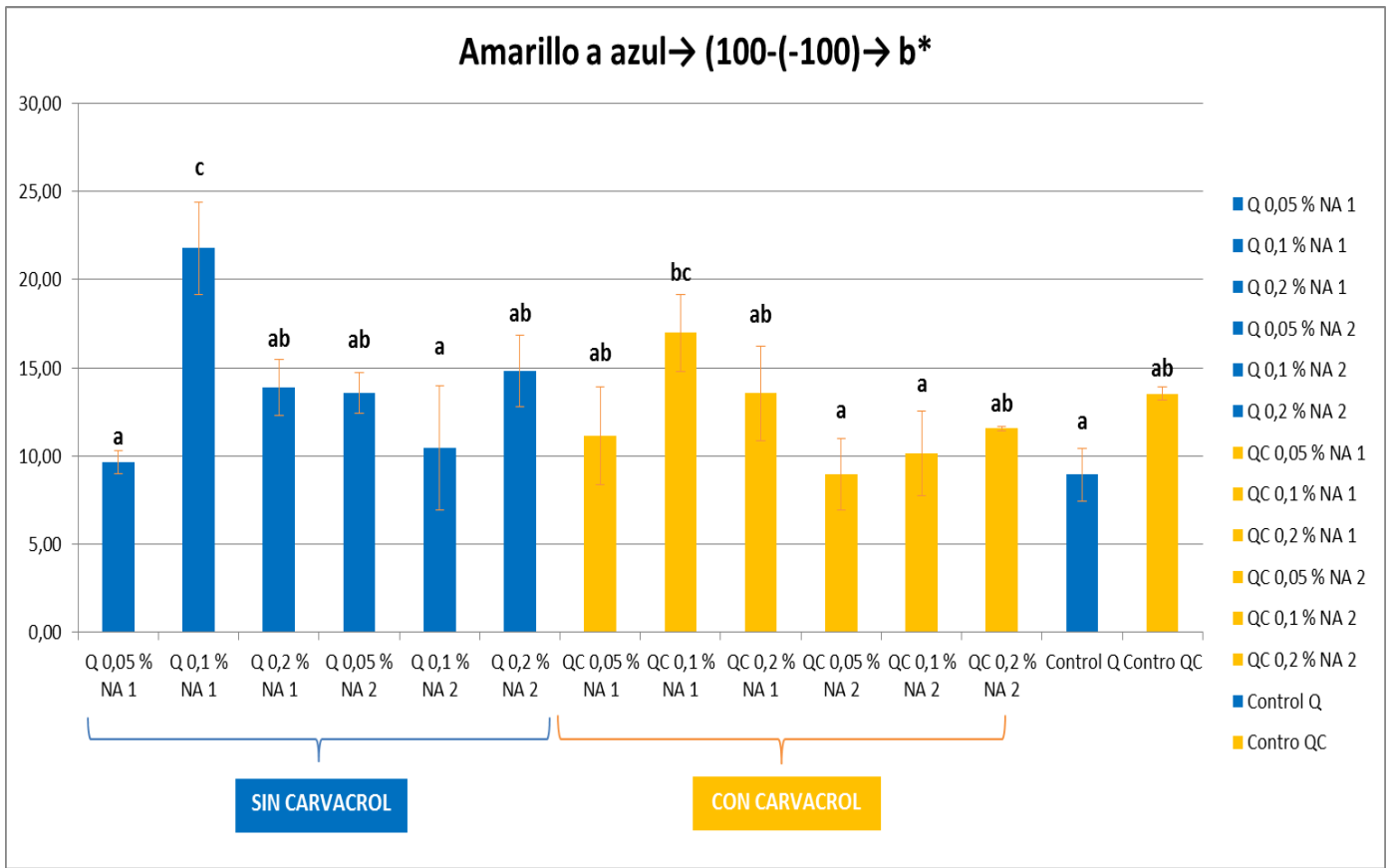


Figura 32: Diagrama de barras de la coordenada b* de color de los films de quitosano estudiados en el presente proyecto de investigación

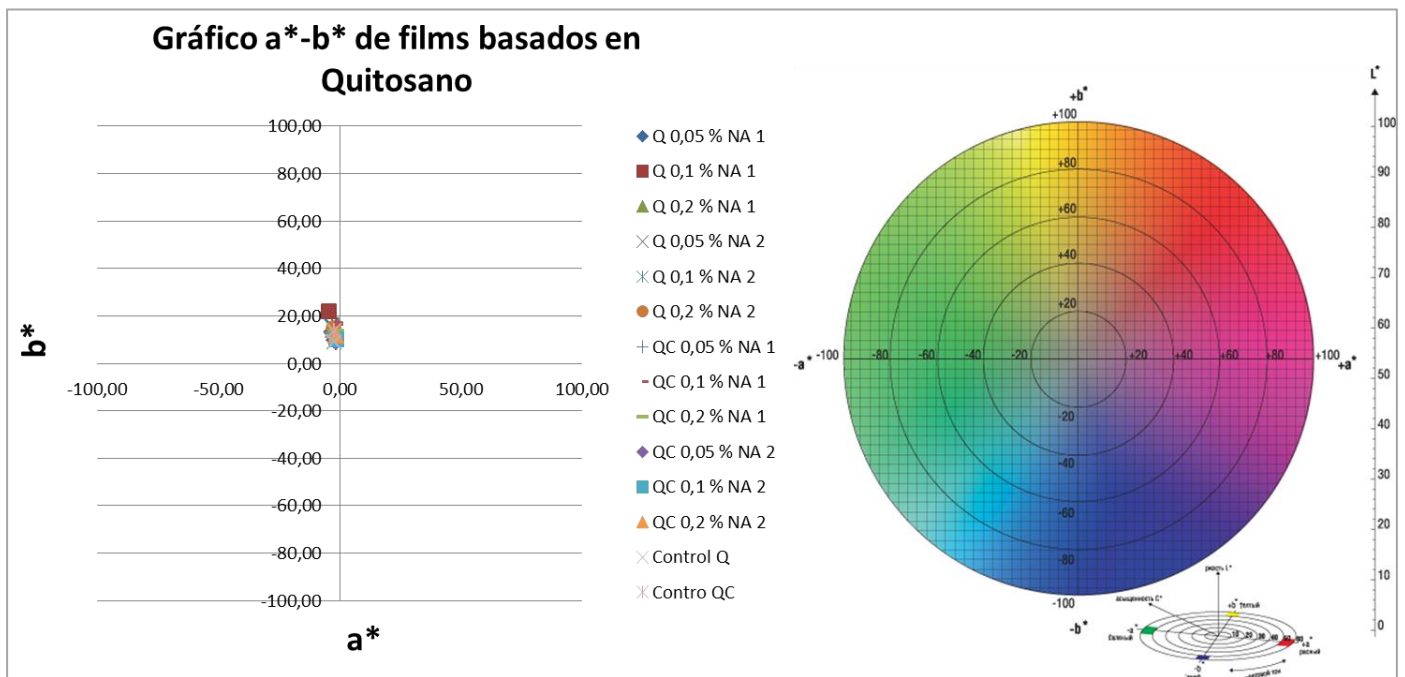


Figura 33: Diagrama de puntos de las coordenadas a*-b* junto y espacio de color Cie-LAB

Escuela Técnica Superior de Ingenieros Agrónomos
Nekazaritzako Goi Mailako Eskola Teknikoa

Campus de Arrosadía / Arrosadiko Campusa
31006 Pamplona (Navarra) / Iruñea (Nafarroa)
Tel.: 948 16 91 85 – Fax: 948 16 91 87
etsia@unavarra.es

upna
Universidad
Pública de Navarra
Nafarroako
Unibertsitate Publikoa

Autorización para la Comunicación Pública y Reproducción Parcial de Trabajos Fin de Máster presentados y defendidos en la Escuela Técnica Superior de Ingenieros Agrónomos de la Universidad Pública de Navarra.

Baimena, Nafarroako Unibertsitate Publikoko Nekazaritza Ingeniarien Goi Mailako Eskola Teknikoan aurkezten diren eta defenditzen diren Master Amaierako Lanen jakinarazpen publikoa eta zati batean erreprodukzioa egiteko.

D/D^a JUAN IGNACIO HATE CABALLERO
autor(a) y D/D^a GAIZKA GARDE AQUIERDO
profesor(a) director(a) del TFM titulado EFEECTO DE LA ADICIÓN, TIPO Y CONCENTRACIÓN DE NANOCARCILLA SOBRE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS Y DE BARRERA DE PELÍCULAS BIODEGRADABLES BASADAS EN GLUTOSANO.

_____ jaunak/andreak eta
_____ jaunak/andreak

NO AUTORIZAN la integración de ese TFM en el repositorio digital de la Biblioteca de la Universidad

izeneko MALaren egile eta irakasle zuzendari baitira,

AUTORIZAN EXPRESAMENTE la integración de este TFM en el repositorio digital de la Biblioteca de la Universidad para

EZ DUTE BAIMENA EMATEN MAL hori Unibertsitateko Liburutegiaren biltegi digitalean sartzeko

LA COMUNICACIÓN Y REPRODUCCIÓN PARCIAL PÚBLICA

ESPRESUKI BAIMENA EMATEN DUTE MAL hori Unibertsitateko Liburutegiaren biltegi digitalean sartzeko, honako xede honekin:

LA COMUNICACIÓN Y REPRODUCCIÓN PARCIAL RESTRINGIDA A LOS MIEMBROS DE LA COMUNIDAD UNIVERSITARIA. LA RESTRICCIÓN TENDRÁ UN PERIODO DE EMBARGO DE 6 MESES

JENDARTEAN JAKINARAZTEKO ETA ZATI BATEAN ERREPRODUZITZEKO

SOILIK UNIBERTSITATEKO KIDEEN ARTEAN JAKINARAZTEKO ETA ZATI BATEAN ERREPRODUZITZEKO. BAIMEN MURRIZKETA HORREK 6 HILABETEKO ENBARGO-EPEA IZANGO DU.

El depósito, la consulta y la reproducción parcial de este TFM se autorizan únicamente para fines de conservación, estudio e investigación sin finalidad lucrativa, según reza la Ley 23/2006, por la que se modifica el texto refundido de la Ley de Propiedad Intelectual.

MAL honen gordailua, kontsulta eta zati bateko erreprodukzioa soilik baimentzen dira irabazi asmorik gabeko kontserbazio, azterlan eta ikerketarako, Jabetza Intelektualari buruzko Legearen testuategina aldatzen duen 23/2006 Legeari jarraikiz.

La reproducción del texto se hará sólo con citas breves e indicando siempre el autor y la fuente.

Testuaren erreprodukzioa aipu laburrekin soilik, eta, betiere, egilea eta iturria adierazita egingo da.

Pamplona 17 de JUNIO de 2014

Iruñean, 17 (e)ko _____ aren _____ (e)(a)n

El autor o autora / Egilea

El Director o Directora / Zuzendaria

Fdo./Stua. _____

Fdo./Stua. _____