

**PROYECTO FINAL DE INGENIERÍA**  
**DESARROLLO DE UN FILM BIOPLÁSTICO COMESTIBLE**  
**PARA REDUCIR EL PARDEAMIENTO ENZIMÁTICO EN**  
**FRUTAS DESHIDRATADAS**

**Curubeto, Nicolás – LU 1028152**

Ingeniería en Alimentos

Tutor:

**Senss Freese, Maia, Facultad de Ingeniería y Ciencias Exactas, UADE**  
**Laboratorios Argentinos Farmesa**

Cotutor:

**Heinke, Nora María Eugenia, Servicio de Envases y Productos**  
**Domisanitarios, Instituto Nacional de Alimentos, INAL**

Diciembre 15, 2016



**UADE**

**UNIVERSIDAD ARGENTINA DE LA EMPRESA**  
**FACULTAD DE INGENIERÍA Y CIENCIAS EXACTAS**

## **Agradecimientos**

Quiero agradecer a todas las personas que han hecho que este Proyecto final de Ingeniería salga adelante, por su apoyo constante, confianza y enseñanza.

Me encuentro especialmente agradecido hacia mis dos directoras de tesis, la Lic. Maia Senss Freese y la Lic. Nora María Eugenia Heinke quienes, con dedicación y paciencia, me han sabido ayudar, guiar y acompañar en este camino de aprendizaje.

Le agradezco también al personal de FARMESA y a la Facultad de Ingeniería y Ciencias Exactas de la UADE, por haberme facilitado siempre los medios suficientes que necesité. Además, quiero destacar la colaboración de Jorge y Claudio Batisti en la realización del diseño y mecanizado del vapómetro, una pieza importante que utilicé en este Proyecto.

Por último, agradecer profundamente a mi familia y amigos por motivarme y ayudarme cada día a transitar con firmeza el camino de la superación.

---

## Resumen

### **DESARROLLO DE UN FILM BIOPLÁSTICO COMESTIBLE PARA REDUCIR EL PARDEAMIENTO ENZIMÁTICO EN FRUTAS DESHIDRATADAS**

La investigación de nuevos y mejores materiales de empaque en alimentos, puede ofrecer aplicaciones interesantes como el desarrollo de películas comestibles con propiedades particulares. El objetivo de este trabajo, fue estudiar y desarrollar una película comestible a base de hidrocoloides y otras materias primas que permita disminuir el pardeamiento enzimático en frutas deshidratadas. Se evaluaron películas que contenían algunos de los siguientes ingredientes: carragenina  $\kappa$ -refinada y  $\kappa$ -semirrefinada, almidón de maíz y de papa, goma konjac, sorbitol y glicerol como plastificantes. Estudios de propiedades mecánicas, colorimétricos y de espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) fueron realizados para caracterizar las películas formuladas y su aplicación en banana deshidratada. Además, se realizó el diseño y mecanizado de un vapómetro a medida, clave para medir la permeabilidad al vapor de agua de las películas. Los resultados colorimétricos, indicaron que la película con la fórmula I presentó valores de luminosidad ( $L^*$ ) similares a los encontrados cuando se usó metabisulfito de sodio al 0,5% (p/p), comúnmente usado en la industria. La inclusión de los antioxidantes en las películas no trajo resultados favorables, a valores de  $\text{pH} < 4$  experimentaron pardeamiento no enzimático. En particular, se encontró que este oscurecimiento puede estar favorecido por la presencia de ácido ascórbico que al oxidarse posibilita la formación de furfural (pardo). La película C, con alto contenido de sorbitol, presentó un alargamiento a la rotura significativamente mayor ( $p < 0,05$ ) a las demás muestras evaluadas. La permeabilidad al vapor de agua, estuvo muy influenciada por el carácter hidrofílico de los hidrocoloides usados; también pudo observarse que el agregado de antioxidantes favorece esta permeabilidad. La técnica FTIR permitió evidenciar las interacciones moleculares entre los componentes de las películas.

*Palabras clave:* películas comestibles, carragenina, pardeamiento

---

## Abstract

### DEVELOPMENT OF AN EDIBLE FILM TO REDUCE ENZYMATIC BROWNING IN DRIED FRUITS

Research into new and better materials in food packaging, can provide interesting applications such as the development of edible films with particular properties. The aim of this work was to study and develop an edible film composed by mixtures of hydrocolloids and other raw materials that manages to decrease enzymatic browning in dried fruit. Some films containing the following ingredients have been analyzed: refined and semi-refined k-carrageenan, corn starch and potato starch, konjac gum, sorbitol and glycerol as plasticizers. Studies regarding mechanical properties, optical properties and Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR) were carried out to characterize the composite films and its applications in dried banana. Furthermore, the design and machining of a vapometer was performed, which showed a key role to measure water vapor permeability of films. The colorimetric results of the film with formula I indicated that the brightness values ( $L^*$ ) were like those found when sodium metabisulfite was used. The addition of antioxidants did not bring favorable results in the films, those with  $\text{pH} < 4$  favored non-enzymatic browning. It was found that this darkening can be attributed for the presence of ascorbic acid, which when oxidized allows the formation of furfural (brown). Film C, with a high composition of sorbitol, presented a significantly higher ( $p < 0.05$ ) elongation at break. The hydrophilicity of hydrocolloids used had a great influence in the water vapour permeability, and it could also be observed that the addition of antioxidants enhanced such permeability. The FTIR technique allowed to see molecular interactions between the components of the films.

*Keywords:* edible films, carrageenan, browning

## Índice

Resumen .....	3
Abstract.....	4
1. Introducción.....	9
1.1. Bioplásticos y biopolímeros.....	10
1.2. Algas como alternativa a la producción de bio-plásticos .....	13
1.3. Biopolímeros usados en películas.....	13
1.3.1 Polisacáridos .....	13
1.3.1.1. Almidón .....	15
1.3.1.2. Quitosano .....	16
1.3.1.3. Celulosa .....	16
1.3.1.4. Carragenina.....	17
1.3.1.5. Alginato .....	18
1.3.1.6. Galactomanano .....	18
1.3.1.7. Glucomanano .....	19
1.3.2 Proteínas.....	20
1.3.3 Lípidos .....	21
1.4. Plastificantes usados en películas comestibles .....	21
1.5. Pardeamiento enzimático y antioxidantes usados en alimentos .....	22
1.5.1 Antioxidantes usados en alimentos.....	23
1.6. Objetivo .....	24

2.	Materiales y métodos .....	26
2.1.	Materiales.....	26
2.2.	Ensayos preliminares .....	26
2.2.1	Método de realización del film .....	27
2.2.2	Método de aplicación del film en banana y manzana .....	29
2.2.3	Ensayo preliminar de diferentes formulaciones de film en banana y manzana	30
2.2.4	Ensayo preliminar de diferentes antioxidantes y su efecto en el film	31
2.3.	Estudio colorimétrico de vida útil y caracterización de las películas .....	31
2.4.	Caracterización de las películas y las muestras de banana .....	34
2.4.1	Propiedades de los parámetros cromáticos .....	34
2.4.2	Espectrometría infrarroja por Transformada de Fourier .....	35
2.4.3	Determinación de humedad y pick-up .....	37
2.4.4	Determinación de actividad acuosa .....	38
2.4.5	Propiedades mecánicas .....	39
2.4.6	Solubilidad en agua.....	40
2.4.7	Permeabilidad al vapor de agua .....	41
2.5.	Análisis estadístico .....	43
3.	Resultados y discusión.....	45
3.1.	Resultados de la caracterización de las películas.....	45
3.1.1.	Propiedades de los parámetros cromáticos .....	45

3.1.2	Espectroscopía infrarroja por Transformada de Fourier .....	51
3.1.3	Actividad acuosa, contenido de humedad y solubilidad en agua .....	56
3.1.4	Propiedades mecánicas .....	58
3.1.5	Permeabilidad al vapor de agua .....	62
3.2.	Resultados de los análisis realizados a las rodajas de banana .....	66
3.3.	Resultados del estudio colorimétrico de vida útil de las rodajas de banana 67	
4.	Conclusión .....	73
5.	Glosario.....	74
	Bibliografía.....	76
	ANEXO A: Tablas de resultados obtenidos .....	82
	ANEXO B: Mecanizado del vapómetro.....	89

# INTRODUCCIÓN



---

## 1. Introducción

En los últimos años, ha crecido el interés en la investigación y perfeccionamiento de técnicas que permitan desarrollar nuevos y mejores materiales para el envasado de alimentos. El campo de investigación referido a biopolímeros ha sido, sin duda, uno de los cuales ha tenido un gran avance.

Frutas y verduras mínimamente procesadas combinan tres características muy apreciadas por los consumidores: son frescas, saludables y con un mínimo tiempo de preparación para el consumo. Las operaciones de proceso mínimas (llamadas en inglés “mild technologies”) necesarias para producir alimentos cortados listos para el consumo pueden ser: pelado, cortado, lavado, tratado con agentes sanitizantes y secado. Éstas operaciones, alteran la integridad física de las frutas y verduras, haciéndolas a menudo, más perecederas (Corbo, *et al.*, 2006). Luego de la cosecha y el procesado de frutas y verduras, ciertos factores como la respiración, transpiración, actividad enzimática de los tejidos y la proliferación de microorganismos, aceleran su degradación produciendo pérdida de textura, pardeamiento enzimático y procesos de oxidación. Por lo tanto, es tan importante actuar durante la etapa del procesamiento como del packaging, el cual puede representar una eficaz barrera frente al deterioro cualitativo del producto (Galgano, *et al.*, 2015).

Las empresas productoras de alimentos, usan tradicionalmente películas poliméricas como el polietileno (PE), polipropileno (PP) y poliestireno (PS) para envasar frutas y verduras. Estos materiales, permiten extender la duración de los alimentos en la góndola a bajos costos y buenas propiedades mecánicas, actuando como barrera al oxígeno y dióxido de carbono (Siracusa, *et al.*, 2008). Hoy en día, existe una tendencia creciente en el sector productivo de frutas y verduras envasadas para reemplazar el packaging de origen petroquímico por uno más amigable con el medio ambiente, llamado en inglés eco-friendly (Tharanthan, 2003). De todas formas, este packaging todavía representa un nicho de mercado debido a los costos de producción y aptitudes frente a materiales plásticos tradicionales (Del Nobile, *et al.*, 2009a).

La tecnología de los alimentos junto con modernas tecnologías de envasado, continúan permitiendo lograr alimentos y bebidas que son no solo durables en el tiempo, sino

también sabrosos y atractivos. Algunas de las innovaciones recientes en materiales de envasado sostenible son aquellas realizadas en envases de base biológica. *Los consumidores demandan envases puros, honestos y responsables con el medio ambiente* (Instituto Argentino del Envase, 2015). Como respuesta a esta necesidad, en los últimos años, han surgido los denominados polímeros biodegradables. Estos materiales están compuestos principalmente de materias primas renovables de origen animal, vegetal y microbiano. Los polímeros biodegradables son capaces de transformarse en sustancias sencillas (como puede ser dióxido de carbono y agua) y biomasa a partir de la acción enzimática de microorganismos presentes en el medio. Las condiciones del ambiente como: humedad, flora microbiana y oxígeno determinan la velocidad de degradación. Actualmente, los polímeros biodegradables se aplican a fabricar empaques activos, películas comestibles y empaques biodegradables en frutas, verduras, carnes y otros alimentos (Parzanese, 2013).

En este marco, las películas comestibles o edible films, como suelen llamarse en inglés, se definen como una lámina fina y flexible producida a partir de un material posible de ser consumido. Estas películas, según su composición, actúan como barreras frente a gases, nutrientes y humedad, logrando así disminuir el deterioro de alimentos.

La investigación de películas comestibles en los últimos años, estuvo en su mayor medida, avocada a la investigación de láminas que actúen como soporte de antimicrobianos, antioxidantes, etc. Al actuar como un soporte, el film permite producir un efecto funcional localizado y eficiente en el alimento, ya sea disminuyendo la concentración global del aditivo o liberando gradualmente su efecto. Esto último dio origen al término “packaging activo”, lo que permitió abrir un nuevo campo de investigación orientado a envases que no solo contienen y protegen, sino también suministran compuestos que preservan los alimentos.

## **1.1. Bioplásticos y biopolímeros**

Según European Bioplastics, un material plástico es definido como un bioplástico si es producido a partir de biomasa (biobased, en inglés), es biodegradable, o ambas propiedades. Cabe destacar que el término “biobased” no es equivalente a biodegradable ya que, esta última propiedad depende de la estructura química del material y no del origen; plásticos producidos 100% a partir de biomasa pueden no ser biodegradables, y plásticos

producidos 100% a partir de recursos fósiles pueden ser biodegradables. Galgano *et al.*, (2015) explica que el tipo de enlace químico del material, define cuándo y en cuánto tiempo pueden los microorganismos biodegradarlo. Ver Figura 1.

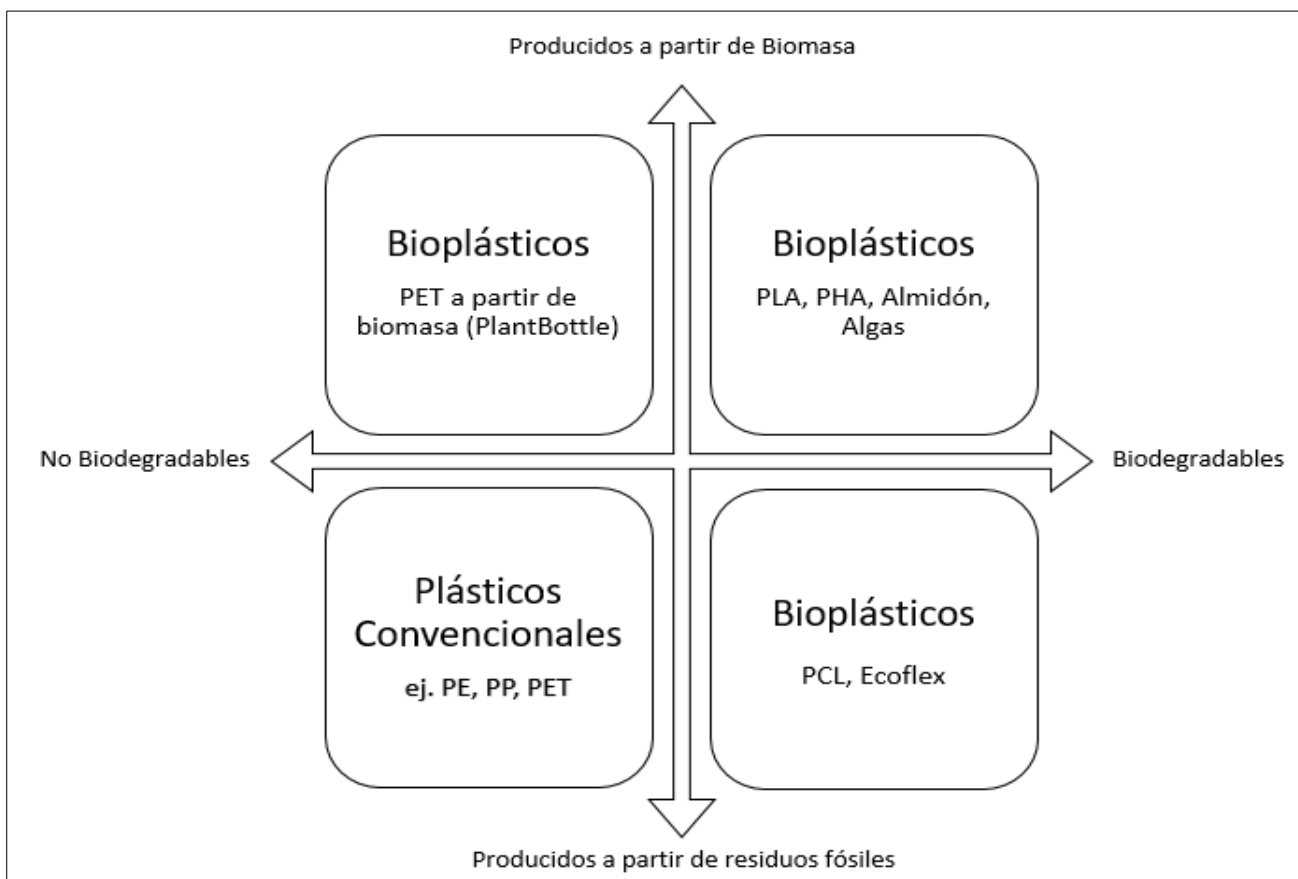


Figura 1. Categorías de bioplásticos adaptada de European Bioplastics

Los polímeros, son estructuras de alto peso molecular formadas por largas cadenas de macromoléculas de monómeros. Cada macromolécula tiene características particulares que dependen de su composición y afectan a las propiedades del polímero. Entre los biopolímeros más conocidos, se encuentran: almidón, las proteínas y los péptidos, el ADN y ARN, etc. Los biopolímeros derivan de fuentes renovables y naturales, a diferencia de los envases plásticos sintéticos que provienen de residuos fósiles derivados del petróleo. Dependiendo del método de producción, los biopolímeros se clasifican en:

- I. Polímeros extraídos de la biomasa: polisacáridos como el almidón, la celulosa y las algas, proteínas como la caseína y el gluten, y lípidos. (Galgano, *et al.*, 2015)
- II. Polímeros producidos por la síntesis química “clásica” a partir de derivados de biomonomeros renovables: un buen ejemplo, es el PLA o Ácido poliláctico, un biopolíester polimerizado a partir de monómeros de ácido láctico. Estos últimos, son producidos a través de la fermentación de hidratos de carbono, por ejemplo, del maíz. (Galgano, *et al.*, 2015)
- III. Polímeros producidos por microorganismos o bacterias modificadas genéticamente: polihidroxi alcanosatos (PHAs), principalmente polihidroxi butiratos (PHBs) y copolímeros del hidroxibutirato (HB) y del hidroxivalerato (HV). (Galgano, *et al.*, 2015)

Las películas comestibles que se pretenden estudiar y desarrollar en este trabajo entrarían en el grupo de bioplásticos biodegradables producidos a partir de la biomasa.

Otro vocablo utilizado en el área de packaging es el término compostable. Compostar un material, significa depositar un envase en el suelo para su futura degradación bajo específicas condiciones (por ej. una temperatura y tiempo determinados). El compostaje, produce como resultado componentes de la degradación biológica tales como: dióxido de carbono, agua y residuos inorgánicos libres de residuos tóxicos. Ciertas condiciones específicas son descritas en estándares como el Estándar Europeo para compostaje industrial UNE-EN 13432:2001; únicamente cumplimentando las normativas adecuadas, un material puede ser certificado y rotulado como “compostable”.

Aunque los plásticos degradables son considerados “seguros” para el medioambiente, debe prestarse atención a cómo se controla su degradación. Se sabe que las emisiones de gases de invernadero, como dióxido de carbono y oxígeno, son altas en sitios de acumulación de basura, esto puede ser potenciado por materiales que se degraden muy rápidamente. Diseñando bio-plásticos que se rompan y destruyan lentamente o acumulando sus reservas de metano para usarse como combustible, puede contribuirse a controlar este fenómeno ambiental. Por lo tanto, es fundamental diseñar nuevos materiales para los cuales existan

---

mecanismos seguros de reciclaje, reutilización o degradación, no solo alcanza con focalizarse en los beneficios propios de los bioplásticos.

## **1.2. Algas como alternativa a la producción de bio-plásticos**

Según World Hunger Education Service (2016) en el 2016, 1 de cada 9 personas en el mundo sufrirán de desnutrición crónica, estos datos alarmantes pueden inquietar a más de uno si se considera la cantidad de recursos usados para la producción de alimentos que no se destinan directamente al efecto de alimentar a la población humana. En este marco, sería favorable que se encuentren fuentes alternativas para la producción de materiales de empaque como los bioplásticos. Actualmente, estas fuentes son: plantas, animales y microorganismos. Pathak, *et al.*, (2014) y Rajendran, *et al.* (2012), han señalado el potencial de las algas como sustitutos para producir estos materiales, dada su gran biomasa, rápida capacidad de crecimiento en gran variedad de medioambientes y minimizan el efecto ocasionado en la cadena alimentaria.

La expansión tecnológica referida a plásticos provenientes de algas todavía está bajo fase de investigación. Por lo tanto, es anticipado sugerir que en el futuro esta fuente pueda satisfacer la demanda de bioplásticos. Sin embargo, la tecnología de los alimentos y la biotecnología pueden contribuir enormemente a desarrollar nuevos y mejores mecanismos de producción que conviertan este recurso en una fuente promisoría a un futuro no tan lejano.

## **1.3. Biopolímeros usados en películas**

### **1.3.1 Polisacáridos**

La mayor parte de las películas que se investigan están elaboradas a base de polisacáridos, estos son moléculas poliméricas formadas por largas cadenas de monosacáridos unidos por enlaces glicosídicos. Se pueden diferenciar aquellos polisacáridos de reserva como el almidón y el glucógeno, y de estructura como la celulosa y la quitina. Los polisacáridos, son muy usados en el desarrollo de películas ya que permiten formar una matriz continua y cohesiva con adecuadas propiedades mecánicas (Carmen, *et al.*, 2011). Además, en general muestran buenas propiedades de barrera a los gases, mientras que también son hidrofílicos y tienen alta permeabilidad al vapor de agua en comparación con películas de plásticos comerciales.

Los polisacáridos más frecuentes usados en el desarrollo de películas son: almidones y derivados de los almidones, derivados de la celulosa, alginatos, carragenatos, quitosanos, pectinas y otras gomas. Según las características de cada hidrocolide, varía su habilidad para formar films, por ejemplo: estructuras lineales como la celulosa, amilosa o el quitosano, producen films fuertes, flexibles, transparentes y resistentes a aceites y grasas (Vargas, *et al.*, 2008).

Entre las recientes investigaciones con polisacáridos, se menciona la del Centro Tecnológico Ainia (España), quién lidera el proyecto europeo LIFE+WHEYPACK; estos investigadores comunicaron recientemente uno de sus primeros resultados en la obtención de PHB (polihidroxibutirato), un biopolímero completamente biodegradable que pertenece a la familia de los PHA (polihidroxialcanoatos). El PHB es un material compostable, biodegradable que presenta características similares a aquellos que provienen de recursos fósiles como el petróleo. Además, es resistente a las temperaturas entre  $-30^{\circ}\text{C}$  y los  $120^{\circ}\text{C}$ , lo que supone que los productos fabricados con él mantienen la forma después de ser expuesto a dichas temperaturas. La revista especializada en packaging del Instituto Argentino del Envase (IAE) publicó en abril del 2016 una nota en donde cuenta que el PHB se ha obtenido mediante un proceso fermentativo a través de microorganismos que utilizan los azúcares del suero de leche, un subproducto procedente de los procesos propios de la elaboración del queso. Con el envase fabricado, se espera poder reducir la huella de carbono asociada a los envases tradicionales y ofrecer una solución tecnológica a los excedentes de suero de la industria quesera (Instituto Argentino del Envase, 2016).

A continuación, se tratarán los polisacáridos que más se utilizan en la formulación de películas comestibles. Cabe destacar que de todos ellos solo se utilizaron algunos, esto se debió a su disponibilidad al momento de realizar este trabajo.

### 1.3.1.1. Almidón

Es un biopolímero muy abundante y de bajo costo que producen las plantas en forma de gránulos hidrófilos. Se extrae principalmente de la papa, maíz, trigo, mandioca y arroz. Se compone de amilosa, un polímero lineal y cristalino, y amilopectina, un polímero ramificado y amorfo (Ver Figura 2). La amilosa es soluble en agua y forma estructuras helicoidales. A medida que aumenta el contenido de amilosa en el almidón, la elongación y la fuerza incrementan. La cantidad relativa y masa molar de la amilosa y amilopectina varían con la fuente del almidón y permiten obtener materiales con distintas propiedades mecánicas y de biodegradabilidad (Pawar & Purwar, 2013).

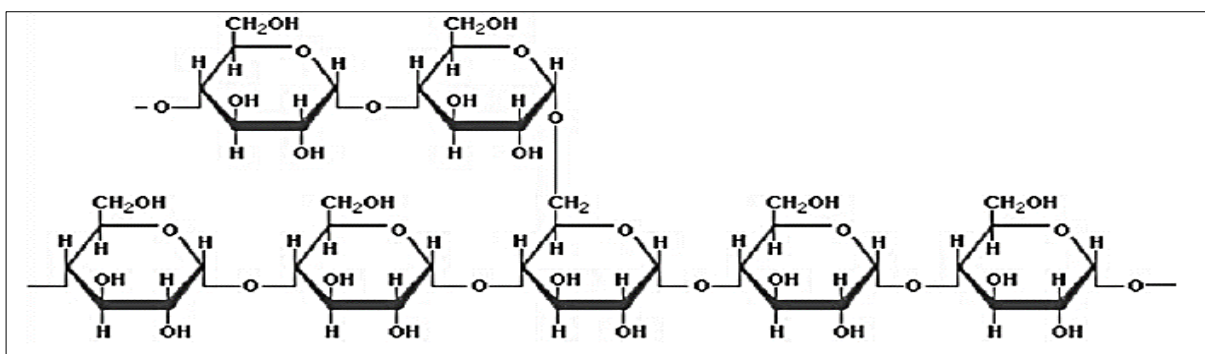


Figura 2. Estructura molecular del almidón

El almidón es muy usado en películas comestibles debido a su bajo costo, abundancia y facilidad de manipulación. Las películas a base de este polisacárido, tienen propiedades de barrera a los gases moderadas y además son usados en materiales termoplásticos (Galgano, *et al.*, 2015).

Cuando se utiliza el almidón junto a plastificantes como glicerol, sorbitol o xilitol, se producen cambios en la fragilidad del polisacárido. Usando más de un 20% de glicerol en un film de almidón, se maximizan los valores de elongación (Myllarinen, *et al.*, 2002). Myllarinen *et al.*, (2002) también encontraron que el efecto del glicerol en las propiedades mecánicas era diferente al que mostraba el sorbitol. La absorción de agua y la permeabilidad al vapor de agua fueron menores para los films plastificados con xilitos-sorbitol comparados con aquellos plastificados con glicerol-xilitol y glicerol-sorbitol (mezclados manteniendo constante la cantidad de plastificante) (Taila, *et al.*, 2008). La permeabilidad al oxígeno estuvo muy influenciada por el contenido de agua. En condiciones de muy baja humedad los films tuvieron

excelentes propiedades de barrera contra al oxígeno, cuando se incrementó por arriba del 20 % se perdió esta barrera. Esto último, se debió a que se incrementa la movilidad de las cadenas de los polimeros, lo que facilita el transporte (Forssell, *et al.*, 2002). La permeabilidad al oxígeno en films de almidon, disminuyó usando hasta un 21% de sorbitol. Éste comportamiento, según Myllarinen *et al.*, (2002), se debió a que hubo cambios en las cadenas del almidon y se generaron nuevas conexiones entre éste y el sorbitol, lo que disminuyó la difusion de las moleculas de oxígeno (Gaudin, *et al.*, 2000).

#### 1.3.1.2. Quitosano

La quitina (poli-n-acetil-glucosamina), es el segundo biopolímero más abundante en la naturaleza. Se encuentra en el caparazón de todos los crustáceos (cangrejo, langostinos, camarones, centollas, langostas, calamares y krill). También se encuentra en la pared celular de insectos, gusanos y hongos. El quitosano (poli-d-glucosamina) es un polisacárido lineal que se obtiene a partir de la quitina por métodos químicos, electroquímicos o enzimáticos. Sus propiedades muestran beneficios adicionales con respecto a otros agentes tradicionales: excelente capacidad de formación de películas; no produce contaminantes; naturalmente abundante y renovable (Moreno, *et al.*, 2012).

Películas y coberturas realizadas a base de quitosano, mostraron permeabilidades selectivas a los gases (CO<sub>2</sub> y O<sub>2</sub>) y buenas propiedades mecánicas. De todas formas, su uso es limitado por la gran permeabilidad al vapor de agua (Butler, *et al.*, 1996) (Caner, *et al.*, 1998).

El quitosano, muestra propiedades antibacteriales y antifúngicas, las cuales se cree son originadas por su naturaleza policatiónica. Películas comestibles con características innovadoras han sido obtenidas combinando las propiedades antimicrobianas del quitosano con almidón de banana de características auto-sellante (Pitak, 2011). Möller *et al.* (2004) reportaron que solamente un 1% de quitosano en un film a base de quitosano-HPMC (hidroxipropilmetilcelulosa) fue efectivo contra *Listeria monocytogenes*.

#### 1.3.1.3. Celulosa

Es el polímero natural más abundante en la naturaleza, compuesto por una cadena lineal de anhidroglucosas (Ver Figura 3). Por su estructura química, es altamente cristalino,



fibroso e insoluble. Muchos derivados de la celulosa tienen excelentes propiedades para formar películas, pero su alto costo impide su uso a gran escala. Al tener, la celulosa, una estructura química (lineal) similar al quitosano, se han desarrollado gran cantidad de películas (Galvano, *et al.*, 2015).

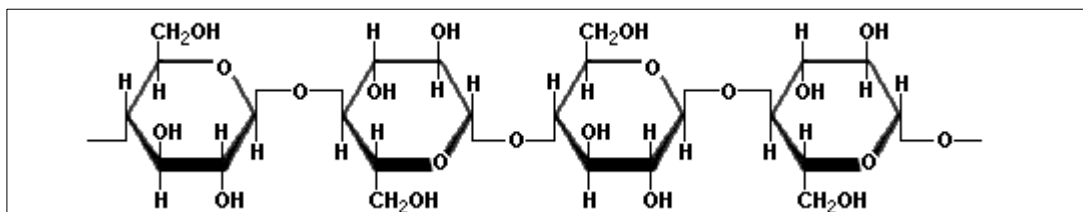


Figura 3. Estructura química de la celulosa

#### 1.3.1.4. Carragenina

Es un hidrocolide naturalmente sulfatado extraído de ciertas especies de algas rojas del género *Rhodophyceae*. La carragenina, se compone de unidades alternadas de galactosa y/o anhidrogalaactosa que permiten clasificarlas en tres subgrupos ( $\kappa$ ,  $\lambda$ ,  $\iota$ ) basados en el número y distribución de ésteres sulfatados en los residuos de galactosa o anhidrogalaactosa (Ver Figura 4). En alimentos se utilizan para espesar, gelificar, estabilizar y emulsificar. Durante el enfriamiento de soluciones con carrageninas, se forman estructuras en formas de doble hélice que producen films compactos (Kammani & Rhim, 2014).

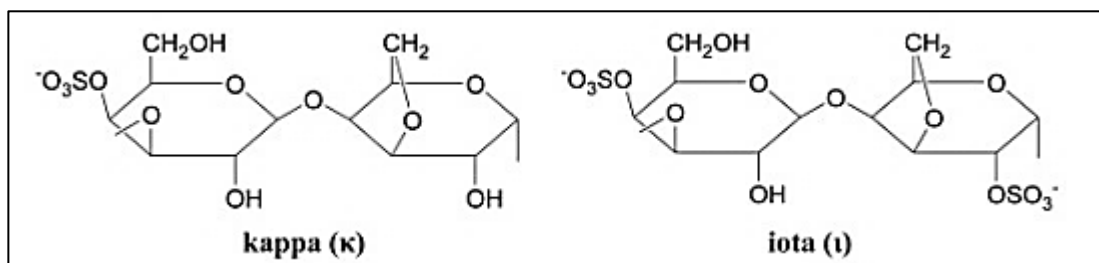


Figura 4: Estructura química de las carrageninas kappa e iota. Fuente: [www.fao.org](http://www.fao.org).

*Production and utilization of products from commercial seaweeds, Chapter 3 – Production, Properties and Uses of Carrageenan. Noman Stanly*

Propiedades antioxidantes se han encontrado en algas rojas como la carragenina del género *Porphyra columbina* encontrada extensamente en las costas de la Patagonia Argentina. Ciertos compuestos fenólicos, actúan como agentes reductores y dotan a estas algas de propiedades antioxidantes (Cian, *et al.*, 2012). Al realizar películas con carrageninas, el

incremento en la concentración de éstas, es proporcional a la viscosidad del sol en agua que forman. Además, al incrementar la concentración de carrageninas también aumenta la resistencia a la tracción, la elongación hasta rotura y la permeabilidad al vapor de agua (Abdou & Sorour, 2014).

#### 1.3.1.5. Alginato

Se extrae de diversas clases de algas marrones que, luego de su recolección, se acidifican para eliminar impurezas. El ácido algínico, se neutraliza posteriormente para extraerlo como una sal soluble. El ácido algínico, es un polímero lineal de ácido D-manurónico y ácido L-gulurónico; de por sí, es insoluble en agua, pero no así sus sales de sodio, potasio y amonio, las cuales son solubles. El alginato reacciona con cationes di y tri valentes como el calcio, el hierro y el magnesio formando estructuras insolubles siguiendo el modelo conocido como “caja de huevo” en donde el catión se dispone entre los segmentos poligulurónicos (Scaramal, 2010).

En un estudio original, Norajit *et al.* (2010) investigaron las propiedades físicas y antioxidantes de un film biodegradable de alginato donde incorporaron diferentes extractos de ginseng. Los principales componentes del ginseng son las saponinas triterpenoides llamadas ginsenósidos. Los estudios demostraron que el extracto de ginseng puede ser correctamente incorporado en películas biodegradables de alginato y retienen excelentes propiedades antioxidantes. Además, esta incorporación no causó grandes cambios en el contenido de humedad de las películas y disminuyó la fuerza tensil del film comparado con uno que no contenía extracto.

#### 1.3.1.6. Galactomanano

Se encuentra en el endospermo de muchas semillas de plantas dicotiledóneas, principalmente de las leguminosas. Solo las gomas Guar y Garrofín (*Locus Bean Gum*, en inglés) son ampliamente usadas en alimentos como estabilizantes, emulsificantes y espesantes (Scaramal, 2010). Los galactomananos son polisacáridos que consisten de una cadena principal de manosas con grupos laterales de galactosas (Ver Figura 5) según la siguiente relación:

- Goma Guar: manosa/galactosa - 2/1

- Goma de Algarrobo o Goma Garrofín: manosa/galactosa - 4/1

Lo último, demuestra que la goma guar está más ramificada que la garrofín. Por otro lado, se sabe que la disposición de la galactosa no es regular a lo largo de la cadena principal de manosas; por ejemplo, en la goma garrofín se observan regiones “blandas” sin ramificaciones, y regiones “duras” muy ramificadas. Precisamente las regiones blandas son las que interaccionan con las dobles hélices de la  $\kappa$ -carragenina y de la goma xántica dando geles termorreversibles por sinergismo (Scaramal, 2010).

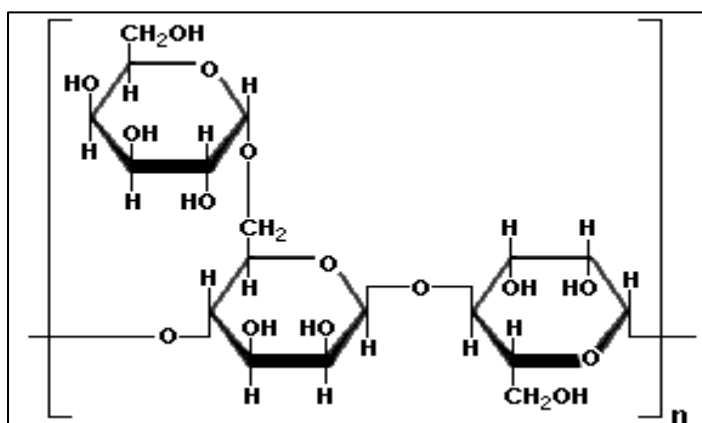


Figura 5. Estructura química básica del galactomanano

Esta diferencia en el grado de ramificación, explica las propiedades funcionales de ambas gomas: solubilidad en agua a temperatura ambiente de la guar y en caliente de la garrofín, sinergismo de la garrofín (por ej. con carrageninas) dando geles, en tanto la guar solo potencia el espesamiento de la solución por ej. cuando se une con xántica (Scaramal, 2010).

### 1.3.1.7. Glucomanano

El glucomanano es una fibra dietética que se obtiene de los tubérculos de *Amorphophallus konjac* cultivada en Asia. La harina de los tubérculos de konjac se usa para hacer tallarines o fideos muy bajos en calorías, por ejemplo: los fideos japoneses *shirataki*. El glucomanano se usa en las dietas para reducir el hambre porque produce una sensación de plenitud creando soluciones muy viscosas que retardan la absorción de los nutrientes de los alimentos (Zamora, 2012). Un gramo de este polisacárido soluble puede absorber hasta 200 ml de agua, por esto el glucomanano también se usa para artículos absorbentes como pañales

desechables y toallas higiénicas femeninas. El polisacárido consiste en unidades de glucosa (G) y manosa (M) con una proporción 2:3 con enlaces  $1\beta\rightarrow4$  (Ver Figura 6).

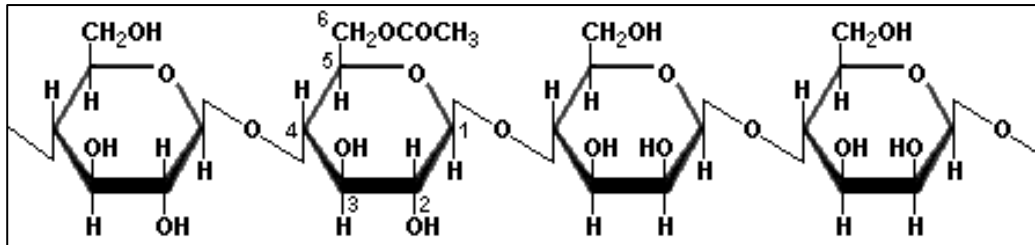


Figura 6. Una porción (GGMM) del glucomanano. La segunda glucosa tiene un grupo acetato.

La hidrólisis de los grupos acetatos, presentes en las cadenas de glucomananos, favorece la formación de enlaces de hidrógeno intermoleculares que son responsables por la acción gelificante (Zamora, 2012). Las macromoléculas acetiladas no pueden gelificar, porque impiden que se unan las cadenas del polisacárido; por lo tanto, usando harina de konjac solo se obtiene una solubilidad similar a la amilosa dando soluciones viscosas con cierta tixotropía. Un efecto importante se produce cuando se calienta la goma konjac en presencia de  $K_2CO_3$  (carbonato de potasio) al 0,2% (álcali suave, pH 9-10): la goma konjac se desacetila y entonces las cadenas de glucomanano se unen espontáneamente formando dobles hélices y por ende gelificando. Lo interesante es que estos geles son estables al calor, son termoirreversibles, es decir que el gel no solo mantiene su estructura en agua hirviendo, sino que la “estrecha” aún más con los calentamientos sucesivos (Scaramal, 2010).

### 1.3.2 Proteínas

Las proteínas han recibido una gran atención por su capacidad de formar películas comestibles, por ejemplo, algunas proteínas usadas son: zeína (prolamina) del maíz, gluten de trigo, proteína de soja, caseína, colágeno, gelatina, proteínas de arvejas, proteínas del salvado de arroz, proteínas de las semillas de algodón, proteínas del maní y queratina (Han, 2005).

Películas elaboradas a partir de caseína son atractivas para aplicaciones en alimentos dado su alto valor nutricional, excelentes propiedades sensoriales y buenos atributos

de barrera para proteger a los alimentos del medio. Las proteínas del suero han sido ampliamente investigadas durante la última década. Con la adición de un plastificante y calor, la proteína desnaturalizada produce films transparentes y flexibles con excelentes propiedades de barrera frente al oxígeno, aromas y aceites; a su vez, la naturaleza hidrofílica de estas proteínas provoca que no exhiban una buena barrera frente a la humedad (Vargas, *et al.*, 2008).

### 1.3.3 Lípidos

Algunos lípidos comestibles como la cera de abejas, triglicéridos, monoglicéridos acetilados, ácidos grasos, entre otros, han sido usados en la formulación de películas (Galgano, *et al.*, 2015). Films a base de lípidos son principalmente usados por su hidrofobicidad, lo que representa una buena barrera frente a la pérdida de humedad. Este último factor, es muy importante, por eso que existen numerosos estudios en frutas y vegetales que buscan evitarlo usando coberturas. Además, los lípidos son usados para reducir la respiración y mejorar la apariencia generando brillo en frutas y verduras. En contraste, la hidrofobicidad de estas moléculas, da películas más gruesas y frágiles que pueden ser mejoradas en combinación con proteínas y derivados de la celulosa (Debeaufort, *et al.*, 1993).

## 1.4. Plastificantes usados en películas comestibles

Principalmente, se utilizan glicerol, sorbitol y en menor medida xilitol con el fin de modificar las propiedades mecánicas y producir películas más flexibles. El glicerol es el plastificante más usado ya que tiene una buena estabilidad y compatibilidad con las cadenas de los biopolímeros hidrofílicos en comparación con el sorbitol, polietilenglicol y azúcares (Carmen, *et al.*, 2011). Los plastificantes, reducen los enlaces intermoleculares entre las cadenas de polímeros, mejorando la flexibilidad y extensibilidad. Durango, *et al.* (2011) encontraron que estos agentes, reducen la fragilidad de films a base de almidón. En bajas concentraciones de glicerol, la fuerza y la tensión disminuyen, pero arriba del 20% la elongación llega a valores muy altos.

Generalmente, el contenido de glicerol para la formación de películas se encuentra entre el 10 a 30% (p/p polímero seco). Dentro de dichos límites, al aumentar el contenido de glicerol disminuye la fuerza tensil y aumenta el porcentaje de elongación. (Domínguez-

Courtney & Jiménez-Munguía, 2012). El glicerol, es un compuesto sumamente higroscópico y, por lo tanto, las películas formadas con él, presentan un aumento en el contenido de humedad, lo que a la vez provoca que tengan menores capacidades de protección. (M. F. Domínguez-Courtney, 2012).

### 1.5. Pardeamiento enzimático y antioxidantes usados en alimentos

El pardeamiento enzimático, en adelante PE, es la transformación enzimática de mono y di fenoles a quinonas, las cuales se polimerizan espontáneamente dando compuestos coloreados, frecuentemente pardos o negros. Una de las enzimas más reconocidas que participa en esta transformación, es la polifenol-oxidasa (PPO) (Scaramal, 2010). Las enzimas son proteínas capaces de catalizar reacciones bioquímicas específicas. El pardeamiento enzimático puede ser controlado a través del uso de métodos químicos y físicos, a menudo empleados en combinación. Los métodos físicos comúnmente utilizados son la reducción de la temperatura, el oxígeno y el uso de atmosferas modificadas o películas de recubrimiento (Suarez, 2012). En los tejidos vegetales que no han sufrido ninguna alteración de tipo corte la PPO y su sustrato, los compuestos fenólicos, se encuentran separados por las paredes celulares, la enzima se ubica en los cloroplastos y cromoplastos mientras que el sustrato se encuentra en las vacuolas o células especializadas. En el momento en que ocurre un daño al interior de los tejidos, la enzima y el sustrato entran en contacto en presencia del oxígeno generando la cadena de reacciones que se presenta en la Figura 7.

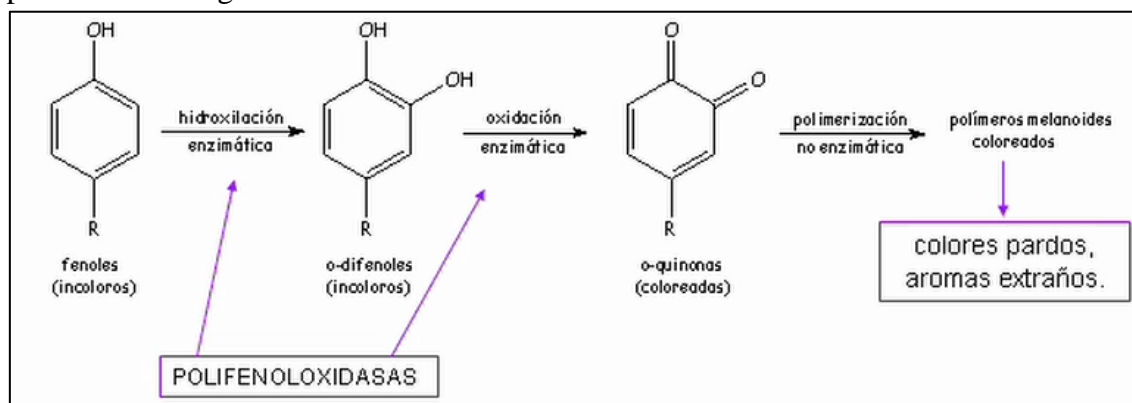


Figura 7. Reacciones precursoras del pardeamiento enzimático. Fuente:

[www.datateca.unad.edu.co](http://www.datateca.unad.edu.co)

La característica estructural más importante de la PPO es la presencia en su centro activo de dos átomos de cobre, unidos a histidinas; alrededor de los cobres, se sitúan aminoácidos hidrofóbicos, con anillos aromáticos importantes para la unión de los sustratos. En la banana, el sustrato principal es la 3,4-Dihidroxifeniletilamina conocida comúnmente como dopamina. Ver Figura 8.

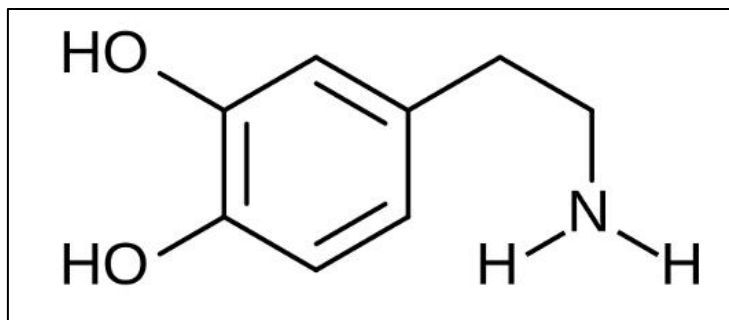


Figura 8: Estructura química de la dopamina. Fuente: <http://www.leafscience.com>

### 1.5.1 Antioxidantes usados en alimentos

Aplicar tratamientos con antioxidantes, en adelante AO, tales como rociar las frutas luego del pelado o cortado, o sumergirlas en soluciones acuosas, son los mecanismos más comunes para controlar el oscurecimiento. Los sulfitos junto al ácido ascórbico son los AO más usados industrialmente para controlar el pardeamiento. Sus mecanismos de acción son:

- I. Compuestos azufrados como los sulfitos: su acción se basa en el bloqueo de los grupos carbonilos de las quinonas y se cree que actuaría sobre la PFO directamente (Scaramal, 2010).
- II. Ácido cítrico: su acción se basa en complejar el  $\text{Cu}^{2+}$  de la PFO reduciéndolo a  $\text{Cu}^+$  y reducir también el pH.

Ayranci & Tunc (2004) utilizaron ácido cítrico y ascórbico en películas comestibles de metilcelulosa para controlar la permeabilidad del oxígeno y reducir la pérdida de vitamina C en damascos durante su almacenamiento. Brancoli & Barbosa (2000), disminuyeron el oscurecimiento en rodajas de manzana usando una película de maltodextrina, metilcelulosa y ácido ascórbico. Supapvanich, *et al.* (2012) compararon el efecto inhibitor de la goma konjac y un extracto de ananá (*Ananas comosus*) en el pardeamiento de la manzana rosa (*Syzygium samarangense*) fresca. Los resultados de este último estudio arrojaron que, aunque el extracto

de ananá fue efectivo para inhibir el pardeamiento, la harina de konjac retardó la pérdida de peso y mejoró el efecto inhibitor del oscurecimiento la fruta durante su almacenamiento.

El Código Alimentario Argentino (CAA) en su capítulo XVIII menciona el uso de los siguientes antioxidantes:

- Ácido ascórbico: Fórmula empírica:  $C_6H_8O_6$ . Antioxidante. INS N° 300.
- Ácido cítrico: Fórmula empírica:  $C_6H_8O_7$  (anhidro) o monohidrato. Secuestrante, Dispersante, Acidulante, Saborizante. INS N°:330
- Metabisulfito de sodio: Fórmula:  $Na_2S_2O_5$ . Conservador, Antioxidante, etc. INS N°:223. Además, aclara: “Se permite el blanqueo y preservación de las frutas desecadas con anhídrido sulfuroso, siempre que el contenido en anhídrido sulfuroso total residual (expresado en  $SO_2$ ) no exceda 1 g por kg del producto terminado (1000 ppm).”

## 1.6. Objetivo

El objetivo de este trabajo será estudiar y desarrollar una película comestible a base de hidrocoloides y otras materias primas que permita disminuir el pardeamiento enzimático en frutas deshidratadas. Se buscará evitar o reducir, según se pueda, el uso de antioxidantes.

Se espera caracterizar la película mediante diferentes ensayos físico-químicos, encontrar las materias primas adecuadas para la aplicación de éste en frutas deshidratadas y determinar, en caso que se necesite su uso, la dosis antioxidante necesario para inhibir el pardeamiento.



# MATERIALES Y MÉTODOS

---

## 2. Materiales y métodos

De todos los polisacáridos vistos anteriormente, se optó por utilizar carragenina como materia prima principal del film. Ésta elección, fue en base a los hidrocoloides que se tenían disponibles al momento de realizar el proyecto y la relativamente poca cantidad de trabajos de investigación avocados al estudio de películas de carragenina. A su vez, se utilizó almidón por presentar adecuadas propiedades para formar películas, como así también goma konjac y goma garrofín dado el sinergismo encontrado en bibliografía de éstas con la carragenina. Al momento de elegir los plastificantes, se optó por trabajar con glicerol y sorbitol por haber sido usados satisfactoriamente en otras investigaciones relacionadas con películas comestibles.

### 2.1. Materiales

Las frutas utilizadas como materia prima para este estudio fueron banana *Musa acuminata Cavendish* y manzana *Malus domestica* variedad *Red Delicious* adquiridas en el Supermercado CARREFOUR S.A. y a  $20,0 \pm 2^\circ\text{C}$  hasta su procesamiento (24hs).

Los plastificantes: glicerol ( $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$ ) y sorbitol ( $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}_6$ ), fueron obtenidos de Inmobal Nutrer S.A., Argentina, el almidón modificado de maíz “Gel 'n' Melt” fue obtenido de Ingredion Incorporation, Argentina. Los antioxidantes, gomas, hidrocoloides y otros aditivos utilizados en la formulación de las películas fueron obtenidos de FARMESA, S.A., Argentina.

### 2.2. Ensayos preliminares

Con el fin de realizar las películas y cumplir con el objetivo de este trabajo, se definieron cuestiones importantes realizando una serie de ensayos preliminares. Los ensayos previos, incluyeron etapas de formulación de películas, evaluación del método para realizarlas, evaluación del método para aplicarlas en frutas, etc. A continuación, se explicará cada ensayo por separado.

### 2.2.1 Método de realización del film

Para realizar las películas, primero se planteó una serie de fórmulas cuyo objetivo fue evaluar distintas materias primas, concentraciones, etc. Éstas fórmulas, fueron realizadas por ensayo y error ya que en la bibliografía no se encontraron films que mezclen estas materias primas. Al comenzar, se pesaron y mezclaron los polisacáridos correspondientes a cada fórmula (Ver tabla I). Se utiliza goma konjac y garrofín junto a la carragenina kappa dada la sinergia entre ellas.

TABLA I: Balances de premezcla de polisacáridos

Ingrediente	Fórmula (%)											
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L
Maltodextrina	30	30	30	30	30	30	30	50	30	30	30	20
C. k-refinada	40			40			40	10	40	40		50
C. k-semirrefinada			40		40	40						
C. i-semirrefinada		40									65	
G. Konjac	5	5	5	5	5	5	5	15	5	5	5	
G. Garrofín	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5		
A. maíz Gel 'n' melt	20	20	20	20	20	20		20				
A. maíz nativo									20			
A. papa nativo							20			20		30
Total	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

Referencia: C. indica carragenina, G. indica goma, A. indica almidón.

Luego, se tomaron vasos de precipitado donde se prepararon soluciones en agua potable con el agregado de diferentes concentraciones de plastificantes (glicerol o sorbitol) y sales (cloruro de potasio y cloruro de calcio) según la Tabla II. La carragenina presenta sinergismo con la goma garrofín (uniéndose a ésta mediante las zonas blandas de la molécula) y la goma konjac. El agregado de sales mejora aún más la fuerza del gel que forma la carragenina kappa estabilizando los ésteres sulfato de las moléculas.

TABLA II: Balance para la realización de las soluciones que formaron las películas

Componentes	Fórmula (%)											
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L
Polisacáridos	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	2	1
Agua	93,5	93,5	93,5	93,5	93,5	93,3	93,5	93,5	97,5	97,5	96,8	97,9
Glicerina				5				5	1			1
Sorbitol	5	5	5		5	5	5			1	1	
KCl						0,2						0,1
CaCl2											0,2	
Total	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100



Figura 9. Bandeja del deshidratador con placas de Petri que contienen las películas.

Se utilizó un multi-agitador magnético (Jeio Tech, Korea, MS-51M) a 850 RPM para agitar las soluciones acuosas con plastificantes. Según la fórmula, se agregaron en primer lugar las sales (cloruro de calcio y de potasio) y luego los polisacáridos mezclados. Se continuó la agitación por 5 minutos, lo que permitió la correcta hidratación de los hidrocoloides. Luego, se calentaron las dispersiones en baño a 80°C con agitación magnética. Una vez llegada la temperatura de 80°C en el seno del producto, se mantuvo la agitación por 10 minutos más. Posteriormente, se enfriaron los vasos a temperatura ambiente hasta los 60°C y se volcaron 20



Figura 10. Equipo deshidratador Excalibur

gramos de cada sol en placas de Petri las cuales se dejaron atemperar unos minutos hasta que gelificaron (Ver Figura 9). En ese momento las dobles hélices de la carragenina interactúan fuertemente con los demás hidrocoloides usados, formando puentes de hidrógeno y demás uniones. Al dejar atemperar a temperatura ambiente las moléculas se reacomodan en forma ordenada y permite obtener películas más firmes. A continuación, se deshidrataron a 60°C por 8 horas utilizando un equipo deshidratador Excalibur de 4 bandejas (Ver Figura 10). Para finalizar, se realizó el “pelado” de cada film y acondicionamiento a 25°C y 57% HR (soluciones saturadas de NaBr) en desecador, con el fin de normalizar el contenido de humedad antes de posteriores caracterizaciones. (Kammani & Rhim, 2014).

Al utilizarse un antioxidante, como sucedió en ensayos posteriores, este se agregó inmediatamente después de enfriar la solución hasta los  $55 \pm 1$  °C con el fin de minimizar el deterioro sufrido por el calor.

### 2.2.2 Método de aplicación del film en banana y manzana

Para evaluar cómo aplicar las películas en las frutas, se realizaron dos métodos distintos y se observaron las frutas una vez deshidratadas. La manzana se cortó en bastones de

---

~5 mm de lado por ~40 mm de largo. La banana se cortó en rodajas de ~5 mm de espesor. A continuación, se describen ambos métodos:

**Método de colado:** la fruta cortada se dispone sobre una malla o rejilla y se vuelca el sol (futuro film) a 60°C sobre ella, se retira el excedente y se deshidrata a 60°C por un total de 8 horas. Luego se acondiciona en desecador con sílica gel previamente secado en estufa a 105°C.

**Método de inmersión:** la fruta cortada se sumerge en el sol (futuro film) a 60°C por 30 segundos, luego se retira y elimina el excedente del sol. La fruta se dispone en bandejas para deshidratarla a 60°C por 8 horas. Luego se acondiciona en desecador con sílica gel previamente secado en estufa a 105°C.

De los dos métodos evaluados, las frutas recubiertas por inmersión presentaron un mejor aspecto visual en relación a aquellas realizadas por colado, que quedaron más oscuras. Por lo cual, se continuó usando el método de inmersión.

### **2.2.3 Ensayo preliminar de diferentes formulaciones de film en banana y manzana**

Se realizó un ensayo para evaluar qué efecto tenía el uso de ciertos hidrocoloides y aditivos en el pardeamiento enzimático de manzana y banana. Con estos datos, se pretendieron dos objetivos: seleccionar 3 fórmulas sin antioxidantes para continuar con la investigación; seleccionar una fruta con considerable oscurecimiento en la cual la reducción de éste, por el uso de la película, sea visualmente más evidente.

Para esto, se procedió a realizar una película de cada fórmula desarrollada (fórmulas A a L, ver Tabla I y II) y aplicarla sobre manzana y banana. Se siguió el método de inmersión, explicado en el punto anterior. Pudo observarse que las fórmulas desarrolladas incidieron de diferente manera en el pardeamiento enzimático. En manzanas, aunque hubo variaciones, visualmente no se apreciaron cambios significativos al compararlas con muestras control. Por el contrario, en bananas, los efectos fueron totalmente diferentes: algunas muestras se vieron muy oscurecidas en relación con el control y en general todas tuvieron un cierto grado de pardeamiento salvo las fórmulas C, I y J. A partir de los resultados obtenidos, se pensó que desarrollar un film que evite el pardeamiento en banana, tenía un efecto mucho más

significativo que al hacerlo en manzana. Por esta razón, se continuó usando solamente banana. Además, se concluyó que las mejores fórmulas, en términos de evitar el oscurecimiento, fueron las: C, I y J.

### 2.2.4 Ensayo preliminar de diferentes antioxidantes y su efecto en el film

Se propuso evaluar el uso de agentes antioxidantes en los films. A partir de esto, se utilizaron diferentes antioxidantes solos o en mezclas para determinar cuál o cuáles de ellos mejoraban aún más el efecto deseado de prevenir el oscurecimiento. Se utilizó como base la fórmula I y se desarrollaron las películas M, N, O y P donde solo se adicionaron los antioxidantes. Las concentraciones usadas se pueden ver en la Tabla III.

TABLA III: Concentraciones de antioxidantes.

Antioxidantes	Fórmulas			
	M	N	O	P
	%	%	%	%
Ácido Cítrico	0,5			0,1
Ascorbato de sodio		0,5		
Eritorbato de sodio			0,5	
Ácido Ascórbico				0,4

Se aplicó el film en banana y luego se deshidrató bajo los parámetros ya mencionados. De los resultados obtenidos y según el aspecto visual, la fórmula P con ácido cítrico y ácido ascórbico redujo el impacto de la enzima polifenoloxidasas causante del pardeamiento.

### 2.3. Estudio colorimétrico de vida útil y caracterización de las películas

Luego de terminar los estudios preliminares, se procedió a realizar los ensayos propuestos como objetivos del trabajo. Seleccionado el método de realización de las películas, la forma de aplicarlas, la fruta a evaluar, las fórmulas y antioxidantes que presentaban menor oscurecimiento, se realizaron nuevos films y aplicaciones. Por un lado, al aplicar la película en la banana, se pretendió evaluar el cambio de color a lo largo del tiempo y determinar qué dosis mínima de antioxidante presentaba los mejores resultados contra el pardeamiento. Por el otro,

al preparar las películas seleccionadas se pretendió caracterizarlas y estudiar si variaban de color a lo largo del tiempo.

Para determinar la dosis mínima de antioxidante necesaria, se plantearon dos nuevas dosis de antioxidantes (fórmulas Q y R) a partir de la elección del ácido ascórbico y cítrico (fórmula P antes elegida) como mejores antioxidantes frente al oscurecimiento. Por otro lado, con el fin de evaluar la aplicación convencional de los antioxidantes y el efecto “soporte” de las películas, se realizaron soluciones en agua (P', Q' y R') con las mismas dosis de antioxidantes de las fórmulas P, Q y R (Ver Tabla IV).

Resumiendo, las fórmulas C, I, J, P, Q, R, P', Q' y R' fueron aplicadas a rodajas de banana a las cuales se les midieron los parámetros cromáticos en lo que se llamó: Estudio colorimétrico de vida útil de la banana. En este estudio, se midió el color de las muestras en tres oportunidades en un plazo de 90 días.

Tabla IV. Fórmulas aplicadas en rodajas de banana.

Componentes	Fórmula film (%)						Fórmula solución (%)		
	C	I	J	P	Q	R	P'	Q'	R'
Polisacáridos	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5			
Agua	93,5	97,5	97,5	97	97,1	96,9	99,5	99,6	99,4
Glicerina		1		1	1	1			
Sorbitol	5		1						
Ácido Cítrico				0,1	0,08	0,12	0,1	0,08	0,12
Ácido Ascórbico				0,4	0,32	0,48	0,4	0,32	0,48
Totales	100	100	100	100	100	100	100	100	100



Para realizar los estudios de caracterización de las películas, se prepararon las fórmulas C, I, J, P, Q y R según el método de inmersión (descrito en las secciones anteriores). Ver Figura 11. Dentro de la caracterización de las películas se evaluó realizar ensayos de permeabilidad al oxígeno, por lo cual se contactó al Instituto Nacional de Tecnología Industrial INTI-Plásticos (Buenos Aires, Argentina) para realizarlo. Debido al alto costo presupuestado, esta técnica debió ser descartada.

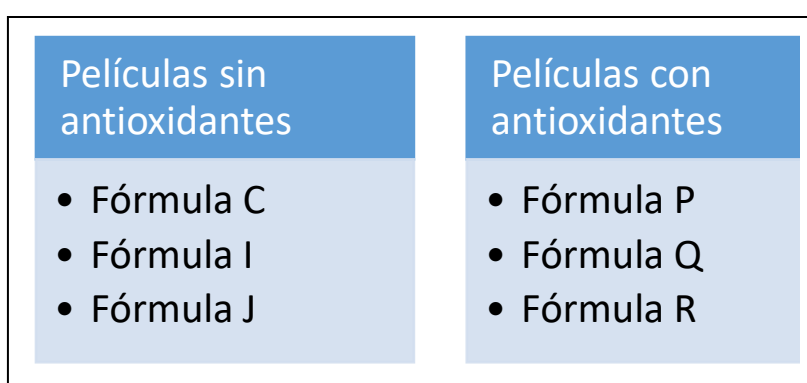


Figura 11. Películas preparadas para los estudios de caracterización

## 2.4. Caracterización de las películas y las muestras de banana

Los análisis realizados a las películas y rodajas de banana, se resumen en la Figura 12. A continuación, se explican con detalle.

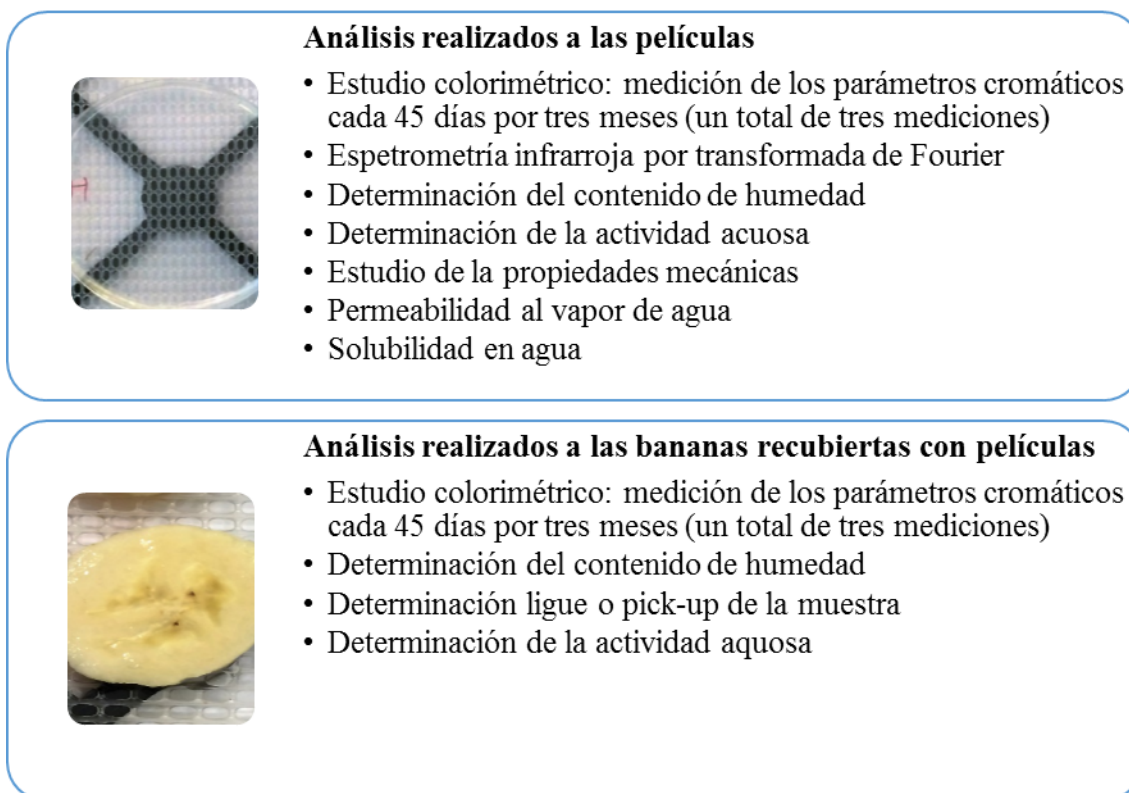


Figura 12. Análisis realizados a las películas y rodajas de banana

### 2.4.1 Propiedades de los parámetros cromáticos

Los parámetros cromáticos para el estudio colorimétrico fueron medidos en muestras de bananas y de films al tiempo inicial (luego del secado), a los 45 días y a los 90 días de almacenamiento. Se utilizó un colorímetro portátil Kónica Minolta (modelo CR400) usando un iluminante D65 expresado en la escala CIELab con los parámetros  $L^*$ ,  $a^*$  y  $b^*$  y un ángulo de observador de  $2^\circ$ . El parámetro  $L^*$  se refiere a la luminosidad de las muestras y varía entre negro ( $L=0$ ) y blanco ( $L=100$ ). Un valor negativo del parámetro  $a^*$  indica el color verde, mientras que a valores positivos rojo. Valores positivos de  $b^*$  indican amarillo, mientras que negativos indican azul. La placa de calibración D65 ( $Y=87,6$  ;  $x=0,3191$  ;  $y=0,3366$ ) fue utilizada para calibrar el colorímetro.

La diferencia de color total fue calculada con la ecuación (1)

$$\Delta E_{L^*a^*b^*} = \sqrt{[(L^* - L_0^*)^2 + (a^* - a_0^*)^2 + (b^* - b_0^*)^2]} \quad (1)$$

Los datos se obtuvieron por quintuplicado tanto en las bananas como en los films, esto permitió realizar un posterior análisis estadístico. Para medir cada banana, se dispuso el colorímetro en forma vertical y se utilizó un accesorio en forma de cámara donde se colocó la muestra (Figura 13). Al calcular la ecuación (1) se comparó las muestras con las referencias. Para medir cada película, se colocó sobre el colorímetro el film y luego la placa de calibración usada como referencia para calcular la ecuación (1).



Figura 13: Colorímetro Kónica Minolta CR400

#### 2.4.2 Espectrometría infrarroja por Transformada de Fourier

El utilizó un espectrómetro infrarrojo por transformada de Fourier (Fourier-transform infrared spectroscopy, FTIR) para analizar las películas y componentes de las películas como los polvos de carragenina  $\kappa$  refinada y  $\kappa$  semi-refinada. Los espectros fueron obtenidos usando el espectrómetro Spectrum 1000 (Perkin Elmer Inc., Massachusetts, U.S.) en los laboratorios del Instituto Nacional de Alimentos (INAL, Buenos Aires, Argentina). Para las películas, se utilizó la técnica de muestreo conocida como reflexión total atenuada (attenuated

total reflectance, ATR) y para la carragenina, se utilizó la técnica de reflectancia difusa (reflectance diffuse). Ver Figura 14 y 15. El dispositivo ATR contó con un cristal de ZnSe (seleniuro de zinc) y un accesorio extra para presionar la muestra contra el cristal. Utilizando la técnica de reflectancia difusa, se formaron pastillas de KBr (bromuro de potasio), las cuales tienen la propiedad de fluir en frío. Cuando el material finamente pulverizado se somete a una presión suficiente, manifiesta propiedades transparentes o traslúcidas como el vidrio. Entonces, el polvo de carragenina se mezcló con el bromuro de potasio en un mortero y se presionó en un troquel especial para obtener un disco transparente con el que se realizó la técnica (Skoog, *et al.*, 2007).



Figura 14: Dispositivo ATR



Figura 15: Preparación de la película para ser medida

Cada película se cortó en rectángulos de ~15x40mm y se aprisionó correctamente. Cada espectro fue obtenido a  $22 \pm 2^\circ\text{C}$  luego de 40 corridas tomadas en el rango de longitudes de onda comprendidas entre los  $4400\text{-}595\text{ cm}^{-1}$  con una resolución de  $4\text{ cm}^{-1}$  (Gómez-Ordóñez, 2011). Al comienzo, se realizó un espectro del aire (muestra en blanco) para corregir las desviaciones causadas por la humedad ambiente, dióxido de carbono, etc. Utilizando el programa Spectrum versión 5.0.1 para procesar los datos, a cada espectro se le corrigió la línea de base, se normalizó y se disminuyó el ruido.

La espectroscopía infrarroja es una técnica rápida y no destructiva que ha sido ampliamente usada para caracterizar diferentes polisacáridos. Además, es una herramienta importante para investigar la miscibilidad de polímeros. Cuando los grupos químicos interactúan a un nivel molecular, se pueden ver los cambios en los espectros de FTIR como diferencias en la transmitancia (Martins, *et al.*, 2012).

### 2.4.3 Determinación de humedad y pick-up

El contenido de humedad de las películas se determinó por triplicado cortando pequeñas fracciones de film, estas se pesaron para obtener el peso inicial. Luego, se pusieron en placas de Petri y se secaron a  $105^\circ\text{C}$  por 24 horas en estufa. Se registró el peso final de cada muestra. El contenido de humedad (H) fue calculado con la ecuación (2):

$$\text{Contenido de Humedad (\%)} = \frac{\text{Peso inicial} - \text{Peso final}}{\text{Peso inicial}} \times 100 \quad (2)$$

El contenido de humedad de las bananas deshidratadas con películas, se determinó usando tres muestras de cada fórmula y siguiendo el mismo procedimiento descrito anteriormente. Además, se realizó la determinación para banana cruda, es decir, sin previa deshidratación. Se volvió a utilizar la ecuación (2).

Se calculó por duplicado el ligre o pick-up de las películas evaluadas en las rodajas de banana. Esto es, la cantidad de sol que queda adherido a la banana al momento de su aplicación y previo al secado. La ecuación (3) para realizar el cálculo, relaciona el peso de la cobertura que queda adherida a 6 rodajas de banana (se usan 6 rodajas para disminuir el

error dado el poco peso de cada unidad) con el peso de las rodajas cubiertas. La fórmula se muestra a continuación:

$$Pick - up (\%) = \frac{\text{Cobertura adherida a las rodajas}}{\text{Peso de las rodajas cubiertas}} \times 100 \quad (3)$$

Donde, el peso de las rodajas cubiertas es la sumatoria del peso de la rodaja de banana y la cobertura adherida.

#### 2.4.4 Determinación de actividad acuosa

La actividad acuosa fue determinada por triplicado usando el equipo AquaLab Lite (Decagon Devices, USA). Se utilizaron patrones de calibración de  $A_w=0.250\pm0.003$  y  $A_w=0.500\pm0.003$  provistos por Decagon. Cada muestra de banana con película, se introdujo en la capsula y se determinó la actividad acuosa; también se midió en banana fresca y referencia de banana deshidratada sin film (control) (Ver Figura 16). Para las películas, se cortó una fracción de esta y se midió de la misma forma.



Figura 16: AquaLab Lite junto a muestra de banana

### 2.4.5 Propiedades mecánicas

Los parámetros mecánicos que se analizaron fueron: fuerza tensil FT (tensile strength) y alargamiento al punto de rotura A (elongation at break). Se utilizó un Analizador de Textura TA.XT. Plus (Stable Micro Systems, Surrey, England) equipado con un sistema de empuñadura de tensión (tension grip) A/TG acordes con el método D882-02 de ASTM (Ver Figura 17). Las películas fueron cortadas en porciones de 60 mm de largo por 15 mm de ancho. Las agarraderas tuvieron una separación inicial de 40 mm y la velocidad del ensayo fue de 1 mm.s<sup>-1</sup>. Se realizaron 4 mediciones de cada film.

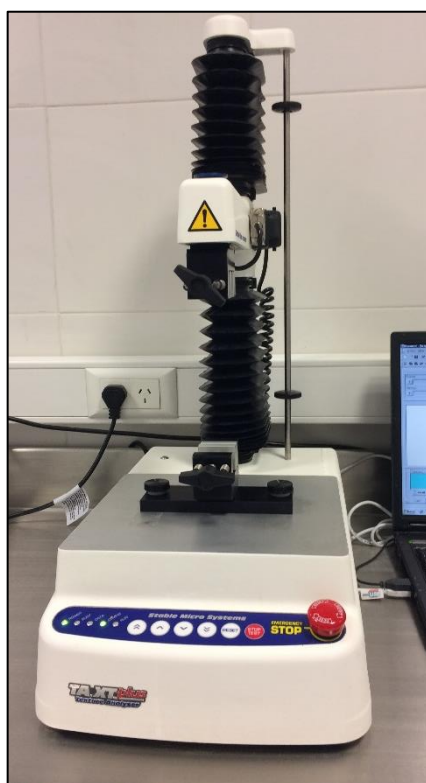


Figura 17. Analizador de textura

Los resultados fueron evaluados con el software Exponent (Stable Micro System, Surrey, England) y se obtuvieron curvas de fuerza (N) en función de la distancia (mm). A partir de estas curvas se calculó los valores de FT (ecuación 4) y A (ecuación 5) expresados como MPa (presión) y % (porcentaje) respectivamente.

$$FT \text{ (MPa)} = \frac{\text{Tensión máxima (N)}}{\text{espesor inicial (mm)} \times \text{ancho inicial (mm)}} \quad (4)$$

$$A (\%) = \left( \frac{\text{longitud final} - \text{longitud inicial}}{\text{longitud inicial}} \right) \times 100 \quad (5)$$

El espesor de las películas fue medido por quintuplicado usando un micrómetro (Mitutoyo, Argentina) con precisión de 0,01 mm (Ver Figura 18).



Figura 18. Micrómetro Mitutoyo.

#### 2.4.6 Solubilidad en agua

La solubilidad en agua fue definida como el porcentaje de materia seca del film solubilizada luego de 24 horas de inmersión en agua destilada, se utilizó el método de Gontard (1994) con ligeras modificaciones. La metodología consistió en tomar una porción de film, pesarla ( $P_0$ ) y colocarla en un vaso de precipitado con 50 mL de agua destilada. Luego se tapó el vaso y se realizó una agitación periódica por 24 horas. Posteriormente, se filtró el contenido en papel de filtro previamente tarado y éste, fue secado a 100°C por 24 horas en estufa para determinar el peso de la materia seca final ( $P_f$ ). Este método, fue realizado por triplicado. El valor de solubilidad en agua se expresa en % (porcentaje) y fue calculado usando la ecuación



(6) que calcula la fracción de materia seca del film (MS) a partir del contenido de humedad (H) y la ecuación (7) que calcula la solubilidad de este:

$$MS = \frac{100-H}{100} \quad (6)$$

$$\text{Solubilidad en agua (\%)} = \left( \frac{(P_0 \times MS) - P_f}{P_0 \times MS} \right) \times 100 \quad (7)$$

### 2.4.7 Permeabilidad al vapor de agua

Se analizó la propiedad de barrera de la película frente al vapor de agua, para esto se midió la permeabilidad al vapor de agua PVA (water vapour permeability), usando un método gravimétrico descrito en el estándar E96-10 de la ASTM con ligeras modificaciones. Para medir la PVA, muestras de film en forma de círculos de 80 mm de diámetro se montaron en la parte superior de una copa de aluminio especialmente diseñada para tal fin. El vapómetro o copa de permeación de 60 mm de profundidad, contuvo en su interior ~50 g. de CaCl<sub>2</sub> (cloruro de calcio) previamente secado en estufa a 200°C. La película fue localizada entre aros de goma para evitar dañar el film. El vapómetro, que internamente tenía una humedad relativa cercana al 0% dado por el CaCl<sub>2</sub>, fue colocado dentro de un desecador con una solución saturada de NaCl (cloruro de sodio) de humedad relativa ~75% y una temperatura ambiente de 22±1°C. El gradiente de humedad alrededor del film, permitió el transporte de vapor de agua a través de la película hacia el CaCl<sub>2</sub>. El peso ganado por este último a lo largo del tiempo, permitió calcular la PVA.

El vapómetro fue diseñado para este Proyecto por Nicolás Curubeto junto a Giorgio y Claudio Batisti, quienes tornearon la pieza (Ver Figura 19). El diseño de la misma, fue realizado con el software AutoCad 2014 (Autodesk, USA) siguiendo las recomendaciones del estándar antes mencionado. El croquis de la pieza, se encuentra en el Anexo B.

Para obtener la PVA, fue registrado el peso inicial de cada vapómetro completo. Luego, se realizaron registros del peso dos a tres veces por día hasta un máximo de 7 días. Los cambios en el peso registrados, permitieron obtener una gráfica de variación del peso vs. tiempo. La pendiente de cada gráfica ( $\Delta p/\Delta t$ , g H<sub>2</sub>O.h<sup>-1</sup>), fue obtenida por regresión lineal y la velocidad de transmisión del vapor de agua (WVT) o water vapour transmission rate, fue

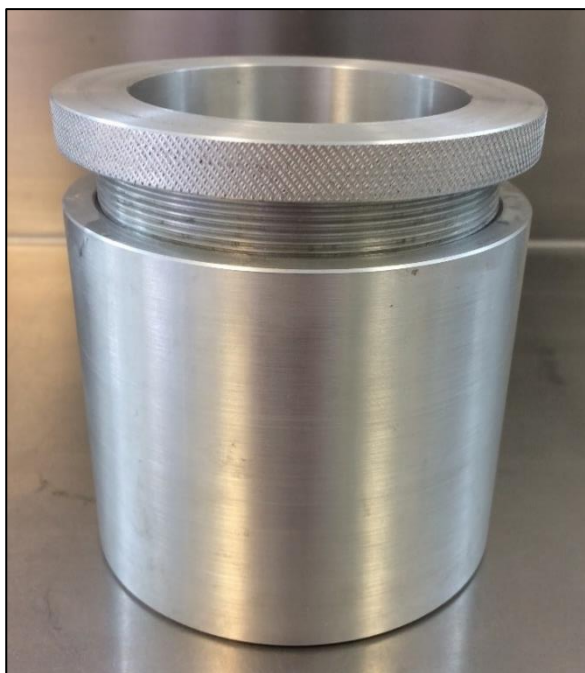


Figura 19. Vapómetro

calculada dividiendo la pendiente por el área de permeación ( $A$ , en  $m^2$ ) como muestra la ecuación (8).  $WVT$  se expresa en  $g \cdot h^{-1} \cdot m^{-2}$ .

$$WVT = \frac{G}{tA} = \left(\frac{G}{t}\right)/A \quad (8)$$

La permeabilidad al vapor de agua, expresada en  $g \text{ H}_2\text{O} \cdot \text{Pa}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ , fue calculada con la ecuación (9):

$$WVP = \frac{WVT \times L}{\Delta p} \quad (9)$$

Donde,  $WVT$  es la velocidad de transmisión del vapor de agua,  $L$  es el espesor del film (m), y  $\Delta p$  es la diferencia de presiones parciales del vapor de agua (Pa) en ambos lados de la película.

---

## 2.5. Análisis estadístico

Se realizó un análisis estadístico de todos los datos obtenidos en este trabajo. Para esto, se utilizó el Software InfoStat versión 2016e desarrollado por la Universidad Nacional de Córdoba (Córdoba, Argentina). Cada conjunto de datos, se analizó mediante ANOVA (Análisis de la Varianza) de una vía y la significancia de las diferencias entre cada tratamiento fue analizada usando el test de comparaciones múltiples de Tukey con  $p < 0,05$ .

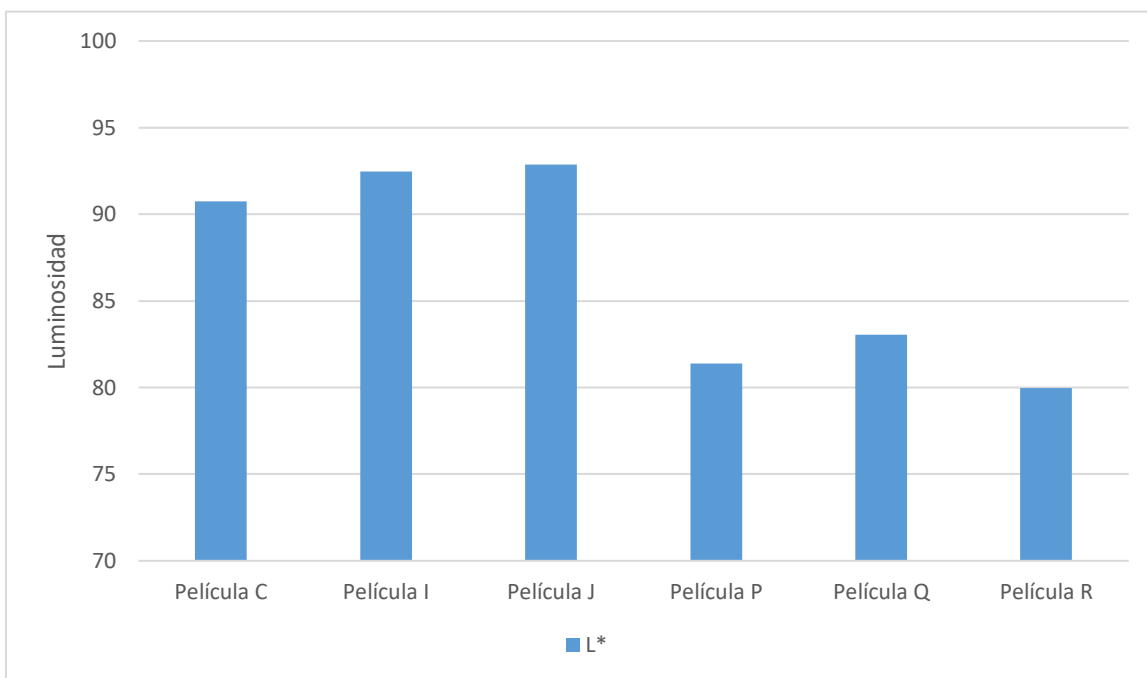
## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 3. Resultados y discusión

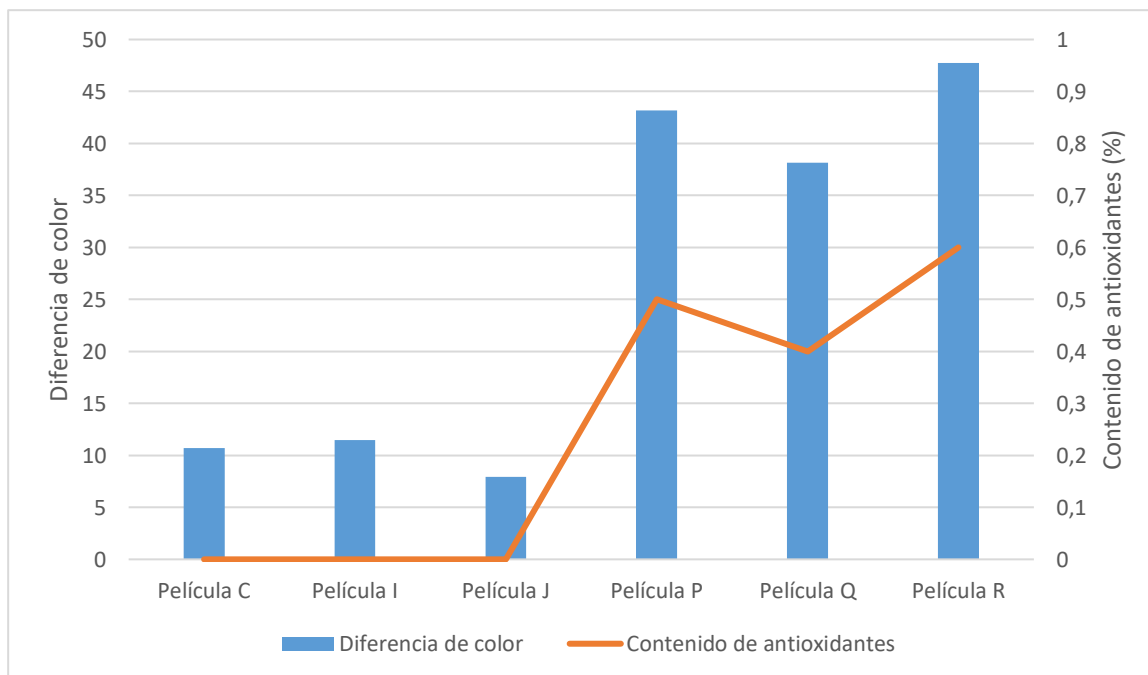
#### 3.1. Resultados de la caracterización de las películas

##### 3.1.1. Propiedades de los parámetros cromáticos

Las propiedades de color de las películas evaluadas en un periodo de tiempo (1-45-90 días), arrojaron datos interesantes que serán tratados a continuación. En la Tabla V, se pueden observar los resultados, los parámetros  $L^*$ ,  $a^*$  y  $b^*$  representan la escala de color y el  $\Delta E$ , representa la diferencia de color entre cada muestra y la referencia (placa blanca de calibración con parámetros conocidos). Con el correr del tiempo, las películas que contenían antioxidantes (ácido cítrico y ácido ascórbico) se fueron oscureciendo gradualmente. Comparando los valores de luminosidad ( $L^*$ ) de todas las películas en el tiempo inicial (luego del pelado de la placa de Petri), se observa que existen diferencias significativas ( $p < 0,05$ ) entre ellas y que principalmente la fórmula R ( $L^* \sim 83,58$ ) se diferencia del resto con  $L^* \sim 90$ . Luego de transcurridos 90 días, las películas P, Q y R, acentuaron su oscurecimiento lo que se traduce en valores de  $L^*$  más cercanos a 0 y valores de  $b^*$  mayores a 30 (Ver Gráfica I). Además, al comparar los valores de  $\Delta E$  de todas las películas, a medida que aumenta la concentración de antioxidantes, las medias son significativamente mayores  $p < 0,05$ . En la Gráfica II se pueden ver los resultados de las diferencias de color a los 90 días y cómo influyó el contenido de antioxidantes en el oscurecimiento de las películas. Por otro lado, se ve que el film J presenta un cambio de color significativamente menor ( $p < 0,05$ ) que los demás. Esto podría atribuirse a la transparencia que tiene naturalmente el almidón de papa de la película J, el cual, al tener muy bajo contenido de lípidos y por lo tanto formar pocos complejos de inclusión, permite obtener pastas transparentes (Scaramal, 2010).



Gráfica I. Luminosidad  $L^*$  de las películas a los 90 días.



Gráfica II. Diferencia de color de las películas a los 90 días - Efecto del contenido de antioxidantes.

Tabla V. Resultados de color de las películas

Color	Tiempo	Fórmula film					
		C	I	J	P	Q	R
<i>L*</i>	1 día	90,93 ± 0,60bc	92,43 ± 0,24bc	93,62 ± 0,81c	90,27 ± 0,42b	90,59 ± 0,81b	83,58 ± 3,23a
	45 días	90,82 ± 1,11c	92,56 ± 0,29cd	93,49 ± 0,80d	83,43 ± 1,05b	83,75 ± 1,42b	80,40 ± 1,50a
	90 días	90,75 ± 0,37d	92,48 ± 0,27e	92,87 ± 0,36e	81,37 ± 1,19b	83,06 ± 0,93c	79,97 ± 0,28a
<i>a*</i>	1 día	-0,84 ± 0,07a	-0,55 ± 0,06b	-0,56 ± 0,05b	0,09 ± 0,05c	0,19 ± 0,11c	0,14 ± 0,11c
	45 días	-0,65 ± 0,09a	-0,47 ± 0,03a	-0,42 ± 0,02a	0,98 ± 0,17b	0,81 ± 0,46b	1,98 ± 0,21c
	90 días	-0,41 ± 0,32a	-0,45 ± 0,08a	-0,43 ± 0,09a	3,91 ± 0,89c	2,47 ± 0,54b	5,40 ± 0,13d
<i>b*</i>	1 día	10,29 ± 1,40b	9,72 ± 1,11b	5,51 ± 0,37a	18,80 ± 1,38cd	17,57 ± 1,79c	20,94 ± 2,23d
	45 días	10,56 ± 0,90a	10,42 ± 0,50a	5,47 ± 0,21a	27,41 ± 1,64b	21,56 ± 7,76b	34,08 ± 1,69c
	90 días	10,51 ± 0,71b	10,65 ± 0,79b	6,16 ± 0,73a	42,90 ± 2,63d	38,13 ± 2,06c	47,18 ± 0,68e
$\Delta E$	1 día	10,61 ± 1,17a	10,62 ± 0,91a	8,01 ± 0,80a	18,67 ± 1,31bc	17,54 ± 1,61b	21,22 ± 1,94c
	45 días	10,83 ± 0,78a	11,28 ± 0,49a	7,86 ± 0,71a	27,43 ± 1,57b	21,68 ± 7,59b	34,58 ± 1,84c
	90 días	10,70 ± 0,56ab	11,46 ± 0,68b	7,91 ± 0,72a	43,19 ± 2,84d	38,15 ± 2,18c	47,74 ± 0,69e
		.Carragenina k SR	.Carragenina k R	.Carragenina k R	.Film 'I' con dosis	.Film 'I' con dosis	.Film 'I' con dosis
		.Alta dosis de sorbitol	.Glicerol	.Sorbitol	media de	disminuida de	aumentada de
		.Almidón de maíz modificado	.Almidón de maíz nativo	.Almidón de papa	antioxidantes	antioxidantes	antioxidantes
		.Sin antioxidante	.Sin antioxidante	.Sin antioxidante			

Los valores se representan como promedio ± desvió estándar. Medias en la misma fila con una letra común no son significativamente diferentes

( $p > 0,05$ ) por el método de Tukey

El cambio de color en las películas con antioxidantes, fue contrario a lo buscado cuando estos se incluyeron. Como puede verse en la Figura 20 salvo las fórmulas N, P y O, las películas realizadas presentan coloraciones aparentemente homogéneas y transparentes. Es preciso destacar que la fórmula M, no presenta coloración, pero comparte junto a las fórmulas N, P y O la presencia de antioxidantes (ver Tabla III de la página 33).



Figura 20: Películas realizadas en los ensayos preliminares

Por lo tanto, se discutirá por qué se dieron estas reacciones de oscurecimiento. Según Scaramal (2010), el oscurecimiento no enzimático puede deberse a tres mecanismos posibles:

- Reacciones de Maillard: mecanismos de formación de pigmentos marrones y melanoidinas que ocurren entre grupos amino y grupos carbonilo presentes en alimentos. Estas reacciones tienen un pH óptimo a valores alcalinos.
- Caramelización: degradación de azúcares cuando éstos se calientan por arriba de sus puntos de fusión, dando coloraciones marrones, tanto en medio ácido como alcalino.



- Oxidación del ácido ascórbico: pardeamiento que ocurre con la participación del ácido ascórbico cuando se degrada formando furfural de color pardo. Estas reacciones requieren oxígeno y se potencian a pH de 3,5.

Para dilucidar que sucedió con estas cuatro formulaciones, se comienza por analizar las reacciones de Maillard compuestas por dos etapas (ver Figura 21): en la primera es donde

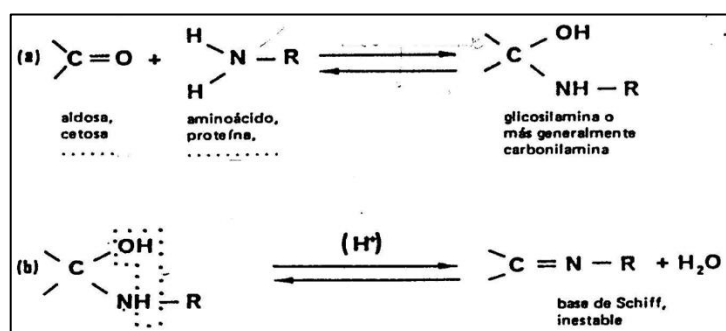


Figura 21. Condensación de Maillard. (a) Reacción del carbonilamino, (b) Formación de la base de Schiff. Fuente: (Scaramal, 2010).

se forman y acumulan compuestos carbonilos muy reactivos y azúcares reductores (provenientes, en este caso, de la maltodextrina); estos eventos, se aceleran por temperaturas elevadas, por la presencia de oxígeno, aminas, compuestos básicos y el ácido ascórbico (presente en las películas N, O y P). La condensación de Maillard se favorece con el pH y medios parcialmente deshidratados (influencia de la ley de acción de masas en la reacción (b) de la Figura 21 por la cual se tienden a formar más bases de Schiff al eliminar el agua). A pH 7, logrado por la acidificación del medio, la velocidad de las reacciones (a) y (b) es máxima. Esta primera etapa, termina cuando los compuestos carbonilos muy reactivos se reestructuran al formarse compuestos de Amadori. Hasta aquí, todas las reacciones eran reversibles sin producción de color, pero luego pasarán a ser irreversibles. En la segunda etapa, más compleja y menos clara, los compuestos carbonilos muy inestables, sufren reacciones de fragmentación, polimerización y deshidratación hasta llegar a melanoidinas (polímeros pardos de elevado peso molecular). Este mecanismo, funcionaría perfectamente en caso de que las películas contengan algún compuesto con funciones amino libres, como no es el caso, se descartan estas reacciones.

La caramelización, otro mecanismo de degradación no enzimática, se produce cuando los azúcares se calientan por encima de su punto de fusión, es fuertemente catalizada por un medio alcalino, el cual es muy efectivo en la enolización de los azucares. La caramelización, también puede ser catalizada en medio ácido y como resultado se formará hidroximetilfurfural y otros compuestos cuando se deshidratan los azúcares. En la elaboración de las películas, en ningún momento se sobrepasan los 75°C, con lo cual también se descarta este mecanismo.

La degradación provocada por la oxidación del ácido ascórbico es dependiente del pH del medio y ocurre en forma inversamente proporcional por encima de valores de pH de 4. En la Tabla VI, se puede ver el pH de las distintas formulaciones.

Tabla VI. pH de las distintas formulaciones.

Fórmula	C	I	J	P	Q	R
pH a 23 ± 0,5°C	10,2	8,4	8,4	3,6	3,7	3,5

Ahora se puede dilucidar que las fórmulas P, Q y R (con ácido ascórbico y pH<4) tenían las condiciones necesarias para que se forme furfural (pardo) a partir de la descomposición del ácido ascórbico (Scaramal, 2010). En la Figura 22, puede observarse el cambio de color de las películas entre el tiempo cero y los 90 días. Llamativamente, si se vuelve a observar la Figura 20, la película M (pH ~ 3,1) con ácido cítrico no presenta oscurecimiento.

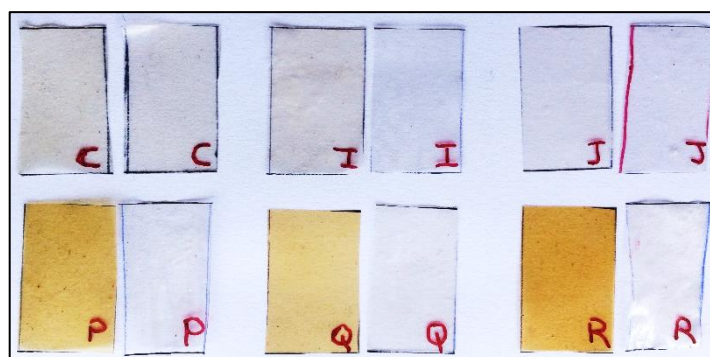


Figura 22. Comparación películas realizadas en el estudio colorimétrico de vida útil. A la izquierda film a los 90 días, a la derecha film a tiempo cero

### 3.1.2 Espectroscopía infrarroja por Transformada de Fourier

Las siguientes figuras, pretenden mostrar las interacciones entre las películas y sus componentes, permitiendo identificar cualitativamente las moléculas que componen las carrageninas y otras materias primas. Los grupos químicos, interactúan a nivel molecular mostrando cambios en las bandas de absorción, estos cambios representan las interacciones entre los polímeros. Por ejemplo: cuando se comparan dos espectros a una misma longitud de onda, los cambios en la forma y presencia de los picos, se traduce en posibles interacciones de los polímeros. Para mirar correctamente los espectros, se debe tener en cuenta que los picos se representan por valles, es decir puntas que se acercan al eje de las abscisas.

Los carbohidratos muestran altas transmitancias (fracción de luz incidente que pasa a través de una muestra) en la región  $1270\text{-}600\text{ cm}^{-1}$ , esta es la llamada región de huella digital, donde se observan muchos máximos de picos variables, que no son fácilmente identificables, pero que constituyen señales típicas de casi todos los compuestos orgánicos; ellos permiten confirmar la identidad de la muestra por comparación con espectrogramas de sustancias conocidas (Vinué, 2002). Los espectros de carrageninas muestran una absorción de banda típica alrededor de  $1270\text{-}1250\text{ cm}^{-1}$  que corresponde a los grupos ester sulfato. La banda a  $930\text{ cm}^{-1}$  está asociada con el enlace C-O de las 3,6-anhidrogalactosas, cuyas vibraciones son por alargamiento. La banda a  $890\text{ cm}^{-1}$  se atribuye al C6 (carbono-6 en el anillo de la galactosa) de la  $\beta$ -D-galactosa, en cambio, se sabe con exactitud que entre  $840\text{-}850\text{ cm}^{-1}$  se encuentra el sulfato en la posición C4 del anillo de galactosa (Sen & Erboz, 2010).

En la Figura 23 se puede observar un espectro en el que se compara carragenina  $\kappa$  refinada y  $\kappa$  semi-refinada para identificar los enlaces mayor presentes en estos polisacáridos. A los  $3500\text{ cm}^{-1}$  puede verse la fuerte presencia de los grupos hidroxilos que forman puentes de hidrógeno entre las hélices de galactosas que componen las carrageninas y principalmente a esta longitud de onda se evidencia la presencia de humedad en la pastilla de KBr. A los  $1249\text{ cm}^{-1}$  aparecen los grupos ester sulfatos (S=O) con vibración asimétrica que componen la carragenina  $\kappa$ . Por último, entre  $933\text{-}928\text{ cm}^{-1}$  y  $850\text{-}840\text{ cm}^{-1}$  se observan los enlaces C-O-C (3,6-anhidro-D-galactosa) y C4-O-S de la galactosa con vibraciones por alargamiento. A la longitud de onda correspondiente a  $805\text{ cm}^{-1}$ , se puede observar en la carragenina semirefinada

un pico de transmitancia atribuido a la presencia del grupo sulfato en el C2 de la 3,6-anhidro-D-galactosa (Sen & Erboz, 2010), este grupo representa una impureza de carragenina tipo *l* (iota) en la carragenina *κ* semirefinada usada.

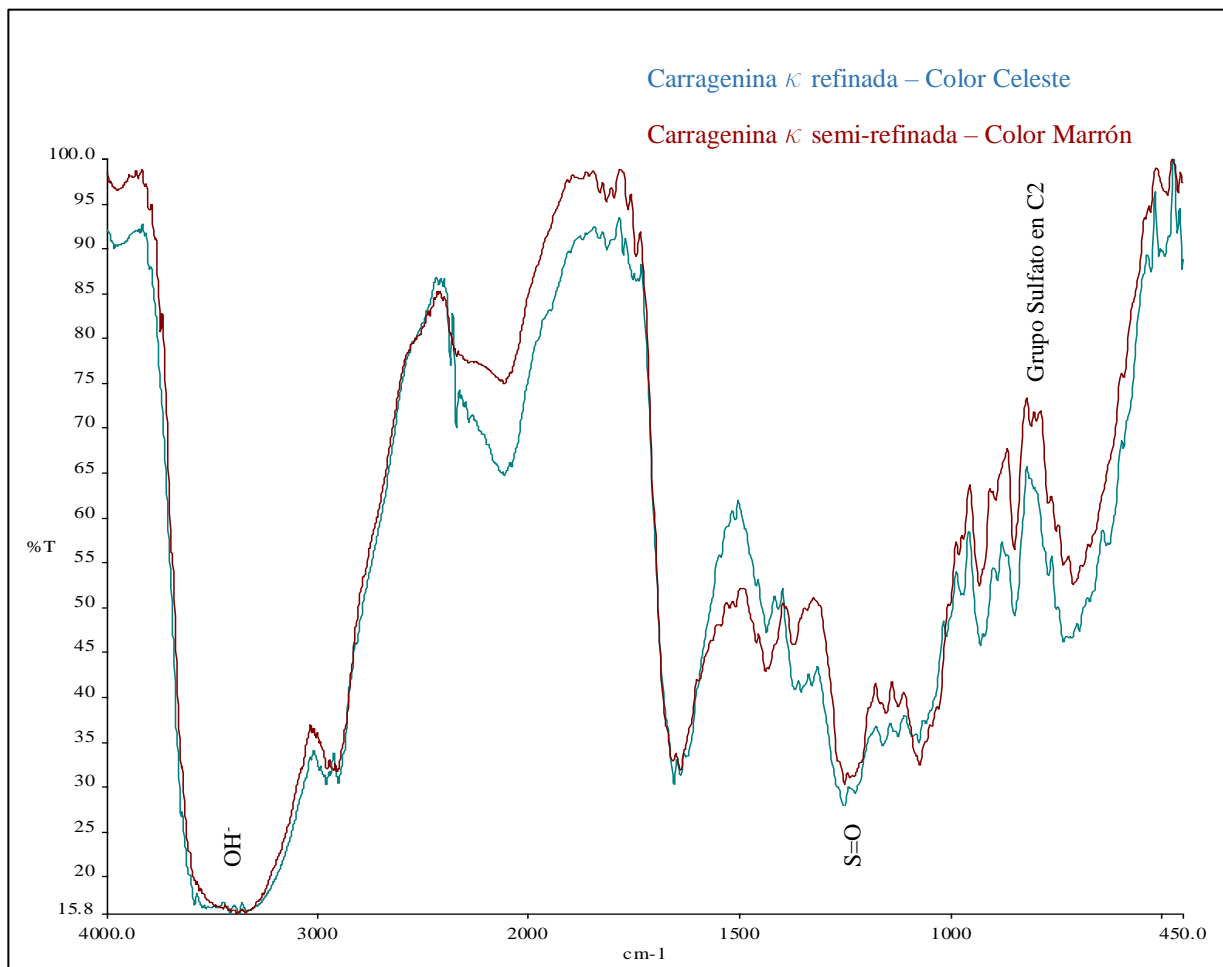


Figura 23. Espectro donde se compara carragenina kappa refinada (color celeste) con semirrefinada (color marrón).

En la siguiente Figura 24 se comparan dos películas que contienen sorbitol con un espectro de sorbitol puro para identificar la presencia de este último en los films. Cabe destacar que el Film C (negro) tiene 5 veces mas sorbitol que el Film J (rojo). A los 3300  $\text{cm}^{-1}$  se pueden ver los enlaces O-H de alargamiento provenientes de puentes de hidrógeno formados entre los polisacáricos y el agua. A los 2914  $\text{cm}^{-1}$  se ven las vibraciones de alargamiento de los enlaces C-H provenientes de las moléculas del sorbitol. A esa longitud de onda, el Film C tiene gran parecido al Sorbitol, lo que comprueba la presentacia de este componente en su composición.

Luego pude verse a los  $1070\text{ cm}^{-1}$  los enlaces C-O con vibraciones por alargamiento que provienen de los grupo 3,6-anhidrogalactosa.

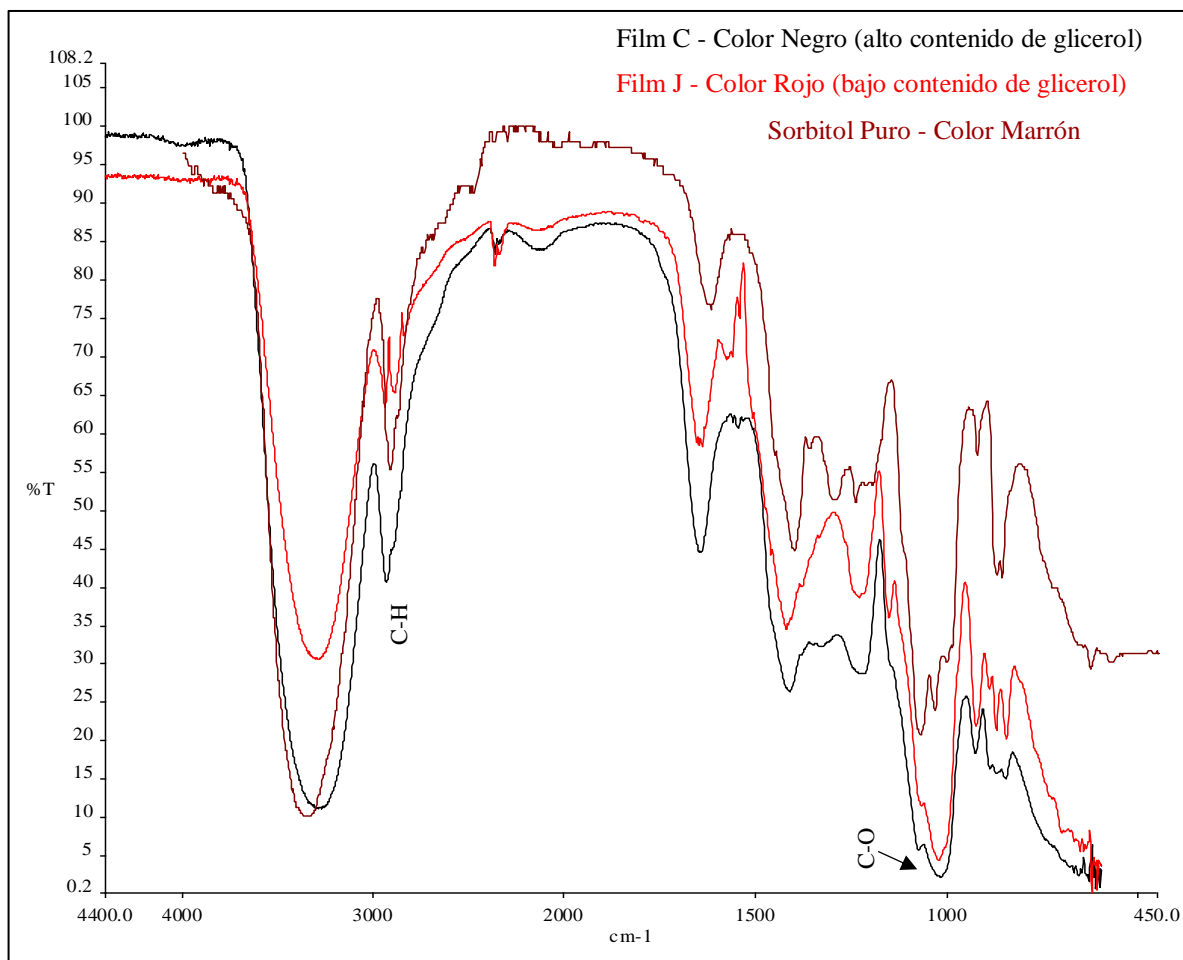


Figura 24. Espectro donde se compara la presencia de sorbitol en la película C y J

En la siguiente Figura 25, se comparan films cuya composición básica es similar y solo difieren en la presencia y cantidad de antioxidantes. El film I no posee antioxidantes, los films P, Q y R sí poseen. El orden de concentración de antioxidantes de menor a mayor sería:  $Q < P < R$ .

Se puede observar que a los  $1108\text{ cm}^{-1}$  existen diferencias en las vibraciones posiblemente debidas a las uniones glicosídicas de las galactosas. Continuando para la región de mayor energía, se observa entre los  $769.94\text{--}779.79\text{ cm}^{-1}$  doble pico del film I que disminuye hasta desaparecer en los films  $Q < P < R$ , por el momento no se pudo deducir porque se atribuye

ese comportamiento. Por último, a los 604.60 cm<sup>-1</sup> se observa un pico en el film I que se vuelve negativo conforme pasa del film Q al R, estos picos pueden ser debidos al sulfato del C4 de D-

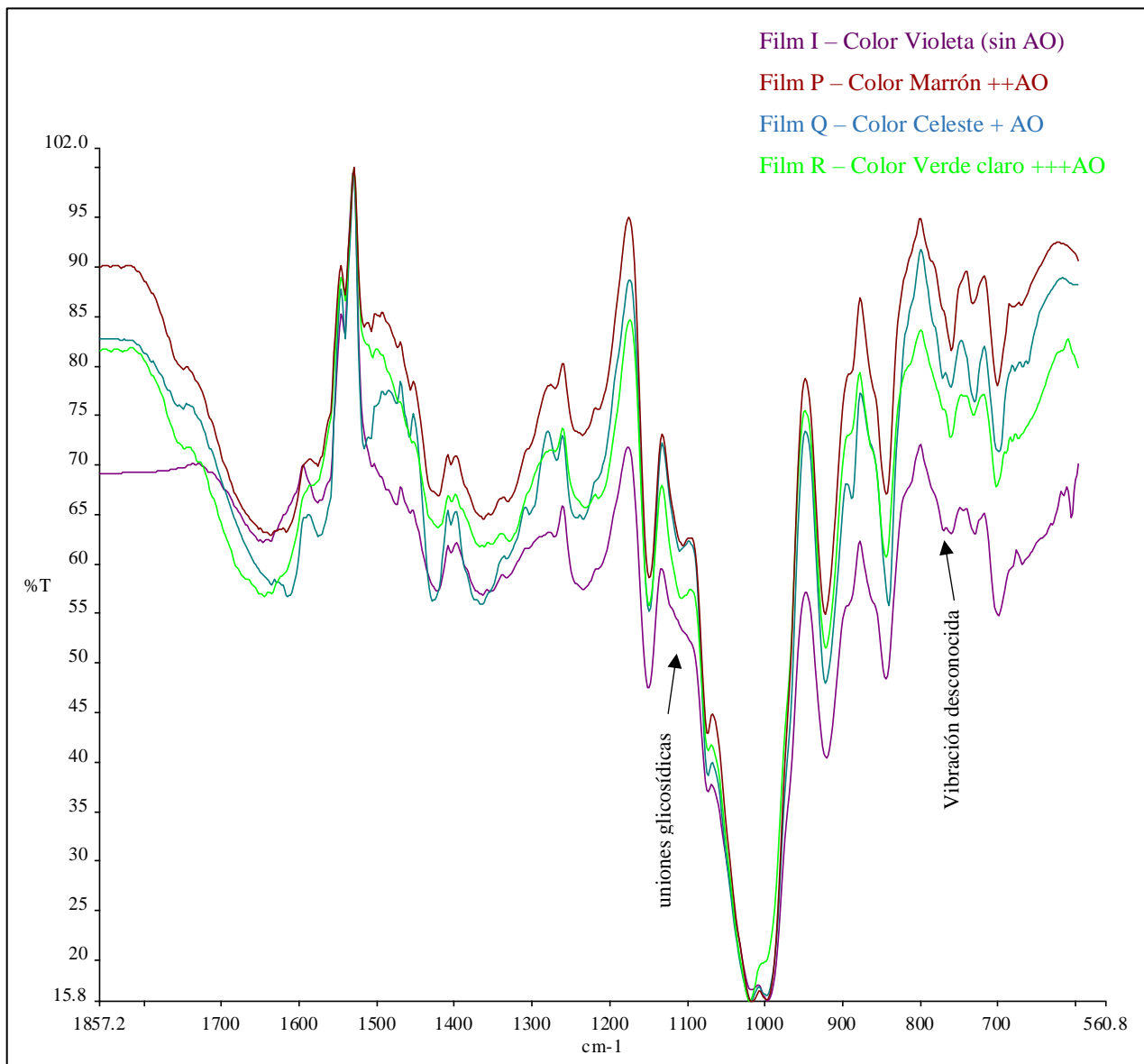


Figura 25. Espectro donde se compara la presencia de antioxidantes entre las películas I, P, Q y R

galactosa. Se podría explicar que a medida que aumenta la concentración de antioxidantes, hay menos interacciones de los sulfatos del C4 de la D-galactosa.

La Figura 26 muestra dos espectros de películas (fórmulas C e I) que se diferencian principalmente por plastificante usado en su formulación, recordando que la fórmula C posee sorbitol y la fórmula I contiene glicerol. En primer lugar, es muy notorio el pico entre los 3600-

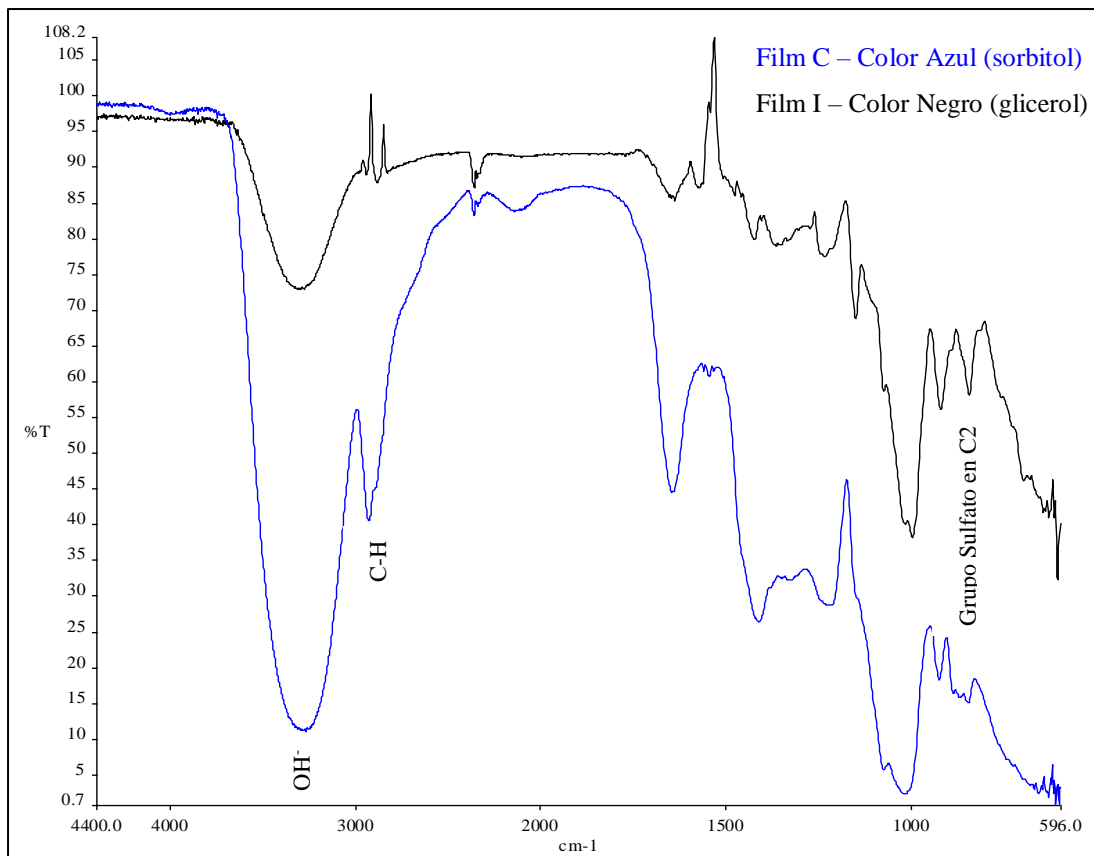


Figura 26. Espectro donde se comparan las diferencias entre los plastificantes en las películas C e I

3000  $\text{cm}^{-1}$  es producido por las vibraciones de alargamiento de los enlaces O-H (Gómez-Ordóñez, 2011). Como se puede ser en la Figura 27, el sorbitol tienen mucha más presencia de enlaces O-H que el glicerol, esto se puede ver en el espectro cuando el Film C con sorbitol presenta un pico mayor. Alrededor de los 2960  $\text{cm}^{-1}$  en la película C se ve un pico que muestra las vibraciones de alargamiento del enlace C-H. Entre los 1645-1640  $\text{cm}^{-1}$  se puede ver la capacidad de los polímeros de ligar agua (Sen & Erboz, 2010), mucho más presente en el film con sorbitol. Debe prestarse especial atención nuevamente a los 805  $\text{cm}^{-1}$  en donde las impurezas presentes en la carragenina  $\kappa$  semi-refinada del film C marcan vibraciones por alargamiento del enlace 3,6 anhidro-D-galactosa-2-sulfato típicas de la carragenina iota.

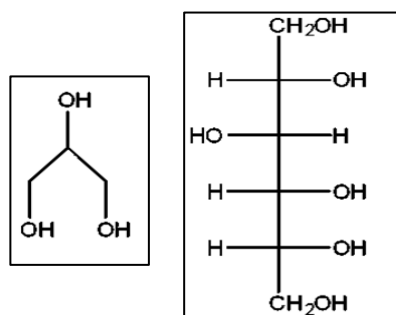


Figura 27. Estructura química del glicerol (izquierda) y sorbitol (derecha)

### 3.1.3 Actividad acuosa, contenido de humedad y solubilidad en agua

En la Tabla VII, se presentan los resultados obtenidos para actividad acuosa, solubilidad en agua y contenido de humedad en las películas correspondientes a las fórmulas: C, I, J, P, Q, R.

Tabla VII. Actividad acuosa, solubilidad en agua y contenido de humedad de las películas.

Fórmula Film	Actividad Acuosa	Solubilidad en agua (%)	Contenido de humedad (%)
C	0,534 ± 0,012c	82,60 ± 4,39a	18,39 ± 2,78a
I	0,506 ± 0,007b	88,22 ± 2,41ab	19,68 ± 2,50a
J	0,536 ± 0,004c	94,55 ± 0,85c	19,48 ± 2,83a
P	0,488 ± 0,007a	89,24 ± 0,98bc	19,50 ± 2,84a
Q	0,503 ± 0,007ab	91,93 ± 1,77bc	19,99 ± 2,41a
R	0,479 ± 0,007b	86,58 ± 1,45ab	17,36 ± 2,78a

Los valores se representan como promedio ± desvío estándar. Medias en la misma columna con una letra común no son significativamente diferentes ( $p > 0,05$ ) por el método de Tukey.

En cuanto a la actividad acuosa, puede observarse que todas las muestras tienen valores comprendidos entre 0.475 y 0.540. Las reacciones de oscurecimiento enzimático continúan ocurriendo en mucha menor medida a esos valores de  $A_w$  (Ver Figura 28). Además, de la figura anterior, se desprende que las reacciones de oscurecimiento no enzimático tienen su pico de reacción en el rango que las películas presentan.



El contenido de humedad de las películas está entre 17 y 20%, además, estadísticamente se puede afirmar que no hay diferencias significativas en las medias ( $p < 0,05$ ).

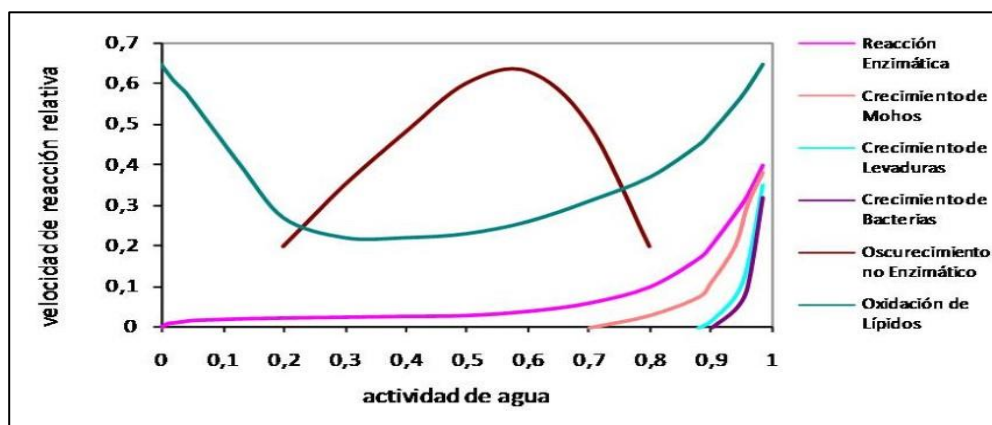
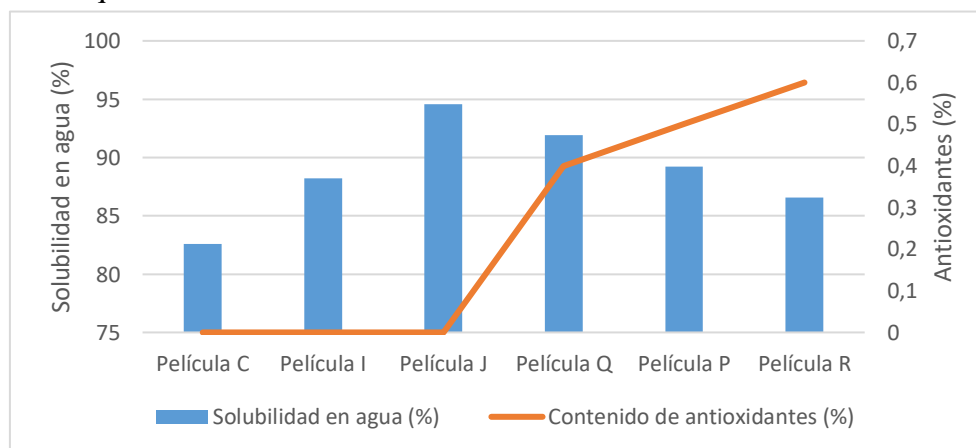


Figura 28. Tasa de reacción en función de la actividad acuosa. Fuente: <http://www.lab-ferrer.com>

Por otro lado, se observa que la presencia de antioxidantes no afecta la humedad de los films. Se puede hacer una comparación con los resultados obtenidos por Martins, J. T. *et al.* (2012), estos investigadores, estudiaron películas a base de carragenina kappa y goma garrofín que presentaron en promedio un 21% de humedad, valores similares a los obtenidos en este trabajo.

En cuanto a la solubilidad en agua, se puede observar que existen diferencias significativas en las medias ( $p < 0,05$ ) y que todas las películas presentan una alta capacidad para disolverse en agua. Haciendo un análisis comparativo de las fórmulas, se puede observar que el contenido de antioxidantes cambia la solubilidad de la película, haciéndola menos soluble en agua a medida que aumenta su concentración. Ver Gráfica III.



Grafica III. Efecto de la concentración de antioxidantes en la solubilidad de las películas

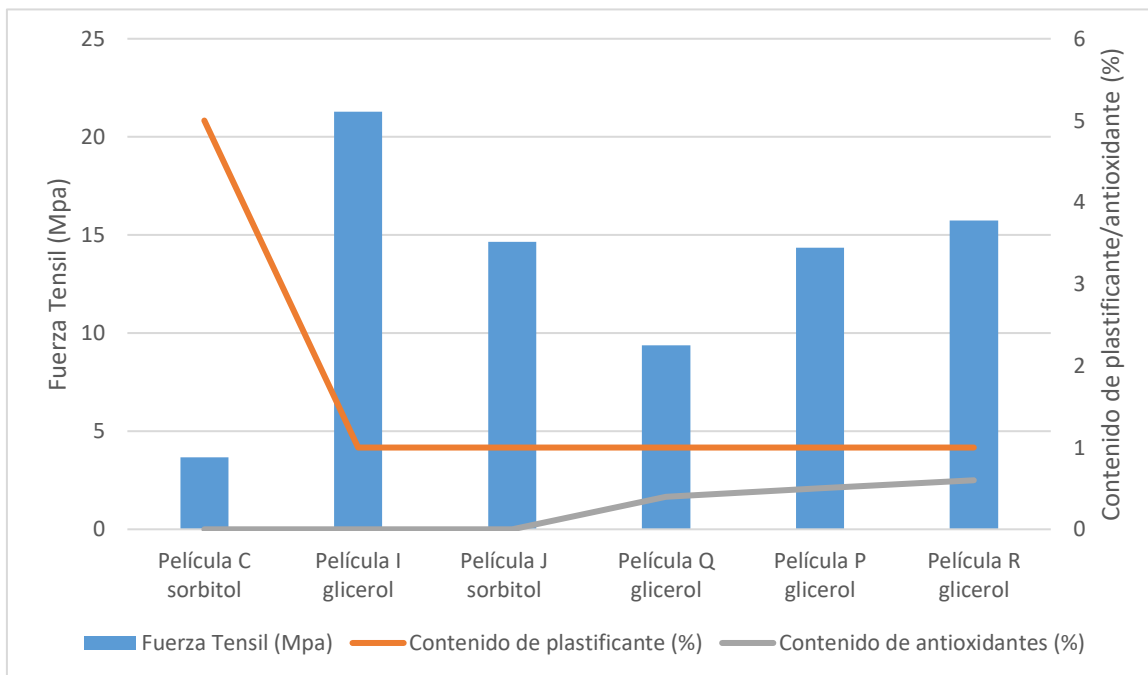
### 3.1.4 Propiedades mecánicas

Las propiedades mecánicas de las películas se pueden ver en la tabla VIII. En la Gráfica IV, también se puede observar que la fuerza tensil disminuye ( $p < 0,05$ ) con la concentración de plastificante usado (film C con una FT  $\sim 4$  MPa); en las películas I y J a igual relación carragenina/gomas y variando solo glicerol por sorbitol, se observa una disminución de la fuerza tensil lo que se podría traducir en menos rigidez. El aumento en el contenido de sorbitol permitió obtener películas un poco más flexibles ( $p < 0,05$ ), en la Tabla IV (página 32) se recuerda la composición de las fórmulas evaluadas, notar que efectivamente la fórmula C (con más cantidad de sorbitol) experimenta un aumento significativo del alargamiento (Ver Gráfica V). El contenido de antioxidantes, también parece tener efecto en la fuerza tensil: a una dosis de ácido cítrico/ácido ascórbico de 0,4% (p/p en la fórmula) la FT es significativamente menor ( $p < 0,05$ ) que al usar una dosis mayor de entre 0.5-0.6% (p/p en la fórmula). Abdou & Sorour (2014) realizaron películas con glicerol y diferentes proporciones de carragenina/almidón. Ellos, evaluaron las propiedades mecánicas encontrando que la fuerza tensil y la elongación al punto de rotura varió de acuerdo a la cantidad de carragenina de la película. Un aumento en el contenido de carragenina significó un aumento en la FT y en el A. Los autores, discuten que ese comportamiento pudo ser explicado ya que la carragenina al ser más higroscópica que el almidón, capta más agua y adquiere un comportamiento más plástico (aumento de la elongación).

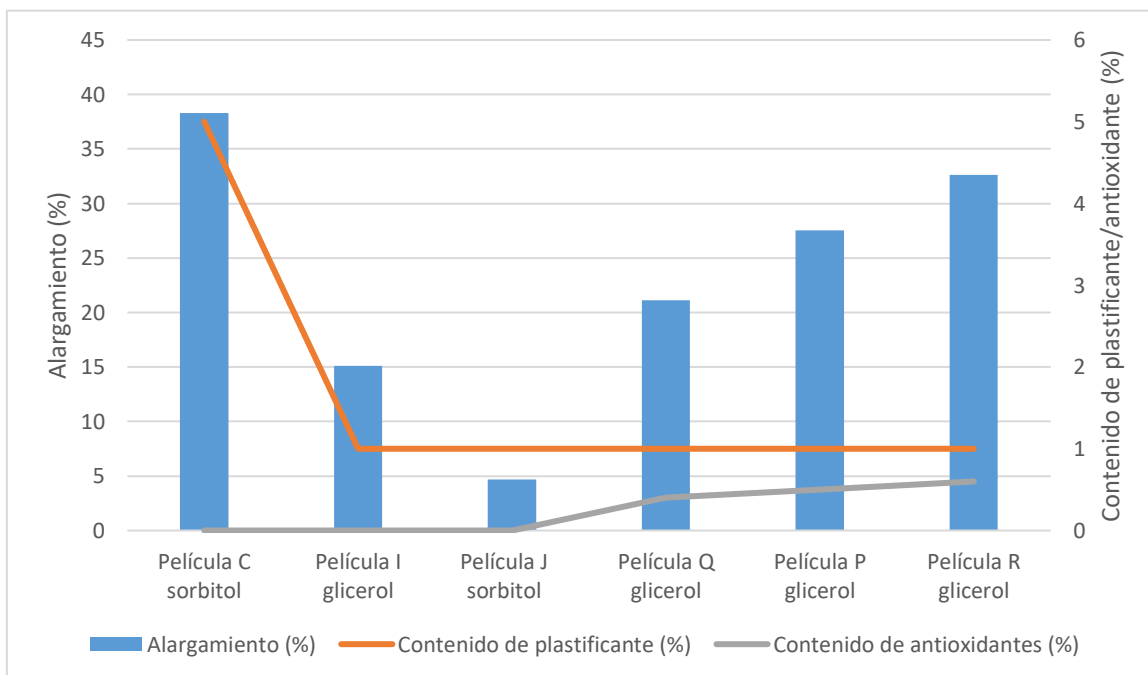
Tabla VIII. Propiedades mecánicas de las películas.

Fórmula Film	Fuerza tensil (Mpa)	Alargamiento (%)
C	3,67 $\pm$ 0,76a	38,32 $\pm$ 2,37f
I	21,29 $\pm$ 1,86d	15,11 $\pm$ 1,67b
J	14,65 $\pm$ 2,65c	4,70 $\pm$ 1,20a
P	14,34 $\pm$ 1,56c	27,51 $\pm$ 2,73d
Q	9,37 $\pm$ 2,03b	21,14 $\pm$ 2,79c
R	15,73 $\pm$ 1,42c	32,64 $\pm$ 2,68e

Los valores se representan como promedio  $\pm$  desvió estándar. Medias en la misma columna con una letra común no son significativamente diferentes ( $p > 0,05$ ) por el método de Tukey.



Grafica IV. Influencia de los plastificantes/antioxidantes en la fuerza tensil de las películas



Grafica V. Influencia de los plastificantes/antioxidantes en el alargamiento de las películas

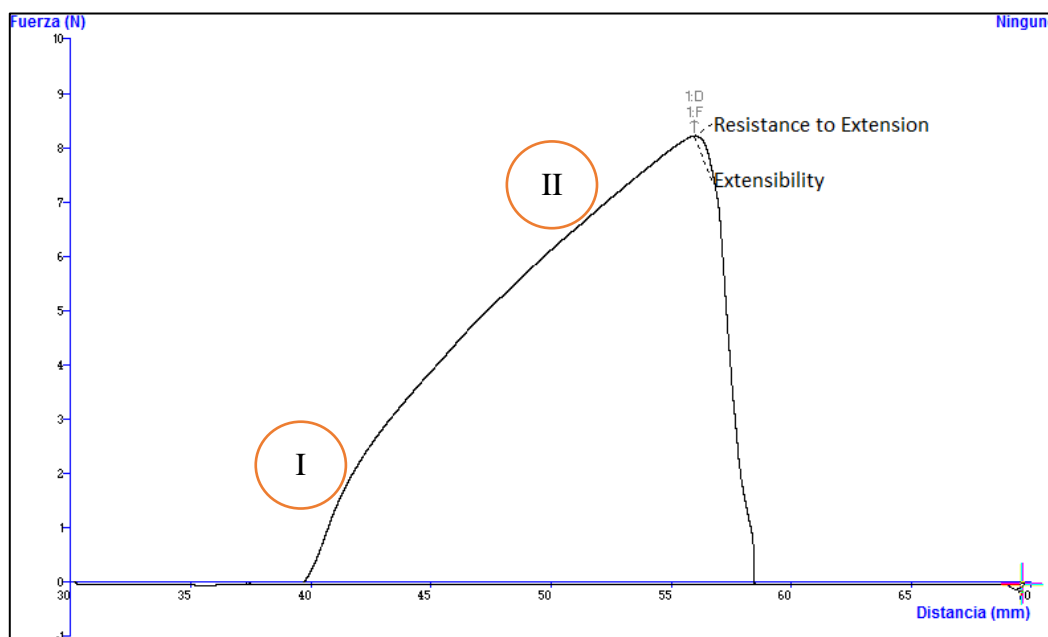


Figura 29. Curva de Fuerza (N) vs Distancia (mm) de la película C, muestra 4.

Sanyang *et al.* (2015) estudiaron cómo variaron las propiedades mecánicas de películas de almidón usando glicerol, sorbitol y glicerol/sorbitol. Los autores encontraron que, al usar plastificantes en bajas dosis, la fuerza tensil aumenta y lo contrario ocurre al usarlos en altas dosis, esto se comprueba en este trabajo al observar los resultados de las películas C y J. La posible razón de este comportamiento, se explica porque a bajas dosis de plastificantes, las fuerzas intermoleculares (puentes de hidrógeno) entre las cadenas de los polímeros son más fuertes que las formadas entre el plastificante y estos. Por lo tanto, no se estaría logrando el efecto buscado cuando se agregan estos tipos de aditivos, los cuales incrementan el volumen libre en las cadenas de los polímeros, permitiéndoles mayor movimiento y rotación. A modo de ejemplo, veamos ahora la Figura 29 obtenida con el texturómetro. En ella, se puede ver como varía la fuerza (N, Newtons) con respecto al aumento de la distancia entre las agarraderas (mm, milímetros). Ver Anexo A para visualizar otras curvas obtenidas.

En la curva anterior, se puede ver una primera etapa (hasta la marca I) que no representa una característica del material, está causada por el alineamiento o acomodamiento de la película en las agarraderas mientras que éstas se mueven. La región lineal (marca II) representa el módulo elástico o módulo de Young que se calcula como la pendiente de la sección

lineal de la curva donde la película se somete a la deformación elástica. Luego, puede verse en el pico de la curva, el valor de fuerza y distancia máxima.

La película C con alta dosis de sorbitol, y la película J con menor, muestran lo estudiado anteriormente: a mayor dosis de plastificante menor fuerza tensil y mayor alargamiento a la rotura. Otro factor a estudiar, puede ser el tipo de almidón usado. En el caso de la película I, se utiliza almidón nativo de maíz mientras que en la fórmula J, almidón de papa, este último con diámetro promedio de los granos mayor que el de maíz. Sabemos, que el cuanto más grande es el grano, más débiles son las uniones intermoleculares entre ellos, por lo que se hincha y se rompe más fácilmente. Si volvemos a observar los resultados de fuerza tensil, el film J (FT ~14) tiene una media significativamente menor ( $p < 0,05$ ) que la del film I (FT ~21), posiblemente se atribuye este fenómeno al tipo de almidón usado.

El alargamiento a la rotura fue significativamente ( $p < 0,05$ ) mayor en el film C (~38 %), debido posiblemente al uso de una elevada concentración de sorbitol. Las películas con antioxidantes siguieron el mismo comportamiento ocurrido con la FT, al aumentar la dosis, aumentó el alargamiento ( $p < 0,05$ ). Ver Figuras 30 y 31 tomadas al momento de realizar los ensayos.



Figura 30. Agarraderas T/AG del analizado de textura.

De acuerdo a Sothornvit & Krochta (2000), existen dos tipos principales de plastificantes: (1) moléculas capaces de formar puentes de hidrógeno que mantienen cierta

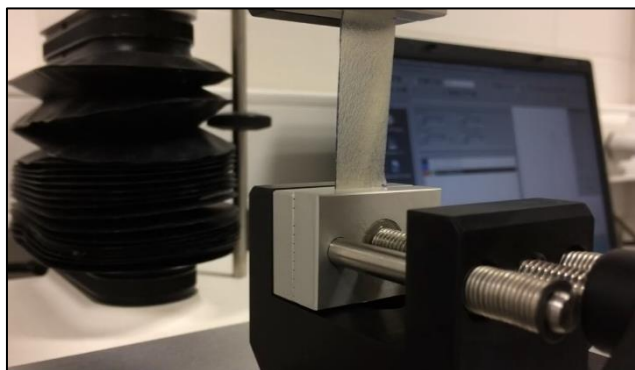


Figura 31. Ensayo en el texturómetro.

distancia en las cadenas de los polímeros, (2) moléculas capaces de retener grandes cantidades de agua, resultando en un mayor contenido de humedad. En este caso, no sería fácil atribuir esas características ya que, por ejemplo, un aumento en el alargamiento a la rotura no significa un aumento en el contenido de humedad de las películas (ver Tabla VII y Tabla VIII). Se puede hacer una comparación con los resultados obtenidos por Martins, J. T. *et al.* (2012), estos investigadores, reportaron que películas de carragenina kappa con 0.3 % de glicerol tenían una FT de ~20 MPa y un A de ~16 % en relación a la película I (1.0 % de glicerol) que presentó una FT de ~21 MPa y un A de ~15 %. Por la naturaleza de las combinaciones no puede establecerse una correlación directa entre el tipo de refinamiento de la carragenina usada y sus propiedades mecánicas. De todas formas, en trabajos previos realizados por este autor, se evidenció que a igual concentración de carragenina kappa sin utilizar potasio (como ocurre en las películas desarrolladas), la carragenina refinada forma geles más firmes y duros que la semirefinada.

### 3.1.5 Permeabilidad al vapor de agua

Las propiedades de barrera al vapor de agua de las películas, fueron medidas gravimétricamente usando el vapómetro diseñado específicamente para este trabajo (Ver Figuras 32a y 32b). Los resultados obtenidos se encuentran en la Tabla IX. Debido a que la medición de cada película requería alrededor de una semana, no se pudieron realizarse ensayos por duplicado, salvo en la película C.

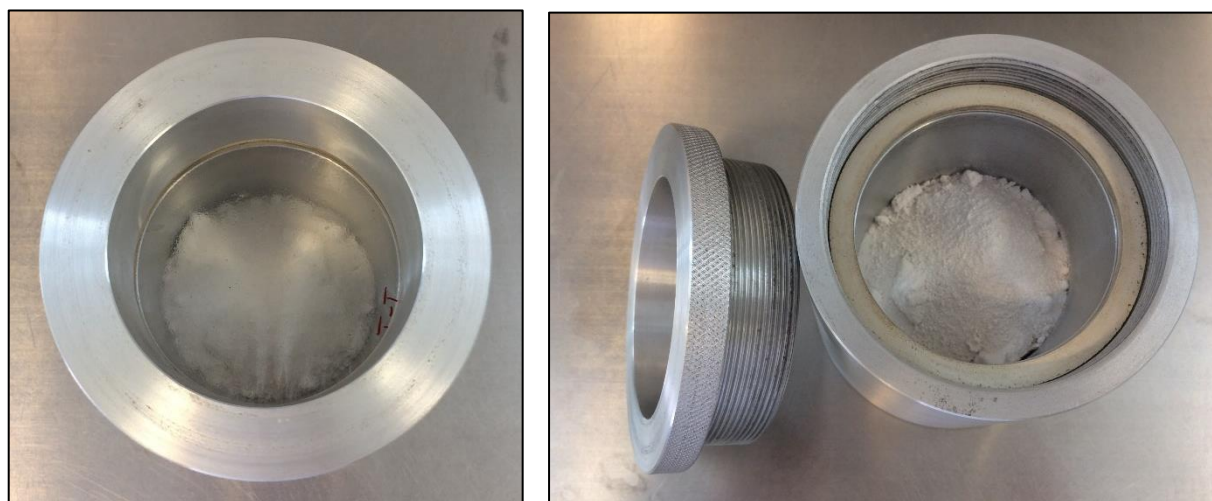


Figura 32a y 32b. Vapómetro armado (izquierda) y desarmado con  $\text{CaCl}_2$  (derecha)

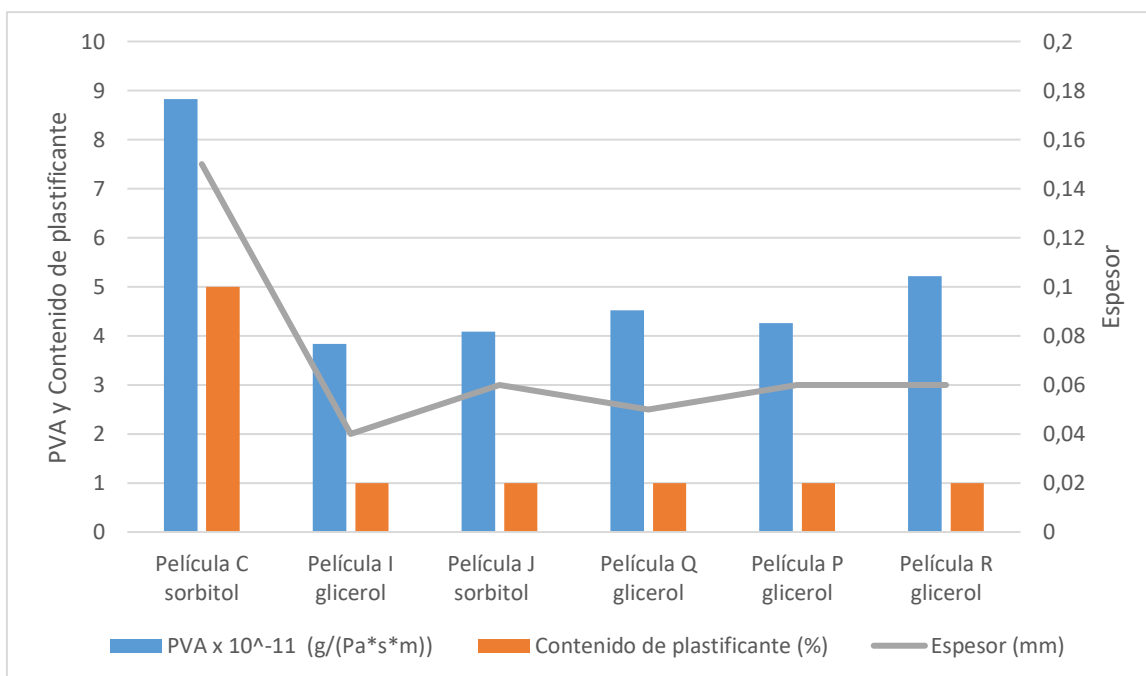
Los espesores de las películas fueron significativamente heterogéneos ( $p < 0,05$ ). Se recuerda que la metodología usada, para realizar cada película, fue pesar 20 gramos en una placa de Petri y luego deshidratarla (B. Vázquez, 2009) (Cian, *et al.*, 2014). La película C, tuvo un espesor de  $\sim 0,15$  mm mientras que las demás, un espesor que nunca superó los 0,06 mm. Esta diferencia, también fue observada por Pajak, *et al.* (2013) cuando realizaron películas de almidón y glicerol; los investigadores, pudieron observar que el plastificante aumentaba el espesor del film en un 30-40% e incrementaba la elongación al punto de corte.

Tabla IX. Espesor, permeancia (P), transmisión del vapor de agua (TVA) y permeabilidad (PVA) al vapor de agua de las películas

Fórmula Film	Espesor (mm)	TVA (g/h*m <sup>2</sup> )	P x 10 <sup>-7</sup> (g/(Pa*s/m <sup>2</sup> ))	PVA x 10 <sup>-11</sup> (g/(Pa*s*m))
C-2	0,15 ± 0,02c	3,794	5,74	8,83
C-1	0,15 ± 0,02c	3,898	5,91	8,86
I	0,04 ± 0,01a	5,872	9,30	3,83
J	0,06 ± 0,01ab	4,183	6,38	4,09
P	0,05 ± 0,01ab	5,353	8,38	4,52
Q	0,06 ± 0,01ab	5,431	8,51	4,26
R	0,06 ± 0,01b	5,223	8,15	5,22

Los valores se representan como promedio ± desvío estándar. Medias en la misma columna con una letra común no son significativamente diferentes ( $p > 0,05$ ) por el método de Tukey.

Kammani, *et al.* (2014) reportaron que el incremento de la PVA puede ser atribuido a la pérdida de interacciones intermoleculares entre los polímeros y al aumento de tamaño de los poros de las películas. Además, explicaron que la PVA de los films, depende de la relación hidrófila/hidrófoba, por lo cual, películas con carácter hidrofílico mostraron un aumento en la PVA dado por la interacción entre OH<sup>-</sup> libres y el agua. En la Tabla IX, puede verse como al aumentar el contenido de plastificante (fórmula C) también aumenta la PVA superando el doble de su valor en la fórmula J. De igual manera, a una misma dosis de plastificante, la película I de glicerol (3 grupos OH<sup>-</sup> por molécula) tuvo menor permeabilidad al vapor de agua que la J de sorbitol (6 grupos OH<sup>-</sup> por molécula). Ver Gráfica VI. En la Tabla IX, también puede verse que la variación en el contenido de antioxidantes, influyó en la PVA, aumentando este último con el incremento de dosis usada.



Gráfica VI. Influencia del contenido de plastificante y espesor en la PVA.



Otros autores, comentan que películas menos cristalinas (Ver Figura 20) corresponden a estructuras más ordenadas con menor cantidad de hidroxilos hidrofílicos libres, lo que disminuye la PVA (Sperling, 2006). Martins, *et al.* (2012) dan una explicación posible a cómo se forman estas estructuras en una película de carragenina. Los investigadores dicen, que a temperaturas mayores de los 50°C y dependiendo de la concentración de sales, la  $\kappa$ -carragenina existe en solución en forma de espiral. La transición hacia la conformación de hélice, ocurre una vez enfriado el sol mediante mecanismos de agregación y gelificación. Al momento que las muestras se van enfriando, las carrageninas comienzan a formar dobles hélices y se producen zonas de unión mediante puentes de hidrógeno con otras hélices. Esta estructura tridimensional, se desarrolla antes del secado y se mantiene hasta formar la película.

Uno de los mayores desafíos de las películas comestibles es que éstas sean capaces de bloquear el pasaje de humedad entre el alimento y el medio que lo rodea. En la Tabla X, se puede ver una comparación entre distintos materiales y algunas películas evaluadas en este trabajo. El tipo de material usado en la película deberá ser evaluado de acuerdo a la protección buscada en el alimento. Por el momento, hay pocos materiales producidos a partir de la biomasa con características similares a los plásticos convencionales (LDPL, HDPL, etc).

Tabla X. Permeabilidad al vapor de agua de distintos materiales. Fuente: los materiales con \* fueron extraídos de (Joaquí & Villada, 2013).

Material	PVA (g/(Pa*s*m))
Almidón de maíz*	$2,19 \times 10^{-9}$
PLA*	$3,81 \times 10^{-13}$
LDPL*	$4,2 \times 10^{-14}$
HDPL*	$2,3 \times 10^{-13}$
Película I	$4,09 \times 10^{-11}$
Película J	$3,83 \times 10^{-11}$

### 3.2. Resultados de los análisis realizados a las rodajas de banana

Se analizaron las rodajas de banana luego del secado para determinar el contenido de humedad y la actividad acuosa; el ligue o pick-up fue medido al momento de realizar la aplicación de las películas en la fruta. Los resultados se muestran en la Tabla XI.

Tabla XI. Actividad acuosa, contenido de humedad y pick-up de las rodajas de banana

Rodajas de banana	Actividad Acuosa	Contenido de humedad (%)	Pick-Up (%)
Film C	0,341 ± 0,005b	-	-
Film I	0,353 ± 0,007bc	-	-
Film J	0,334 ± 0,005b	-	-
Film P	0,331 ± 0,005b	8,97 ± 0,35b	53,3 ± 1,3d
Film Q	0,333 ± 0,004b	-	46,9 ± 2,5c
Film R	0,337 ± 0,004b	-	29,9 ± 0,8a
Solución P'	0,373 ± 0,006cd	9,23 ± 0,61b	31,5 ± 2,0a
Solución Q'	0,365 ± 0,006cd	-	35,3 ± 0,4ab
Solución R'	0,686 ± 0,006d	-	38,7 ± 0,9b
REFERENCIA sin film	0,306 ± 0,018a	6,31 ± 0,12a	-
Cruda al cortarla	-	75,35 ± 0,53c	-

Los valores se representan como promedio ± desvío estándar. Medias en la misma columna con una letra común no son significativamente diferentes ( $p > 0,05$ ) por el método de Tukey.

En la tabla anterior puede verse que las rodajas que contienen películas no tienen diferencias significativas ( $p < 0,05$ ) en la actividad acuosa. Además, cuando se evalúan las soluciones, puede verse que éstas aumentan la actividad de agua en relación al uso de películas; en particular la solución R', presenta un valor elevado ( $a_w \sim 0,686$ ). Al comparar el contenido de humedad de las bananas, puede observarse que no hay diferencias significativas entre el uso de película o solución con antioxidantes ( $p < 0,05$ ). El pick-up, muestra diferencias que se cree están debidas a la viscosidad de los soles: a mayor viscosidad, mayor ligue o pick-up.

### 3.3. Resultados del estudio colorimétrico de vida útil de las rodajas de banana

Las propiedades de color de las rodajas de banana fueron registradas en tres oportunidades en un periodo de tiempo de 90 días. La Figura 33 muestra las rodajas de banana previo al secado, mientras que la Figura 34, muestra las rodajas de banana luego del secado a los 90 días de almacenamiento. Cabe destacar que durante la preparación de las muestras, las rodajas de banana se consideraron como un producto homogéneo; con el pasar de los días se

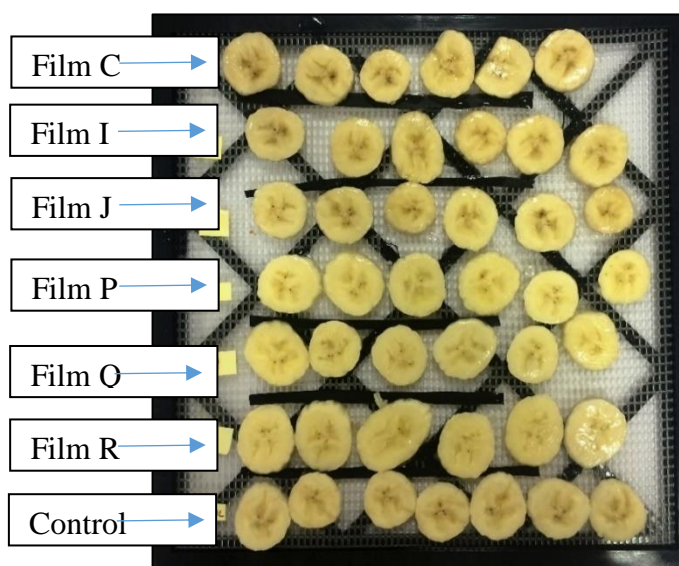


Figura 33: Vista de rodajas de bananas cubiertas por la película previo al secado

pudo evidenciar que si bien eran bananas del mismo racimo, se observaron diferencias en la textura y color al cambiar de rodaja, por lo que no se puede dar certeza si esto afecta o no el estudio de vida útil.

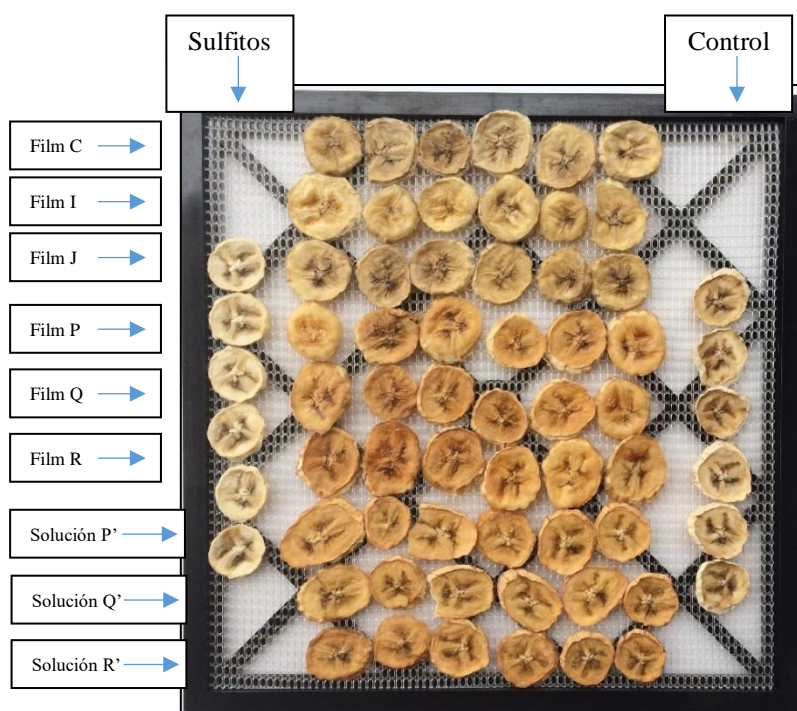


Figura 34: Vista de rodajas de bananas luego del secado a los 90 días de almacenamiento

En la Tabla XII, se pueden observar los resultados. Los parámetros  $L^*$ ,  $a^*$  y  $b^*$  representan la escala de color y el  $\Delta E$ , representa la diferencia de color entre cada muestra y la referencia (rodajas de banana deshidratada sin film).

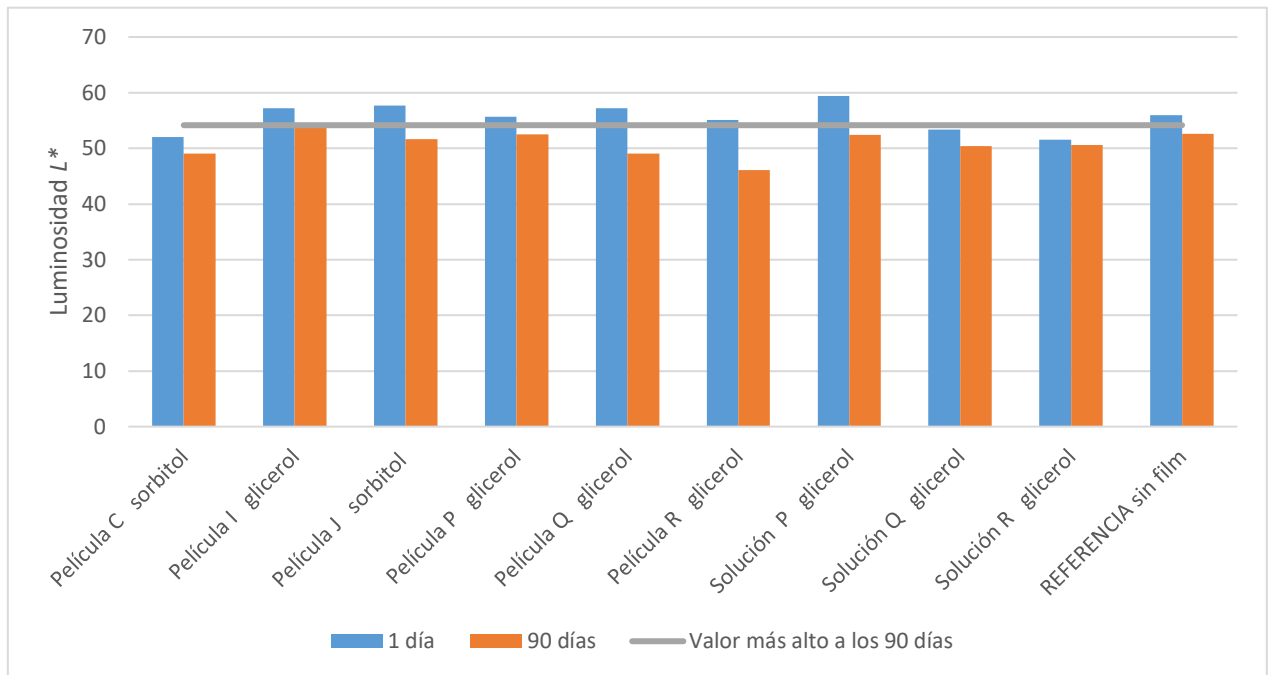
Tabla XII. Resultados del estudio colorimétrico de las rodajas de banana1

Color	Tiempo	Rodajas de banana deshidratada con fórmula film						Rodajas de banana deshidratada con fórmula solución			REFERENCIA Rodajas de banana deshidratada sin film
		C	I	J	P	Q	R	P'	Q'	R'	
L*	1 día	52,00 ± 6,11a	57,24 ± 7,72a	57,73 ± 6,49a	55,64 ± 4,83a	57,24 ± 2,38a	55,08 ± 1,45a	59,42 ± 3,08a	53,40 ± 2,85a	51,54 ± 3,86a	55,93 ± 3,71a
	45 días	51,10 ± 1,43ab	54,26 ± 5,10b	52,74 ± 3,78ab	52,67 ± 2,00ab	50,25 ± 1,85ab	46,80 ± 2,95a	54,84 ± 5,38b	51,49 ± 4,32ab	50,82 ± 2,87ab	52,80 ± 2,01ab
	90 días	49,10 ± 2,58ab	54,16 ± 2,47b	51,61 ± 3,34ab	52,54 ± 3,95ab	49,08 ± 2,82ab	46,13 ± 2,25a	53,44 ± 3,69b	50,43 ± 3,73ab	50,62 ± 2,05ab	52,65 ± 5,38ab
a*	1 día	5,62 ± 0,20a	5,25 ± 0,64a	5,48 ± 0,86a	9,78 ± 1,29b	8,70 ± 0,95b	9,75 ± 1,10b	8,97 ± 0,53b	6,78 ± 0,66a	8,79 ± 0,48b	5,28 ± 0,79a
	45 días	5,55 ± 0,21a	5,34 ± 0,44a	5,40 ± 0,78a	9,45 ± 0,32cd	9,58 ± 0,73cd	9,79 ± 0,83cd	7,95 ± 0,47bc	6,91 ± 1,37ab	8,57 ± 1,65bcd	5,38 ± 0,32a
	90 días	5,52 ± 0,48a	5,37 ± 0,46a	5,62 ± 0,50a	9,59 ± 0,52bcd	10,11 ± 0,89cd	10,47 ± 2,25d	8,01 ± 0,82b	7,68 ± 0,79b	8,43 ± 0,73bc	5,50 ± 0,69a
b*	1 día	23,16 ± 3,73a	27,67 ± 4,63ab	27,26 ± 4,38ab	31,52 ± 2,35b	31,63 ± 1,29b	31,17 ± 2,63b	30,50 ± 1,23b	26,12 ± 0,80ab	28,50 ± 0,86ab	23,76 ± 1,91a
	45 días	22,52 ± 2,23a	26,16 ± 2,75abc	27,42 ± 0,75cd	30,86 ± 1,85d	29,85 ± 2,40cd	27,08 ± 0,82bcd	28,62 ± 1,65cd	26,26 ± 1,55abc	28,46 ± 3,18cd	22,68 ± 2,40ab
	90 días	22,21 ± 2,32ab	20,76 ± 3,98a	24,20 ± 3,90abc	30,80 ± 1,77d	29,22 ± 2,17cd	26,98 ± 3,01bcd	27,93 ± 1,67cd	27,52 ± 3,30bcd	28,49 ± 2,07cd	19,98 ± 0,99a
ΔE	1 día	7,22 ± 2,46ab	8,34 ± 3,96ab	6,57 ± 5,23ab	10,13 ± 1,62b	8,92 ± 1,69ab	8,89 ± 2,43ab	8,88 ± 1,27ab	4,16 ± 2,32a	8,07 ± 1,44ab	3,44 ± 1,81a
	45 días	2,81 ± 0,96a	5,80 ± 3,09ab	5,81 ± 1,13ab	9,34 ± 1,72b	8,94 ± 2,07b	8,90 ± 2,19b	7,99 ± 3,09b	5,55 ± 2,36ab	7,68 ± 2,58b	2,72 ± 0,82a
	90 días	5,04 ± 1,55abc	4,20 ± 1,92a	5,38 ± 3,77abc	12,13 ± 1,54d	11,29 ± 1,88d	11,18 ± 2,85d	9,18 ± 1,66bcd	9,07 ± 2,44bcd	9,49 ± 1,65cd	4,49 ± 2,27ab

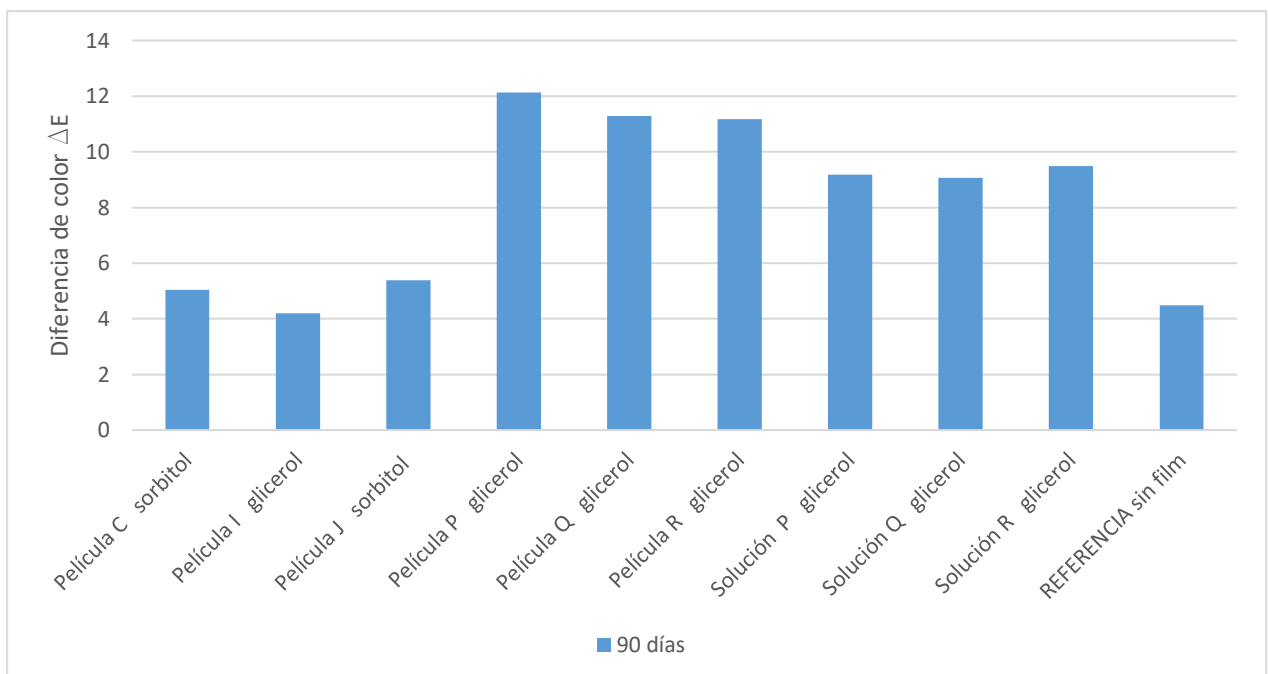
Los valores se representan como promedio ± desvió estándar. Medias en la misma fina con una letra común no son significativamente diferentes (p > 0,05) por el método de Tukey.

En la tabla anterior pueden verse la gran cantidad de datos obtenidos en este estudio. Al comparar la luminosidad ( $L^*$ ) en todas las muestras se pueden sacar cuatro grandes conclusiones: al tiempo cero (1 día), no existen diferencias significativas ( $p < 0,05$ ) entre las muestras, esta tendencia no se modifica sustancialmente con el paso del tiempo; al finalizar el ensayo la banana con el film I tiene el mayor promedio de luminosidad ( $L^* \sim 54,16$ ), superando incluso la referencia ( $L^* \sim 52,62$ ); todas las muestras presentaron una disminución de su luminosidad con el paso del tiempo; las rodajas deshidratadas con los antioxidantes en la solución (P', Q' y R') tuvieron mayor luminosidad que aquellas deshidratadas con los antioxidantes en la película (P, Q y R). Ver Gráfica VII. Al comparar el parámetro  $a^*$  (verde/rojo), puede verse que las películas mantienen una tendencia hacia el rojo (valores + de  $a^*$ ) y no parecen sufrir variaciones en el tiempo. Se podría destacar que, las películas con antioxidantes llevan el parámetro  $a^*$  a valores más positivos. Al comparar los valores de  $b^*$  (azul/amarillo), pueden surgir tres grandes conclusiones: todas las muestras tienen una tendencia hacia el amarillo, ésta se acentúa en las películas con antioxidantes P', Q' y R'; a medida que pasa el tiempo, las muestras siguen un patrón por el cual baja el valor de  $b^*$  y en consecuencia se vuelven menos amarillas; la rodaja cubierta con el film I presenta junto a la referencia los promedios más bajos a los 90 días.

Por último, se analiza el  $\Delta E$  que compara los parámetros  $L^*$ ,  $a^*$  y  $b^*$  de cada muestra con la referencia (control) de banana sin película ni antioxidante. Los resultados arrojan tres grandes conclusiones: a medida que pasa el tiempo las muestras con antioxidantes experimentan un oscurecimiento notorio por tener valores de  $\Delta E > 5$  (Pereira, 2010); a los 90 días existen diferencias de color significativas entre las muestras sin y con antioxidantes ( $p < 0,05$ ); la película I muestra un promedio de  $\Delta E \sim 4,20$  menor que los demás incluyendo la referencia ( $\Delta E \sim 4,49$ ), esto podría traducirse en un escaso oscurecimiento en relación a las demás muestras (Ver Figura 34).



Gráfica VII. Evolución de la luminosidad de las rodajas de banana en el tiempo



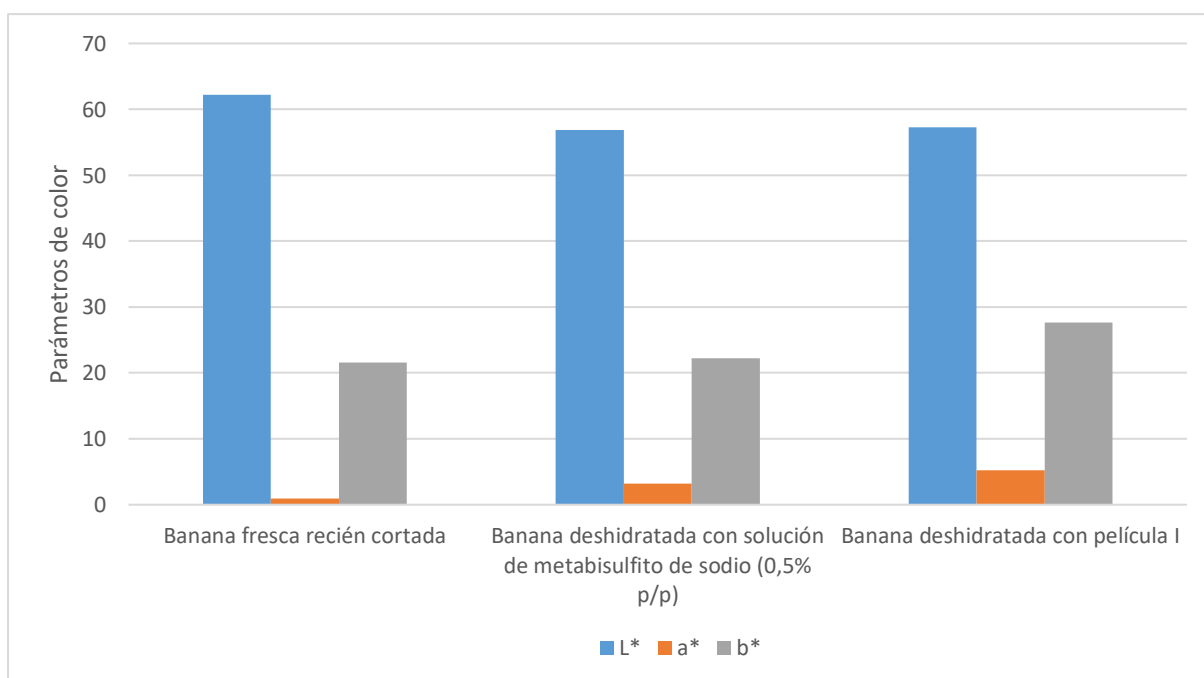
Gráfica VIII. Diferencia de color de las rodajas de banana a los 90 días

En la Tabla XIII, se puede ver una última comparación realizada entre rodajas de banana fresca recién cortada, banana deshidratada con solución de metabisulfito de sodio (0,5% p/p a tiempo cero) y banana deshidratada con el film I (a tiempo cero). Se puede observar que la luminosidad no tiene diferencias significativas entre las muestras ( $p < 0,05$ ) y si existen diferencias en los parámetros  $a^*$  y  $b^*$ . En la Gráfica IX se puede ver en forma de gráfico de barras los datos obtenidos en la tabla anterior (Tabla XIII).

Tabla XIII: Comparación del film I con muestras de referencia a tiempo cero

Comparación con muestras de referencia	$L^*$	$a^*$	$b^*$
Banana fresca recién cortada	$62,21 \pm 1,42^a$	$0,30 \pm 0,23^a$	$21,60 \pm 0,53^a$
Banana deshidratada con solución de metabisulfito de sodio (0,5% p/p)	$56,87 \pm 3,49^a$	$3,23 \pm 0,67^b$	$22,23 \pm 2,44^a$
Banana deshidratada con film I	$57,24 \pm 7,72^a$	$5,25 \pm 0,64^c$	$27,67 \pm 4,63^b$

Los valores se representan como promedio  $\pm$  desvió estándar. Medias en la misma columna con una letra común no son significativamente diferentes ( $p > 0,05$ ) por el método de Tukey.



Gráfica IX. Comparación de las rodajas de banana con muestras de referencia



---

## 4. Conclusión

Los resultados obtenidos proveen información valiosa de las características físico-químicas de películas a base de  $\kappa$ -carragenina y otros hidrocoloides. Su aplicación en banana permitió estudiar cómo afecta la composición de las películas al oscurecimiento enzimático. Usando carragenina  $\kappa$ -refinada (0,6%), almidón de maíz nativo (0,3%) y glicerol (1%), se obtuvo una película capaz de evitar el oscurecimiento, manteniendo el mismo nivel de luminosidad ( $L^*$ ) que usando una solución de metabisulfito al 0,5% (p/p). Los resultados de la espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier mostraron la buena compatibilidad entre los polisacáridos y los plastificantes. A su vez, la permeabilidad al vapor de agua disminuyó en películas a base de carragenina  $\kappa$ -refinada y almidón de papa dada la baja disponibilidad de hidroxilos libres para relacionarse con el agua. La fuerza tensil se vio influenciada por el contenido y tipo de plastificante usado, además, al aumentar la dosis de antioxidantes usados aumentó el alargamiento al punto de rotura. El pH del sol que luego formó la película fue determinante cuando se usó ácido ascórbico como antioxidante; la oxidación de este ácido, causó un aumento importante en el oscurecimiento no enzimático de las películas que lo tenían en su composición. En estudios futuros, se podrán realizar ensayos de permeabilidad al oxígeno y continuar evaluando la formulación de películas que incluyan glicerol y almidón de papa nativo, ya que estos dos componentes permitieron obtener buenos resultados de PVA, de propiedades mecánicas y de color en las películas. Por otra parte, se puede continuar analizando el efecto del ácido cítrico, único antioxidante usado que no oscureció la película.

---

## 5. Glosario

**Antioxidante:** es una molécula capaz de retardar o prevenir la oxidación de otras moléculas. La oxidación es una reacción química de transferencia de electrones de una sustancia a un agente oxidante. Las reacciones de oxidación pueden producir radicales libres que comienzan reacciones en cadena que dañan las células. Los antioxidantes terminan estas reacciones quitando intermedios del radical libre e inhiben otras reacciones de oxidación oxidándose ellos mismos.

**Biobase:** palabra en inglés, que designa aquel material o producto que es derivado o parcialmente derivado de biomasa (plantas). Ejemplos de biomasa usada por bioplásticos son: maíz, caña de azúcar o celulosa.

**Biodegradable:** se define al proceso químico durante el cual microorganismos que están disponibles en el medioambiente, convierten materiales en sustancias naturales como el agua, dióxido de carbono y compost. El proceso de biodegradación depende de las condiciones del entorno (por ej. lugar y temperatura), del material y de la aplicación. Por lo tanto, al hablar del término “biodegradable” se debe hacer mención a condiciones.

**Biomasa:** es aquella materia orgánica de origen vegetal o animal, incluyendo los residuos y desechos orgánicos, susceptible de ser aprovechada energéticamente.

**Bioplásticos:** según European Bioplastics, un material plástico es definido como un bioplástico si es producido a partir de biomasa (biobased, en inglés), es biodegradable, o ambas propiedades.

**Carragenina:** es un hidrocolide naturalmente sulfatado extraído de ciertas especies de algas rojas del género *Rhodophyceae*. La carragenina, se compone de unidades alternadas de galactosa y/o anhidrogalactosa que permiten clasificarlas en tres subgrupos: kappa ( $\kappa$ ), lambda ( $\lambda$ ), iota ( $\iota$ ) basados en el número y distribución de ésteres sulfatados en los residuos de galactosa o anhidrogalactosa. En alimentos se utilizan para espesar, gelificar, estabilizar y emulsificar.

---

Empaques activos o active packaging (en inglés): define a los envases que actúan como soporte de otros aditivos, permitiendo producir un efecto funcional por el cual, por ejemplo, la concentración global de un aditivo se libere lentamente.

Hidrocoloide: se define como un sistema coloidal donde las partículas del coloide están dispersas en agua. Un hidrocoloide, tiene partículas coloidales capaces de dispersarse en agua y dependiendo de la cantidad de agua disponible, el sistema formado puede llamarse gel o sol (líquido).

Pardeamiento en alimentos: es el resultado de reacciones de oscurecimiento que ocurren en ciertos alimentos, donde se da lugar a una coloración marrón o parda en la superficie. Existen dos tipos de pardeamiento: enzimático y no enzimático.

Películas comestibles o edible films (en inglés): se definen como una lámina fina y flexible producida a partir de un material posible de ser consumido. Estas películas, según su composición, actúan como barreras frente a gases, nutrientes y humedad, permitiendo así disminuir el deterioro de alimentos.

Polímeros: se definen como macromoléculas compuestas por una o varias unidades químicas (monómeros) que se repiten a lo largo de toda una cadena. Los monómeros son las unidades químicas que se repiten a lo largo de toda la cadena de un polímero, por ejemplo: el monómero del polietileno es el etileno, el cual se repite una cierta cantidad de veces a lo largo de toda la cadena.

Termoplástico: es aquel plástico que es maleable cuando se expone al calor y se endurece a temperatura ambiente, no se modifican sus estructuras químicas, tienen enlaces débiles que se vuelven más fuertes cuando se calienta y puede ser fácilmente moldeable en formas y tamaños requeridos.

---

## Bibliografía

Abdou, E. & Sorour, M. A., 2014. *Preparation and characterization of starch/carrageenan edible films*. International Food Research Journal, 21(1), pp. 189-193.

Anon., s.f. *Bioplastics, European*. [En línea] Available at: <http://www.european-bioplastics.org>

Ayranci, E. & Tunc, S., 1987. *The effect of edible coatings on water and vitamin C loss of apricots and green peppers*. Food Chemistry, Volumen 87, pp. 339-345.

B. Vásconez, M. F. S. C. C. A. J. G. L., 2009. *Antimicrobial activity and physical properties of chitosan-tapioca starch based edible films and coatings*. Food Research International, pp. 02-026.

Brancoli, N. & Barbosa, C., 2000. *Quality changes during refrigerated storage of packaged apple slices treated with polysaccharide films*. Innovations in Food Processing, Volumen 1, pp. 243-251.

Butler, B. L., Vergano, P. J., Testin, J. M. & Bunn, J. M. & W. J. L., 1996. *Mechanical and barrier properties of edible chitosan films as affected by composition and storage*. Journal of Food Science, Volumen 61, p. 953.

Caner, C., Vergano, P. J. & Wiles, J. L., 1998. *Chitosan film mechanical and permeation properties as affected by acid, plasticizer and storage*. Journal of Food Science, Volumen 68, p. 1049.

Carmen, A., Gerschenson, L. & Flores, S., 2011. *Development of Edible Films and Coatings with Antimicrobial Activity*. Food and Bioprocess Technology, 4(6), pp. 849-875.

Cátedra ECOEMBES, 2007. <https://www.ecoembes.com>. En línea. Available at: [https://www.ecoembes.com/sites/default/files/archivos\\_estudios\\_idi/proyecto\\_bioplasticos\\_-\\_resumen\\_ejecutivo.pdf](https://www.ecoembes.com/sites/default/files/archivos_estudios_idi/proyecto_bioplasticos_-_resumen_ejecutivo.pdf)

Cha, D. & C. S., 2004. *Biopolymer-based antimicrobial packaging: A review*. Critical Reviews in Food Science and Nutrition, 44(4), pp. 223-227.

---

Cian, R., Martínez, O. & Drago, S., 2012. *Bioactive properties of peptides obtained by enzymatic hydrolysis of the protein fraction from Phorphyria columbina*. Food Research International, Volumen 49, pp. 364-372.

Cian, R. y otros, 2014. *Development of naturally activated edible films with antioxidant properties prepared from red seaweed Porphyra columbina biopolymers*. Food Chemistry, Volumen 146, pp. 6-14.

Corbo, M. R., Del Nobile, M. & Sinigaglia, M., 2006. *A novel approach for calculating shelf-life of minimally processed vegetables*. Food Microbiology, Volumen 106, p. 69.

Debeaufort, F., Martin-Polo, M. & Voilley, A., 1993. *Polarity homogeneity and structure affect water vapor permeability of model edible films*. Journal of Food Science, Volumen 58, p. 426.

Del Nobile, M. A. y otros, 2009a. *A study on quality loss of minimally process grapes as affected by film packaging*. Posthary Biological Technology, Volumen 51, p. 21.

Domínguez-Courtney, M. F. & Jiménez-Munguía, M. T., 2012. *Películas comestibles formuladas con polisacáridos: propiedades y aplicaciones*. Temas Selectos de Ingeniería de Alimentos, Volumen 2, pp. 110-121.

Durango, M., Soares, F. & Arteaga, M., 2011. *Films y revestimientos comestibles como empaques activos biodegradables en la conservacion de alimentos*. Biotecnología en el Sector Agropecuario y Agroindustrial, 9(1), pp. 112-118.

Flores, S. & G. N., 2007. *Physical properties of tapioca-starch edible films: Influence of filmmaking and potassium sorbate*. Food Research International, pp. vol 40, 257-265.

Forssell, P., Lahtinen, R. & Lahelin, M. a. M. P., 2002. *Oxygen Permeability of Amylose and Amylopectin Films*. Carbohydrate Polymers, Volumen 47, pp. 125-129.

Galgano, F., Caruso, M., Ventura, M. & Mango, C. & F. F., 2007. *Shelf-life improvement of fresh cut iceberg lettuce by using anti-UV film*. Journal of Microbiology and Biotechnology, 17(8), pp. 1284-1290.

Galgano, F. y otros, 2015. *Biodegradable Packaging and edible coating for fresh-cut fruits and vegetables*. Italian Journal of Food Science, p. Vol. 27.

Gaudin, S., Lourdim, D. & Forssell, P. & C. P., 2000. *Antiplasticisation and Oxygen Permeability of Starch-Sorbitol Films*. Carbohydrate Polymers, Volumen 43, pp. 33-37.

Gómez-Ordóñez, E. & R. P., 2011. *FTIR-ATR spectroscopy as a tool for polysaccharide identification in edible brown and red seaweeds*. Food Hydrocolloids, Volumen 25, pp. 1514-1520.

Gontard, N. D. C. C. J. & G. S., 1994. *Edible composite films of wheat gluten and lipids: water vapour permeability and other physical properties..* International Journal of Food Science and Technology, pp. 29, 39-50.

Han, J. H. & G. A., 2005. Chapter 15. *Edible films and coatings: A review*. En: J. H. Han, ed. Innovations in Food Packagin. Amsterdam: Elsevier Academic Press, p. 239.

Instituto Argentino del Envase, 2015. *4 Tendencias emergentes en packaging 2015*. IAE, Julio, 30(2), pp. 42-43.

Instituto Argentino del Envase, 2016. *Crean bioenvase activo a partir de azúcares de agua residual de jugos*. IAE, Julio, 31(2), p. 56.

Instituto Argentino del Envase, 2016. *Crean polímero biodegradable hecho con suero de leche*. IAE, Abril, 31(1), p. 54.

Joaqui, D. & Villada, S., 2013. *Optical Properties and Water Permeability in Films Produced From Starch*. Biotecnología en el Sector Agropecuario y Agroindustrial, Issue 2, pp. 59-68.

Kammani, P. & Rhim, J., 2014. *Development and characterization of carrageenan/grapefruit seed extract composite films for active packaging*. International Journal of Biological Macromolecules, Volumen 68, pp. 258-266.

Lucera, A., Costa, C., Mastromatteo, M. & Conte, A. & D. N. M. A., 2010. *Influence of different packaging systems on fresh-cut zucchini*. Innovati Food Science % Emerging Technologies, Volumen 11, p. 361.

M. F. Domínguez-Courtney, M. T. J.-M., 2012. *Películas comestibles formuladas con polisacáridos: propiedades y aplicaciones*. Temas Selectos de Ingeniería de Alimentos, pp. 110-121.

Martins, J. y otros, 2012. *Synergistic effects between k-carrageenan and locust bean gum on physicochemical properties of edible films made thereof*. Food Hydrocolloids, Volumen 29, pp. 280-289.

Martins, J. T., 2011. *Edible films-based on k-carrageenan/Locus bean gum - effects of different polysaccharide ratios on film propertis*. 11th International Congress on Engineering and Food: Food Process Engineering in a Changing World, p. Vol. II.

Möller, H., Grelier, S. & Pardon, P. & C. V., 2004. *Antimicrobial and physicochemical properties of chitosan-HP-MC-based films*. Journal of Agricultural Food Chemesty, Volumen 52, p. 6585.

Moreno, A. y otros, 2012. *Metodología factible para la obtención de quitosano con fines agrícolas*. Revista Iberoamericana de Polímeros, 13(2), pp. 69-76.

Myllarinen, P., Partanen, R. & Seppala, K. & F. P., 2002. *Effect of Glycerol on Behaviour of Amylose and Amylopectin films..* Carbohydrate Polymers., Volumen 50, pp. 355-361.

Norajit, K. & Myong, K. & H. R., 2010. *Comparative studies on the characterization and antioxidant properties of biodegradable alginate films containing ginseng extract*. Journal of Food Engineering, Volumen 98, p. 337.

Pajak, P., Madej, M. & Krystyjan, M., 2013. *Edible Coatings as an alternativa to synthetic films*. Potravinarstvo, Volumen 7, pp. 200-203.

Parzanese, M., 2013. *Películas y recubrimientos comestibles*, CABA: Alimentos Argentinos.

Pathak, S., Sneha, C. & Mathew, B., 2014. *Bioplastics: Its Timeline Based Scenario & Challenges*. Journal of Polymer and Biopolymer Physics Chemistry, 2(4), pp. 84-90.

Pawar, P. A. & Purwar, A., 2013. *Biodegradable Polymers in Food Packaging*. American Journal of Engineering Research, pp. 151-164.

Pereira, J., 2010. Rough Profiler.[En línea]Available at: <http://www.jpereira.net/rough-profiler/validar-perfil-color-icc-delta-e>[Último acceso: 2016 10 25].

Pitak, N. & R. S. K., 2011. *Physical and antimicrobial properties of banana flour /chitosan biodegradable and self sealing films used for preserving fresh-cut vegetables*. Food Science & Technology, Volumen 44, p. 2310.

Rajendran, N. y otros, 2012. *Seaweeds can be a new source for bioplastics*. Journal of Pharmacy Research, 5(3), pp. 1476-1479.

Sanyang, M., Sapuan, S., Jawaid, M. & Ishak, M., 2015. *Effect of Plasticizer Type and Concentration on Tensile, Thermal and Barrier Properties of Biodegradable Films Based on Sugar Palm (Arenga pinnata) Starch*. Polymers, Volumen 7, pp. 1106-1124.

Scaramal, L., 2010. *Bioquímica de los Alimentos*. Ciudad de Buenos Aires: en prensa.

Sen, M. & Erboz, E., 2010. *Determination of critical gelation conditions of k-carrageenan by viscosimetric and FT-IR analysis*. Food Research International, Volumen 43, pp. 1361-1364.

Siracusa, V., Rocculi, P. & Romani, S. & D. R. M., 2008. *Biodegradable polymers for food packaging: a review*. Trends Food Science & Technologies, Volumen 19, p. 634.

Skoog, D., Holler, J. & Crouch, S., 2007. *Principios de análisis instrumental*. Sexta ed. México D. F.: Cengage Learning Editores.

Smith, S. & Geeson, J. & S. J., 1987. *Production of modified atmosphere in deciduous fruits by use of films and coatings*. Horticulture Science, Volumen 22, p. 772.

Sothornvit, R. & Krochta, J., 2000. *Plasticizer effect on oxygen permeability of beta-lactoglobulin films*. Journal of Agricultural Food Chemistry, 48(12), pp. 6298-6302.

Sperling, L. H., 2006. *Introduction to Physical Polymer Science*. fourth ed. ed. New Jersey: John Wiley and Sons, Inc..



---

Suarez, M., 2012. En: *Alternativas para la conservación de aguacate (Persea americana variedad Hass) en la inhibición del pardeamiento enzimático*. Caldas, Colombia: Corporación Universitaria Lasallista, pp. 1-15.

Supapvanich, S., Prathan, P. & Tepsorn, R., 2012. *Browning inhibition in fresh-cut rosa apple fruit cv. Taaptimjaan using konjac glucomannan coating incorporated with pineapple fruit extract*. *Postharvest Biology and Technology*, Volumen 73, pp. 46-49.

Taila, R., Helen, H. & Roos, Y. & J. K., 2008. *Effect of Type and Content of Binary Polyol Mixtures on Physical and Mechanical Properties of Starch-Based Edible Films*. *Carbohydrate Polymers*, Volumen 71, pp. 269-276.

Tharanthan, R. N., 2003. *Biodegradable films and composite coatings: past, present and future*. *Trends Food Science & Technologies*, Volumen 14, p. 71.

Vargas, M. et al., 2008. *Recent advances in edible coatings for fresh and minimally processed fruits*. *Food Science And Nutrition*, p. 48:496.

Vartiainen, J., Nissi, M. & Harlin, A., 2014. *Biopolymer Films and Coatings in Packaging Applications-A Review of Recent Developments*. *Material Sciences and Applications*, pp. 708-718.

Vinué, R. J., 2002. *Química Analítica Instrumental*. Primera ed. Buenos Aires: UADE.

World Hunger Education Service, 2016. WHES. [En línea] Available at: <http://www.worldhunger.org/2015-world-hunger-and-poverty-facts-and-statistics/>

Zamora, A., 2012. Scientific Psychic, *Carbohydrates*. [En línea] Availableat:<http://www.scientificpsychic.com/>[Último acceso: 2 10 2016].

## ANEXO A: Tablas de resultados obtenidos

- Datos mediciones de color de las películas

Film	Medición tiempo = 1 día				Medición tiempo = 45 días				Medición tiempo = 90 días			
	L*	a*	b*	ΔE	L*	a*	b*	ΔE	L*	a*	b*	ΔE
C 01	90,38	-0,86	10,90	11,00	90,98	-0,58	10,62	10,87	90,47	-0,10	10,79	10,86
C 02	90,91	-0,87	11,20	11,43	90,75	-0,59	11,86	11,99	90,67	-0,27	10,71	10,85
C 03	91,24	-0,83	11,23	11,55	91,04	-0,58	9,46	9,80	90,42	-0,19	11,45	11,49
C 04	91,77	-0,72	7,88	8,69	89,12	-0,76	10,83	10,67	91,33	-0,75	9,83	10,27
C 05	90,35	-0,91	10,26	10,38	92,23	-0,73	10,02	10,80	90,86	-0,76	9,78	10,06
I 01	92,76	-0,54	9,40	10,48	92,54	-0,47	9,76	10,68	92,54	-0,42	11,47	12,21
I 02	92,56	-0,56	8,47	9,58	92,69	-0,48	10,85	11,72	92,65	-0,48	11,16	11,98
I 03	92,25	-0,48	10,87	11,55	92,34	-0,50	10,89	11,61	92,66	-0,49	9,76	10,74
I 04	92,17	-0,52	10,89	11,54	92,98	-0,41	10,55	11,58	92,01	-0,33	11,02	11,59
I 05	92,42	-0,63	8,95	9,93	92,25	-0,47	10,05	10,81	92,54	-0,52	9,84	10,75
J 01	93,73	-0,58	5,67	8,18	93,41	-0,42	5,72	7,96	92,90	-0,35	5,23	7,25
J 02	93,73	-0,60	5,63	8,16	94,87	-0,45	5,64	9,04	92,24	-0,31	5,53	7,00
J 03	94,07	-0,60	5,95	8,62	92,82	-0,40	5,25	7,21	93,06	-0,49	6,60	8,36
J 04	94,34	-0,51	5,34	8,44	93,23	-0,43	5,26	7,52	93,02	-0,50	6,90	8,56
J 05	92,25	-0,51	4,97	6,63	93,12	-0,41	5,46	7,57	93,13	-0,48	6,55	8,37
P 01	90,21	0,02	20,08	19,93	83,40	0,77	25,57	25,60	81,84	3,69	42,61	42,81
P 02	90,03	0,13	20,18	20,01	83,22	0,85	26,01	26,06	80,19	4,74	45,19	45,69
P 03	90,95	0,05	16,96	16,97	85,02	1,21	29,35	29,15	80,03	4,93	45,94	46,47
P 04	90,28	0,10	17,99	17,87	82,09	1,00	27,40	27,64	82,65	2,93	39,90	39,97
P 05	89,86	0,15	18,78	18,59	83,41	1,05	28,70	28,69	82,15	3,24	40,86	41,01
Q 01	90,52	0,07	19,31	19,21	84,23	0,73	9,02	9,34	83,72	2,04	36,02	35,95
Q 02	89,88	0,32	18,57	18,39	84,45	1,21	26,87	26,75	84,25	1,74	35,88	35,74
Q 03	90,02	0,15	17,40	17,25	85,48	0,93	26,41	26,18	82,54	2,81	39,11	39,19
Q 04	90,59	0,11	17,96	17,89	82,54	0,05	18,96	19,31	82,83	2,79	39,17	39,22
Q 05	91,94	0,29	14,63	14,95	82,05	1,12	26,56	26,83	81,94	2,96	40,47	40,63
R 01	81,88	0,02	20,60	21,07	80,00	1,75	32,77	33,36	80,08	5,23	46,63	47,17
R 02	82,00	0,05	19,40	19,88	81,95	1,83	32,46	32,66	80,29	5,34	47,28	47,79
R 03	82,32	0,14	19,87	20,25	81,81	2,11	35,20	35,40	80,07	5,37	46,60	47,16
R 04	82,34	0,20	19,95	20,32	78,36	2,26	36,43	37,32	79,84	5,53	48,28	48,86
R 05	89,34	0,29	24,86	24,60	79,86	1,96	33,56	34,17	79,55	5,53	47,10	47,75

- Datos y resultados de fuerza tensil y alargamiento de las películas

Film	Espesor inicial (mm)	Ancho inicial (mm)	Separación Inicial (mm)	Tensión máx. (N)	Long. final (mm)	Fuerza tensil (Mpa)	Alargamiento (%)
C 01	0,15	15,00	40,00	6,511	55,250	2,89	38,13
C 02	0,15	15,00	40,00	7,039	55,518	3,13	38,80
C 03	0,15	15,00	40,00	10,872	56,114	4,83	40,29
C 04	0,15	15,00	40,00	8,217	56,006	3,65	40,02
C 05	0,15	15,00	40,00	8,692	53,758	3,86	34,40
I 01	0,04	15,00	40,00	12,833	45,647	19,44	14,12
I 02	0,04	15,00	40,00	15,502	46,995	23,49	17,49
I 03	0,04	15,00	40,00	15,203	45,850	23,03	14,63
I 04	0,04	15,00	40,00	13,644	46,412	20,67	16,03
I 05	0,04	15,00	40,00	13,077	45,306	19,81	13,27
J 01	0,06	15,00	40,00	10,853	41,647	12,06	4,12
J 02	0,06	15,00	40,00	16,894	42,437	18,77	6,09
J 03	0,06	15,00	40,00	11,366	41,221	12,63	3,05
J 04	0,06	15,00	40,00	13,665	42,227	15,18	5,57
J 05	0,06	15,00	40,00	13,131	41,864	14,59	4,66
P 01	0,05	15,00	40,00	9,605	51,053	12,81	27,63
P 02	0,05	15,00	40,00	10,051	51,233	13,40	28,08
P 03	0,05	15,00	40,00	10,167	50,267	13,56	25,67
P 04	0,05	15,00	40,00	11,602	52,656	15,47	31,64
P 05	0,05	15,00	40,00	12,358	49,802	16,48	24,51
Q 01	0,06	15,00	40,00	6,855	47,146	8,16	17,87
Q 02	0,06	15,00	40,00	5,814	49,866	6,92	24,67
Q 03	0,06	15,00	40,00	10,153	48,486	12,09	21,22
Q 04	0,06	15,00	40,00	7,650	49,188	9,11	22,97
Q 05	0,06	15,00	40,00	8,899	47,586	10,59	18,97
R 01	0,06	15,00	40,00	16,781	51,740	17,48	29,35
R 02	0,06	15,00	40,00	15,160	53,294	15,79	33,24
R 03	0,06	15,00	40,00	14,681	53,079	15,29	32,70
R 04	0,06	15,00	40,00	13,108	54,641	13,65	36,60
R 05	0,06	15,00	40,00	15,759	52,519	16,42	31,30

- Datos de medición de color de las rodajas de banana

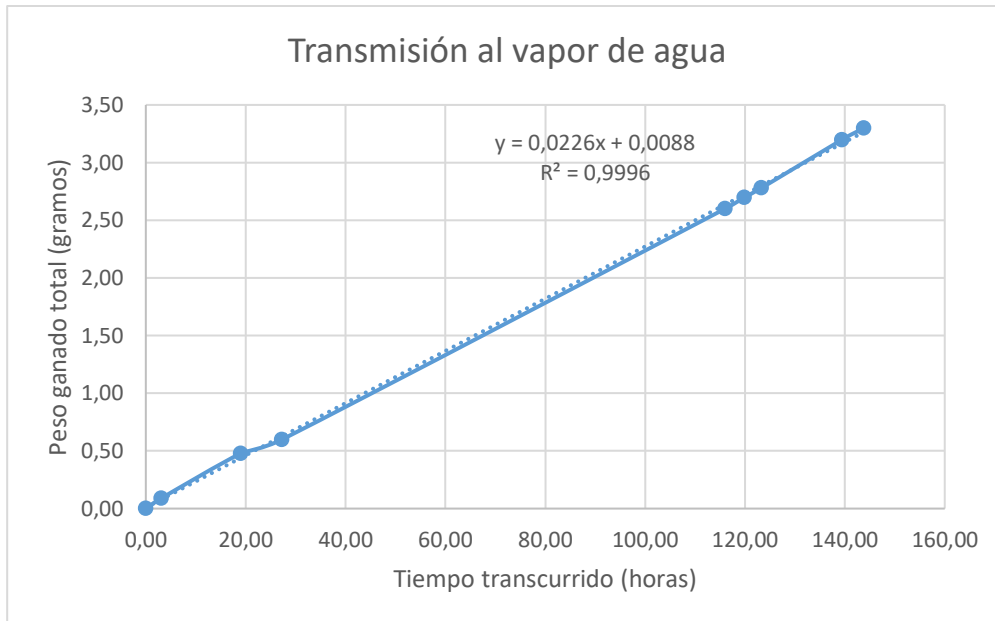
Rodaja de banana deshidratada con fórmula	Medición tiempo = 1 día				Medición tiempo = 45 días				Medición tiempo = 90 días			
	L*	a*	b*	ΔE	L*	a*	b*	ΔE	L*	a*	b*	ΔE
Film C 1	51,27	5,36	23,26	4,69	53,01	5,52	21,03	1,67	50,41	5,04	22,97	3,77
Film C 2	50,77	5,56	21,29	5,73	51,92	5,51	26,39	3,82	51,31	5,92	23,62	3,90
Film C 3	50,13	5,62	21,31	6,31	50,69	5,79	22,47	2,16	50,76	5,20	24,54	4,95
Film C 4	62,17	5,66	29,56	8,52	49,24	5,68	21,49	3,77	45,13	5,32	18,66	7,63
Film C 5	45,65	5,91	20,38	10,85	50,63	5,23	21,22	2,62	47,91	6,13	21,25	4,94
Film I 1	63,16	4,99	30,22	9,69	60,39	5,75	30,76	11,09	52,61	5,59	21,03	1,06
Film I 2	65,93	4,58	32,35	13,20	56,86	4,69	26,31	5,49	56,84	5,39	21,94	4,63
Film I 3	46,36	5,84	20,24	10,22	47,90	5,74	23,73	5,03	56,71	4,86	19,32	4,17
Film I 4	54,25	6,02	26,77	3,52	55,92	5,25	25,52	4,22	51,48	6,00	15,28	4,86
Film I 5	56,52	4,83	28,77	5,06	50,22	5,25	24,50	3,16	53,14	5,01	26,21	6,27
Film J 1	62,62	4,26	31,68	10,41	55,30	5,14	27,01	5,00	50,85	5,80	22,13	2,82
Film J 2	56,28	5,47	23,92	0,43	54,76	5,74	26,46	4,27	48,42	5,74	26,06	7,41
Film J 3	56,74	6,33	25,10	1,88	47,80	6,33	27,35	6,91	52,32	5,94	22,27	2,36
Film J 4	48,20	6,23	23,27	7,81	49,62	4,23	27,95	6,26	49,47	5,88	20,42	3,23
Film J 5	64,83	5,09	32,32	12,34	56,24	5,56	28,34	6,62	56,97	4,74	30,13	11,06
Film P 1	50,62	10,48	28,00	8,56	56,03	9,39	31,68	10,37	48,41	9,63	28,44	10,33
Film P 2	62,53	8,41	34,28	12,80	52,83	9,81	30,49	8,98	58,45	8,75	32,25	13,96
Film P 3	58,58	8,39	32,75	9,87	52,08	9,71	30,54	9,00	51,33	9,86	32,19	13,03
Film P 4	53,53	11,15	31,73	10,19	51,14	9,02	28,26	6,87	54,33	9,55	31,74	12,55
Film P 5	52,92	10,45	30,82	9,25	51,25	9,32	33,32	11,45	50,16	10,15	29,38	10,78
Film Q 1	57,17	7,52	30,17	6,90	48,04	9,84	29,53	9,46	49,53	8,65	28,93	9,99
Film Q 2	56,66	8,06	30,55	7,37	51,08	9,42	27,31	6,38	48,44	10,12	25,93	8,63
Film Q 3	59,35	9,06	32,98	10,53	48,53	8,38	28,30	7,67	53,08	10,77	31,72	12,88
Film Q 4	59,40	8,88	32,85	10,37	51,44	10,04	30,62	9,31	49,14	10,90	30,51	12,34
Film Q 5	53,61	9,97	31,59	9,42	52,18	10,22	33,51	11,88	45,19	10,12	29,01	12,59
Film R 1	56,51	9,22	30,61	7,92	45,58	10,30	26,62	9,59	47,92	10,16	29,11	11,29
Film R 2	56,72	10,62	35,80	13,19	43,60	8,50	28,32	11,24	45,81	7,27	21,85	7,30
Film R 3	54,10	8,07	30,25	7,30	50,73	9,73	26,14	5,94	47,70	9,71	27,12	9,65
Film R 4	53,55	10,59	29,59	8,24	48,99	9,71	27,27	7,38	46,82	12,86	29,18	13,14
Film R 5	54,50	10,23	29,59	7,78	45,08	10,69	27,04	10,34	42,38	12,37	27,63	14,53
Solución P 1	62,95	8,56	29,92	9,89	47,52	8,25	28,62	8,45	57,03	7,34	27,00	8,48
Solución P 2	61,47	8,68	30,34	9,25	54,80	7,81	29,41	7,43	53,15	8,29	28,09	8,59
Solución P 3	57,96	8,67	29,15	6,68	53,82	8,52	27,98	6,25	53,26	8,28	26,80	7,39
Solución P 4	55,06	9,07	32,46	9,53	55,41	7,27	26,32	4,86	59,11	7,06	27,00	9,67
Solución P 5	59,65	9,85	30,62	9,04	62,63	7,91	30,75	12,97	49,67	9,09	30,78	11,77

Continuación de medición de color de las películas

Rodaja de banana deshidratada con fórmula	Medición tiempo = 1 día				Medición tiempo = 45 días				Medición tiempo = 90 días			
	L*	a*	b*	ΔE	L*	a*	b*	ΔE	L*	a*	b*	ΔE
Solución Q 1	55,91	5,76	25,56	1,86	50,97	6,50	26,71	4,57	47,82	6,74	22,98	5,82
Solución Q 2	54,56	6,72	25,78	2,84	57,82	6,68	26,42	6,39	56,45	7,39	29,29	10,24
Solución Q 3	55,69	6,75	26,11	2,78	45,71	6,39	25,29	7,63	48,40	7,44	26,55	8,06
Solución Q 4	51,38	7,55	27,50	6,31	50,83	9,27	28,49	7,27	51,70	8,86	31,82	12,35
Solución Q 5	49,45	7,11	25,64	6,99	52,10	5,72	24,41	1,90	47,79	7,99	26,98	8,88
Solución R 1	51,15	8,76	28,37	7,50	52,37	11,02	29,62	8,96	47,75	7,84	26,13	8,20
Solución R 2	51,46	8,10	27,73	6,61	52,60	9,52	33,21	11,32	51,69	9,36	31,65	12,33
Solución R 3	49,28	9,08	27,89	8,70	53,46	7,52	28,00	5,77	53,01	7,84	28,98	9,31
Solución R 4	57,94	8,64	29,89	7,27	46,72	7,53	26,59	7,55	49,43	8,03	27,38	8,46
Solución R 5	47,89	9,38	28,64	10,26	48,94	7,24	24,88	4,82	51,22	9,09	28,29	9,17
REFERENCIA sin film 1	59,86	5,00	23,97	3,94	51,29	5,65	21,84	1,75	44,94	6,46	20,73	7,80
REFERENCIA sin film 2	58,69	4,32	21,43	3,74	52,14	5,55	24,46	1,91	58,13	4,55	20,09	5,57
REFERENCIA sin film 3	53,59	6,03	23,63	2,47	53,61	4,83	25,85	3,32	53,75	5,33	18,33	1,99
REFERENCIA sin film 4	50,83	6,16	26,71	5,96	55,93	5,39	21,23	3,45	49,71	5,45	20,78	3,04
REFERENCIA sin film 5	56,70	4,87	23,08	1,10	51,05	5,46	20,02	3,19	56,70	5,73	19,95	4,06

- Tablas y gráficos del estudio de permeabilidad al vapor de agua de la película I. Lo mismo se repite para las demás.

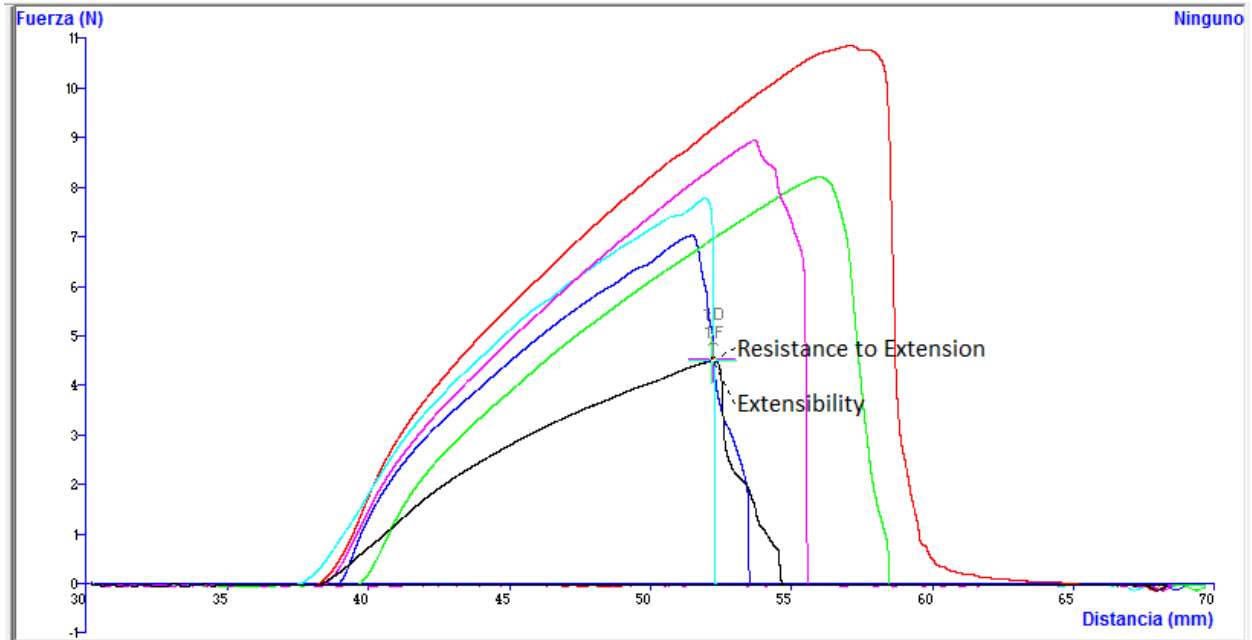
Film	Fecha	Hora	Diferencia de tiempo entre medición	Tiempo acumulado	Peso total del vapómetro	Peso acumulado
			horas	horas	gramos	gramos
I	29-sep	13:27	0,00	0,00	1267,82	0,00
I	29-sep	16:34	3,12	3,12	1267,91	0,09
I	30-sep	8:33	15,98	19,10	1268,30	0,48
I	30-sep	16:47	8,23	27,33	1268,42	0,60
I	4-oct	9:28	88,68	116,01	1270,42	2,60
I	4-oct	13:24	3,93	119,94	1270,52	2,70
I	4-oct	16:46	3,36	123,30	1270,60	2,78
I	5-oct	8:57	16,18	139,48	1271,02	3,20
I	5-oct	13:20	4,38	143,86	1271,12	3,30



<b>Datos iniciales, fórmulas y resultados</b>		
Espesor promedio del film	0,04	mm
Radio del film	0,035	m
Área del test	0,004	m <sup>2</sup>
Peso del film	0,351	g
Peso del CaCl <sub>2</sub> seco	50,35	g
Humedad relativa en el desecador	0,75	-
Humedad relativa del vapómetro	0	-
Presión de saturación del aire	2650	Pa
Temperatura en el desecador	22	°C
Capa de aire en el vapómetro	20	mm
<b>Transmisión al vapor de agua</b>		
$WVT = \frac{G}{tA} = \left(\frac{G}{t}\right)/A$		g/h*m <sup>2</sup>
G/t = pendiente de la recta	0,02	g/h
A = área del test	0,00	m <sup>2</sup>
TVA 5,87		g/h*m <sup>2</sup>

Permeabilidad de una capa de aire		
$\delta = \frac{2,306 * 10^{-5} * P_0}{T * P * R_v} * \left(\frac{T}{273,15}\right)^{1,81}$	kg/(Pa*s*m)	
T = Temperatura desecador	295,15	°K
P = Presión barométrica	101510	Pa
P0 = Presión atm normal	101325	Pa
Rv = Const. Gas ideal para agua	461,5	J/K*Kg
Permeabilidad de una cada de aire	1,94E-10	kg/(Pa*s*m)
C = capa aire vapómetro	0,02	m
Permeancia en 20 mm de aire	9,72107E-09	kg/(Pa*s*m2)
Resistencia al vapor de agua	102869383,3	(Pa*s*m2)/Kg
R = Resistencia según H & L (E96)	40000000	Pa*s*m2/Kg
Permeabilidad de una capa de aire corregida	142869383	(Pa*s*m2)/Kg
Permeabilidad de una capa de aire corregida	142869,3833	(Pa*s*m2)/g
Permeancia		
$Permeancia = \frac{WVT}{S * (R1 - R2)}$	g/(Pa*s/m2)	
TVA = Transmisión del vapor de auga	0,001631244	g/s*m2
S = Presion saturación del aire	2650	Pa
R1 = Humedad relativa desecador	0,75	%
R2 = Humedad relativa vapómetro	0	%
Permeancia del test	8,20752E-07	g/(Pa*s*m2)
Permeabilidad al vapor de agua		
Resistencia al vapor de agua	1218395,19	(Pa*s*m2)/g
Resistencia al vapor de agua con correcciones	1075525,807	(Pa*s*m2)/g
Permeancia del test corregida	9,29778E-07	g/(Pa*s*m2)
	PVA 3,83E-11	g/(Pa*s*m)
	PVA 3,83E-02	ng/(Pa*s*m)

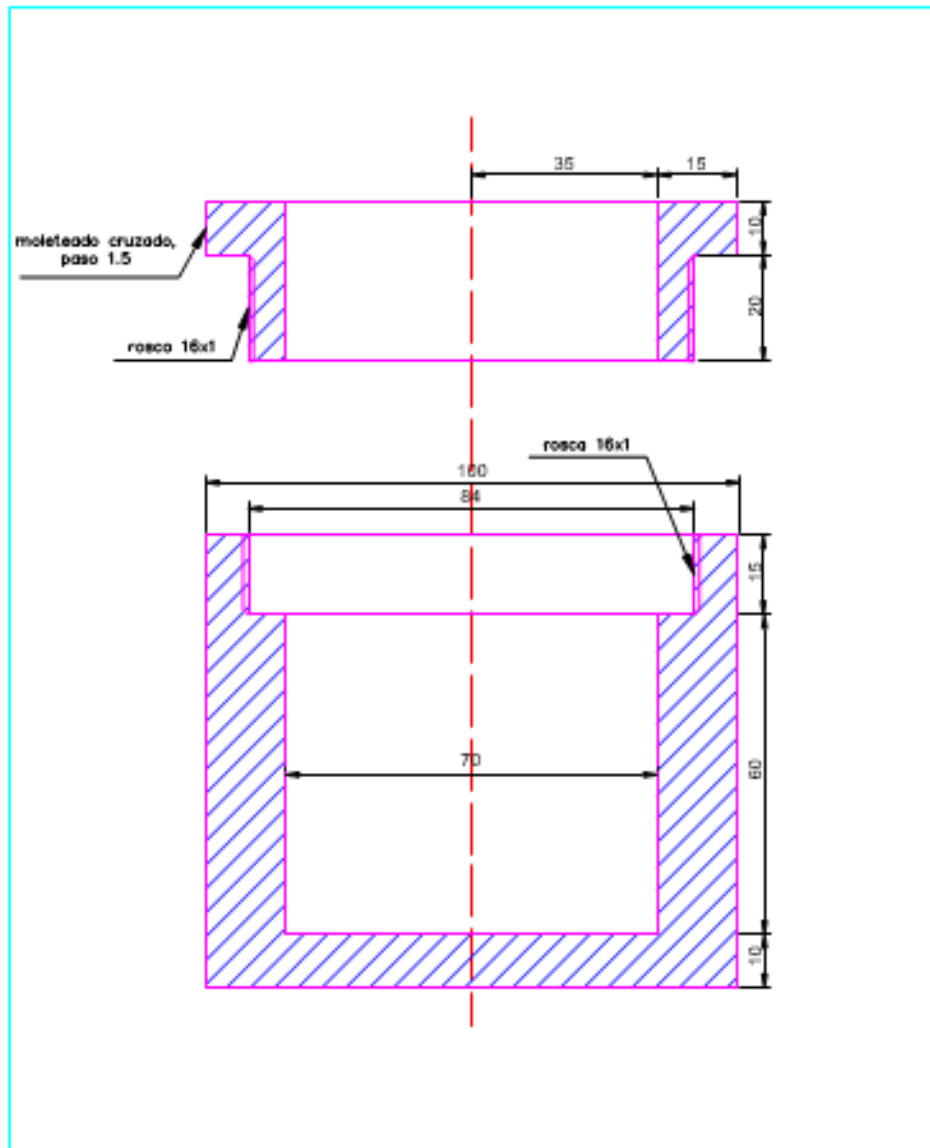
- Curvas de Fuerza (N) vs. Distancia obtenidas por el texturómetro. Corresponden a ensayos previos realizados a películas de la fórmula C.





**ANEXO B: Mecanizado del vapómetro.**

Las medidas se indican en milímetros (mm).



Observaciones:	21/8/2016	Apellido, Nombre:	Pieza: copa con tapa	UADE Facultad de Ingeniería
MATERIAL DE ALUMNO	Dibujó:	Nicolás Curubeto	Recuadro: A4V Lámina: N° 1	
	Escala 1:1	<b>VAPÓMETRO</b>		PROYECTO FINAL DE INGENIERÍA
	ISO E 