

ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL

FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA Y AGROINDUSTRIA

USO POTENCIAL DE LA GOMA DE TARA (*Caesalpinia spinosa*) PARA EL DESARROLLO DE NUEVAS PELÍCULAS Y RECUBRIMIENTOS COMESTIBLES COMPUESTOS

PROYECTO PREVIO A LA OBTENCIÓN DEL TÍTULO DE INGENIERO
AGROINDUSTRIAL

DARÍO JAVIER PAVÓN VARGAS
dario.pavonv@epn.edu.ec

DIRECTORA: ING. SILVIA AZUCENA VALENCIA CHAMORRO, Ph.D.
silvia.valencia@epn.edu.ec

Quito, abril 2015

© Escuela Politécnica Nacional (2015)
Reservados todos los derechos de reproducción

DECLARACIÓN

Yo, Darío Javier Pavón Vargas, declaro que el trabajo aquí descrito es de mi autoría; que no ha sido previamente presentado para ningún grado o calificación profesional; y, que he consultado las referencias bibliográficas que se incluyen en este documento.

La Escuela Politécnica Nacional puede hacer uso de los derechos correspondientes a este trabajo, según lo establecido por la Ley de Propiedad Intelectual, por su Reglamento y por la normativa institucional vigente.

Darío Javier Pavón Vargas

CERTIFICACIÓN

Certifico que el presente trabajo fue desarrollado por Darío Javier Pavón Vargas, bajo mi supervisión.

Ing. Silvia Valencia Chamorro, Ph.D.
DIRECTORA DEL PROYECTO

AUSPICIO

La presente investigación contó con el auspicio económico del proyecto semilla PIS 10-18, “Uso potencial de la goma de tara (*Caesalpinia spinosa*) para el desarrollo de nuevas películas y recubrimientos comestibles compuestos” de la Escuela Politécnica Nacional (EPN), que se ejecutó en el Departamento de Ciencia de Alimentos y Biotecnología (DECAB).

AGRADECIMIENTOS

No habría sido capaz de completar esta etapa de mi vida sin la ayuda, el apoyo y el cariño de un sinnúmero de personas en estos últimos años.

Primero debo expresar mi gratitud a mi directora, la doctora Silvia Valencia, por su apoyo y atención al detalle. Además quiero agradecer al personal del DECAB y al Ing. Omar Bonilla que colaboraron con este proyecto. Por supuesto no puedo dejar de dar las gracias a mis compañeras de laboratorio por sus comentarios y ayuda, que fueron de gran valor.

También quisiera agradecer a la Escuela Politécnica Nacional y a la República del Ecuador por las oportunidades y facilidades brindadas durante este tiempo de estudio y formación profesional.

Finalmente, los más sentidos agradecimientos a mi familia, sobre todo a mis padres y a Elisa, Karla, Raisa, Gabriela y Ruth que de una u otra manera estuvieron ahí en el camino para hacerlo más agradable y llevadero.

a Tina y Marina y a esas 37 semanas juntos

ÍNDICE DE CONTENIDOS

	PÁGINA
RESUMEN	xi
INTRODUCCIÓN	xii
1. REVISION BIBLIOGRÁFICA	1
1.1. Generalidades de la goma de tara (<i>Caesalpinia spinosa</i>)	1
1.1.1. Hidrocoloides y galactomananos	1
1.1.2. La tara (<i>Caesalpinia spinosa</i>)	2
1.1.2.1. Descripción botánica	3
1.1.2.2. Usos	5
1.1.3. La goma de tara	6
1.2. Películas y recubrimientos comestibles	8
1.2.1. Componentes	11
1.2.1.1. Proteínas	11
1.2.1.2. Polisacáridos	12
1.2.1.3. Lípidos y resinas	15
1.2.1.4. Plastificantes	17
1.2.1.5. Aditivos	18
1.2.2. Películas y recubrimientos comestibles compuestos	19
1.2.3. Usos	20
1.2.4. Preparación de películas y recubrimientos	22
1.2.5. Propiedades de las emulsiones	24
1.2.6. Propiedades de las películas comestibles	26
1.2.6.1. Propiedades mecánicas	26
1.2.6.2. Propiedades de barrera	28
1.2.6.3. Apariencia y propiedades ópticas	30
1.2.6.4. Propiedades estructurales	31
1.3. Aplicación de recubrimientos comestibles en frutos	31
1.3.1. Fisiología poscosecha	31
1.3.1.1. Respiración	32
1.3.1.2. Transpiración	33
1.3.1.3. Producción de etileno	34
1.3.1.4. Respuestas fisiológicas al estrés	34
1.3.2. Efecto de los recubrimientos comestibles en la calidad poscosecha de frutos	36
1.3.2.1. Fisiología	37
1.3.2.2. Calidad sensorial	37
1.3.2.3. Alteraciones microbiológicas	38

2. PARTE EXPERIMENTAL	39
2.1. Materiales	39
2.2. Desarrollo de formulaciones formadoras de película (FFPs) a base de goma de tara y mezclas con lípidos	40
2.3. Determinación del efecto de la composición de lípidos en la estabilidad y en las propiedades físicas, químicas y reológicas de las formulaciones formadoras de película (FFPs)	41
2.3.1. Propiedades físicas, químicas y reológicas	41
2.3.2. Tamaño de partícula	41
2.3.3. Estabilidad	41
2.3.4. Análisis de color	42
2.3.5. Análisis estadístico	43
2.4. Selección de una formulación formadora de película con base en las propiedades físicas, químicas y reológicas, y en la capacidad de formar una emulsión estable	43
2.5. Estudio del efecto de la adición de plastificante y de emulsificante en las propiedades mecánicas y de barrera de películas formadas a partir de la formulación formadora de película seleccionada	43
2.5.1. Formación y acondicionamiento de películas	44
2.5.2. Espesor de las películas	45
2.5.3. Permeabilidad al vapor de agua (PVA)	45
2.5.4. Propiedades mecánicas	46
2.5.5. Análisis estadístico	46
2.6. Estudio del efecto de la aplicación de un recubrimiento de tara en la calidad poscosecha de la frutilla (<i>Fragaria ananassa</i>)	47
2.6.1. Pérdida de peso	48
2.6.2. Firmeza	48
2.6.3. Sólidos solubles totales, ph y acidez titulable	48
2.6.4. Tasa respiratoria	49
2.6.5. Análisis sensorial	50
2.6.6. Análisis estadístico	51
2.7. Estimación de costos de implementación de los tratamientos poscosecha	52
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	53
3.1. Desarrollo de formulaciones formadoras de película a base de goma tara y mezclas con lípidos	53
3.1.1. Preparación de soluciones de goma tara	53
3.1.2. Desarrollo de emulsiones	56
3.2. Determinación del efecto de la composición de lípidos en la estabilidad y en las propiedades físicas, químicas y reológicas de las emulsiones	58
3.2.1. Propiedades físicas, químicas y reológicas	59

3.2.1.1. Potencial hidrógeno (pH)	59
3.2.1.2. Viscosidad	59
3.2.1.3. Conductividad	60
3.2.2. Tamaño de partícula	61
3.2.3. Estabilidad	63
3.2.4. Análisis de color	64
3.3. Selección de una emulsión estable	65
3.4. Estudio del efecto de la aplicación de plastificante y de emulsificante en las propiedades mecánicas y de barrera de películas formadas a partir de una emulsión estable seleccionada	66
3.4.1. Espesor de las películas	70
3.4.2. Permeabilidad al vapor de agua (PVA)	71
3.4.3. Propiedades mecánicas	77
3.4.3.1. Fuerza de tensión hasta el punto de rotura (TS)	79
3.4.3.2. Porcentaje de elongación a la rotura (EAB)	82
3.4.3.3. Módulo de young (YM)	85
3.4.4. Selección del recubrimientos	87
3.5. Estudio del efecto de la aplicación de un recubrimiento de tara en la calidad poscosecha de la frutilla (fragaria ananassa)	89
3.5.1. Pérdida de peso	90
3.5.2. Firmeza	93
3.5.3. Sólidos solubles totales, ph y acidez titulable	96
3.5.4. Tasa respiratoria	101
3.5.5. Análisis sensorial	106
3.5.5.1. Prueba triangular	106
3.5.5.2. Ensayo de clasificación por ordenación	107
3.6. Estimación de costos de implementación de los tratamientos poscosecha	111
4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	114
4.1. Conclusiones	114
4.2. Recomendaciones	115
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	115
ANEXOS	133

ÍNDICE DE TABLAS

		PÁGINA
Tabla 1.1.	Especificaciones técnicas de la goma de tara en polvo	8
Tabla 3.1.	Composición de lípidos en las emulsiones de estudio	57
Tabla 3.2.	Potencia hidrógeno (pH), viscosidad y conductividad de las diferentes emulsiones	58
Tabla 3.3.	Estabilidad, medida en porcentaje de separación, de las diferentes emulsiones	63
Tabla 3.4.	Composición de los puntos experimentales (R) del diseño de mezcla con restricciones, porcentajes en base seca	69
Tabla 3.5.	Propiedades mecánicas, fuerza de tensión (TS), porcentaje de elongación (EAB) y módulo de young (YM) para los 9 puntos del diseño experimental	78
Tabla 3.6.	Valores medios y desviaciones estándar del pH, sólidos solubles totales (°Brix) y acidez titulable de frutillas recubiertas y sin recubrir durante el almacenamiento a 5 °C	97
Tabla 3.7.	Costo total de equipos necesarios para la aplicación de recubrimientos comestibles en frutilla, como tratamiento poscosecha	111
Tabla 3.8.	Costos de la aplicación de un recubrimiento comestible como tratamiento poscosecha para extender la vida útil de frutillas (<i>Fragaria ananassa</i> cv. Albión.)	112
Tabla AVII.1.	Número de respuestas correctas necesarias para significancia (α) de acuerdo al número de panelistas (n), en una prueba triangular	154

ÍNDICE DE FIGURAS

		PÁGINA
Figura 1.1.	Rama florida y fruto de la tara	4
Figura 1.2.	Estructura química de la goma de tara	6
Figura 1.3.	Esquema de las propiedades de barrera en las películas y recubrimientos	9
Figura 1.4.	Curva típica de esfuerzo versus deformación	27
Figura 2.1.	Esquema del proceso de aplicación de un recubrimiento comestible en frutilla	47
Figura 3.1.	Viscosidad versus la concentración de goma tara (% p/p)	54
Figura 3.2.	Tamaño de partícula (nm) y distribuciones (%) medidos por dispersión de luz laser, para la formulación TLc	62
Figura 3.3.	Microfotografía a 100 X de una emulsión TLc: 30 % GL y 30 % BW	63
Figura 3.4.	Diferencia de color (ΔE) de las distintas formulaciones, letras minúsculas indican diferencias significativas ($p < 0,05$)	65
Figura 3.5.	Región experimental ($q=3$) del diseño de mezcla con restricciones, para recubrimientos comestibles compuestos con goma tara, glicerol y ácido esteárico	68
Figura 3.6.	Permeabilidad al vapor de agua de películas comestibles compuestas a base de tara, para dos posiciones de secado (<i>up</i> y <i>down</i>). Letras minúsculas diferentes indican diferencias significativas entre los puntos experimentales ($p < 0,05$) para las dos posiciones de secado	71
Figura 3.7.	Permeabilidad al vapor de agua (PVA) en función de los pseudo-componentes	74
Figura 3.8.	Superficie de respuesta del modelo cuadrático para la PVA, del diseño de mezcla con restricciones, para los componentes: goma tara, glicerol y ácido esteárico	75
Figura 3.9.	Fuerza de tensión hasta la rotura (TS) en función de los pseudo-componentes	79
Figura 3.10.	Porcentaje de elongación hasta la rotura (EAB) en función de los pseudo-componentes	82

Figura 3.11.	Superficie de respuesta del modelo cúbico especial, para el EAB del diseño de mezcla con restricciones para recubrimientos comestibles con goma tara, glicerol y ácido esteárico	83
Figura 3.12.	Diagrama de fuerza de tensión versus deformación para las películas R1, R2 y R5 con un contenido de GLY de 0, 10 y 20 % respectivamente	84
Figura 3.13.	Módulo de Young (YM) en función de los pseudo-componentes	86
Figura 3.14.	Porcentaje de pérdida de peso de frutillas en función del tiempo de almacenamiento a 5 °C y 98 % de humedad relativa. Las barras verticales representan la desviación estándar (n = 30)	91
Figura 3.15.	Firmeza de frutillas (<i>Fragaria ananassa</i> cv. Albión) recubiertas y sin recubrimiento, a los 4 y 8 días de almacenamiento a 5 °C y 98 % de HR	94
Figura 3.16.	Sólidos solubles totales, medidos en °Brix, de frutillas no recubiertas (RC) y recubiertas (R2, R2', R5, R5') almacenadas durante 4 y 8 días a 5 °C. Letras mayúsculas diferentes muestran diferencias significativas (p<0,05) para cada parámetro con respecto a los días de almacenamiento	98
Figura 3.17.	pH de las frutillas no recubiertas (RC) y recubiertas (R2, R2', R5, R5') almacenadas durante 4 y 8 días a 5 °C. Letras mayúsculas diferentes muestran diferencias significativas para cada parámetro (p<0,05) con respecto a los días de almacenamiento	100
Figura 3.18.	Efecto de la aplicación de recubrimientos comestibles a base de goma tara en la respiración de frutillas, almacenadas durante 14 días a 5 °C y 98 % de HR	101
Figura 3.19.	Tasa de respiración para los tratamientos con recubrimiento, con un nivel de confianza del 95 %, para el factor tiempo de almacenamiento	103
Figura 3.20.	Frutillas (<i>Fragaria ananassa</i> cv. Albión) sin recubrimiento, luego de 14 días de almacenamiento a 5 °C	105
Figura 3.21.	Frutillas (<i>Fragaria ananassa</i> cv. Albión) recubiertas con la formulación R5, luego de 14 días de almacenamiento a 5 °C	105
Figura 3.22.	Tasa de respiración con un nivel de confianza del 95 %, para los diferentes recubrimientos	102
Figura 3.23.	Diagrama de cajas y bigotes para la clasificación por ordenación para brillo, en frutilla recubierta y sin recubrir, al día 0 de almacenamiento	108

Figura 3.24.	Diagrama de cajas y bigotes para la clasificación por ordenación para brillo, en frutilla recubierta y sin recubrir, al cuarto día de almacenamiento	109
Figura 3.25.	Diagrama de cajas y bigotes para la clasificación por ordenación para brillo, en frutilla recubierta y sin recubrir, al octavo día de almacenamiento	109
Figura AI.1.	Cápsulas y cámara hermética utilizadas para la determinación de la permeabilidad al vapor de agua, en funcionamiento	135
Figura AI.2.	Izquierda: cápsulas de polimetilmetacrilato. Derecha: cámara hermética de polimetilmetacrilato y aluminio, de 60 x 40 x 60 cm	135
Figura AII.1.	Modelo de cápsula de medición de la PVA correlacionado con la interface de aire entre la película de ensayo y el agua o desecante en la misma	137
Figura AIII.1.	Ejemplo de hoja de cálculo que indica las fórmulas del modelo matemático utilizado para la determinación de la PVA en una película comestible	143
Figura AVI.1.	Escaneado de una hoja de formato para la evaluación sensorial de frutilla recubierta, prueba triangular	152
Figura AVII.1.	Escaneado de una hoja de formato para la evaluación sensorial de frutilla recubierta, brillo sensorial	153

ÍNDICE DE ANEXOS

	PÁGINA
ANEXO I Cápsulas y cámaras utilizadas en la determinación de la permeabilidad al vapor de agua (PVA)	135
ANEXO II Modelo matemático para la determinación de la permeabilidad al vapor de agua en películas delgadas	136
ANEXO III Hoja de cálculo para la determinación de la PVA en películas comestibles por el método modificado	143
ANEXO IV Método de prueba estándar para propiedades de tracción de láminas plásticas delgadas	144
ANEXO V Determinación de la tasa de respiración y flujo de entrada de aire para cada jarra	151
ANEXO VI Formato para evaluación sensorial de frutillas recubiertas, prueba triangular	152
ANEXO VII Formato para evaluación sensorial de frutillas recubiertas, brillo sensorial	153
ANEXO VIII Tabla de interpretación de resultados y valores de significancia en una prueba triangular	154

GLOSARIO

Bipinnada: Hoja compuesta de hojuelas insertas en pares a cada lado del peciolo (Real Academia Española, 2015).

Micela: Agregados moleculares constitutivos de la fase dispersa de un sistema coloidal (Real Academia Española, 2015).

Tanino: Sustancia astringente que producen ciertas plantas y se emplea para curtir las pieles (Real Academia Española, 2015).

GRAS: Es un acrónimo para *Generally Recognized As Safe* (Generalmente reconocidas como seguras) (FDA, 2014).

Reticulación: Formar una estructura en forma de red (Real Academia Española, 2015).

Nutracéutico: Alimento o parte de uno que proporciona beneficios médicos o para la salud (Sociedad Española de Nutraceutica Médica, 2010).

Desverdización: Proceso de exponer frutos verdes a diferentes niveles de etileno para mejorar su coloración (Arpaia, 2008, p. 1).

LISTA DE PUBLICACIONES Y TRABAJOS CIENTÍFICOS PRESENTADOS EN CONGRESOS INTERNACIONALES

1. Pavón-Vargas D., Valencia-Chamorro S. 2014. *Efecto de un Plastificante y Emulsificante en las Propiedades Mecánicas y de Barrera de Películas Comestibles de Goma de Tara*. Revista Facultad Nacional de Agronomía Medellín 67(2), Suplemento II, 494-496.

Efecto de un Plastificante y Emulsificante en las Propiedades mecánicas y de Barrera de Películas Comestibles de Goma de Tara. II Congreso Internacional de Investigación e Innovación en Ingeniería, Ciencia y Tecnología de Alimentos. Universidad Nacional de Colombia, Medellín-Colombia (2014). (Poster)

2. Uso potencial de la goma de tara (*Caesalpinia spinosa*) para el desarrollo de nuevas películas comestibles compuestas. II Congreso Internacional de Biotecnología y Biodiversidad. Escuela Superior Politécnica del Litoral, Guayaquil-Ecuador (2014). (Poster)
3. Efecto de recubrimientos comestibles compuestos a base de goma tara en la calidad poscosecha de frutilla (*Fragaria ananassa*). VIII Congreso Iberoamericano de Tecnología Postcosecha y Agroexportaciones. Universidad Tecnológica Equinoccial, Quito-Ecuador (2014). (Poster)

RESUMEN

Se desarrollaron películas y recubrimientos comestibles a partir de goma tara (GT) y mezclas con cera de abeja (BW) y goma laca (GL) con la adición de glicerol (GLY) y de ácido esteárico, como plastificante y emulsificante, respectivamente. En el primer ensayo, la GT se mantuvo constante y se varió la composición de BW y GL del 0 al 60 % en base seca. Estas emulsiones se caracterizaron en sus propiedades físicas, químicas, reológicas y de estabilidad. El pH varió significativamente en la formulación que contenía 60 % de BW. A mayor concentración de GL la estabilidad fue mayor. Se escogió la emulsión de 30 % BW y 30 % GL para estudiar el efecto de la adición de GLY y de ácido esteárico en la permeabilidad al vapor de agua (PVA) y propiedades mecánicas de películas formadas en placa. El porcentaje y composición de lípidos se mantuvo constante. Se desarrolló un diseño experimental de mezcla con restricciones. Existió una relación significativa entre las propiedades mecánicas y la PVA con la composición de la película. Los datos del diseño experimental se ajustaron a un modelo cuadrático para la PVA, mientras que para la fuerza de tensión y el módulo de Young (YM) a un modelo lineal. El porcentaje de elongación fue mayor para la formulación con mayor contenido de GLY (20 %). Las películas con mayor cantidad de GT fueron rígidas, de acuerdo a su valor de YM (44 MPa). Se seleccionaron dos formulaciones enteras (R2 y R5) y las mismas en dilución 1:1 para recubrir frutillas (*Fragaria ananassa* cv. Albión) almacenadas hasta 8 días a 5 °C y 98 % de humedad relativa, frutillas sin recubrimiento (RC) se utilizaron como control. La eficacia de los recubrimientos se evaluó de acuerdo a la pérdida de peso, firmeza, pH, acidez titulable (AT), contenido de sólidos solubles totales (SST), tasa de respiración (TR) y evaluación sensorial. El recubrimiento R5 (30 % GT) disminuyó significativamente la pérdida de peso (2,6 %) con respecto al RC (4,6 %). El valor de firmeza fue menor para las formulaciones diluidas y control. Los recubrimientos no modificaron las propiedades químicas de las frutillas. Todos los recubrimientos redujeron la TR de las muestras recubiertas. Los frutos recubiertos presentaron menor brillo que los sin recubrir. No se encontraron diferencias significativas en cuanto a sabor y aroma, además no se reportaron olores ni sabores extraños. El tiempo de vida útil de los frutos recubiertos fue de 10 días, 3 días adicionales a los del tratamiento control.

INTRODUCCIÓN

Las películas y recubrimientos comestibles, aplicados en frutos frescos, son tratamientos poscosecha alternativos de bajo costo que utilizan materiales biodegradables. Las películas y recubrimientos comestibles se aplican como una capa delgada que se coloca sobre o entre componentes de los alimentos, estos materiales se usan para reducir la migración de vapor de agua, oxígeno y dióxido de carbono y así mejorar la vida útil y la apariencia de los productos (Han, 2014, p. 214). Los materiales existentes para la elaboración de películas y recubrimientos tienen limitaciones en términos de costos de producción, la disponibilidad y las propiedades funcionales. Por lo tanto se están estudiando continuamente nuevos recursos biológicos para este fin (Haq, Hasnain y Azam, 2014, p. 163). La utilización de fuentes renovables, como hidrocoloides, para la elaboración de películas comestibles es de interés primordial.

La tara (*Caesalpinia spinosa*) tiene diversos usos en varios campos de la industria. Los frutos de la tara son vainas, que cuando están secas contiene dos subproductos: los taninos obtenidos de las vainas molidas y las gomas, de las semillas. La goma de tara es extraída por un proceso térmico-mecánico y tiene gran aplicación en la industria alimentaria y farmacéutica como estabilizante, emulgente o espesante (Villanueva, 2007, p.18; Cabello, 2009, p. 23). Este biopolímero se dispersa e hidrata casi completamente en agua fría o caliente y puede formar soluciones viscosas aún en concentraciones bajas (De la Cruz, 2004, p. 64).

Las películas y recubrimientos compuestos, a base de hidrocoloides y lípidos, tienen recetas complejas. Su estructura y propiedades físicas y químicas dependerán de su composición y son muy variables, tanto su formulación y su uso han de ser elegidos con discernimiento en el objetivo perseguido y de acuerdo a los alimentos que tienen que proteger (Morillon, Debeaufort, Blond, Capelle y Voilley, 2002, p. 86). Una baja permeabilidad al vapor de agua y protección contra los daños mecánicos son parámetros clave para mantener la calidad de los frutos (Kim, Ko y Park, 2002, p. 218). Recubrimientos comestibles a base de gomas han sido investigados para extender la vida en percha de diversos frutos, gracias a sus

propiedades de formación de coloides y su buena barrera al oxígeno y dióxido de carbono (Rojas-Graü, et al., 2007, p. 118). Diferentes tipos de gomas han sido utilizadas en la preparación de películas y recubrimientos comestibles, como la goma arábica (Valle-Guadarrama, López-Rivera, Reyes-Vigil, Castillo-Merino y Santos-Moreno, 2009, p. 237), goma xantán y garrofín para aplicación en cerezas y mandarinas (Rojas, 2002, p.24), películas a base de quitosano y goma guar (Rao, Kanatt, Chawla, y Sharma, 2010,p. 1243). Sin embargo, la información sobre el desarrollo de películas y/o recubrimientos comestibles a partir de goma de tara es escasa. Se opta por la goma de tara como base para la formación de películas comestibles al ser un material novedoso y que presenta propiedades deseables para formación de películas (Nieto, 2009, p. 83).

Esta investigación espera lograr un impacto positivo, dado que este producto justificaría el interés productivo y comercial de la tara, y así, generar nuevos productos que proporcionarán valor agregado, siendo esto un incentivo para su cultivo e industrialización y una mejora de la competitividad en el mercado internacional. Adicionalmente, plásticos sintéticos han sido intensamente utilizados en los empaques de alimentos. Sin embargo, al no ser biodegradables y poco reciclables su uso debe ser reducido por el grave impacto ambiental que causan. Este problema puede solucionarse mediante la sustitución de polímeros sintéticos por películas biodegradables (Ferreira et al., 2014, p. 111).

El objetivo del presente trabajo fue estudiar el uso potencial de la goma de tara para el desarrollo de nuevas películas y recubrimientos comestibles compuestos, para lo cual se establecieron los siguientes objetivos específicos: desarrollar emulsiones a partir de goma de tara y mezclas con dos diferentes lípidos; determinar el efecto de la composición de lípidos en la estabilidad y en las propiedades físicas, químicas y reológicas de las emulsiones; seleccionar una emulsión con base en la capacidad de formar una emulsión estable; estudiar el efecto de la adición de un plastificante y de un emulsificante en las propiedades mecánicas y de barrera de las películas formadas a partir de la formulación seleccionada; estudiar el efecto de la aplicación de un recubrimiento de tara en la calidad poscosecha de frutilla y estimar los costos de implementación del recubrimiento como tratamiento poscosecha.

1. REVISION BIBLIOGRÁFICA

1.1. GENERALIDADES DE LA GOMA DE TARA (*Caesalpinia spinosa*)

1.1.1. HIDROCOLOIDES Y GALACTOMANANOS

Los hidrocoloides o biopolímeros, son polisacáridos que comúnmente se encuentran asociados con cationes metálicos. Estas macromoléculas tienen gran afinidad por el agua, debido a lo cual modifican la viscosidad de sus soluciones acuosas y algunos de ellos presentan efectos gelificantes a bajas concentraciones (Rodríguez, Sandoval y Ayala, 2003, p. 5). Sus moléculas en solución se organizan en micelas, las cuales se estabilizan a través de la formación de puentes de hidrógeno, estas micelas forman una estructura de red tridimensional que atrapa el agua en su interior y les confiere a las soluciones de hidrocoloides cierta estructura mecánica y propiedades de gel (Chocano, 2009, p. 4; Nieto, 2009, p. 56).

Las gomas son un tipo de hidrocoloide de origen vegetal, que provienen de frutas, semillas y exudados. Estos biopolímeros son biodegradables y seguros para el consumo. Las propiedades físicas y químicas dependerán de diversos factores como: la fuente de extracción, su peso molecular, su composición, su conformación y tamaño de partícula (Chenlo, Moreira y Silva, 2010, p. 396; Mirhosseini y Amid, 2012, pp. 387, 388).

Los galactomananos son gomas presentes como polisacárido de reserva en numerosas semillas de plantas de la familia *Leguminosae*. Estas gomas están compuestas por polisacáridos lineales constituidos por unidades de galactosa (G) y manosa (M), unidas mediante enlaces β -(1-4) y α -(1-6) respectivamente (Cerqueira, Lima, Teixeira, Moreira y Vicente, 2009, p. 373). Los galactomananos son biopolímeros versátiles, ausentes de toxicidad, solubles en agua, que forman soluciones viscosas a bajas concentraciones y son poco afectados por el pH o calor (Cerqueira, Pinheiro, et al., 2009, p. 409).

Las soluciones de galactomananos presentan un comportamiento no newtoniano, la mayor parte de galactomananos son difíciles de disolver por su alto peso molecular (Muschin y Yoshida, 2012, p. 1893). La conformación de β -(1-4) de la manosa en los galactomananos, es similar a la de la celulosa, de tal modo que ambas resultan insolubles en agua, sin embargo, los grupos laterales de galactosa perturban estéricamente la agrupación entre las cadenas del polímero, esto confiere a los galactomananos cierta solubilidad en agua (Cerqueira et al., 2011, p. 664).

La viscosidad de estas gomas dependerá de la relación M-G presente en la goma, mientras mayor sea esta relación mayor será su viscosidad a la misma concentración. Así mismo, si el porcentaje de galactosa es mayor, la goma será más soluble en agua y menor será su habilidad para formar un gel, debido a la sinergia entre las cadenas y mayor presencia de grupos hidroxilo (Cerqueira et al., 2011, p. 664; Mirhosseini y Amid, 2012, p. 389; Prajapati et al., 2013, pp. 84–85). Los galactomananos en general, por su estructura ramificada, forman soluciones acuosas cinco veces más viscosas que las del almidón, a la misma concentración (Siccha y Lock de Ugaz, 1992, p. 173).

Comercialmente los galactomananos se extraen de cuatro fuentes principales: algarrobo (*Ceratonia siliqua*), guar (*Cyamopsis tetragonoloba*), tara (*Caesalpinia spinosa*), y alholva o fenogreco (*Trigonella foenum-graecum L.*). El uso de la goma de tara y el fenogreco aún no ha tomado gran importancia. Los galactomananos de mayor importancia económica son la goma guar y garrofín (Cerqueira, Pinheiro, et al., 2009, p. 409).

1.1.2. LA TARA (*Caesalpinia spinosa*)

La tara, taya, o guarango de nombre científico *Caesalpinia spinosa* es un árbol originario de Sudamérica perteneciente a la familia de las leguminosas y que ha sido utilizado desde la época prehispánica como planta medicinal. Su aplicación industrial más importante es en la curtiembre, por sus taninos (Cabello, 2009, p. 3).

El cultivo de este árbol se extiende desde las zonas áridas de Venezuela, pasando por Colombia, Ecuador, Bolivia, Perú y la zona norte de Chile (Basurto, 2011). En el Ecuador se encuentra presente en toda la región interandina, principalmente en los valles secos, en áreas que corresponden al ecosistema de Matorral Seco Montano, con una zona altitudinal que va desde los 1 500 hasta 3 000 msnm (Narváez-Trujillo, Calvo y Troya, 2009, p. 7). De sus semillas se obtienen por lo menos dos sub-productos con demanda comercial: los taninos, presentes de un 40 a 60 %, y las gomas presentes hasta en un 34 % (Villanueva, 2007, p. 18). Los taninos son una alternativa al uso del cromo en el proceso de curtiembre; la goma de tara (GT) tiene gran aplicación en la industria alimentaria y farmacéutica como estabilizante, emulgente o espesante (Narváez-Trujillo et al., 2009, p. 9).

La tara es una planta de larga vida, con pocas exigencias agrícolas, por esto se le considera un cultivo con potencial para reforestación y producción en zonas marginales (Cabello, 2009, p. 3). Este cultivo, además, presenta diversos usos en varios campos de la industria mundial, por lo tanto tiene un gran potencial de investigación y aplicaciones (Villanueva, 2007, p. 12).

1.1.2.1. Descripción botánica

Reino: Plantae

División: Magnoliophyta

Clase: Magnoliopsida

Familia: Fabaceae (Leguminosae)

Subfamilia: Caesalpinioideae

Género: *Caesalpinia*

Especie: *C. spinosa*

La tara es un árbol pequeño, de 2 a 4 m de altura promedio, pero puede llegar a medir hasta 12 m. Su copa es irregular, su tronco delgado y sus ramas se inician desde su base, las ramas son cortas con espinas cónicas y fuertes. Sus hojas son persistentes, compuestas, bipinnadas y dispuestas en espiral, de color verde

oscuro en la cara superior y claro en la inferior. Las flores están reunidas en un racimo, de sépalos largos y pétalos color amarillo rojizo, con pedúnculos pubescentes (De la Cruz, 2004, p. 65). Los frutos de la tara son vainas oblongas ligeramente comprimidas, en cuyo interior se encuentran de 6 a 7 semillas pardas, con un mesocarpio transparente y comestible, que cuando están maduras muestran un tegumento muy duro y superficie lustrosa (Cabello, 2009, p. 3). En la Figura 1.1 se muestra una rama florida y un fruto de la tara.



Figura 1.1. Rama florida y fruto de la tara
(Alnicolsa del Perú S.A.C., 2002)

El hábitat de este cultivo se encuentra en los bosques secos de la franja de los 800 a 2 600 msnm. La tara se desarrolla a una temperatura de 12 a 28 °C, no obstante puede soportar temperaturas extremas, pero su rendimiento y calidad se ven afectados (Villanueva, 2007, pp. 25, 26). La tara es resistente a la sequía y a las plagas y enfermedades por lo que se le considera una especie rústica (Narváez-Trujillo et al., 2009, p. 9). Al ser un cultivo rústico no es exigente en suelos y soporta una gran variedad de ellos, pero presenta mejores rendimientos en suelos de textura franco-arcillosa y franco-arenosa. El cultivo de esta leguminosa requiere entre 200 a 750 mm de precipitación anual (Villanueva, 2007, pp. 27, 28).

1.1.2.2. Usos

La tara ha sido utilizada en la medicina tradicional desde la época prehispánica. Dentro de los usos medicinales de la tara se encuentran infusiones de sus vainas para curar inflamaciones e infecciones, por sus propiedades bactericidas y fungicidas (Cabello, 2009, p. 20).

El uso de la tara toma importancia en años reciente debido a sus taninos y gomas. Los taninos son considerados como una alternativa al uso del cromo en el proceso de curtiembre de cuero; además, confiere al cuero tratado resistencia y flexibilidad (Narváez-Trujillo et al., 2009, p. 9). Los taninos son utilizados adicionalmente en la industria de plásticos, adhesivos y galvanizados, así también como clarificadores de vinos, como sustitutos de la malta para dar cuerpo a la cerveza y como parte de pinturas por su acción anticorrosiva (De la Cruz, 2004, p. 70).

Los taninos de la tara son taninos hidrolizables (galotaninos) y se encuentran mayormente en la vaina del fruto. Los taninos son extraídos por la pulverización de la cáscara de la vaina y por hidrólisis de estos se obtienen el ácido gálico (Villanueva, 2007, p. 13). Este ácido es usado como un elemento decolorante en la industria cervecera y en la industria del aceite como antioxidante (De la Cruz, 2004, p. 70).

El hidrocoloide o goma de tara se define como el endospermo seco y molido de la semilla de tara. Este material no contribuye con sabor, aroma o valor nutritivo en los alimentos, sin embargo puede incidir en su aceptabilidad al mejorar su consistencia. Esta goma es utilizada como espesante en la industria farmacéutica y papelera (De la Cruz, 2004, p. 71).

La goma de tara se encuentra clasificada dentro del *Codex Alimentarius* con el N°417 del SIN (Sistema Internacional de Numeración), mientras que en Europa se encuentra codificada como aditivo alimentario con el código E417 (Abd Alla, Sen y El-Naggar, 2012, p. 478). Otras gomas provenientes de leguminosas que constituyen importantes aditivos alimentarios incluyen la goma guar (*Cyamopsis*

tetragonoloba), la goma garrofin (*Ceratonia siliqua*) y la goma arábica (*Acacia Senegal*). Estas gomas son usadas por su acción espesante, estabilizante y formadora de películas.

1.1.3. LA GOMA DE TARA

La goma de tara es un biopolímero formado por monómeros de G y M, es decir un galactomanano. Por la relación de galactosa-manosa sus propiedades son intermedias entre las de la goma garrofin y las de la goma guar (Cerqueira, Pinheiro, et al., 2009, p. 413). La relación entre las unidades de galactosa y manosa para la goma de tara es de 1:3, mientras que en las otras dos gomas es de 2:3 y 1:4 respectivamente (Villanueva, 2007, p. 18). La goma de tara tiene peso molecular considerable, 0,2 a 2 MDa. Esta goma está compuesta en su mayoría de polisacáridos dispuestos en cadenas lineales de manosa y galactosa, en la Figura 1.2 se observa la unidad monomérica de la goma de tara, donde una galactosa se sustituye cada tres unidades de manosa. Las cadenas de esta goma están asociadas a cationes metálicos que pueden ser de calcio, potasio o magnesio (Prajapati et al., 2013, p. 2,3; Villanueva, 2007, p. 18).

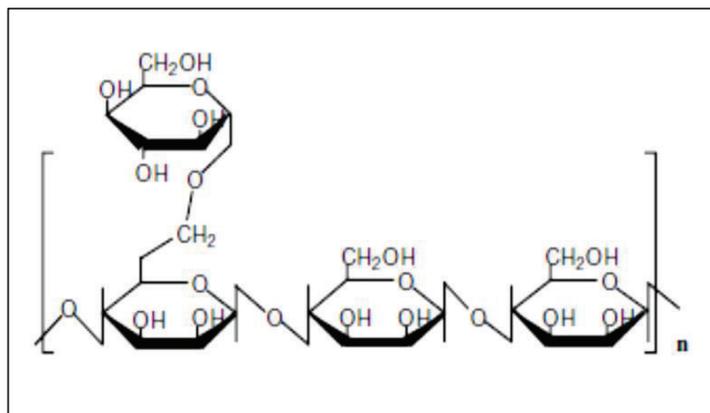


Figura 1.2. Unidad monomérica de la goma de tara
(Hatakeyama, T. y Hatakeyama, H., 2005, p. 160)

En cuanto a la solubilidad, la goma garrofin es insoluble en agua fría y debe ser calentada para ser disuelta, la goma guar se disuelve casi completamente en agua fría o caliente (Nisperos-Carriedo, 1994, pp. 325, 326), mientras que la goma de

tara es parcialmente soluble en agua fría (Prajapati et al., 2013, p. 86). La goma de tara es parcialmente soluble en agua fría hasta aproximadamente 80% de su peso seco. La capacidad de espesamiento de la goma de tara es mayor que la de la goma de algarrobo y comparable a la de la goma guar (Prajapati et al., 2013, p. 90).

Esta goma presenta características de pseudoplástico en solución y un efecto gelificante o de suspensión viscosa a bajas concentraciones (menos del 1 %), además es compatible con numerosos hidrocoloides (Cabello, 2009, p. 10; De la Cruz, 2004, p. 71). La goma de tara es altamente hidrófila, retiene gran cantidad de agua. En la industria alimentaria confiere una mejor textura y consistencia a los alimentos, con una función similar a la de la pectina (Chocano, 2009, p. 4; Villanueva, 2007, p. 20).

La goma se extrae de la semilla de tara por dos métodos, la vía seca, o proceso térmico-mecánico, y la vía húmeda. En la obtención por tratamiento térmico-mecánico las semillas son tostadas y molidas, estos procesos separan la cáscara y el germen de la goma. Posteriormente esta goma se seca, se muele y tamiza para obtener goma en polvo, con un rendimiento del 24% (Cabello, 2009, p. 24).

En la obtención por vía húmeda las semillas son hidratadas en soluciones de ácidos o bases fuertes. Martínez (2007) concluyó que la extracción de la goma con ácido sulfúrico y sosa resultó en rendimientos del 35%. En este método se evaluaron diversos parámetros como: la relación agua-semilla, el pH, el tiempo de agitación y la temperatura. A pesar de que la vía húmeda presenta mayores rendimientos no es viable a escala industrial, por su costo y los desechos que se producen (p. 36; p.14).

La goma de tara es un polvo de color crema claro, es inodora, insípida y muy estable a temperatura ambiente. Su composición y estructura la hacen altamente viscosa a bajas concentraciones en comparación con otras gomas. En la Tabla 1.1 se especifican las características del polvo seco de la goma de tara.

Tabla 1.1. Especificaciones técnicas de la goma de tara en polvo

Característica	Cantidad
Humedad	Máx. 15,0 %
Proteína	Máx. 3,5 %
Cenizas	Máx. 1,5 %
Fibra	Máx. 1,15%
Grasa	Máx. 0,75 %
Insolubles en ácido	Máx. 2,0 %
pH	5,5
Densidad	0,69 g/mL
Viscosidad a 20 °C (solución 1 %)	5,0 a 6,8 Pa·s
Plomo	Máx. 5 ppm
Arsénico	Máx. 3 ppm
Mercurio	Máx. 1 ppm
Cadmio	Máx. 1 ppm

(Cabello, 2009, p. 25; Villanueva, 2007, p. 19)

1.2. PELÍCULAS Y RECUBRIMIENTOS COMESTIBLES

Las películas y recubrimientos comestibles son láminas delgadas de material biodegradable que recubren un alimento. Los términos película y recubrimiento hace referencia a la forma de cobertura (Zaritzky, 2010, p. 631). En los recubrimientos, las formulaciones son aplicadas directamente sobre la superficie, de tal manera que una capa delgada de película se forma sobre el alimento. Las películas comestibles, en cambio, son láminas sólidas que se aplica entre los componentes de los alimentos o su la superficie, adicionalmente éstos puede ser utilizados como empaques (Lacroix y Vu, 2014, p. 277). Las películas y recubrimientos son vistos recientemente como una alternativa a los empaques y tratamientos poscosecha convencionales (Mayachiew y Devahastin, 2008, p. 176). El uso de este tipo de tecnología data de algunos siglos atrás (Dhall, 2013, p. 436). Se tiene conocimiento que durante los siglos XII y XIII se enceraban naranjas en China, así mismo, en Inglaterra, durante el siglo XVI, se recubrían carnes y quesos con grasas para prevenir la pérdida de humedad (Greener y Fennema, 1994, p. 1).

Las películas y recubrimientos se aplican a fin de reducir la migración de vapor de agua, oxígeno, dióxido de carbono, aromas y/o lípidos en los alimentos (Dhall, 2013, p. 436). Con la aplicación de películas y recubrimientos comestibles, en primera instancia, se busca reducir la pérdida de humedad del alimento al ambiente y disminuir la cantidad de oxígeno disponible para los frutos y por lo tanto reducir su tasa de respiración (Mehyar y Han, 2006, p. E449). En última instancia se reduce la difusión de aceites, las pérdidas de sabor y aroma; además modifica la atmósfera interna del producto, gracias a que las películas y recubrimientos disminuyen la transferencia de los gases (O_2 , CO_2) (Olivas y Barbosa-Cánovas, 2005, p. 659). Debido a que estos productos van a ser consumidos, los materiales utilizados para la preparación de películas y recubrimientos comestibles deben ser generalmente reconocidos como seguros (GRAS) (Zaritzky, 2010, p. 631). Adicionalmente, las películas y recubrimientos pueden mejorar las características mecánicas, reológicas, color y apariencia de los alimentos (Lacroix y Vu, 2014, p. 278). La Figura 1.3 muestra el efecto barrera de los recubrimientos comestibles en el alimento.

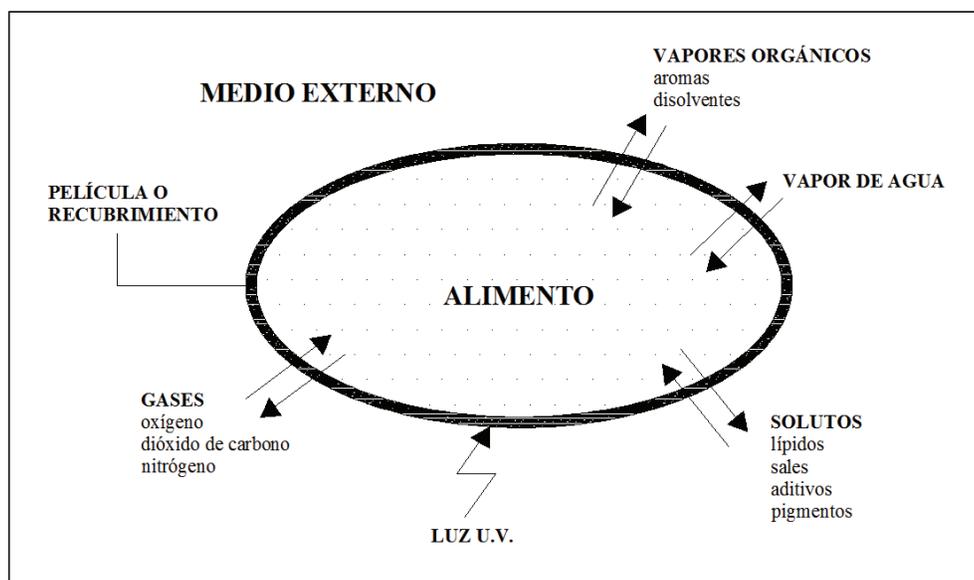


Figura 1.3. Esquema de las propiedades de barrera en las películas y recubrimientos (Adaptado de Debeaufort et al., 1998, p. 302)

Las principales características de las películas y recubrimientos, son, entre otras: mejorar la resistencia física de los alimentos, mejorar las características visuales y táctiles en la superficie del producto, disminuir la migración de vapor de agua,

gases, aromas y lípidos entre el alimento y el medio, y servir de vehículo para otros ingredientes activos añadidos como: agentes antimicrobianos, antioxidantes, aromas y sabores (Han y Gennadios, 2005, pp. 240–242; Zaritzky, 2010, p. 631).

Las películas y recubrimientos comestibles son a la vez un empaque y un componente alimenticio, por consiguiente deben ser seguros para el consumidor, no deben tener mal sabor, deben contar con una barrera deseable a los gases y resistencia mecánica (Mehyar y Han, 2006, p. E449; Zaritzky, 2010, p. 640). El objetivo principal de una película o recubrimiento es mantener la calidad y extender la vida útil de los alimentos (Zaritzky, 2010, p. 640). Las películas y recubrimientos comestibles permiten mantener las características del producto fresco (Zaritzky, 2010, p. 654).

Para ser usadas como tal, las películas y recubrimiento deben cumplir ciertos requisitos básicos como son: evitar la acumulación de dióxido de carbono, disminuir la concentración de oxígeno, reducir la permeabilidad al vapor de agua, retener volátiles, mejorar la apariencia, mantener la integridad estructural, mejorar las propiedades mecánicas, estar libre de sustancias tóxicas, no debe interferir con la calidad del producto, ser fácilmente emulsionables, no pegajosos y tener una tasa de secado eficiente (Arvanitoyannis y Gorris, 1999, pp. 363, 364).

Factores tales como la composición química, la estructura, los métodos usados para formar las películas o recubrimientos, las condiciones de almacenamiento y las propiedades intrínsecas del producto a recubrir, son todos importantes cuando se aplican películas y recubrimientos comestibles, estos factores deben ser considerados cuidadosamente (Zaritzky, 2010, p. 640). Las propiedades del material usado influyen de gran manera en las propiedades finales de la película o recubrimiento resultante (Han y Gennadios, 2005, p. 242).

Una ventaja importante del uso de películas comestibles con respecto a los empaques plásticos es la reducción de los residuos sólidos, debido a que estos revestimientos están compuestos de materia prima biodegradable (Dhall, 2013, p. 436). Los beneficios que presentan las películas comestibles pueden ser muchos,

sin embargo la implementación comercial resulta complicada, debido a que las materias primas para la mayor parte de las películas comestibles provienen de fuentes poco utilizadas con costos de purificación financieramente inviables, en comparación con los polímeros sintéticos (Lacroix y Vu, 2014, p. 278).

1.2.1. COMPONENTES

Los componentes utilizados en la preparación de películas y recubrimientos comestibles incluyen: hidrocoloides (proteínas y polisacáridos), lípidos o una mezcla de los anteriores (Dhall, 2013, p. 437). Los polisacáridos utilizados en la preparación de películas comprenden almidones, almidones modificados y gomas. Las proteínas utilizadas en la elaboración de películas incluyen gelatina, queratina, caseína, proteína de soya, seroproteínas, gluten de trigo, ceína de maíz, entre otros. Los materiales lipídicos para la elaboración de películas y recubrimientos son ceras, glicéridos, resinas y ácidos grasos (Dhall, 2013, pp. 437, 438; Falguera, Quintero, Jiménez, Muñoz y Ibarz, 2011, p. 293). Adicionalmente, plastificantes, emulsificantes y otros aditivos se combinan con las formulaciones de películas para modificar sus propiedades físicas o funcionales (Han, 2014, p. 214). Una formulación de películas o recubrimientos implica el uso de al menos un componente que forme una matriz estructural, es decir que tenga la suficiente cohesión y continuidad (Zaritzky, 2010, p. 632). Estos biopolímeros tienen múltiples mecanismos de formación de películas, que incluyen, fuerzas intermoleculares (enlaces covalentes), electrostáticas, hidrofóbicas e interacciones iónicas (Han, 2014, p. 214). Las propiedades de las películas no sólo dependerán de los compuestos utilizados en la matriz del polímero, sino también de su compatibilidad (Falguera et al., 2011, p. 293).

1.2.1.1. Proteínas

Los compuestos proteicos utilizados en la formulación de recubrimientos comestibles provienen de diversas fuentes animales y vegetales. Dependiendo de

su origen, las proteínas formadoras de películas presentan una amplia variedad de características, las más distintivas, en comparación con otros materiales formadores de película, son su desnaturalización conformacional, las cargas electrostáticas y su naturaleza anfifílica (Vargas, Pastor, Chiralt, McClements y González-Martínez, 2008, p. 499; Zaritzky, 2010, p. 633).

En sus estados nativos las proteínas se pueden dividir en dos grupos, proteínas fibrosas y proteínas globulares. Las proteínas fibrosas, de origen animal, son insolubles en agua, mientras que las proteínas globulares, de origen vegetal, son solubles en agua (Dhall, 2013, p. 439; Gennadios, McHugh, Weller y Krochta, 1994, pp. 202, 203). Entre las proteínas fibrosas más usadas en la elaboración de películas tenemos la caseína, la proteína de suero de leche, el colágeno, la gelatina y la queratina; mientras que entre las proteínas globulares tenemos: gluten de trigo, proteína de soya y zeína (Dhall, 2013, p. 441).

Las proteínas pueden variar en su peso molecular, conformación espacial, cargas eléctricas, flexibilidades y estabilidad térmica (Vargas et al., 2008, p. 499; Zaritzky, 2010, p. 633). Estas diferencias determinarán las propiedades finales de la película obtenida.

Las películas y recubrimientos a base de proteínas se forman a partir de soluciones o dispersiones de proteína en un disolvente que habitualmente se limita a agua o etanol, estas son, en general, hidrófilas y susceptibles a la absorción de humedad, por lo tanto humedades relativas y temperaturas altas pueden afectarlas. Las proteínas deben ser desnaturalizadas por calor, ácido, base o un disolvente para que puedan crear estructuras largas necesarias para la formación de películas (Dhall, 2013, p. 439).

1.2.1.2. Polisacáridos

Los recubrimientos y películas comestibles basadas en polisacáridos han sido ampliamente estudiados. Los polisacáridos utilizados en la elaboración de películas

se obtienen de diversas fuentes en su mayoría vegetales. Estos forman fácilmente películas, pero de carácter hidrofílico, por consiguiente no constituyen una barrera efectiva al vapor de agua, no obstante forman materiales con excelentes propiedades de barrera a los gases (Falguera et al., 2011, p. 293).

Estos recubrimientos y películas presentan diversas funciones, como la inhibición de la migración de humedad, oxígeno, dióxido de carbono, aromas y lípidos, además de la capacidad de mejorar las propiedades mecánicas de los alimentos (Zhang, Rempel y McLaren, 2014, p. 305). Perdonos, Sánchez-González, Chiralt y Vargas (2012) señalan que frutillas recubiertas con quitosano mostraron menor pérdida de humedad, menor tasa de respiración y mayor fuerza de tensión con respecto a frutos no recubiertos (pp. 37–39).

La mayoría de los polisacáridos son neutros, empero algunas gomas tienen carácter negativo, debido a esto y a la gran cantidad de grupos hidroxilo en su estructura, los enlaces de hidrógeno juegan el papel más significativo en la formación y propiedades de las películas comestibles formadas a partir de éstos (Han, 2014, p. 221).

Los polisacáridos tienen monómeros simples en comparación con las proteínas, que tienen veinte aminoácidos comunes. Sin embargo, las estructuras a nivel molecular son más complejas e impredecibles, esto resulta en pesos moleculares mayores, una mayor viscosidad de sus emulsiones y en general no presentan la fragilidad y susceptibilidad a la formación de grietas debido a la fuerte densidad cohesiva de las proteínas (Han, 2014, p. 221; Lacroix y Vu, 2014, p. 280).

Los principales polisacáridos de interés para la producción de películas y recubrimientos son: la celulosa, el almidón, las gomas y el quitosano. La estructura lineal de algunos de estos polisacáridos hace que sus películas sean fuertes, flexibles, transparentes y resistentes a las grasas y aceites (Dhall, 2013, p. 437).

La celulosa es el polisacárido más abundante en la naturaleza, está formada por cadenas lineales de glucosa, con una estructura altamente cristalina que hace que

este polímero tenga baja solubilidad en medios acuosos. La solubilidad en agua puede aumentar mediante el tratamiento con álcali, este procedimiento produce diversos derivados entre los que se encuentran: carboximetil celulosa (CMC), metil celulosa (MC), hidroxipropilmetil celulosa (HPMC) o hidroxipropil celulosa (HPC). Las películas y recubrimientos formados a partir de estos derivados poseen buenas características de formación y solubilidad en agua y son generalmente inodoros, incoloros, insípidos, flexibles y resistentes a lípidos. Las propiedades mecánicas y de barrera de películas basadas en celulosa dependerán del peso molecular del polímero usado, mientras más alto sea su peso molecular mejores serán sus propiedades (Dhall, 2013, p. 438; Nisperos-Carriedo, 1994, p. 308).

El almidón es un hidrato de carbono polimérico no uniforme, compuesto por dos tipos de polímeros de glucosa, un polímero de cadena lineal denominado amilosa y un polímero ramificado denominado amilopectina (Dhall, 2013, p. 438). El almidón es el polisacárido más utilizado en la formulación de películas y recubrimientos comestibles, es un buen formador de matriz estructural y presenta menor costo en comparación con otros productos (Zaritzky, 2010, p. 632). La amilosa es la responsable de la capacidad de formación de película del almidón. Almidón alto en amilosa, como el almidón de maíz, es una buena fuente para la formación de películas, mientras que una estructura ramificada como la de la amilopectina conduce generalmente a películas con pobres propiedades mecánicas (Dhall, 2013, p. 438; Zaritzky, 2010, p. 632).

El almidón en sí mismo no forma películas con propiedades mecánicas adecuadas, a menos que se agregue un tipo de plastificante a la formulación, o se logre la modificación de los enlaces de hidrógeno a través de la reducción del peso molecular o sustitución química. Estos almidones sustituidos se conocen como almidones modificados (Dhall, 2013, p. 438).

Existen diversos polisacáridos que tienen potencial para ser utilizados en la preparación de recubrimientos comestibles, entre los que se destacan las gomas provenientes de diversas fuentes, estas pueden ser exudadas como la goma arábiga, extraídas de semillas como los galactomananos y gomas de

fermentaciones microbianas, como la goma xantan, utilizada ampliamente en la industria alimenticia (Dhall, 2013, p. 439; Nisperos-Carriedo, 1994, pp. 318–328).

Dentro de las gomas, los galactomananos merecen un cierto interés por su contribución al fortalecimiento de la conformación estructural de las películas (Cerqueira et al., 2011, p. 665). Las diferencias estructurales de las gomas, como la presencia o ausencia de ramificación, la carga eléctrica y el peso molecular, afectarán a las propiedades finales de las películas (Nieto, 2009, p. 57).

La goma de tara, debido a su impedimento estérico, producirá una película más fuerte que la goma de alholva y goma guar, que poseen más sustituciones de galactosa (Nieto, 2009, p. 84). La goma de tara además posee mejor estabilidad y propiedades organolépticas que las gomas de garrofín y guar (Prajapati et al., 2013, p. 85).

Existen diversas investigaciones referentes al uso de polisacáridos en la formación de películas comestibles. La goma de tara y los hidrocoloides en general, tienen gran potencial de aplicación como película, ya que para su formación solo se necesita agua (Cerqueira et al., 2011, p. 665). Otros polisacáridos de interés en el desarrollo de películas y recubrimientos son: la pectina, un polisacárido aniónico, presente en diversos frutos; los alginatos y carragenina que son mezclas de polisacáridos de estructura compleja, extraídos de algas marinas, y el quitosano que es un polisacárido obtenido por desacetilación de la quitina, que se extrae del exoesqueleto de algunos crustáceos (Dhall, 2013, p. 439; Falguera et al., 2011, p. 294; Nisperos-Carriedo, 1994, pp. 318–328).

1.2.1.3. Lípidos y resinas

Los recubrimientos basados en lípidos son utilizados por sus propiedades hidrófobas, estas propiedades les confieren buena resistencia a la transmisión de vapor de agua y previenen la pérdida de humedad (Dhall, 2013, p. 441). Este tipo de recubrimientos han sido aplicados exitosamente para reducir la respiración de

diversos productos hortofrutícolas y así extender su vida útil. Además aportan con brillo. Los lípidos, debido a su tensión superficial, forman películas más gruesas y frágiles en contraste con otros materiales (Hernández, 1994, p. 279).

La mayoría de los lípidos y resinas utilizados en la fabricación de películas son sólidos a temperatura ambiente (Zaritzky, 2010, p. 633). Las ceras son los materiales hidrófobos más ampliamente aplicados en películas y recubrimientos comestibles. Químicamente, una cera es un éster de un ácido orgánico con un alcohol alifático de cadena larga. La composición química de las ceras, que son altamente hidrofóbicas, explica por qué son las barreras más eficaces para la transferencia de vapor de agua (Pérez-Gago y Rhim, 2014, p. 341). Generalmente, la WVP de ceras disminuye con el aumento de la hidrofobicidad. En las ceras la presencia de grupos polares en la estructura hace que la permeabilidad al vapor de agua decrezca, el estado sólido de estos lípidos así como su polimorfismo influyen en las propiedades funcionales de las películas (Bravin, Peressini y Sensidoni, 2004, p. 6448).

La distribución homogénea y el tamaño de partícula son factores clave para una barrera efectiva al vapor de agua y gases, las sustancias lipídicas más estudiadas como barrera al vapor de agua, por su efectividad, son la parafina y la cera de abeja (Hagenmaier y Baker, 1997, p. 349). La cera de abeja y la goma laca son dos de los lípidos mayormente usados en películas y recubrimientos comestibles:

Cera de abeja: Esta cera es secretada por las abeja melífera (*Apis mellifera*) para la construcción del panal, consiste principalmente en alcoholes monofuncionales, hidrocarburos y ácidos orgánicos de cadena larga, esta cera es muy plástica a temperatura ambiente, pero resulta quebradiza a temperaturas bajas. La cera de abeja es considerada como una sustancia GRAS (E901) y es permitido su uso directo en alimentos, su punto de fusión se encuentra entre 61 y 65 °C y su permeabilidad al vapor de agua es 0,00209 g·mm/kPa·h·m² (Hernández, 1994, p. 282; McHugh y Krochta, 1994, p. 179).

Goma Laca: La goma laca o *Shellac* es una resina secretada por el insecto *Laccifer lacca* y es mayormente producida en India. Esta resina es una mezcla compleja de polímeros alicíclicos alifáticos. La goma laca se disuelve en alcohol y en agua a pH básico, para su uso es necesaria la incorporación de bases, siendo la más común el amoníaco. La goma laca es una sustancia GRAS (E904) aceptada como aditivo alimentario (recubrimiento), su punto de fusión se encuentra en el rango de 115 y 120 °C y su permeabilidad al vapor de agua está entre 0,016 y 0,023 g·mm/kPa·h·m² (Hernández, 1994, p. 288; McHugh y Krochta, 1994, p. 179).

En general, con el fin de mejorar la funcionalidad de películas y recubrimientos, los materiales lipídicos se combinan con polisacáridos o proteínas para formar películas y recubrimientos compuestos (Dhall, 2013, p. 441). Esta combinación es particularmente deseable debido a la integridad estructural impartida por los hidrocoloides y la barrera al vapor de agua aportada por los materiales lipídicos (Pérez-Gago y Rhim, 2014, p. 326). La eficiencia de materiales lipídicos en películas y recubrimientos dependen de su estructura, disposición química, hidrofobicidad, estado físico (sólido o líquido), y las interacciones de lípidos con los otros componentes de la película, tales como proteínas y polisacáridos (Pérez-Gago y Rhim, 2014, p. 326).

La eficiencia de una película comestible como barrera al vapor de agua no se mejora simplemente con la adición de materiales lipídicos o hidrófobos, sino que se debe conseguir la formación de una capa lipídica homogénea y continua dentro de la matriz polimérica (Rezvani, Schleining, Sümen y Taherian, 2013, p. 599).

1.2.1.4. Plastificantes

Usualmente la estructura de las películas tiende a ser quebradiza, por las interacciones entre las moléculas de proteína o polisacárido. Los plastificantes al ser incorporados en la formulación mejoran la flexibilidad y extensibilidad de las películas. Los agentes plastificantes son agentes de bajo peso molecular que incrementan la movilidad de las cadenas del polímero (Han y Gennadios, 2005, p.

244; Zaritzky, 2010, p. 633). Ellos son capaces de posicionarse entre las moléculas del polímero e interferir en las interacciones intermoleculares, y así mejoran su flexibilidad, adicionalmente aumentan el volumen libre de las estructuras del polímero, es por esto que la adición de plastificante afecta no sólo el módulo de elasticidad y otras propiedades mecánicas, sino también la resistencia a la transferencia de vapor de agua y otros gases (Han, 2014, p. 222).

El agua, en la formulación, puede actuar como plastificante, pero es eliminado fácilmente de la estructura por deshidratación; la adición de plastificantes hidrófilos puede reducir la pérdida de agua, aumentar la cantidad de agua ligada y así mejorar las propiedades plastificantes (Han, 2014, p. 223).

1.2.1.5. Aditivos

Las películas y recubrimientos, además de trabajar como barreras al vapor y gases, pueden servir como portadores de diversos ingredientes en cantidades menores. Los aditivos ayudan a preservar la calidad y mejorar las propiedades funcionales, organolépticas, nutricionales y mecánicas de los alimentos; y les confieren características de empaques activos (García et al., 2000a, p. 941; Han y Gennadios, 2005, p. 244). La composición de los aditivos debe ser compatible con los componentes de la película, todos los componentes deben guardar homogeneidad y ser de grado alimenticio (Han y Gennadios, 2005, p. 245; Zaritzky, 2010, p. 634). Todos ellos se añaden a las emulsiones para modificar la funcionalidad final de la película o recubrimiento a obtenerse (Olivas y Barbosa-Cánovas, 2009, p. 236). Dentro de los aditivos utilizados en formulaciones de películas y recubrimientos se encuentran: antioxidantes, antimicrobianos, vitaminas, nutracéuticos, saborizantes, colorantes, entre otros. Los aditivos mayormente empleados son los plastificantes y los emulsificantes (Han y Gennadios, 2005, p. 245; Zaritzky, 2010, p. 634).

Los emulsificantes son agentes surfactantes de naturaleza anfífilica que disminuyen la tensión superficial entre el agua y el lípido, de esta manera ayudan

a la formación de la emulsión (Han y Gennadios, 2005, p. 245). Aunque algunos biopolímeros poseen ciertos niveles de capacidad emulsionante, en formulaciones de polisacáridos especialmente, es necesario incorporar emulsionantes para producir emulsiones formadoras de películas estables. En el caso de películas de proteínas algunas de estas ya tienen suficiente capacidad emulsionante debido a su estructura anfifílica (Han, 2014, p. 223).

1.2.2. PELÍCULAS Y RECUBRIMIENTOS COMESTIBLES COMPUESTOS

Las películas y recubrimientos comestibles compuestos se pueden formular para combinar las ventajas tanto de los lípidos como de los hidrocoloides. Los polisacáridos y las proteínas presentan buenas propiedades para formar películas, pero pobres como barrera al vapor de agua. Al contrario, los lípidos y resinas son buenas barreras al vapor de agua, además aportan brillo, pero necesitan de una base para estabilizarse (Greener y Fennema, 1994, p. 3; Perez-Gago y Krochta, 2000, p. 2687). Así, los lípidos aportan una barrera a la transferencia de vapor de agua, mientras los hidrocoloides aportan una barrera al O₂ y CO₂, además de servir de soporte estructural (García, Martino y Zaritzky, 2000a, p. 941).

En una película compuesta, en general se combina un compuesto lipídico y una matriz estructural, puede ser producido en monocapa, a partir de una emulsión estable del lípido, o bicapa, al recubrir la película con una capa adicional de lípido (Perez-Gago y Krochta, 2000, p. 2687). En películas compuestas de dos capas, el lípido forma una segunda capa sobre la del hidrocoloide. En una película formada a partir de una emulsión estable, el lípido se dispersa y es atrapado en la matriz polimérica del polisacárido o proteína (Dhall, 2013, p. 442; García et al., 2000, p. 941; Zaritzky, 2010, p. 639).

Los sistemas bicapa se pueden formar por dos técnicas diferentes: La primera consiste en formar una capa lipídica sobre una previamente formada de polisacárido o proteína; la segunda técnica es un proceso de un solo paso que consiste en dispersar el lípido en una solución formadora de película, la emulsión

resultante no es estable por lo cual se produce una separación de fases durante el secado y da lugar a una película bicapa (Pérez-Gago y Rhim, 2014, pp. 330, 331).

Los sistemas monocapa, por otro lado, se formulan como una dispersión del lípido en una solución de polisacárido o proteína para formar una emulsión estable. En general, el carácter emulsionante de las proteínas las hace apropiadas para esta técnica. Al contrario, los polisacáridos requiere generalmente de la adición de un emulsificante para mejorar la estabilidad de la emulsión (Zaritzky, 2010, p. 639).

1.2.3. USOS

Las películas y recubrimientos comestibles se usan para mantener y/o mejorar la calidad de los alimentos, al protegerlos de daños físicos y alteraciones fisiológicas. La aplicación de películas y recubrimientos puede mejorar la resistencia física de los productos. También puede proteger a los productos de la migración de humedad, del ataque microbiano y de los cambios químicos inducidos por la oxidación de los nutrientes (Han, 2014, p. 214)

En la actualidad las películas y recubrimientos comestibles se usan en una diversa variedad de alimentos que incluyen: productos cárnicos tanto frescos como congelados; frutas y hortalizas frescas o mínimamente procesadas, quesos y alimentos preparados (ArgenBio, 2007). En general, hay más aplicaciones para recubrimientos que para películas. Los recubrimientos comestibles se utilizan principalmente en frutas, verduras, dulces y algunos frutos secos (Debeaufort et al., 1998, p. 306). También pueden proteger de la oxidación a algunos productos cárnicos de alto contenido graso, como salchichas y filetes, así como ingredientes susceptibles al oxígeno (Zaritzky, 2010, p. 640).

Las películas y recubrimientos logran que se establezca el gradiente de actividad de agua en los alimentos preparados, preservando así la textura de los diferentes componentes, por ejemplo, al usar una película para separar la parte crujiente de la parte húmeda de un alimento (Greener y Fennema, 1994, p. 2).

Ballard y Mallikarjunan (2006) documentan el uso de recubrimientos comestibles aplicados en alimentos antes de la fritura, esto reduce la transferencia de aceite durante el proceso. Como resultado estos alimentos, que están recubiertos, guardan crocancia y humedad luego de la fritura, además de ampliar la vida útil del aceite utilizado (p. S259).

En los últimos años las investigaciones de recubrimientos aplicados a frutas y vegetales se han centrado en productos mínimamente procesados, de alta perecibilidad y frutos tropicales, algunas de los trabajos de investigación más recientes incluyen: aplicación de recubrimientos comestibles en mango fresco cortado (Alikhani, 2014, p. 210), mantenimiento de la calidad de papaya (*Carica papaya*) mediante un recubrimiento de CMC y carragenina (Vyas, Gol y Rao, 2014, p. 81), efecto de un recubrimiento antimicrobiano en la calidad de piña (*Ananas comosus*) mínimamente procesada (Mantilla, Castell-Perez, Gomes y Moreira, 2013, p. 37) y algunos trabajos sobre el efecto de recubrimientos comestibles en la calidad y vida útil de la frutilla (*Fragaria ananassa*) (Benhabiles, Drouiche, Lounici, Pauss y Mameri, 2013, p. 215; Velickova, Winkelhausen, Kuzmanova, Alves y Moldão-Martins, 2013, p. 80; Wang y Gao, 2013, p. 71).

Muchas de las funciones de películas y recubrimientos comestibles son similares a las de los empaques plásticos, sin embargo, los materiales de películas y recubrimientos comestibles son elegidos de acuerdo a aplicaciones, tipos de productos y mecanismos de deterioro específicos. El uso de películas y recubrimientos comestibles como envase primario puede sustituir potencialmente los materiales convencionales de envasado y reduciría los desechos generados por los materiales plásticos (Han, 2014, p. 215).

Desde 1990 han sido publicados un gran número de trabajos, patentes y artículos científicos con respecto a empaques comestibles. En su mayoría estudian la transferencia de vapor de agua. Existen también trabajos con aplicaciones potenciales y novedosas como las de encapsular compuestos aromáticos, antioxidantes, agentes antimicrobianos o vitaminas que mejoren la calidad del producto, además existen estudios donde se incorpora pigmentos o iones que

detienen el pardeamiento enzimático (Debeaufort et al., 1998, p. 299, 300). Aunque está claro que las películas y recubrimientos comestibles tienen muchas aplicaciones potenciales en la industria alimenticia, no han sido ampliamente utilizados (Greener y Fennema, 1994, p. 3).

1.2.4. PREPARACIÓN DE PELÍCULAS Y RECUBRIMIENTOS

Las películas y recubrimientos comestibles se forman por acción de las fuerzas intermoleculares, tales como enlaces covalentes, interacciones electrostáticas o iónicas, por lo cual se requiere que las moléculas del biopolímero se encuentren en solución. Los procedimientos para la disolución de los biopolímeros incluyen: la modificación del pH, la adición de sales, el calentamiento, la modificación enzimática, el secado, el uso de solventes de grado alimenticio o la adición de otros productos químicos (Han y Gennadios, 2005, p. 240).

Algunos polisacáridos se solubilizan a una temperatura alta, mientras que otros requieren la disolución en un pH regulado. La preparación de películas a base de almidón requiere la gelatinización de los gránulos o tratamientos térmicos de los mismos y las películas a base de proteínas requiere la disolución de la proteína en un solvente apropiado. El control de las condiciones del proceso de formación es importante, porque cualquier cambio en el tratamiento puede alterar las condiciones finales de la película obtenida (García, Pinotti, Martino y Zaritzky, 2009, pp. 73, 74; Han y Gennadios, 2005, p. 240).

Algunos ejemplos de modificaciones que alteran los mecanismos de formación de películas incluyen: cambios de pH, adición de sales, desnaturalización por calor, cambios de solvente, modificación química de las cadenas laterales de los péptidos, reticulación e hidrólisis de péptidos (Han, 2014, p. 236).

Los dos procesos de producción de películas son el método húmedo y el seco. El método seco de formación de películas no utiliza disolventes líquidos; la extrusión y el prensado en caliente son ejemplos típicos de este proceso. En este método se

aplica calor a los materiales formadores de películas para aumentar su temperatura por encima del punto de fusión, lo cual hace que el material se funda. El método húmedo en cambio, utiliza solventes para la dispersión de los materiales formadores de película, posteriormente se realiza un secado para eliminar el solvente y formar la estructura de película (Han, 2014, p. 234).

Los materiales utilizados deben formar una estructura de gel ordenada, con todos los ingredientes sin importar el proceso de formación. Los hidrocoloides son generalmente gelatinizados o gelificados para producir soluciones de formación de película. Los mecanismos de formación de películas de la mayoría de los biopolímeros después de la gelificación no han sido determinados con claridad (Han, 2014, p. 234).

Una vez solubilizado el hidrocoloide se puede proceder a incluir en la formulación los lípidos y aditivos necesarios. Estas emulsiones se utilizan como recubrimientos o para la posterior preparación de películas comestibles. Los métodos más comunes de formación de un recubrimiento alimenticio implica la atomización de la solución o la inmersión del producto en la misma (García et al., 2009, p. 171; Greener y Fennema, 1994, p. 7). Las películas comestibles se pueden obtener por extrusión, laminación o por preformado en placa (*casting*), que son los mismos procedimientos utilizados en la industria de los polímeros sintéticos (García et al., 2009, p. 175). El método principal para la formación de películas comestibles es el de remoción de solvente por evaporación y preformado en placa, que es utilizado para componentes dispersos en una solución acuosa. Esta técnica consiste en verter la solución acuosa en moldes para luego eliminar el solvente por secado. En el proceso se puede controlar el espesor de la película por medio de aplicadores y lograr una película uniforme al dejar secar la emulsión en una superficie plana. Se debe tener en cuenta que la velocidad y temperatura de secado influyen en la estructura cristalina y propiedades finales de la película (Greener y Fennema, 1994, pp. 6, 7).

1.2.5. PROPIEDADES DE LAS EMULSIONES

Una emulsión es una dispersión coloidal, donde un líquido se dispersa en una fase líquida continua de diferente composición, los dos líquidos son inmiscibles entre sí, es por lo tanto un sistema de dos fases, una fase dispersa y una continua. Las propiedades macroscópicas de una emulsión son dominadas en general por las de la fase continua (Lyklema, 2005, p. 8.2). En la mayoría de las emulsiones, uno de los líquidos es una fase acuosa mientras que el otro es de naturaleza hidrocarbonada. En general las emulsiones, dependiendo del tipo de fase continua, se distinguen como: aceite en agua (O/W) para gotas de aceite dispersas en agua y agua en aceite (W/O) para gotas de agua dispersadas en aceite (Schramm, 2014, p. 6).

La mayoría de las emulsiones no son termodinámicamente estables y tienden a separarse, es por esto que el grado de estabilidad cinética es muy importante, los diferentes procesos por los cuales las emulsiones pierden su estabilidad son: la sedimentación (cremado), floculación y coalescencia (Schramm, 2014, p. 17).

La sedimentación o cremado se produce por gravedad debido a la diferencia de densidad entre las dos fases, consecuentemente se producen dos capas separadas con diferentes concentraciones de fase dispersa. La capa con mayor concentración de fase dispersa puede promover la floculación. La floculación se produce debido al movimiento browniano, sedimentación o agitación, en la floculación dos o más especies dispersas se agrupan con prácticamente ningún cambio en el área superficial total. La agregación de las gotas puede conducir a la coalescencia y la formación de gotas más grandes hasta que las fases se separen. La coalescencia se produce cuando dos o más partículas, gotas o burbujas se fusionan para formar una sola unidad mayor, con reducción de la superficie total (Schramm, 2014, p. 163).

La estabilidad de la dispersión dependerá de la interacción entre las especies. La estabilidad física de las emulsiones se verá afectada por la viscosidad, la densidad de masa, la fuerza iónica, el pH, entre otros factores (Lyklema, 2005, p. 8.2).

La distribución del tamaño de las gotas es otro factor influyente en la estabilidad de las emulsiones. La estabilidad de una emulsión será mayor si las gotas son más pequeñas (Taherian, Fustier y Ramaswamy, 2006, p. 688). Las propiedades estructurales de las películas están afectadas por la organización de los distintos componentes de la emulsión y por las interacciones que se dan entre ellos durante el secado. El análisis microestructural aporta información sobre la organización de los componentes que lo forman (Pérez-Masiá, Fabra y Talens, 2009, p. 12). La reducción del tamaño de partícula junto con la creciente densidad de las gotas de lípido y la viscosidad de la fase acuosa puede mejorar la estabilidad de emulsiones (Taherian et al., 2006, p. 688). La determinación del tamaño de partícula se puede realizar mediante el método de difracción de luz láser, medido por la cantidad de luz dispersada por las partículas cuando un haz de luz láser incide sobre ellas (Bravin et al., 2004, p. 6448).

El tipo y concentración de emulsificante determinan la tensión interfacial. Por otra parte, las fuerzas de interacción entre las gotas coloidales dependen de la capa de emulsificante, y por lo tanto la estabilidad de la emulsión frente a la floculación y coalescencia. El material emulsificante que permanece en solución en la fase continua puede afectar a la floculación, dependiendo del tipo y concentración (Lyklema, 2005, p. 8.3). La presencia de partículas sólidas en la emulsión puede influir en los valores de conductividad. Adicionalmente esta propiedad puede ser utilizada para distinguir entre emulsiones O/W y W/O, ya que una conductividad es alta cuando la fase acuosa es continua y es baja cuando el aceite es la fase continua (Schramm, 2014, p. 43).

Las interacciones coloidales entre las gotas, en principio, afectarán el valor de viscosidad (Lyklema, 2005, p. 8.15). Una menor viscosidad acelera los procesos de separación de la emulsión, una mayor viscosidad es deseable para reducir esta separación de fases, sin embargo, esto puede afectar al espesor del recubrimiento. Si la emulsión tiene una tensión superficial baja y una viscosidad alta, es probable que se forme una capa de película sobre la superficie del producto (Han, 2014, p. 236). La determinación de la viscosidad de las emulsiones es relevante para el proceso de aplicación y para asegurar que los requerimientos de procesamiento y

manufactura puedan ser tratados adecuadamente. La técnica de aplicación a emplear dependerá del nivel de viscosidad, de esta forma, la atomización requiere valores bajos, mientras que la inmersión requiere una solución de alta viscosidad (García et al., 2009, p. 174).

De acuerdo a la viscosidad, las soluciones se pueden agrupar en dos sistemas: los ideales o Newtonianos, y los no-Newtonianos. En el sistema no-Newtoniano, la viscosidad es dependiente del gradiente de velocidad, en el Newtoniano es independiente (Siccha y Lock de Ugaz, 1992, p. 176). Las soluciones de galactomananos generalmente exhiben un comportamiento de fluido no-Newtoniano, además, el grado de sustitución de galactosa y manosa afectan profundamente sus propiedades en solución (Prajapati et al., 2013, p. 87).

1.2.6. PROPIEDADES DE LAS PELÍCULAS COMESTIBLES

Las características estructurales de los biopolímeros están relacionadas con los parámetros físicos y químicos de las películas, éstos incluyen la resistencia mecánica, elasticidad, humedad, la permeabilidad de gases, rugosidad de la superficie, transmisión de la luz, el color (opacidad), las características termoplásticas, entre otras (Han, 2014, p. 236). Estas propiedades pueden ser divididas en mecánicas, de barrera, ópticas y estructurales.

1.2.6.1. Propiedades mecánicas

Las películas y recubrimientos deben brindar cierta protección mecánica, por esto es necesario conocer las propiedades y características del comportamiento mecánicos de dichos materiales. Los materiales comúnmente están sujetos a fuerzas o cargas. Las propiedades mecánicas caracterizan la respuesta de un material a una carga, es decir muestran la relación entre la fuerza aplicada y la deformación del material (Wiederhorn et al., 2006, p. 283). La acción de una carga mecánica y la respuesta correspondiente se pueden ilustrar en la curva de tensión-

deformación (McHugh y Krochta, 1994). Una curva típica de tensión-deformación se muestra en la Figura 1.4 donde se aprecia la región elástica, el límite de proporcionalidad y el punto de fractura.

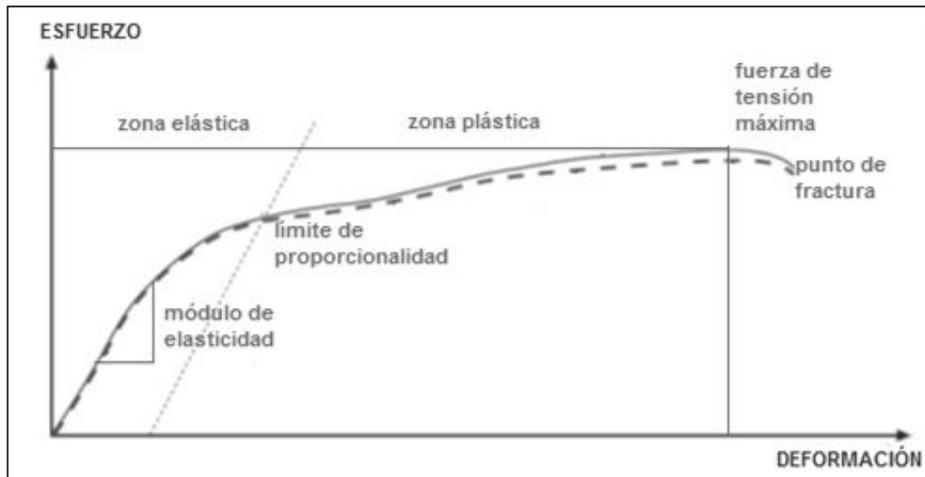


Figura 1.4. Curva típica de esfuerzo versus deformación
(Adaptado de Wiederhorn et al., 2006, p. 303)

Generalmente, a medida que aumenta la tensión, muchos materiales pierden la proporcionalidad lineal, esta no linealidad se asocia por lo general con un flujo plástico, en este flujo el material experimenta una reorganización de su estructura molecular. Esta plasticidad requiere un mecanismo para la movilidad molecular. Los materiales que carecen de esta suelen ser frágiles y no dúctiles. La curva de tensión-deformación para materiales frágiles es lineal, en toda la gama de esfuerzo, y termina en una fractura sin flujo plástico apreciable. Los materiales dúctiles son capaces de resistir grandes deformaciones antes de la rotura, mientras que los frágiles presentan un porcentaje de elongación bajo cuando llegan al punto de rotura (Roylance, 2001, p. 2).

Entre el origen de coordenadas y el límite de proporcionalidad está la zona elástica, en esta zona la relación entre el esfuerzo aplicado y la deformación es lineal y viene dada por la Ley de Hooke (Roylance, 2001, p. 2):

$$\sigma = YM \times \epsilon \quad [1.1]$$

Donde:

σ : esfuerzo

ϵ : deformación

YM: módulo de elasticidad o módulo de Young

El módulo de Young, módulo elástico o módulo tangente se define como la relación entre el esfuerzo (σ) y la deformación (ϵ) en cualquier punto a lo largo de la curva de la zona elástica. El módulo de Young es una medida de la rigidez de un material, es decir cuánto éste se estira. El límite de proporcionalidad corresponde al esfuerzo más alto que se puede aplicar sin que el material deje de ser elástico, esto es, sin que la deformación sea permanente. En la zona plástica ocurre una deformación permanente del material. El tramo final de la curva se conoce como fuerza de tensión máxima o esfuerzo máximo y corresponde a la máxima fuerza que se le puede aplicar al material antes de la rotura (Driscoll, 1998, pp. 29, 30).

Los métodos estandarizados para propiedades mecánicas en películas plásticas son también aplicados a las películas comestibles. Estas pruebas pueden incluir la resistencia a la tracción, alargamiento a la rotura, módulo de elasticidad, resistencia a la compresión, la rigidez, resistencia al rasgado, resistencia al estallido, resistencia al plegado y otros (Han y Gennadios, 2005, p. 245). Las propiedades mecánicas más evaluadas en películas son: el módulo de Young, el porcentaje de elongación hasta el punto de rotura y la fuerza de tensión antes de la rotura, valores que pueden ser medidos por medio de un texturómetro o un equipo de ensayos universales (ASTM, 2012). Estos parámetros son indicadores de la fuerza y flexibilidad de las películas y recubrimientos (Kurt y Kahyaoglu, 2014, p. 55).

1.2.6.2. Propiedades de barrera

La calidad en la mayoría de productos alimenticios se deteriora debido la migración hacia el ambiente de vapor de agua, gases y componentes volátiles como el sabor y aroma. Estos fenómenos provocan oxidaciones, deshidrataciones, sabores

extraños, entre otros (Zaritzky, 2010, p. 637). Películas y recubrimientos comestibles previenen esta transferencia y preservan la calidad de los alimentos.

Las propiedades de barrera determinan la capacidad de una película para permitir o impedir el paso de los diferentes gases a través de ella (García et al., 2009, p. 188). La permeabilidad se produce por efecto de solubilidad y difusión, los gases se disuelven en la película y por efecto del gradiente de concentración se difunden a través de ella (Greener y Fennema, 1994, p. 8; Zaritzky, 2010, p. 637). Las ecuaciones matemáticas que describen la permeabilidad en láminas plásticas sintéticas son las mismas que se usan para películas comestibles y corresponde a las leyes de difusión de Fick y de solubilidad de Henry (Baldwin, Hagenmaier y Bai, 2012, p. 139)

Los métodos y equipos utilizados para la medición de propiedades de barrera están diseñados casi exclusivamente para materiales sintéticos producidos en grandes cantidades. Estos métodos, sin embargo, se pueden utilizar sin cambios para determinar las propiedades de barrera en de películas comestibles, aunque se han propuesto algunas modificaciones a métodos y equipos (Baldwin, Hagenmaier y Bai, 2012, p. 142; McHugh, Avena-Bustillos y Krochta, 1993, p. 899). Las propiedades de barrera se determinan por medio de las tasas de transmisión de gases en películas independientes (McHugh y Krochta, 1994, p. 140). Las investigaciones en películas comestibles, generalmente reportan valores para la permeabilidad al vapor de agua, oxígeno y dióxido de carbono, en menor proporción para sabores y migración de lípidos (Han y Gennadios, 2005, p. 248).

Permeabilidad al vapor de agua (PVA): La permeabilidad al vapor de agua es la propiedad más ampliamente estudiada en películas comestibles, debido a la importante función del agua en las reacciones de deterioro de los alimentos (Cerqueira et al., 2009). La permeabilidad al vapor de agua se define como la cantidad de vapor de agua que atraviesa un material por unidad de superficie, cuando entre sus paredes existe una diferencia de presiones, en condiciones de humedad relativa y temperatura específicas (McHugh y Krochta, 1994, p. 140). Los métodos utilizados en la determinación de la PVA generalmente utilizan técnicas

gravimétricas. Existe un método estandarizado en la norma ASTM E96/E96M-10 para su determinación (ASTM, 2010b, p. 1), además un método modificado específico para películas comestibles hidrofílicas (McHugh et al., 1993, p. 899) a partir de la misma norma.

Permeabilidad a gases: Las investigaciones en películas comestibles están centradas en la determinación de la permeabilidad al CO₂ y O₂, estos gases tienen una relación directa con la oxidación de los alimentos y aspectos fisiológicos en frutos (McHugh y Krochta, 1994, p. 148). La permeabilidad a los gases se mide comúnmente en películas aisladas, mediante equipos comerciales disponibles para el efecto, también existen métodos de acumulación en celdas que utilizan cromatografía de gases (Zaritzky, 2010, p. 638).

Los factores ambientales afectan a las propiedades de barrera de las películas y recubrimientos. La permeabilidad al oxígeno es muy sensible a la humedad relativa, por lo tanto, es importante mantener los ambientes a humedades relativas bajas para maximizar la eficacia de las películas. Un aumento de la temperatura proporciona más energía para la migración de gases y aumenta su transferencia. En la transición vítrea y en las temperaturas de fusión de materiales de película, los coeficientes de transferencia de masa cambian sustancialmente (Han y Gennadios, 2005, p. 248).

1.2.6.3. Apariencia y propiedades ópticas

La apariencia y propiedades visuales de una película determinan la aceptabilidad final del producto recubierto por parte del consumidor, por lo cual la determinación del brillo, color y translucidez son importantes en la caracterización de recubrimientos y películas comestibles (García et al., 2009, p. 176; Nussinovitch, Ward y Lurie, 1996, p. 383).

Generalmente el color superficial de las películas se mide utilizando un colorímetro, la opacidad se determina por espectrofotometría y el brillo por medio de un

reflectómetro. El color, el brillo y la transparencia de las películas comestibles varían dependiendo de la composición química y estructura del polímero utilizado (Zaritzky, 2010, p. 635).

1.2.6.4. Propiedades estructurales

Las propiedades de las películas y recubrimientos compuestos dependen de varios factores estructurales tales como: la relación entre la zona cristalina y amorfa, la movilidad de la cadena polimérica y las interacciones entre los grupos funcionales de los hidrocoloides, lípidos y aditivos (García et al., 2009, p. 179; Zaritzky, 2010, p. 634). Para caracterizar la estructura de los biopolímeros y determinar la relación entre la química estructural del polímero y las propiedades físico-químicas y mecánicas de las películas o recubrimientos se pueden utilizar varias técnicas, tales como: microscopía electrónica de barrido (SEM), difracción de rayos X, calorimetría diferencial de barrido (DSC), análisis térmico mecánico (TMA) y espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) (Zaritzky, 2010, p. 635).

1.3. APLICACIÓN DE RECUBRIMIENTOS COMESTIBLES EN FRUTOS

1.3.1. FISIOLÓGÍA POSCOSECHA

Los frutos después de recolectados continúan activos fisiológicamente, cuando son cosechado existe un cambio en la producción de dióxido de carbono y el consumo de oxígeno, la tasa de transferencia de estos gases aumenta y como no hay una renovación celular el fruto gradualmente llega a la maduración y eventual senescencia (Dhall, 2013, p. 435). La senescencia es la etapa final del proceso de maduración que lleva a la posterior muerte celular. Los cambios que se dan en los tejidos vegetales son irreversibles, estos cambios son esperados, pero desde una perspectiva comercial no son deseables (Kader, 2002, p. 39).

El crecimiento y maduración fisiológica de los frutos tiene lugar en la planta, pero la maduración organoléptica y la senescencia se dan fundamentalmente en la poscosecha (Wills, McGlasson, Graham y Joyce, 1999, p. 30). Los frutos sufren diversos cambios fisiológicos una vez cosechados, estos cambios determinan la calidad poscosecha. Las principales transformaciones químicas en los frutos son: cambios en la composición de carbohidratos, modificación del contenido de ácidos orgánicos, producción de compuestos volátiles y cambios en el color (Wills et al., 1999, pp. 31, 32).

1.3.1.1. Respiración

La respiración de los frutos es un proceso inverso a la fotosíntesis y se define como la degradación oxidativa de productos complejos, que se genera a partir de energía del sol, como almidones y azúcares, en productos simples, tales como CO₂ y agua, en el proceso se libera energía (ATP). La respiración puede ser aerobia o anaerobia de acuerdo a la ruta metabólica que siga el fruto y esto conforme al contenido de oxígeno en el ambiente. La mayor parte de la energía que necesitan los frutos proviene de una respiración aerobia (Wills et al., 1999, pp. 33, 40). Existe un grupo de productos que incrementan la actividad respiratoria antes o durante su maduración organoléptica, a este incremento se le denomina climaterio y estos productos se denominan climatéricos, por el contrario, en los frutos no climatéricos los cambios químicos son graduales y no van acompañados por aumentos de la respiración (Wills et al., 1999, p. 33).

En el proceso de respiración se utilizan las reservas de las células, por lo cual la intensidad respiratoria determinará la vida útil del producto y la velocidad de respiración será un índice de su actividad metabólica. La actividad respiratoria es más alta en las fases finales de la maduración y senescencia (Kader, 2002, p. 40).

La medida de la respiración proporciona una estimación de la actividad metabólica de los tejidos vegetales, además de ser un medio no destructivo para determinar el estado metabólico y fisiológico de los frutos, ya que la senescencia y maduración a

menudo son marcados por cambios del comportamiento respiratorio (Saltveit, 2011). La tasa de respiración en frutos se ve influenciada por diversos factores intrínsecos, como lesiones y ataque de patógenos; y factores extrínsecos, como temperatura y composición de la atmósfera. En el rango de temperaturas fisiológicas, por cada 10 °C de temperatura la velocidad de las reacciones se acelera dos o tres veces (Wills et al., 1999, p. 54).

1.3.1.2. Transpiración

El principal componentes de las frutas es el agua, 80-90 % de su peso (Dhall, 2013, p. 435). Las pérdidas de humedad se traducen en pérdidas de peso comercial, perdidas mayores o iguales al 5 % marchitan y arrugan numerosos productos hortícolas, además disminuyen la tendencia de los productos a crujir al ser masticados y aceleran la maduración (Wills et al., 1999, p. 69).

La atmósfera interna de los frutos está saturada con vapor de agua. Los frutos pierden humedad debido al gradiente de concentración, siempre mayor, con respecto al ambiente. Este fenómeno es conocido como transpiración y se produce a través de la cutícula, estomas y lenticelas; estructuras que permiten el intercambio gaseoso en los vegetales. Los factores que influyen en la pérdida de humedad son: la presencia de una cubierta cerosa, el tipo de superficie, lesiones mecánicas, la naturaleza del producto y las barreras físicas adicionales como empaques y atmósferas modificadas. Los frutos que carecen de capa cera externa o cutícula son muy susceptibles a la deshidratación (Wills et al., 1999, pp. 76–78, 81).

La velocidad con la que el fruto pierde agua o velocidad de transpiración se ve influenciada por la morfología y factores anatómicos del fruto, así como el estado de madurez y factores ambientales externos como la velocidad de circulación de aire (Kader, 2002, p. 41). La transpiración puede ser controlada por tratamientos con ceras y recubrimientos, películas plásticas o controlando las condiciones ambientales (Wills et al., 1999, p. 69).

1.3.1.3. Producción de etileno

El etileno es una hormona vegetal fisiológicamente activa aún en niveles muy bajos (< 1 ppb), esta hormona influye en los procesos de maduración y senescencia de los frutos, sin embargo no hay una relación entre el etileno producido y la capacidad de conservación poscosecha del fruto (Olivas y Barbosa-Cánovas, 2009, p. 213).

El aumento en la producción de esta hormona, en el período de maduración de frutos climatéricos, se asocia a cambios en el sabor, color, aroma y textura de estos frutos (Arias y Toledo, 2007, p. 10).

La aplicación externa de etileno promueve el deterioro de los frutos y acorta su vida útil. La cantidad de etileno en los frutos aumenta con la madurez, daños mecánicos, enfermedades y altas temperaturas. Un ambiente con niveles de oxígeno de menores al 8 % y de dióxido de carbono mayores del 2 % ayudan a conservar bajos niveles de este gas (Arias y Toledo, 2007, p. 10).

1.3.1.4. Respuestas fisiológicas al estrés

Los productos frutícolas después de la cosecha pueden experimentar estrés por diversos factores, que incluyen trastornos o desórdenes fisiológicos, daño físico y enfermedades causadas por patógenos (Arias y Toledo, 2007, p. 14). Las condiciones atmosféricas tales como la temperatura y la humedad relativa también afectan a la fisiología de los frutos (Baldwin, 1994, p. 26).

Enfermedades: Los frutos debido a su pH inferior a 4,5 no suelen ser atacados por bacterias, por lo que la principal causa de enfermedades es el ataque por hongos (Wills et al., 1999, p. 42). Heridas o tejidos dañados en la superficie de los frutos facilitan el ingreso de patógenos, ciertos microorganismos inclusive producen enzimas que hidrolizan las paredes celulares. Los ataques fúngicos ocasionan un ablandamiento y deterioro de los tejidos y pueden inducir a la formación de sustancias que ocasionan malos olores y sabores. La susceptibilidad de los frutos

al ataque de patógenos aumenta con el tiempo de almacenamiento (Arias y Toledo, 2007, p. 14).

Temperatura: Altas temperaturas deterioran los frutos cosechados. En general, una temperatura por encima de la temperatura óptima de almacenamiento aumenta la tasa respiratoria y aumenta el efecto del etileno, de los frutos, favoreciendo el crecimiento de microorganismos, principalmente hongos. Adicionalmente, el fruto sufre una mayor pérdida de agua (Arias y Toledo, 2007, p. 15). Por otro lado, temperaturas bajo la temperatura óptima generan daños por frío. Los frutos tropicales son más susceptibles a sufrir estas alteraciones, frutos menos sensibles pueden sufrir daños a temperaturas cercanas al punto de congelamiento. Los cambios más comunes son defectos en la maduración, formación de sabores y olores extraños y decoloración y deterioro del tejido (Arias y Toledo, 2007, p. 15).

Daño físico: Las células vegetales lesionadas por elementos físicos facilitan a las enzimas a entrar en contacto con tejidos y compuestos de los que normalmente están separadas. Como resultado el tejido dañado comúnmente se pardea, debido a la síntesis de melanina (Arias y Toledo, 2007, p. 17).

Humedad relativa (HR): La HR afecta a la pérdida de agua en los frutos ya que en la transpiración el agua se mueve de las células vegetales al ambiente debido al gradiente de humedad (Baldwin, 1994, p. 27). El almacenamiento a bajas temperaturas y humedades relativas altas (90 - 95 %) es necesario en frutos altamente perecederos y tropicales, debido a su alta actividad fisiológica y cortos períodos de maduración y senescencia (García, Martino y Zaritzky, 2001, p. 267).

Atmósfera: La tasa de respiración disminuye si el oxígeno (O_2) del medio se encuentra por debajo del valor normal en el aire (20,7 % aprox.), o cuando el dióxido de carbono (CO_2) excede el nivel medio en el aire (0,04 %). Las atmósferas controladas (AC) y atmósferas modificadas (AM), establecidas alrededor del producto, extienden la vida útil de los frutos al disminuir el nivel de O_2 y aumentar el nivel de CO_2 en el medio (Baldwin et al., 2012, p. 188). No obstante, bajos niveles de O_2 pueden inducir procesos de fermentación en frutos, las fermentaciones

generan malos olores y sabores, por otro lado, una alta concentración de CO₂ puede retrasar el ablandamiento y desverdización de algunos frutos (Arias y Toledo, 2007, p. 16).

1.3.2. EFECTO DE LOS RECUBRIMIENTOS COMESTIBLES EN LA CALIDAD POSCOSECHA DE FRUTOS

Las técnicas para extender la vida poscosecha de frutos deben considerar varios desafíos, tales como: la ampliación de los períodos de maduración y senescencia, reducción de la deshidratación y disminución de ataques por patógenos. Las películas y recubrimientos comestibles procuran soluciones a todos estos problemas simultáneamente (Zaritzky, 2010, p. 649).

Los recubrimientos comestibles crean una atmósfera alrededor del fruto, similar a la creada por una atmósfera modificada a condiciones de almacenamiento. Esta atmósfera protege al fruto desde el momento en que es aplicada hasta su consumo (Cerqueira, Lima, et al., 2009, p. 372). Consecuentemente los recubrimientos reducen la pérdida de humedad y la tasa de respiración, protegen el producto de patógenos y daños físicos, y por consiguiente ralentizan la senescencia y aumentan la vida útil de los frutos (Baldwin et al., 2012, p. 186). Las películas y recubrimientos, por otra parte, son posibles portadores de aditivos que logran mantener o incluso mejorar la calidad de los productos hortofrutícolas (Olivas y Barbosa-Cánovas, 2009, p. 212). El uso de recubrimientos comestibles ha sido ampliamente reportado por diversos investigadores en diferentes frutos y hortalizas. Estos recubrimientos requieren de una especial atención en el período de la formulación y de aplicación para evitar una modificación interna del O₂ y CO₂, que puede causar anaerobiosis y posibles fermentaciones (Baldwin et al., 2012, p. 186).

Diversos factores influyen en la eficiencia de los recubrimientos en frutos, tales como: la forma de aplicación del recubrimiento, la interacción entre el recubrimiento y el fruto y las condiciones ambientales (Olivas y Barbosa-Cánovas, 2009, p. 221).

1.3.2.1. Fisiología

Con la aplicación de recubrimientos se puede modificar la atmósfera interna de los productos. Una concentración de O₂ menor al 10 % logra un descenso significativo en la actividad respiratoria, niveles de O₂ por debajo del 8 % decrecen la producción de etileno, niveles de CO₂ superiores al 5 % tienen marcados efectos en la reducción de la tasa de respiración. No obstante se requiere un mínimo de oxígeno (del 1 al 3 %) para el normal desarrollo de los procesos metabólicos y para la inhibición de procesos respiratorios anaerobios (Baldwin, 1994, p. 27; Wills et al., 1999, p. 42).

1.3.2.2. Calidad sensorial

Los atributos más importantes de las frutas son el sabor y aroma (Olivas y Barbosa-Cánovas, 2009, p. 223). Estos atributos se puede preservar o modificar por medio del uso de películas o recubrimientos comestibles, bien como una barrera para sustancias volátiles o como portadores de sabores (Baldwin, 1994, p. 26). Sin embargo, algunos recubrimientos también pueden crear efectos negativos, justamente, la incorporación de agentes antimicrobianos en recubrimientos comestibles podría alterar ciertos atributos sensoriales (Dhall, 2013, p. 445).

Además de modificar el brillo, algunos recubrimientos comestibles afectan el color de los frutos, por ejemplo, cera de candelilla da un aspecto natural a manzanas recubiertas, mientras que la cera carnauba imparte un color blanquecino (Olivas y Barbosa-Cánovas, 2009, p. 223). Los recubrimientos a base de polisacáridos, son generalmente incoloros y con una apariencia poco brillante (Cerqueira, Lima, et al., 2009, p. 372). Los componentes grasos reducen la transferencia del vapor de agua, las proteínas y polisacáridos aportan fuerza e integridad estructural. Así las películas y recubrimientos mantienen la textura de los productos al evitar la pérdida del agua (Cerqueira, Lima, et al., 2009, p. 373).

1.3.2.3. Alteraciones microbiológicas

En frutos con daños en los tejidos superficiales existe una alta probabilidad para que los microorganismos invadan y se desarrollen. La incorporación de compuestos antimicrobianos en películas o recubrimientos comestibles ayuda a evitar ataques fúngicos (Dhall, 2013, p. 436). Cerqueira, Lima, et al. (2009) describen que los recubrimientos en frutos incrementan la fase de adaptación de los microorganismos gracias a que mantienen niveles altos de CO₂ (p. 373). Dado que se necesitan antimicrobianos sólo en la superficie del producto, su aplicación como parte de un recubrimiento ayudará a minimizar el uso de pesticidas y fungicidas (Olivas y Barbosa-Cánovas, 2009, p. 223). Los antimicrobianos más utilizados en las formulaciones de recubrimientos comestibles incluyen sorbato de potasio, benzoato de sodio y ácido sórbico, pero existen otros antimicrobianos naturales como aceites esenciales que han sido utilizados extensivamente en investigaciones. Todos estos agentes antimicrobianos han demostrado efectividad en diversos tratamientos en frutos frescos (Valencia-Chamorro, Palou, del Río y Pérez-Gago, (2011), pp. 883-886).

En la bibliografía revisada se encuentran diversos estudios de aplicaciones de recubrimientos comestibles en frutos. En la mayoría de estos estudios se consigue una reducción significativa en la pérdida de peso de los frutos recubiertos. Por otro lado, los recubrimientos comestibles también son utilizados como portadores de aditivos que modifican y añaden funcionalidades a la película. Las investigaciones en recubrimientos comestibles aplicados a frutos se han centrado en diversos biopolímeros, sin embargo el uso de la goma de tara como potencial recubrimiento aplicado a frutos no ha sido revisado, por lo que el estudio del uso potencial de esta goma como formadora de películas y recubrimientos es deseable. En resumen, la aplicación de recubrimientos comestibles a base de goma de tara es una alternativa factible y versátil para la conservación de la calidad de frutos.

2. PARTE EXPERIMENTAL

En esta investigación se realizaron tres experimentos. El primero de ellos se utilizó para determinar el efecto de la composición de lípidos en la estabilidad y en las propiedades físicas, químicas y reológicas de emulsiones base para formar películas y a partir de estos datos seleccionar una emulsión estable.

En el segundo experimento se estudió el efecto de un plastificante y un emulsificante en las propiedades mecánicas y de barrera de las películas formadas a partir de la emulsión seleccionada.

Por último se estudió el efecto de la aplicación de dos recubrimientos de tara, previamente seleccionados, en la calidad poscosecha de frutillas (*Fragaria ananassa* cv. Albión). Los recubrimientos fueron seleccionados por sus propiedades mecánicas y de barrera al vapor de agua.

2.1. MATERIALES

Para estos experimentos se utilizó como hidrocoloide, base para las formulaciones, goma de tara purificada (Obsidián Cia. Ltda., Quito, Ecuador). Como fase lipídica se utilizó cera de abeja grado 1 y goma laca, suministradas por Fomesa Fruitech, S.L. (Valencia, España). La goma laca se utilizó en solución al 9,09 %, la misma que fue preparada con amoníaco al 25 % (Riedel-de Haën, Seelze, Alemania).

Los demás componentes fueron glicerol al 87 % (Merck KGaA, Darmstadt, Alemania) como plastificante y ácido esteárico (Panreac Química S.A, Barcelona, España) como emulsificante, además de Obsitensol AE 50 I de Obsidián Cia. Ltda. (Quito, Ecuador) como antiespumante. Las frutillas (*Fragaria ananassa* cv. Albión) utilizadas en el tercer experimento fueron proporcionadas por la hacienda Puichig en Machachi, Pichincha, Ecuador. Este material fue cosechado en el mes de octubre del año 2013.

2.2. DESARROLLO DE FORMULACIONES FORMADORAS DE PELÍCULA (FFPs) A BASE DE GOMA DE TARA Y MEZCLAS CON LÍPIDOS

Se prepararon soluciones de goma tara desde el 0,1 % al 3,0 % (p/p). Este proceso se realizó mediante la suspensión de la goma de tara (GT) en agua desionizada, con la ayuda de un agitador de hélice Fisher Scientific (modelo: 43, Hampton, NH, EUA), este proceso fue realizado a temperatura ambiente, hasta disolver la mayor parte de la goma de tara y posteriormente se calentó la solución hasta 45 °C. El parámetro de selección en estas soluciones fue la viscosidad, que se determinó mediante un viscosímetro Brookfield Engineering (modelo: LVT, Stoughton, MA, EUA). Las viscosidades de las muestras se midieron a 20 °C.

Posteriormente se desarrollaron formulaciones formadoras de película (emulsiones) a partir de la solución de goma de tara de concentración determinada y mezclas con cera de abeja (BW) y goma laca (GL), como fase lipídica. Estas emulsiones fueron preparadas mediante un método estandarizado para todas las muestras. La cantidad de goma de tara en base seca se mantuvo constante durante el estudio, en proporción 1:3 con los lípidos. La metodología de preparación de estas emulsiones consistió en añadir mezclas de GL y BW a las soluciones de goma de tara hasta obtener 2 % (p/p) de sólidos. La cera de abeja se añadió directamente a la solución de GT, mientras que la solución de goma laca se calentó por separado y se añadió posteriormente; el agua desionizada y los componentes fueron agregados de acuerdo a la composición especificada, en cantidad exacta para formar 1 L de cada formulación. A continuación, la solución se calentó a 85 °C, una vez fundida la cera de abeja, se homogeneizó con un mezclador de cizalla Ultra-Turrax® (modelo: T50, IKA-Labortechnik, Steufen, Alemania) durante 1 min a 4 000 rpm y 3 min a 10 000 rpm, posteriormente se enfrió hasta temperatura ambiente, bajo agitación, con un baño de hielo (Bravin et al., 2004, p. 6449; Valencia-Chamorro, 2009, p. 69). Las diferentes emulsiones fueron preparadas por triplicado y almacenadas en refrigeración hasta la determinación de sus propiedades físicas, químicas y reológicas.¹

2.3. DETERMINACIÓN DEL EFECTO DE LA COMPOSICIÓN DE LÍPIDOS EN LA ESTABILIDAD Y EN LAS PROPIEDADES FÍSICAS, QUÍMICAS Y REOLÓGICAS DE LAS FORMULACIONES FORMADORAS DE PELÍCULA (FFPs)

Las emulsiones fueron caracterizadas de acuerdo a sus propiedades físicas, químicas, reológicas y de estabilidad, además se formaron películas a partir de estas emulsiones y se evaluó el color en las películas resultantes.

2.3.1. PROPIEDADES FÍSICAS, QUÍMICAS Y REOLÓGICAS

El pH y la conductividad eléctrica de las emulsiones fueron determinados con un analizador multiparámetro (modelo: C832, Consort, Turnhout, Bélgica). La viscosidad fue determinada con un viscosímetro Brookfield Engineering (modelo: LVT, Stoughton, MA, EUA), a 3 rpm, utilizando un *spindle # 2*. Las viscosidades de las muestras se tomaron a 20 °C. El ensayo se realizó por triplicado.

2.3.2. TAMAÑO DE PARTÍCULA

Se determinaron los diámetros promedios de partícula de cada una de las emulsiones, mediante un analizador de tamaño de partícula (modelo: 90Plus, Brookhaven Instruments Corp, Holtsville, NY). Este equipo utilizó la técnica de difracción láser (Pérez-Masiá, Fabra y Talens, 2009, p. 5).

2.3.3. ESTABILIDAD

La estabilidad de las emulsiones se determinó según el método modificado propuesto por Taherian et al. (2006, p. 689), para lo cual se colocaron 60 mL de cada emulsión en probetas graduadas de 100 mL a 25 °C durante 48 h, en una

estufa Memmert GmbH (modelo: SM400, Schwabach, Alemania). Los resultados se expresaron como porcentajes de separación de fase respecto a la altura total de la emulsión en la probeta. Las determinaciones se realizaron por duplicado.

2.3.4. ANÁLISIS DE COLOR

Se formaron tres películas a partir de cada emulsión mediante el proceso de preformado en placa con evaporación de solvente. Se colocaron 2 g de sólidos totales de cada emulsión en cajas circulares de poliestireno, de 88 mm de diámetro, esto con el fin de reducir la variación de espesor a lo largo de la película y entre los diferentes tratamientos. Las cajas fueron secadas a temperatura ambiente.

El color en las películas fue medido mediante un colorímetro Minolta (modelo: CR200, Osaka, Japón). Las características de color se evaluaron según los parámetros L (luminosidad o brillo), a (de rojo a verde) y b (de amarillo a azul). Las mediciones se tomaron en las tres muestras de cada formulación. Además de los valores L, a y b, se calculó la diferencia de color (ΔE) con respecto a una muestra patrón blanco, de acuerdo a la ecuación 2.1, como la raíz cuadrada de la suma de las diferencias al cuadrado de los valores individuales (Maftoonazad y Ramaswamy, 2005, p. 619; Minolta Co., Ltd., 1988, p. 78).

$$\Delta E = [(a - a_0)^2 + (b - b_0)^2 + (L - L_0)^2]^{1/2} \quad [2.1]$$

Donde:

ΔE : diferencia total de color

L, a y b: índice de color de la muestra

L_0 , a_0 y b_0 : índice de color de la muestra patrón

2.3.5. ANÁLISIS ESTADÍSTICO

El análisis estadístico de los datos se realizó mediante un análisis de varianza (ANOVA) con el programa Statgraphics Centurion XV (StatPoint, Inc., Warrenton, VA, EUA). Utilizando el procedimiento de las menores diferencias significativas de Fisher (LSD) con un nivel de confianza del 95 %.

2.4. SELECCIÓN DE UNA FORMULACIÓN FORMADORA DE PELÍCULA CON BASE EN LAS PROPIEDADES FÍSICAS, QUÍMICAS Y REOLÓGICAS, Y EN LA CAPACIDAD DE FORMAR UNA EMULSIÓN ESTABLE

La determinación de las propiedades físicas, químicas y reológicas se realizaron para observar en qué medida afectaron a la estabilidad de las diferentes emulsiones y a la formación de películas. Entre todas las emulsiones preparadas se seleccionó la composición de lípidos que formó la emulsión homogénea más estable.

2.5. ESTUDIO DEL EFECTO DE LA ADICIÓN DE PLASTIFICANTE Y DE EMULSIFICANTE EN LAS PROPIEDADES MECÁNICAS Y DE BARRERA DE PELÍCULAS FORMADAS A PARTIR DE LA FORMULACIÓN FORMADORA DE PELÍCULA SELECCIONADA

El porcentaje y composición de lípidos se mantuvo en 60 % en base seca (b.s.). Se modificó la parte hidrófila con diferentes cantidades de glicerol, ácido esteárico y goma de tara. La composición de estos ingredientes fue determinada a partir de datos experimentales y pruebas preliminares. Para evaluar el efecto de la adición de estos componentes se desarrolló un diseño experimental de mezclas con restricciones (Gutiérrez, Vara, Gutiérrez, Téllez y Temblador, 2004, p. 94).

Las emulsiones para este estudio se formaron según la metodología descrita en el numeral 2.2, así, en la solución de GT se añadió el glicerol (GLY) y el ácido esteárico (AE) en las composiciones previamente determinadas, posteriormente, se agregó la fase lipídica en las cantidades establecidas. Los ingredientes se calentaron a 85 °C y se homogeneizaron con un mezclador de cizalla Ultra-Turrax® (modelo: T25, IKA-Labortechnik, Steufen, Alemania) durante 1 min a 4 000 rpm y 3 min a 24 000 rpm, inmediatamente la emulsión se enfrió hasta temperatura ambiente mediante un baño de hielo. Se añadió Obsitensol como antiespumante y se retiraron las burbujas de cada emulsión con ayuda de un kitasato y una bomba de vacío ACR (modelo: AVP 501, China). Todas las formulaciones fueron preparadas de forma aleatoria y por triplicado.

2.5.1. FORMACIÓN Y ACONDICIONAMIENTO DE PELÍCULAS

Para la formación de películas se utilizó el proceso de preformado en placa. Cada una de las emulsiones desarrolladas fueron colocadas en cajas de poliestireno de 88 mm de diámetro y en superficies de vidrio de 240 × 150 mm recubiertas de Teflon®. La masa de sólidos totales vertida en cada caja y superficie se mantuvo constante de acuerdo al área de estos envases, 2 g para las cajas y 12 g para las superficies de vidrio, en todas las formulaciones. Las emulsiones se secaron a condiciones ambientales hasta alcanzar un peso constante. Tras el secado, las películas fueron despegadas de las cajas y superficies de vidrio, y almacenadas en una cámara hermética acondicionada a 50 ± 2 % de humedad relativa (HR), con el uso de una solución saturada de nitrato de magnesio hexahidratado ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) de Merck KGaA (Darmstadt, Alemania). Las películas fueron acondicionadas, por lo menos 2 días previos a los diferentes ensayos, según lo establece la norma ASTM E96/E96M y la ASTM D882 para permeabilidad al vapor de agua (PVA) y propiedades mecánicas de películas delgadas, respectivamente (ASTM, 2010b, p. 3, 2012, p. 3).

2.5.2. ESPESOR DE LAS PELÍCULAS

La determinación del espesor de las películas se realizó en seis posiciones aleatorias mediante un micrómetro digital electrónico (25 mm, 0,001 mm) (Marathon Watch Company Ltd., Ontario, Canadá). Posteriormente se calculó el espesor promedio.

2.5.3. PERMEABILIDAD AL VAPOR DE AGUA (PVA)

La permeabilidad al vapor de agua (PVA) de las películas se determinó mediante el método gravimétrico de la norma ASTM E96/E96M-10, con modificaciones por McHugh et al. (1993). Para esta medida se utilizaron las películas previamente formadas en las cajas de poliestireno de 88 mm de diámetro. Discos de 50 mm de diámetro fueron cortados de cada película y colocados en cápsulas de polimetilmetacrilato, de 80 mm de diámetro, que contenían 6 mL de agua destilada en su interior (100 % HR). Las películas fueron aseguradas a la base de la cápsula mediante cuatro tornillos situados simétricamente alrededor de la circunferencia. Las cápsulas se colocaron en una cámara de acrílico hermética, acondicionada a 23 °C y 0 % de humedad relativa, utilizando sílica gel con indicador de humedad (Merck KGaA, Darmstadt, Alemania). Fotografías de las cápsulas y la cámara utilizadas se muestran en el Anexo I.

La superficie de la película, que había sido expuesto al aire durante el secado, se colocó ya sea frente al ambiente de humedad relativa baja, posición "*up*" o hacia el ambiente de humedad relativa alta "*down*" (Perez-Gago y Krochta, 2000, p. 2688), para estudiar si se produjo separación de fases.

La temperatura (T) y la humedad relativa (HR) se registraron continuamente con un registrador digital de T y HR (modelo: WD-35710, Oakton Instruments, Israel). El aire dentro de la cámara se mantuvo en circulación, a una velocidad de $0,12 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, así se obtuvieron condiciones uniformes en todos los lugares de prueba. El peso de las cápsulas se tomó periódicamente con una balanza analítica Sartorius

(199,9999 g, 0,0001 g) (modelo: 2643, Goettingen, Alemania) hasta llegar a un peso constante. Con los datos obtenidos y el espesor promedio se calculó la permeabilidad al vapor de agua resultante. Las fórmulas y cálculos correspondientes se muestran en el Anexo II y III.

2.5.4. PROPIEDADES MECÁNICAS

Las determinaciones de las propiedades mecánicas: módulo de Young, porcentaje de elongación hasta el punto de ruptura y la fuerza de tensión antes de la rotura se realizaron según el método estandarizado ASTM D882-12 (Anexo IV) mediante un equipo de ensayos mecánicos universales (modelo: AT5000, Lloyd Instruments Ltd, Fareham, Reino Unido), equipado con una celda de 100 N. Para lo cual se cortaron 15 probetas de 25 × 120 mm de cada emulsión (ASTM, 2012, p. 3). Los ensayos se realizaron a 35 mm/min, en una habitación acondicionada a 50 ± 5 % de HR y 21 ± 2 °C. La separación inicial de las mordazas se estableció en 10 cm (Kim, Ko y Park, 2002, p. 219; Valencia-Chamorro, 2009, p. 79).

2.5.5. ANÁLISIS ESTADÍSTICO

Se utilizó el programa STATGRAPHICS Centurion versión XV (StatPoint, Inc., Warrenton, VA, EUA) para el análisis de los datos del diseño experimental de mezclas, el ajuste de los puntos experimentales a los modelos matemáticos, los tratamientos estadísticos y el desarrollo de las superficies de respuesta. La interacción de los componentes en el modelo se realizó mediante un análisis de pseudocomponentes.

2.6. ESTUDIO DEL EFECTO DE LA APLICACIÓN DE UN RECUBRIMIENTO DE TARA EN LA CALIDAD POSCOSECHA DE LA FRUTILLA (*Fragaria ananassa*)

Como materia prima para este estudio se utilizaron frutillas (*Fragaria ananassa* cv. Albión) provenientes de la hacienda Puichig en Machachi. Estos frutos fueron cosechados el mismo día de su procesamiento y seleccionados previamente, de acuerdo al tamaño y grado de madurez (mínimo $\frac{3}{4}$ de la superficie en color rojo), para evitar material con daños mecánicos y/o signos de ataque fúngico evidente. La aplicación se realizó con dos formulaciones seleccionadas de acuerdo a sus propiedades mecánicas y de barrera al vapor de agua, además un tratamiento sin recubrimiento, como control.

El proceso de aplicación de los tratamientos se muestra en la Figura 2.1. Los recubrimientos se elaboraron de acuerdo al método del acápite 2.2. Antes de aplicar los recubrimientos las frutillas fueron lavadas en una solución de 150 ppm de hipoclorito de sodio, se escurrieron y dejaron secar a temperatura ambiente durante 30 min. A continuación, grupos de 10 a 12 frutillas se sumergieron durante 15 segundos en las distintas emulsiones. Los frutos control fueron tratados de manera similar, cambiando la inmersión en emulsión por inmersión en agua destilada.

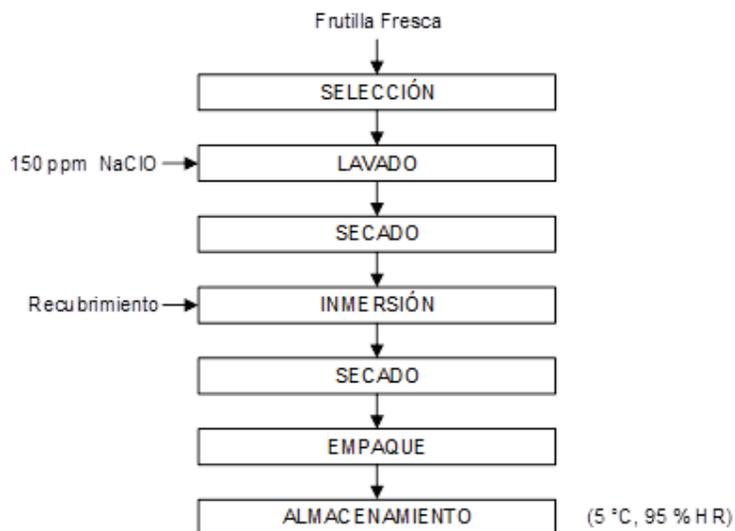


Figura 2.1. Esquema del proceso de aplicación de un recubrimiento comestible en frutilla

Posteriormente, los frutos se escurrieron y se secaron a temperatura ambiente por aproximadamente 2 h, una vez secos se almacenaron en envases perforados de PET (10 frutos por envase) en una cámara de refrigeración de temperatura controlada a 5 ± 1 °C y 90 a 95 % de HR (Velickova et al., 2013, p. 83; Wang y Gao, 2013, p. 72). Los análisis de pH, sólidos solubles, pérdida de peso, acidez titulable y textura se realizaron a los 0, 4 y 8 días de almacenamiento. Para el día 0 se realizaron sólo con la muestra control, para la salida del día 4 y 8 se realizaron en todos los tratamientos, por triplicado.

2.6.1. PÉRDIDA DE PESO

Para la determinación de la pérdida de peso se utilizaron lotes de 30 frutos por tratamiento y por salida, este procedimiento se realizó en una balanza electrónica de plato (400,00 g, 0,01 g) (modelo: BBA51, Boeco, Hamburgo, Alemania). La fruta fue marcada y pesada a los 0, 4 y 8 días de almacenamiento. Los resultados se expresaron como porcentaje de pérdida de peso.

2.6.2. FIRMEZA

La firmeza de la frutillas se determinó en los mismos 30 frutos que se utilizaron para la determinación de la pérdida de peso, al final de cada período de almacenamiento mediante un penetrómetro digital (modelo: 53205, Turoni®, Forlì, Italia). En cada fruta se realizaron dos medidas en el diámetro ecuatorial, los resultados se expresaron en Newtons (N) (Silva, Abreu, Queiroz, Correa y Santos, 2012, p. 354).

2.6.3. SÓLIDOS SOLUBLES TOTALES, pH Y ACIDEZ TITULABLE

Para la determinación de los sólidos solubles totales, pH y acidez titulable se utilizaron 10 frutos adicionales por tratamiento, estas muestras se trituraron con la ayuda de una licuadora, hasta homogeneizarlas completamente, luego fueron

coladas por un cedazo. El jugo resultante se utilizó para la determinación de los diferentes parámetros.

Los sólidos solubles totales en el jugo de frutilla se determinaron mediante un refractómetro (modelo: 80-150, Chase). El pH fue medido con un pH-metro digital (modelo: accumet AB150, Fisher Scientific Inc., Hampton, NH, EUA). La acidez titulable se determinó de acuerdo al método de la AOAC (AOAC International, 2000, 942.15), para lo cual se tomaron 5 mL del filtrado y se diluyeron hasta 50 mL con agua destilada, se tituló con NaOH 0,1N hasta pH 8,2. Los resultados de sólidos solubles totales fueron reportados como °Brix y la acidez titulable como porcentaje de acidez del ácido predominante según la ecuación 2.2. En el caso de la frutilla el ácido predominante es el cítrico.

$$A = \frac{f_a \times V \times N \times f}{V_o} 100 \quad [2.2]$$

Donde:

A: acidez titulable [%]

f_a : factor del ácido predominante

V: volumen de NaOH usado [mL]

N: normalidad del NaOH

f: factor del NaOH

V_o = alícuota de jugo [mL]

2.6.4. TASA RESPIRATORIA

La tasa de respiración se determinó en función de la producción de CO₂, medida en un analizador rápido de CO₂-O₂ (Post harvest Research, Davis, CA, EUA), equipado con un sensor infrarrojo para detección de CO₂ (modelo VIA-510, Horiba Instrumets, Irvine, CA, EUA). Para lo cual se utilizó un sistema de respiración dinámico con flujo de aire continuo. Aproximadamente 500 g de frutos se colocaron

en jarras herméticas almacenadas en refrigeración a 5 ± 1 °C y se midió cada día la producción de CO₂, durante 14 días. El cálculo de flujo de aire que ingreso a cada jarra se muestra en el Anexo V.

Se tomaron dos muestras a la entrada y dos muestras a la salida de cada jarra por cada tratamiento, mediante jeringas de 1 mL. Las determinaciones se realizaron por triplicado. La respiración se calculó a partir de la ecuación 2.3 (Saltveit y Strike, 1989, p. 147). Mediante la diferencia de concentración medida entre la entrada y la salida del recipiente y la velocidad de flujo. Esta velocidad se determinó con un medidor de flujo (modelo: 32915, Cole-Parmer, Vernon Hills, IL, EUA) cada día.

$$TR = \frac{0,6 \times f \times (L_{CAM} - L_E) \times C_{STD} \times \delta_{CO_2}}{m \times L_{STD}} \quad [2.3]$$

Donde:

TR: tasa de respiración [mgCO₂/kg h]

f: flujo de aire [mL/min]

m: masa de producto en la jarra [kg]

L_{CAM}: medida de CO₂ del registrador a la salida de la cámara [cm]

L_E: medida de CO₂ del registrador en la entrada a la cámara [cm]

L_{STD}: medida de CO₂ del registrador del estándar usado [cm]

δ_{CO₂}: densidad del CO₂ a la presión y temperatura de trabajo [g/L]

C_{STD}: concentración de CO₂ en el estándar usado [%]

0,6: constante de transformación de unidades

2.6.5. ANÁLISIS SENSORIAL

Doce jueces semi-entrenados, con edades comprendidas entre 23 y 28 años, evaluaron la calidad sensorial de las muestras, estos ensayos fueron realizados para cada período de almacenamiento (0, 4 y 8 días). La evaluación organoléptica de las frutillas se realizó a través de una prueba triangular y un ensayo de

clasificación por ordenación (Pastor, 2010, p. 62; Valencia-Chamorro, 2009, p. 135). Ambas pruebas se realizaron en la sala de análisis sensorial del Departamento de Ciencia de los Alimentos y Biotecnología, de la Escuela Politécnica Nacional, de acuerdo al protocolo especificado en la norma ASTM E1871-10 para la evaluación sensorial de alimentos y bebidas (ASTM, 2010a, p. 1).

La prueba triangular permite detectar pequeñas diferencias entre muestras de tratamientos diferentes. Esta prueba exige que el número de jueces sea múltiplo de seis. Por ello, el análisis sensorial se llevó a cabo con 12 jueces para cada tratamiento (ASTM, 2011, p. 2; Pastor, 2010, p. 62). Se evaluaron pares de combinaciones de los tratamientos estudiados y para cada combinación se realizaron 12 ensayos. A cada juez se le entregó series de tres muestras (en disposición de triángulo) codificadas con tres dígitos tomados al azar, todas las series fueron preparadas mediante un mismo protocolo, utilizando recipientes y utensilios iguales. Los jueces examinaron las muestras de cada serie en un orden fijado, empezando por la muestra de la izquierda. Se proporcionó agua para el enjuague de la boca entre muestras. Se determinó si existía o no diferencia y el grado de esta diferencia entre los distintos tratamientos y la muestra control. El modelo de cuestionario utilizado se encuentra en el Anexo VI.

Se evaluó el brillo de las muestras de acuerdo a un ensayo de clasificación por ordenación, que consistió en ordenarlas visualmente de manera decreciente. Tres frutillas de cada tratamiento fueron seleccionadas al azar para este ensayo. Adicionalmente se evaluó el aspecto del recubrimiento (homogeneidad, manchas y grumos) en una escala del 1 al 3, siendo 1: malo; 2: aceptable y 3: bueno. El modelo de cuestionario utilizado en este ensayo se muestra en el Anexo VII.

2.6.6. ANÁLISIS ESTADÍSTICO

Los resultados fueron analizados mediante un análisis de varianza (ANOVA) con un nivel de significación del 95 % y utilizando el procedimiento de las menores diferencias significativas de Fisher (LSD). Los cálculos se realizaron con el

programa Statgraphics Centurion XV (StatPoint, Inc., Warrenton, VA, EUA). En el análisis sensorial, para el ensayo de clasificación por ordenación las diferencias significativas se determinaron mediante la prueba de Friedman (Foreman y Corder, 2011, p. 38). En la prueba triangular la interpretación de los resultados se realizó sumando el número de respuestas correctas y se comparó con la tabla del Anexo VIII para determinar si existían diferencias significativas entre las muestras (ASTM, 2011, p. 5).

2.7. ESTIMACIÓN DE COSTOS DE IMPLEMENTACIÓN DE LOS TRATAMIENTOS POSCOSECHA

La estimación de costos de implementación se determinó en función de los costos de materia prima, insumos, equipos, mano de obra directa e indirecta, servicios, mantenimiento y depreciación de equipos. Todos estos parámetros relacionados con la aplicación del tratamiento y almacenamiento de los frutos recubiertos.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. DESARROLLO DE FORMULACIONES FORMADORAS DE PELÍCULA A BASE DE GOMA TARA Y MEZCLAS CON LÍPIDOS

Se estudió la influencia de la concentración de goma tara en la viscosidad y en la capacidad de formar películas independientes. Inicialmente se disolvió la goma de tara en frío, pero debido a la imposibilidad de formar soluciones con concentraciones mayores al 0,5 % (p/p) se decidió disolver una parte en frío (0,5 % aprox.) y posteriormente calentar la solución hasta 45 °C, con lo cual se logró obtener soluciones de hasta el 3 % (p/p) de goma tara.

En la preparación de soluciones de gomas es importante conocer la viscosidad, esta propiedad distingue a los diferentes tipos de fluidos y está relacionada con la plasticidad, la suavidad, el tamaño de partícula, la densidad y la temperatura (Siccha y Lock de Ugaz, 1992, p. 176). Se prepararon un total de 65 emulsiones entre los ensayos preliminares, las soluciones de goma tara iniciales y las emulsiones finales.

3.1.1. PREPARACIÓN DE SOLUCIONES DE GOMA TARA

La preparación de soluciones de GT se realizó mediante la suspensión de la goma (retenido malla 200) en agua desionizada. Se prepararon soluciones desde 0,1 % hasta el 3,0 % en peso. Soluciones con mayor contenido de goma presentaron cierto grado de gelatinización o comportamiento de sol (dispersión coloidal de sólido en líquido). En todos los casos se obtuvieron soluciones homogéneas y de alta viscosidad. Las películas formadas a partir de estas soluciones fueron traslúcidas, que es una característica deseable en películas comestibles. La opacidad en las películas altera la apariencia de los productos a recubrir (Valle-Guadarrama, López-Rivera, Reyes-Vigil, Castillo-Merino y Santos-Moreno, 2009).

Los galactomananos a temperaturas superiores de 60 °C tienden a presentar una alta viscosidad inicial y una estabilidad inferior (Prajapati et al., 2013, p. 87). La temperatura más conveniente depende de la fuente de galactomanano. Por ejemplo, la goma de algarrobo se calienta a 80 °C para garantizar su plena dispersión, mientras que para dispersar goma guar se requiere 32 °C (Prajapati et al., 2013, p. 90).

La viscosidad de las muestras se determinó a 20 °C. En la Figura 3.1 se muestra la viscosidad en (MPa·s) con respecto a la concentración de goma de tara en la solución. Concentraciones mayores al 1,5 % (p/p) presentaron gelatinización y dificultad de moldeado sobre las placas por lo cual fueron descartadas.

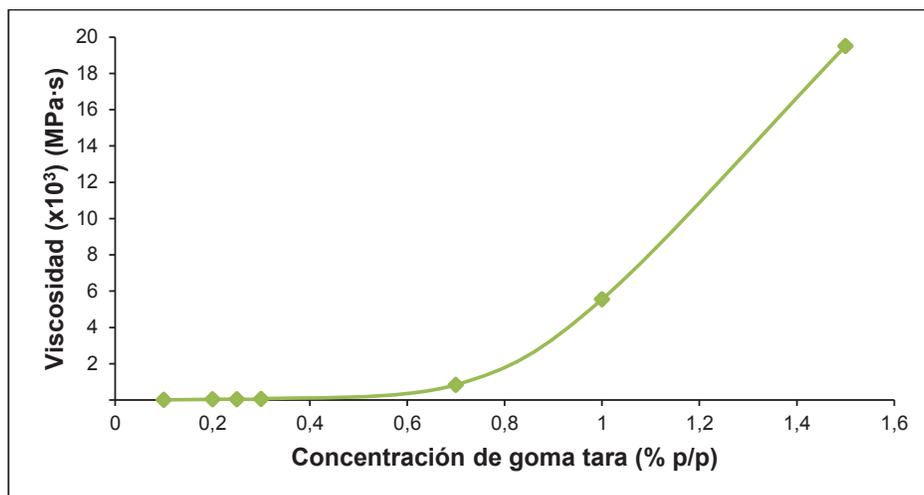


Figura 3.1. Viscosidad versus la concentración de goma tara (% p/p)

La viscosidad encontrada para la goma de tara al 1 % (p/p) fue de 5 550 MPa·s. Este valor se encuentra en el mismo orden de los reportados por Cabello, (2009, p. 25) y Villanueva, (2007, p. 19) para esta goma. En los galactomananos la forma de ramificación y cantidad de G y M no son las mismas. Por tanto, la viscosidad estará en función de su tamaño y la relación G/M. La viscosidad de soluciones de goma guar es alta, puede llegar hasta 10 000 MPa·s para una solución al 1 % (Parija, Misra y Mohanty, 2001, p. 180). La goma de algarrobo no es completamente soluble en agua fría y debe ser calentada a 80 °C para formar una solución estable (3 200 MPa·s para una solución al 1 %) (Parija et al., 2001, p. 181).

La viscosidad de las emulsiones afecta el proceso de recubrimiento. A menor viscosidad se acelera el proceso de separación de la emulsión y se forma un recubrimiento desigual, por esto, una alta viscosidad es deseable para reducir la separación. Por otro lado una alta viscosidad puede generar un película demasiado gruesa para su aplicación como recubrimiento (Han, 2014, p. 237). Soluciones de GT con viscosidades entre 6 000 y 10 000 MPa·s son adecuadas para la formación de películas comestibles con espesores apropiados (Nieto, 2009, p. 59). Soluciones de goma tara con porcentajes mayores al 1 % presentaron viscosidades superiores a 10 000 MPa·s.

Las soluciones de tara con porcentajes mayores al 1 % (p/p) poseen una baja energía superficial en las películas después del secado, esta energía provoca que el proceso de separación de las películas de las superficies planas sea complicado, ya que hay alta adhesión entre la película y la superficie. Sin embargo, este es un fenómeno deseable para recubrir directamente a la superficie de los alimentos (Han, 2014, p. 238). La capacidad de absorción de la goma de tara es mayor que la de la goma de algarrobo y comparable a la de la goma guar (Prajapati et al., 2013, p. 90).

En la goma de tara, la agregación de cadena-cadena a través de enlaces de hidrógeno se vuelve un tanto más complicada, por su composición, y porque se puede dar lugar a cierta reticulación. En la goma de tara por su sustitución de galactosa cada tres unidades se establece un impedimento estérico que mejora la solubilidad y permite adsorber agua con cierta facilidad, lo cual aumenta su viscosidad en solución significativamente, esto permite que las películas formadas a partir de soluciones de goma de tara presenten mayor resistencia que las formadas por goma guar y más flexibilidad que las realizadas a partir de goma de algarrobo (Nieto, 2009, p. 83).

Los polisacáridos que se han usado típicamente en formulaciones de recubrimientos son: almidón, pectina, celulosa, quitosano y alginatos (Ramos, Fernandes, Silva, Pintado y Malcata, 2012, p. 534). Las viscosidades de soluciones al 1 % de estos compuestos, se encuentran en el rango de 30 a 100 MPa·s, valores

menores que los reportados para la goma de tara. Los galactomananos forman soluciones cinco veces más viscosas que la del almidón a la misma concentración, debido a su estructura ramificada (Siccha y Lock de Ugaz, 1992, p. 173).

Las soluciones de goma de tara al 1 % reportaron valores de viscosidad adecuados para su uso como película o recubrimiento, además, se logró formar películas traslúcidas con estructura independiente que fueron fácilmente despegadas de la superficie plana. Por tanto se seleccionó la solución al 1 % de GT como solución madre para las siguientes experimentaciones.

3.1.2. DESARROLLO DE EMULSIONES

Polisacáridos tales como almidón, quitosano, celulosa y galactomananos han sido estudiados como potenciales materiales para la formación de películas y recubrimientos comestibles, principalmente porque pueden regular la permeabilidad a los gases. Sin embargo, películas y recubrimientos basados en polisacáridos tienden a ser permeables ante la humedad y presentan barrera bajas al vapor de agua (Zhang et al., 2014, p. 305).

La reducción de la pérdida de humedad en los productos recubiertos se logra con la incorporación de un lípido en la formulación (Debeaufort et al., 1998). Los lípidos, especialmente aquellos con altos puntos de fusión, presentan una buena barrera a la transferencia de vapor de agua. Es por esto que se busca formular mezclas de goma de tara y lípidos que formen emulsiones estables, para combinar las propiedades de estos dos componentes y para tener recubrimientos comestibles compuestos con gran potencial de aplicación en frutos.

Los lípidos seleccionados para este estudio fueron la cera de abeja (BW) y la goma laca (GL), principalmente debido a su baja permeabilidad al vapor de agua (PVA) con respecto a otros lípidos utilizados en formulaciones de recubrimientos, $0,0021 \text{ g}\cdot\text{mm}/\text{kPa}\cdot\text{h}\cdot\text{m}^2$ y $0,0195 \text{ g}\cdot\text{mm}/\text{kPa}\cdot\text{h}\cdot\text{m}^2$, respectivamente (McHugh y Krochta, 1994, p. 179).

La composición de lípidos se estableció en un 60 % en base seca, esta concentración se logró definir luego de un ensayo preliminar, en el cual se desarrollaron emulsiones con diferentes porcentajes de BW y GL y se evaluaron en función de la facilidad de moldeo sobre las superficies planas, homogeneidad de la película y separación de fases.

A composiciones bajas de lípidos (menores al 20%) la matriz polimérica hidrofílica influyó en las propiedades de barrera (Bravin et al., 2004, p. 6448). A mayor contenido de lípidos en la emulsión, se mejoró la barrera al vapor de agua de las películas formadas, sin embargo, existió un contenido lipídico crítico a partir del cual la PVA no se vio afectada (Navarro, 2007, p. 114). Para contenidos de BW mayores al 50 %, después una fuerte disminución la permeabilidad al vapor de agua, un aumento adicional de cera no mejoró la PVA de las películas (Han, 2014, p. 339). Por tanto, se seleccionó la composición de lípidos en un 60 % en base seca.

Otros trabajos que utilizaron cera de abeja y goma laca como fase lipídica en emulsiones de recubrimientos comestibles basados en HPMC y goma garrofín, establecieron porcentajes de lípidos similares a los desarrollados en el presente trabajo (Valencia-Chamorro, 2009, p. 75; Rojas-Argudo, del Río y Pérez-Gago, 2009, p. 46).

De acuerdo a la concentración de lípidos establecida se definió los niveles de composición de la BW y la GL en las emulsiones. Para lo cual se desarrollaron 5 emulsiones (TLa, TLb, TLc, TLd y TLe) donde la fase lipídica fue 60 % (b.s.), según se presenta en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1. Composición de lípidos en las emulsiones de estudio

Emulsión	BW (% b.s.)	GL (% b.s.)
TLa	60	0
TLb	40	20
TLc	30	30
TLd	20	40
TLe	0	60

La eficiencia de una película comestible a la transferencia de vapor de agua, no solo depende de la adición de materiales hidrófobos, sino también de la formación de una capa lipídica estable y continua dentro de la matriz del hidrocoloide (Falguera et al., 2011, p. 294). Bravin et al. (2004) señalan que el estado físico y el polimorfismo de los lípidos influyen en las propiedades mecánicas y de barrera de las películas comestibles (p. 6448). Por tanto, la fase lipídica dentro de la emulsión debe ser estable, además, es necesario conocer cómo afecta su composición en las propiedades físicas, químicas y reológicas.

3.2. DETERMINACIÓN DEL EFECTO DE LA COMPOSICION DE LÍPIDOS EN LA ESTABILIDAD Y EN LAS PROPIEDADES FÍSICAS, QUÍMICAS Y REOLÓGICAS DE LAS EMULSIONES

Para determinar el efecto de la composición de cera de abeja y goma laca en las propiedades de las emulsiones, éstas se caracterizaron de acuerdo a la estabilidad, el pH, la conductividad y la viscosidad. Adicionalmente se determinó la microestructura, mediante el tamaño de partícula de las emulsiones y el color de películas formadas en placas, a partir de cada emulsión. Las propiedades físicas, químicas y reológicas determinan la presencia o ausencia de defectos en películas formadas posteriormente (Kurt y Kahyaoglu, 2014, p. 53). Los resultados del análisis del pH, viscosidad y conductividad se indican en la Tabla 3.2.

Tabla 3.2. Potencia hidrógeno (pH), viscosidad y conductividad de las diferentes emulsiones

Emulsión ^y	Propiedades ^x		
	pH	Viscosidad (MPa·s)	Conductividad (mS)
TLa (60-0)	6,68±0,05 a	301,3±33,6	90,43±10,86 a
TLb (40-20)	7,97±0,14 b	316,3±15,9	312,00±4,92 b
TLc (30-30)	8,34±0,33 b	297,5±14,1	469,83±47,25 c
TLd (20-40)	8,06±0,27 b	303,8±8,8	468,50±49,43 c
TLe (0-60)	8,28±0,05 b	302,5±10,6	665,83±10,41 d

^x media ± desviación estándar de las distintas propiedades (n=3), letras minúsculas diferentes en las columnas muestran diferencias significativas de acuerdo a la prueba de Fisher (LSD) (p <0,05),^y TLa, TLb, TLc, TLd y TLe corresponden a la concentración de BW y GL (% BW-% GL) en base seca

3.2.1. PROPIEDADES FÍSICAS, QUÍMICAS Y REOLÓGICAS

3.2.1.1. Potencial hidrógeno (pH)

Los valores medios de pH para las emulsiones se muestran en la Tabla 3.2. Existió un efecto significativo de la composición de lípidos en los valores de pH, este parámetro fue diferente para la emulsión TLa que contenía 60 % de BW, con respecto al resto de emulsiones que en su composición contenían GL. Para la formación de emulsiones la goma laca se solubilizó esta resina previamente en agua a 40 °C con adición de amoníaco (15 % p/p), el medio incrementó el pH de las emulsiones, empero no se apreció un efecto del contenido de GL en la formulación.

El pH para una solución de goma de tara al 1 % fue 4,8. Este valor indica que el pH fue afectado, adicionalmente, por la adición de cera de abeja. La viscosidad de los galactomananos tiende a permanecer constante dentro de un amplio intervalo de pH (1-10,5) y también no se espera que sus propiedades cambien con la fuerza iónica (Cerqueira et al., 2011, p. 663). A pesar de su valor promedio mayor a pH neutro, no se espera que las formulaciones cambien o afecten las propiedades del producto recubierto, que es lo deseado en un recubrimiento comestible (Dhall, 2013, p. 437).

3.2.1.2. Viscosidad

La gran ventaja de los galactomananos es su capacidad para formar soluciones muy viscosas a bajas concentraciones que, además, están sólo ligeramente afectada por el pH, la fuerza iónica o la temperatura (Prajapati et al., 2013, p. 90). Según Nair, Jyothi, Sajeev y Misra, (2011) una viscosidad inferior a 700 MPa·s es deseable para formación de películas preformadas en placa y en aplicaciones como recubrimiento (p. 733). Sin embargo, otros autores afirman que los procesos industriales de formación de películas comestibles requieren de una mezcla uniforme, transferencia a través de tuberías y línea de aspersion o fundición, para

lo cual, una viscosidad adecuada sería entre 1 000 y 10 000 MPa·s (Kurt y Kahyaoglu, 2014, p. 53). A mayor viscosidad en la emulsión existe una mayor estabilidad del sistema, debido a la disminución de la tasa de cremado (Rezvani et al., 2013, p. 601).

El valor de viscosidad en las emulsiones no varió significativamente de acuerdo a la composición de lípidos, como se observa en la Tabla 3.2, es decir que la composición de cera de abeja y la goma laca no influyeron sobre este valor. La viscosidad promedio de las emulsiones de goma tara y lípidos en este estudio se encontró en 304 MPa·s, para 2 % sólidos. Esta viscosidad es considerablemente mayor a las viscosidades de emulsiones usadas en recubrimientos aplicados a frutos. El contenido de goma tara en las emulsiones fue el factor que modificó la viscosidad. El contenido de GT fue de 40 % b.s., correspondiente a un 0,8 % (p/p). En la fase de elaboración de soluciones de GT una solución de 0,8 % (p/p) tuvo un valor aproximado de 300 MPa·s, valor similar al promedio encontrado.

3.2.1.3. Conductividad

Puede existir cierto efecto en la estabilidad de las emulsiones debido a la presencia de sólidos dispersos en el sistema, proporcionado por la presencia de goma laca y su interacción con la cera de abeja. La presencia de partículas sueltas de lípidos, que no están formando micelas, conlleva a floculación y posterior desestabilización de la emulsión (Schramm, 2014, p. 17).

En la Tabla 3.6 se muestran los valores medios de conductividad en mS para cada una de las formulaciones. La composición de lípidos fue estadísticamente significativa en el valor de conductividad. Se observa una tendencia al aumento de la conductividad a medida aumenta la proporción de GL. Ya que se utilizó agua desionizada en la formulación (conductividad 0) y la fase continua utilizada presenta baja conductividad, se esperaba que las emulsiones analizadas presenten valores bajos de conductividad. Con menor área superficial, las moléculas tienen menos interacción con el agua. Esto conlleva a tener elementos libres en la fase continua.

Lo cual causa notables incrementos de conductividad (Reyes y Di Scipio, 2012, p. 62). La goma laca no está actuando como lípido, posiblemente se encuentre disperso en la fase continua sin ningún tipo de interacción en micelas.

3.2.2. TAMAÑO DE PARTÍCULA

Las propiedades estructurales de las películas están afectadas por la organización de los distintos componentes de la emulsión y por las interacciones entre ellos durante el secado. El análisis microestructural aporta información sobre la organización de los componentes que lo forman y sus propiedades de barrera (Pérez-Masiá et al., 2009, p. 12). La reducción de tamaño de partícula junto con la creciente densidad de las gotas de lípido y la viscosidad de la fase acuosa pueden mejorar la estabilidad de las emulsiones (Taherian et al., 2006, p. 688).

El tamaño de las gotas en emulsiones estables presenta rangos de 1 a 50 μm . La distribución de tamaño de las gotas normalmente está representado por un histograma. Las emulsiones que tienen gotas de tamaños más pequeños serán generalmente más estables. La distribución de las gotas afecta los valores de viscosidad de la emulsión, la viscosidad es más alta cuando las gotas son más pequeñas. La viscosidad de la emulsión es también mayor cuando la distribución de las gotas es estrecha (Taherian et al., 2006, p. 688).

La distribución de tamaños de partículas en las emulsiones fue uniforme, corroborado con los valores de viscosidad similares para todas las emulsiones. En la Figura 3.2 se muestra el histograma de distribución de tamaños de partícula para una emulsión TLc (30 % BW – 30 % GL). Las cinco emulsiones presentaron similar estabilidad en términos del tamaño de partícula.

Las diferentes composiciones de cera y goma laca no afectaron significativamente el tamaño de partícula ($p > 0,05$). Para todos los casos el diámetro promedio fue de 1 500 nm (15 μm). La concentración de goma de tara tampoco afectó el tamaño ni distribución de las partículas en la emulsión. El factor preponderante en el diámetro

promedio fue la homogenización. Una solución de goma de tara sin homogenizar presentó un diámetro de partícula promedio de 8 800 nm, 6 veces más que las emulsiones utilizadas.

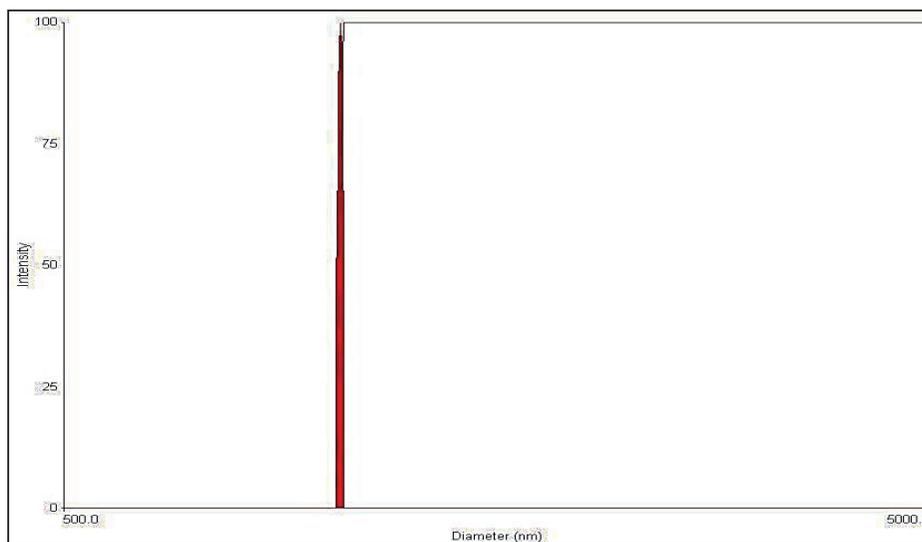


Figura 3.2. Tamaño de partícula (nm) y distribuciones (%) medidos por dispersión de luz láser, para la formulación TLc

En emulsiones compuestas a base de HPMC, el contenido de lípidos no afectó el tamaño de partícula en la emulsión, el tamaño de partícula dependió del tipo de tensoactivo utilizado, todas presentaron tamaños de partículas pequeños, menores a 1 000 nm (Pastor, 2010, p. 120).

En emulsiones de proteína de soja y cera de abeja, el tamaño de partícula fue similar al tamaño de partícula presente en las películas formadas a partir de cada solución (Perez-Gago y Krochta, 2000, p.2688).

También como parte de un análisis de la estructura de las emulsiones se realizaron microfotografías a 100 aumentos con un microscopio digital. Todas las formulaciones mostraron similar apariencia bajo el microscopio. La imagen de una emulsión TLc a 100 aumentos se muestra en la Figura 3.3. En la imagen se pueden apreciar los glóbulos de grasa dispersos en la emulsión y la matriz polimérica de goma de tara.



Figura 3.3. Microfotografía a 100 X de una emulsión TLc: 30 % GL y 30 % BW

3.2.3. ESTABILIDAD

Como se observa en la Tabla 3.3, La estabilidad varió significativamente con respecto al contenido de lípidos. De las 15 emulsiones elaboradas 9 resultaron estables, ya que mostraron una mínima separación de fases (1,5 %) luego de 48 h.

Tabla 3.3. Estabilidad, medida en porcentaje de separación, de las diferentes emulsiones

Emulsión ^y	Estabilidad (%) ^x
TLa (60-0)	3,03±0,2 a
TLb (40-20)	2,21±0,06 b
TLc (30-30)	1,61±0,25 c
TLd (20-40)	1,50±0,27 c
TLe (0-60)	1,55±0,25 c

^x media ± desviación estándar, letras minúsculas diferentes muestran diferencias significativas de acuerdo a la prueba de Fisher (LSD) ($p < 0,05$), ^y TLa, TLb, TLc, TLd y TLe corresponden a la concentración de BW y GL (% BW-% GL) en base seca

La estabilidad de una emulsión es dependiente de diversos factores entre los cuales se encuentran: el tamaño de partícula, la viscosidad, las cargas de las partículas, el pH y las características en almacenamiento. Desde el punto de vista termodinámico, una emulsión es un sistema inestable ya que existe una tendencia

natural de los sistemas agua-aceite a separarse y reducir su área interfacial. La determinación de la estabilidad es una parte fundamental en el desarrollo de emulsiones (Taherian et al., 2006, p. 687). La naturaleza de las interacciones entre polisacáridos y lípidos determinan las características de las emulsiones (Han, 2014, p. 336).

La estabilidad fue menor para las emulsiones con mayor contenido de BW (TLa y TLb), al parecer, la goma laca en la emulsión disminuyó el porcentaje de separación de fases, probablemente influenciado por el estado líquido en que la GL fue añadida, la BW fue añadida en estado sólido y posteriormente fundida. No existió diferencia significativa para las emulsiones TLC, TLd y TLe con contenidos de GL del 30, 40 y 60 %, respectivamente.

3.2.4. ANÁLISIS DE COLOR

Para el análisis de opacidad de las películas se calculó la diferencia de color de una muestra patrón blanco. Los valores de diferencia de color se muestran en la Figura 3.4. La baja opacidad de las emulsiones se ve traducida en la transparencia de las películas formadas. La adición de lípidos incrementó la opacidad de las películas, por efecto de las micelas en su estructura. El aumento de la opacidad en las películas se debe a la dispersión de la luz a través de las gotas de lípidos, que se esparcen en la emulsión (Yang y Paulson, 2000, p. 576).

Incrementos en la cantidad de cera de abeja afectaron directamente la opacidad de la emulsión, las formulaciones TLb, TLC y TLd, resultaron con opacidad similar. Las formulaciones TLa y TLe difirieron significativamente ($p < 0,05$) con respecto a las otras formulaciones y entre ellas, con valores para la diferencia de color de 5 y 25 respectivamente. La TLe resultó ser la formulación más transparente. Bracho (2004), analizó el color de películas de almidón de yuca, las películas con ΔE de 150 o más indicaron altos grados de transparencia.

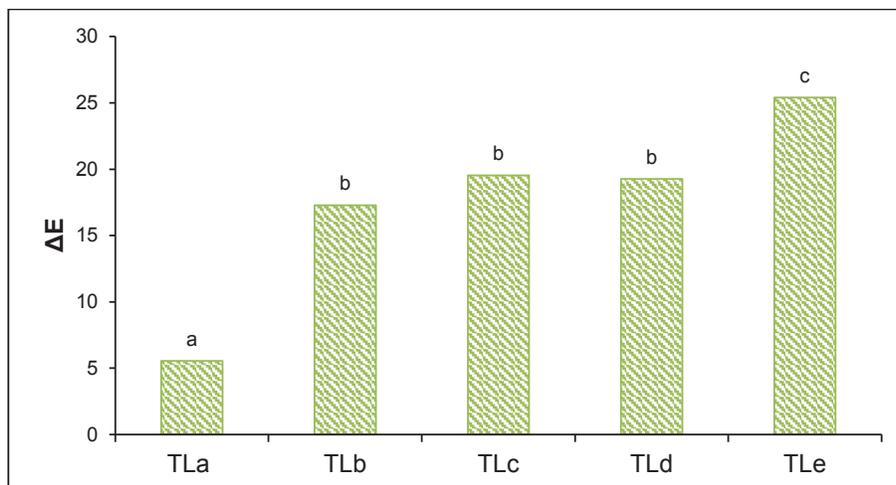


Figura 3.4. Diferencia de color (ΔE) de las distintas formulaciones, letras minúsculas indican diferencias significativas ($p < 0,05$)

Algunas propiedades fisicoquímicas de las emulsiones se vieron afectadas por la incorporación de lípidos, su concentración y el tipo de lípido utilizado, dando lugar a emulsiones con diferentes grados de estabilidad. En cuanto al tamaño de partícula y la viscosidad, estas propiedades no se vieron influenciadas por la presencia de lípidos. Los resultados señalaron que la goma laca en solución formó un tipo de emulsión de O/W, mientras que la cera de abeja al mismo porcentaje forma emulsiones de W/O, por sus valores de estabilidad y conductividad.

3.3. SELECCIÓN DE UNA EMULSIÓN ESTABLE

Los valores de pH y viscosidad fueron similares para todas las emulsiones. En cuanto a la estabilidad, las formulaciones TLc, d y e no presentaron diferencias estadísticas significativas, sin embargo la presencia de goma laca en la formulación puede afectar significativamente el sabor en los frutos recubiertos (Rojas-Argudo et al., 2009, p. 230), por lo que a una menor proporción de GL se reduce esta afectación. Adicionalmente, un mayor contenido de GL en la formulación presenta una mayor conductividad y, por tanto, una mayor cantidad de partículas libres, lo cual afecta a las propiedades mecánicas y de barrera (Han, 2014, p. 234), se concluyó que el contenido de lípidos adecuados para su uso como recubrimientos fue de 30 % de goma laca y 30 % de cera de abeja en b.s. (TLc).

3.4. ESTUDIO DEL EFECTO DE LA APLICACIÓN DE PLASTIFICANTE Y DE EMULSIFICANTE EN LAS PROPIEDADES MECÁNICAS Y DE BARRERA DE PELÍCULAS FORMADAS A PARTIR DE UNA EMULSIÓN ESTABLE SELECCIONADA

Los plastificantes y emulsificantes se añadieron a los recubrimientos comestibles, para mejorar sus propiedades mecánicas y formar emulsiones estables (Dhall, 2013, p. 442). La formulación de recubrimientos comestibles compuestos implica una mezcla de componentes. En los diseños experimentales de mezclas, los factores son los componentes o ingredientes de la misma, las proporciones de éstos forman la mezcla completa. Dado que las proporciones deben sumar una cantidad fija los factores no se pueden variar independientemente uno de otro (Gutiérrez et al., 2004, p. 94).

En esta parte de la investigación se utilizó un diseño experimental de mezclas con restricciones. Se mantuvo constante el porcentaje y proporción de lípidos en 60 % (p/p), correspondiente al 30 % BW y 30 % GL. El 40 % restante, correspondió a la GT, glicerol (GLY) como plastificante y ácido esteárico (AE) como emulsificante.

El diseño de mezcla con restricciones amerita una valoración previa de estas restricciones y el uso de criterio de pseudo-componentes. Solo las películas con niveles de concentración de plastificante adecuados pueden mejorar las propiedades mecánicas (Haq et al., 2014, p. 167). Las restricciones fueron establecidas por diversos factores, entre los principales se encuentran que:

- La cantidad de goma de tara de la formulación no puede ser disminuida totalmente, ya que como hidrocoloide es la que brinda de soporte estructural (Nisperos-Carriedo, 1994, p. 305).
- Los plastificantes, al ser hidrófilos, atraen a las moléculas de agua y formar un complejo agua-plastificante, además, son capaces de formar enlaces de

hidrógeno con el hidrocoloide (Han, 2014, p. 222), pero al presentarse en cantidades mayores pueden tener un efecto negativo, ya que las moléculas que quedan libres en la solución pueden ocasionar una separación de fases.

- Los emulsificantes son agentes tensoactivos de carácter anfifílico que reducen la tensión superficial de la interfaz lípido-agua, los biopolímeros poseen solo ciertos niveles de capacidad emulsionante (Han, 2014, p. 221), una vez alcanzada esta capacidad, el resto de emulsificante puede separarse de la emulsión. La cantidad necesaria de emulsificante podría ser determinada a partir de un balance hidrofílico-lipofílico (HLB), que expresa la proporción entre su parte polar y su parte no-polar (Salager, 1998, p. 2).

Los plastificantes son añadidos en concentraciones generalmente entre 10 y 60 % en base seca, de acuerdo al tipo y naturaleza del mismo (Gontard, Guilbert y Cuq, 1993, p. 206). Jouki, Khazaei, Ghasemlou y HadiNezhad, (2013) estudiaron diferentes emulsiones que contenían 1,2 % (p/v) de hidrocoloide (goma de mastuerzo) y 15%, 25% y 35% (p/p) de glicerol y concluyeron que las propiedades mecánicas mejoraron con la adición de GLY (p. 40). Mehayar y Han, (2006) agregaron glicerol como plastificante, en proporción 1:2 (p/p) con el almidón logrando aumentar los valores de elongación (EAB) y fuerza de tensión (TS) (p. E450). García et al., (2001) añadieron glicerol como plastificante en películas compuestas a base de almidón, en un porcentaje del 20 % en b.s., para su aplicación en frutillas, las frutillas mejoraron significativamente la resistencia mecánica (p. 267).

Para seleccionar el nivel de restricción para el plastificante (GLY) se realizó un ensayo preliminar, en el cual se prepararon soluciones de goma de tara y glicerol al 1 % en sólidos, el GLY fue añadido gradualmente hasta en un 50 % en base seca (b.s.) y a partir de estas soluciones se elaboraron películas por el proceso de preformado en placa, las observaciones finales dieron como resultado, que porcentajes de GLY mayores al 40 % resultaban en una separación de fases, adicionalmente porcentajes de GLY mayores al 20 % resultaban en películas con una sensación pegajosa y difíciles de despegar de la superficie de secado.

Por lo cual se decidió que la restricción fuera del 20 % en b.s. como límite superior. Los plastificantes son los agentes reductores de la cohesión de polímeros formadores de película (Han, 2014, p. 236). Generalmente la adición de plastificante no afecta a la estabilidad de la emulsión, sin embargo algunos autores afirman que existe separación de fases si el uso de plastificante es excesivo o no existe compatibilidad con el biopolímero (Han y Gennadios, 2005, p. 244; Olivas y Barbosa-Cánovas, 2009, p. 236). La cantidad de ácido esteárico se estableció en un máximo de 6 %, con base en otros trabajos (Chiumarelli y Hubinger, 2014, p. 21; Rezvani et al., 2013, p. 599).

Por la naturaleza misma de las restricciones, al existir límites en los componentes, el espacio de diseño está restringido de tal manera que no presenta una forma regular. Por consiguiente, el diseño *simplex-lattice* y el *simplex-centroid* no están disponibles (Gutiérrez et al., 2004, p. 94). El único diseño que se ajusta a estos casos consiste en un diseño de vértices extremos. Para mejorar el procedimiento de optimización del diseño a más de los 4 puntos de cada vértice, se añadieron puntos medios entre ellos y un punto central, obteniéndose así 9 puntos experimentales (R). La región experimental del modelo de mezcla con restricciones se muestra en la Figura 3.5.

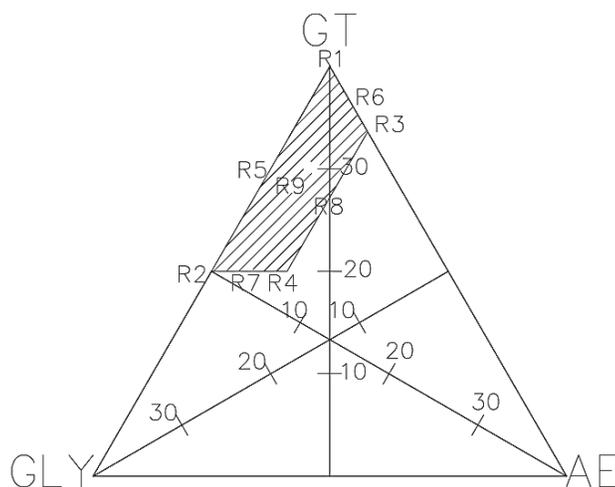


Figura 3.5. Región experimental ($q=3$) del diseño de mezcla con restricciones, para recubrimientos comestibles compuestos con goma tara, glicerol y ácido esteárico

Entonces, la GT se usó del 0 al 40 % en b.s., el GLY del 0 al 20 % y el AE del 0 al 6 %. La fase lipídica se mantuvo constante en todos los puntos (60 % bs) y correspondió a una mezcla 1:1 de GL con BW. A partir de este modelo se obtuvieron las diferentes composiciones de cada uno de los puntos experimentales, como se presentan en la Tabla 3.4.

Tabla 3.4. Composición de los puntos experimentales (R) del diseño de mezcla con restricciones, porcentajes en base seca

Punto experimental	Goma de tara	Glicerol	Ácido Esteárico	Cera de abeja	Goma Laca
R1	40	0	0	30	30
R2	20	20	0	30	30
R3	34	0	6	30	30
R4	20	14	6	30	30
R5	30	10	0	30	30
R6	37	0	3	30	30
R7	20	17	3	30	30
R8	27	7	6	30	30
R9	28,5	8,5	3	30	30

En las películas formadas a partir de las emulsiones R4 y R8 se formaron agregados, que también se encontraron, en menor medida, en la formulación R3. Estas emulsiones eran las que presentaban mayor cantidad de AE (6 %). Este comportamiento fue observado también por Chiumarelli y Hubinger, (2014), donde las película de almidón de yuca elaboradas con la mayor cantidad de AE (0,9 %) mostraron una discontinuidad en la matriz, con la presencia de una superficie muy irregular, poros y aglomeraciones de contenido lipídico (p. 23). Este tipo de aglomeraciones alteran los resultados obtenidos para las propiedades mecánicas y análisis de propiedades de barrera. Se conoce que la estabilidad estructural de la emulsión es influenciada por la formación de agregados (cremación) y/o coalescencia y el rendimiento como barrera al vapor de agua de las emulsiones se mejora, por la distribución y tamaño homogéneo de los glóbulos de lípidos dentro de la película (Bravin et al., 2004, p. 6449).

La capa superficial de las películas está influenciada por el comportamiento reológico de cada uno de los componentes y sus interacciones, mecanismo de aplicación y cambios en las propiedades asociados a la transición de líquido a estado sólido, en el proceso de secado (Rezvani et al., 2013, p. 599). El comportamiento tensoactivo de la molécula de AE y su cadena polar larga (ácido graso de estado sólido), posiblemente influenciaron al momento de secado y acarrearón lípidos hacia la superficie de las películas, por tanto, provocó estas aglomeraciones, comportamiento afectado además por el cambio de cargas en el momento de secado.

3.4.1. ESPESOR DE LAS PELÍCULAS

Las medidas del espesor en cada formulación variaron ligeramente, el promedio de los 6 valores fue usado para el cálculo de la permeabilidad al vapor de agua (PVA). Los valores de espesor para los diferentes tratamientos tuvo un rango de 0,05 a 0,19 mm, con valores ligeramente mayores para los recubrimientos R1 y R4, por el mayor contenido de goma de tara y por grumos presentados en la película respectivamente. El espesor de una película o recubrimiento aplicado, está definido por las propiedades de su emulsión, tales como viscosidad, densidad y además por la influencia del proceso de secado. Cuando el líquido se seca, la película formada estará definida por las mismas propiedades y porcentaje de sólidos que la concentración original (Cisneros-Zevallos y Krochta, 2003, p. 509).

Los valores de espesor de las películas de este trabajo presentan rangos similares a otras películas y recubrimientos a base de gomas, siendo estos ligeramente menores. Para películas de glucomanano se tuvieron espesores de 0,025 mm. En películas de galactomananos se encontraron espesores de 0,034 y 0,033 mm para LBG y GG respectivamente (Kurt y Kahyaoglu, 2014).

El espesor está directamente relacionado con las propiedades de barrera. Los valores de permeabilidad al vapor de agua (PVA), se pueden cambiar con el espesor de la película debido a cambios estructurales, causados por el aumento de la matriz

hidrofílica que afecta a la estructura de la película y provocar tensiones internas que influyen en su permeabilidad (Fadini et al., 2013, p. 629).

3.4.2. PERMEABILIDAD AL VAPOR DE AGUA (PVA)

En general, las películas con polisacáridos presentan pobres barreras al vapor de agua, debido a su carácter hidrófilo (Dhall, 2013, p. 437). En esta experimentación las películas a base de goma tara contenían compuestos hidrófobos para mejorar la resistencia al vapor de agua, se añadió un 60 % de GL y BW en proporción 1:1.

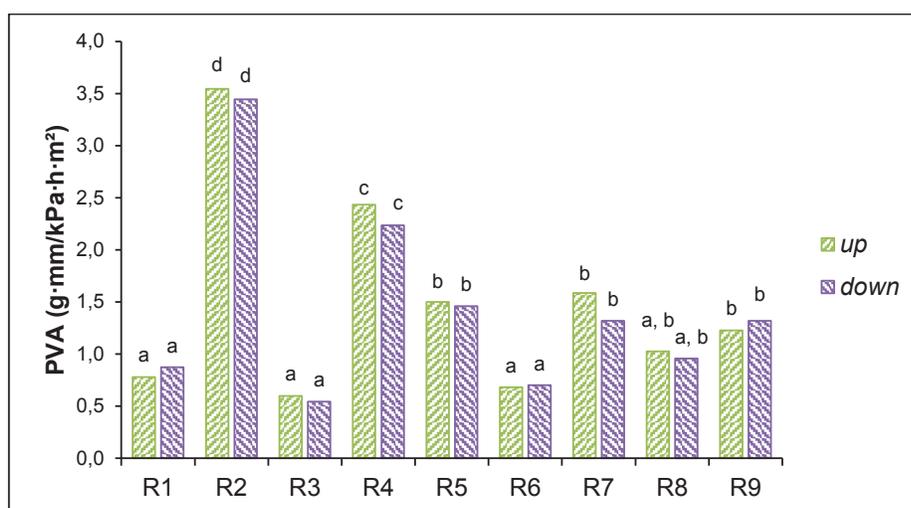


Figura 3.6. Permeabilidad al vapor de agua de películas comestibles compuestas a base de tara, para dos posiciones de secado (*up* y *down*). Letras minúsculas diferentes indican diferencias significativas entre los puntos experimentales ($p < 0,05$) para las dos posiciones de secado

Se estudió el efecto de la adición de GLY y AE en la permeabilidad al vapor de agua (PVA) de las 9 diferentes formulaciones (R) de películas comestibles a base de tara mediante un ANOVA multifactorial. Los valores medios de permeabilidad al vapor de agua (PVA) se muestran en la Figura 3.6. No se encontró diferencia significativa para la PVA debido a la posición de secado (*up* y *down*), ni para la interacción de los componentes y esta posición. Como se puede ver en la misma Figura, las distintas formulaciones mostraron diferencias significativas debido a la composición ($p < 0,05$). Los datos muestran cuatro grupos homogéneos, con menores valores de PVA para las formulaciones R1, R3 y R6, las cuales contenían mayor cantidad de

goma de tara (GT), 40, 35 y 37,5 % respectivamente. Mientras el mayor valor de PVA (3,554 g·mm/kPa·h·m²) se encontró en la formulación R2 que contenía la mayor cantidad de GLY (20 %), se concluye que la cantidad de GLY añadida afectó significativamente a la PVA.

Los plastificantes incrementan el volumen libre de las estructuras del polímero o su movilidad molecular (Han, 2014, p. 221). Estas propiedades implican que estos componentes reducen la proporción de región cristalina y la región amorfa y bajan la temperatura de transición vítrea (Han, 2014, p. 222). La adición de plastificantes afecta no sólo al módulo de elasticidad y otras propiedades mecánicas, sino también la resistencia de las películas comestibles a la transferencia de gases, al modificar el espacio intermolecular de la goma. Se ha reportado que la adición de ácido esteárico (AE) en recubrimientos a base de quitosano redujo los valores de PVA (Chiumarelli y Hubinger, 2014, p. 23). Los surfactantes reducen la tensión superficial de la solución y mejoran la humectabilidad y la adherencia de las películas y de esta manera controlan la PVA.

La eficacia de una película comestible a la transferencia de vapor de agua podría no mejorarse mediante la adición de materiales hidrofóbicos, a menos que se logre una capa de lípidos homogénea y continua dentro de la matriz polimérica (Rezvani et al., 2013, p. 599). Modelar o explicar el comportamiento de las propiedades de barrera de películas comestibles con elementos hidrofílicos es complejo, debido al comportamiento no lineal de sus isothermas y sus difusividades dependientes del gradiente de humedad (McHugh et al., 1993, p. 899). La permeabilidad al vapor de agua de recubrimientos comestibles compuestos, formulados a partir de hidrocoloides y lípidos, está determinada por el potencial de cada uno de sus elementos (Dhall, 2013, p. 442). Perez-Gago y Krochta, (2000) explicaron que la efectividad de barrera al vapor de agua dependerá de la uniformidad y distribución de las sustancias lipídicas usadas en la composición de películas comestibles compuestas (p. 2687).

Se han encontrado diferencias significativas debido a la orientación de la película durante el secado (Perez-Gago y Krochta, 2000, p. 2690). Se esperaba que los

valores de PVA, en esta experimentación, se vean afectados por la orientación de las películas, al ser estas formuladas con lípidos sólidos a temperatura ambiente, no obstante el análisis estadístico no mostró diferencia significativa ($p > 0,05$). Este hallazgo se relaciona con la estabilidad de la emulsión base para las formulaciones, que mostró una mínima separación de fases (1,5 %) después de 48 horas, ya que a mayor estabilidad menor es la separación de fases además su tamaño de partícula fue uniforme. Adicionalmente, estos resultados muestran que la adición de GLY y AE a la composición no afectó la estabilidad de la emulsión ni incrementó la migración de lípidos durante el secado.

De acuerdo al análisis estadístico, los datos de PVA se ajustan a un modelo cuadrático. Existió una relación estadísticamente significativa entre la PVA y los componentes ($p < 0,05$). El modelo resultante explica un 72,35 % de la variabilidad en la PVA. La ecuación del modelo cuadrático ajustado se presenta a continuación:

$$PVA = 0,92 GT + 3,33 GLY + 12,15 AE - 1,87 GT \times GLY - 17,06 GT \times AE - 18,86 GLY \times AE \quad [3.1]$$

Donde:

PVA: permeabilidad al vapor de agua ($\text{g} \cdot \text{mm} / \text{kPa} \cdot \text{h} \cdot \text{m}^2$)

GT: cantidad de goma de tara

GLY: cantidad de glicerol

AE: cantidad de ácido esteárico

Los valores de los distintos componentes de la formulación (GLY, AE y GT) se especificaron en pseudo-componentes, según la ecuación 3.2:

$$x'i = (xi - Li) / (Total - L) \quad [3.2]$$

Donde:

$x'i$: el i -ésimo pseudo-componente

xi: la cantidad del componente original

L_i : el límite inferior para el i -ésimo componente

L : la suma de todas las restricciones (límites inferiores) para todos los componentes en el diseño

Total: el total de la mezcla

En la Figura 3.7 se muestra el efecto de los diferentes componentes en el valor de PVA, de acuerdo al cambio de respuesta de cada componente. Como se modificó el componente seleccionado, los otros componentes o bien disminuyeron o aumentaron proporcionalmente.

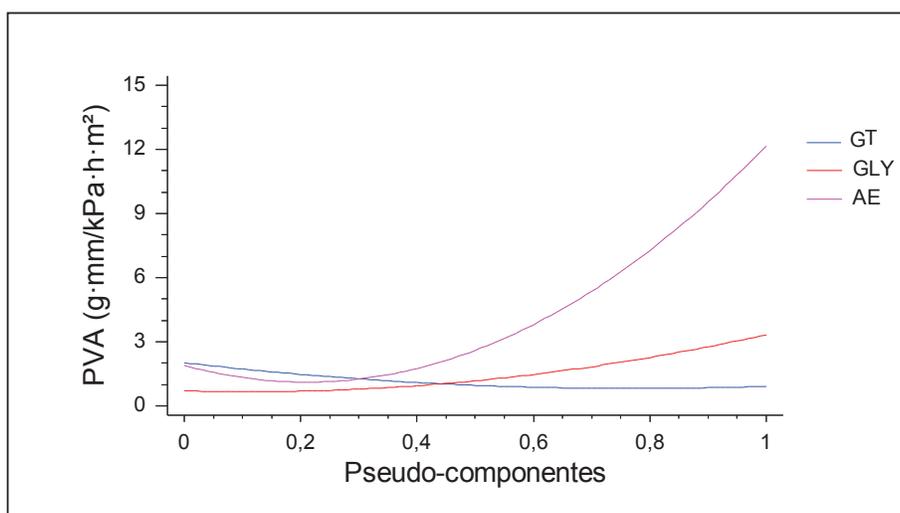


Figura 3.7. Permeabilidad al vapor de agua (PVA) en función de los pseudo-componentes

Se observó que el componente que presentó mayor influencia en el valor de la PVA fue el AE, con una pendiente más pronunciada, se puede recalcar además que la goma de tara (GT) no tuvo gran influencia en esta propiedad, con una línea relativamente constante que disminuyó con el aumento de su proporción. La barrera al vapor de agua en las películas compuestas no estuvo determinada, o fue deteriorada, por la fase hidrofílica (glicerol, polisacárido), ya que estos componentes permitieron la penetración de las moléculas de agua (Chiumarelli y Hubinger, 2014, p. 23).

De acuerdo a los valores de permeabilidad obtenidos y como se observa en la superficie de respuesta (modelo cuadrático) para PVA de la Figura 3.8, la permeabilidad al vapor de agua es mayor para aquellas formulaciones con mayor contenido de GLY, siendo el mayor valor 3,53 g·mm/kPa·h·m², para la formulación R2 (20 % GLY), seguido por la formulación R4 con 2,39 g·mm/kPa·h·m². Cabe recalcar que este valor pudo ser influenciado por la presencia de agregados en la película. Las formulaciones R5, R7 y R9 tuvieron valores similares de PVA y las composiciones sin glicerol R1, R3 y R6 presentaron los menores valores. La PVA de películas de hidrocoloides aumentó al aumentar la hidrofiliidad del polímero. En películas formadas a base de goma de tara la adición de plastificantes resultó en una matriz de polímero más hidrófila y, por lo tanto, mayor permeación de vapor de agua (Antoniou, Liu, Majeed, Qazi y Zhong, 2014, p. 361)

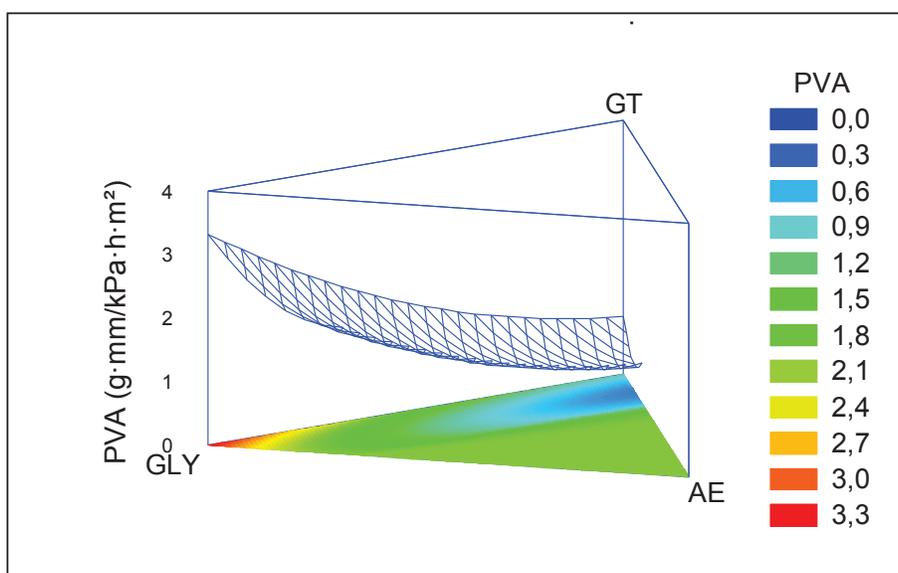


Figura 3.8. Superficie de respuesta del modelo cuadrático para la PVA, del diseño de mezcla con restricciones, para los componentes: goma tara, glicerol y ácido esteárico

Existió un efecto significativo debido al tipo y contenido de plastificante en las propiedades de permeabilidad al vapor de agua de películas comestibles. La difusividad y solubilidad de las moléculas de agua en la matriz polimérica tienen un gran impacto en la transmisión del vapor de agua a través de la película, adicionalmente, los plastificantes, por su naturaleza hidrofílica, tienden a atraer moléculas de agua y formar complejos agua-plastificante, estos complejos reducen la interacción del agua con otras moléculas, por consiguiente disminuyen la pérdida

de agua por deshidratación e incrementan el agua ligada y de esta manera, el plastificante, afecta a la PVA (Han y Gennadios, 2005, p. 244; Zaritzky, 2010, p. 633). Un incremento en el contenido de glicerol en formulaciones de HPMC y BW aumentó la PVA (Navarro, 2007, p. 114). Según las leyes de Fick y Henry, la PVA es una función de dos procesos: la solubilidad y la difusión. La adición de plastificante no sólo aumenta la solubilidad del agua en la matriz polimérica sino también los cambios de la movilidad de la cadena; así el polímero aumenta el coeficiente de difusión.

Las propiedades de barrera están relacionadas con la estructura molecular de las películas, es por esto que la adición de plastificantes afecta a estas propiedades, al modificar la movilidad de la cadena y coeficientes de difusión de los permeantes (Zaritzky, 2010, p. 637). La adición de plastificantes se requiere para inhibir la fragilidad de la película que es causada por fuerzas intermoleculares (Rezvani et al., 2013, p. 604). Por otra parte, el uso de plastificantes facilita el procesamiento y aumenta la flexibilidad (Cerqueira et al., 2012; Sothornvit et al., 2005).

El efecto del ácido esteárico en la disminución de la PVA se da principalmente debido a la adición de grupos hidrofóbicos en las formulaciones. Los ácidos grasos se caracterizan por su longitud e insaturación de la cadena, a mayor longitud de la cadena de ácidos grasos menor PVA (Rezvani et al., 2013, p. 602).

En comparación con otras películas y recubrimientos, estas películas presentaron una baja permeabilidad al vapor de agua así, para recubrimientos comestibles basados en almidón modificado, se reportaron valores de permeabilidad entre 4,32 y 9,72 g·mm/kPa·h·m² (Kim et al., 2002, p. 220). En películas de HPMC, lípidos y antimicrobianos se observaron valores de 7,38 g·mm/kPa·h·m² (Valencia-Chamorro et al., 2011, p. 88).

Se encontraron también valores con menores y similares permeabilidad al presente trabajo. Para películas de proteína de trigo se indicaron valores de 3,2 y 5 g·mm/kPa·h·m². En películas de gluteína con glicerol se encontraron valores entre 0,03 y 0,15 g·mm/kPa·h·m² (Hernández-Muñoz et al., 2004, p. 81).

Fadini et al., (2013), en películas de gelatina con lípidos, reportaron permeabilidades de 0,54 hasta 0,95 g·mm/kPa·h·m². Kurt y Kahyaoglu, (2014) reportaron valores de 0,12 y 0,16 g·mm/kPa·h·m² en películas basadas en galactomananos, para goma de algarrobo y goma guar respectivamente.

En comparación con películas sintéticas y otros materiales, las formulaciones con mayor cantidad de GT (R1, R3 y R6) presentaron permeabilidades al vapor de agua similares al celofán (0,3 g·mm/kPa·h·m²), y en general los valores promedio de permeabilidad fueron unas 300 veces mayores al polietileno de baja densidad (LDPE) (0,003 g·mm/kPa·h·m²) y unas 100 veces mayores a películas de etilen-vinil-alcohol (EVOH) (0,011 g·mm/kPa·h·m²) (McHugh y Krochta, 1994, p. 179).

El proceso de permeabilidad del vapor de agua es un fenómeno combinado de solución del vapor de agua en la película y difusión a través de la misma (McHugh y Krochta, 1994, p. 140). Al cambiar la proporción de los diferentes componentes, se altera el mecanismo de permeación a nivel molecular, debido a sus interacciones. Para una explicación más detallada de este fenómeno se requeriría un análisis estructural, que podría ser con microscopía electrónica de barrido (SEM) o un análisis calorimétrico diferencial (DSC).

3.4.3. PROPIEDADES MECÁNICAS

Los plastificantes pueden categorizarse en dos grupos, según su mecanismo de trabajo: los plastificantes del primer grupo interactúan directamente con el polímero y los enlaces de hidrógeno se forman posteriormente, los del segundo grupo atraen las moléculas de agua la agrupan en una red polímero-plastificante que produce un efecto de plastificación (Jost, Kobsik, Schmid y Noller, 2014, p. 316). El glicerol se encuentra en el segundo grupo, por lo que su efecto plastificante es mayor, y debido a su tamaño pequeño de molécula logra un mejor desempeño en las propiedades mecánicas (Han, 2014, p. 222).

El ácido esteárico (AE) mejora la estabilidad de la emulsión mediante estabilización estérica y reducción de la separación de fases (Rezvani et al., 2013, p. 602). La presencia de ácido esteárico en formulaciones de películas comestibles se ha relacionado con cambios microestructurales (Rezvani et al., 2013, p. 602). Películas preparadas con AE tuvieron una estructura laminada que indica la separación de lípidos de la matriz proteica, como agregados laminares cuyos tamaños disminuyeron al aumentar la intensidad de homogeneización (Fabra, Pérez-Masiá, Talens y Chiralt, 2011, p. 1116). La naturaleza anfifílica del AE proporciona la fuerza impulsora para dos cambios fundamentales como: la formación de las estructuras de asociación de lípidos y el plegamiento de las cadenas de la matriz polimérica. Como resultado, las agregaciones de lípidos sólidos de ácido esteárico forman una fase dispersa más rígida en la película y reducen su capacidad de estiramiento.

A partir del equipo de ensayos universales se obtuvieron las curvas de esfuerzo-deformación de cada formulación, de acuerdo a los 9 puntos experimentales obtenidos en el diseño. A partir de los ensayos de tracción realizados y la curva de esfuerzo-deformación se determinaron los valores de fuerza de tensión en el punto de ruptura (TS), el porcentaje de elongación a la rotura (EAB), y mediante regresión lineal se calculó el módulo de Young (YM). Los resultados obtenidos para este ensayo se muestran en la Tabla 3.5.

Tabla 3.5. Propiedades mecánicas, fuerza de tensión (TS), porcentaje de elongación (EAB) y módulo de young (YM) para los 9 puntos del diseño experimental

Punto experimental	Propiedades mecánicas ^x		
	TS (MPa)	EAB (%)	YM (MPa)
R1	33,85 c	7,36 a	42,44 c
R2	11,46 a	24,19 b	4,24 a
R3	14,43 a	7,02 a	20,73 b
R5	25,01 b	7,67 a	24,14 b
R6	17,62 a	7,46 a	33,38 c
R7	10,04 a	7,22 a	14,32 a, b
R9	15,47 a	6,76 a	15,86 b

^x promedio de las diferentes propiedades, YM, EAB y TS (n = 3). Letras minúsculas diferentes en las columnas representan diferencias significativas de acuerdo a la prueba de Fisher (LSD) (p <0,05)

3.4.3.1. Fuerza de Tensión hasta el punto de rotura (TS)

De acuerdo al análisis estadístico del modelo experimental, los datos de TS se ajustaron a un modelo lineal. Existió una relación estadísticamente significativa entre la TS y los componentes ($p < 0,05$). Este modelo explica un 80,02 % de la variabilidad en la TS. La ecuación del modelo lineal se presenta a continuación:

$$TS = 31,98 GT + 13,37 GLY - 29,48 AE \quad [3.3]$$

Donde:

TS: fuerza de tensión a la rotura (MPa)

GT: cantidad de goma de tara

GLY: cantidad de glicerol

AE: cantidad del ácido esteárico

Los valores de los distintos componentes de la formulación (GLY, AE y GT) se especifican en pseudo-componentes.

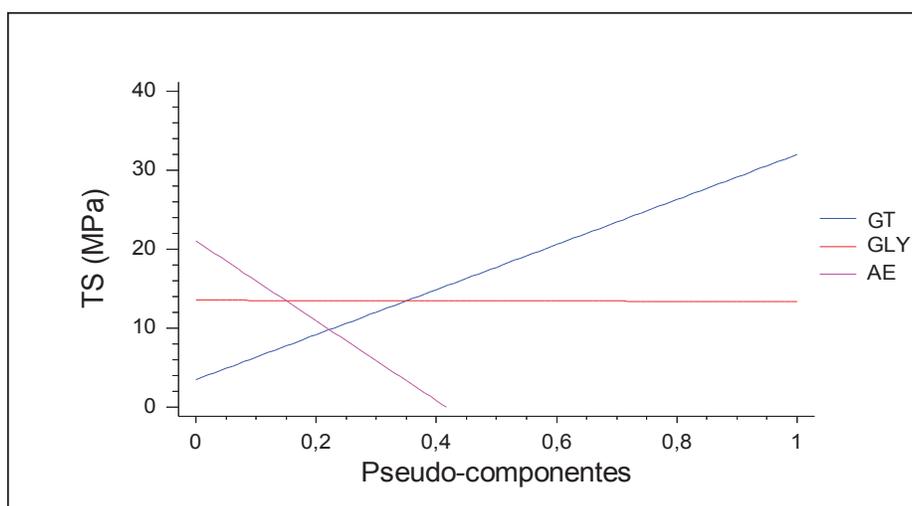


Figura 3.9. Fuerza de tensión hasta la rotura (TS) en función de los pseudo-componentes

Como se observa en la Figura 3.9 para la fuerza de tensión (TS), la goma de tara tuvo el mayor efecto en esta propiedad, esto se corrobora con los resultados de TS para las formulaciones R1 y R5 (mayor contenido de GT) con los más altos valores,

33,85 y 25,01 MPa, respectivamente. A pesar de que las formulaciones R3 y R6 presentaban mayor contenido de GT, no presentaron buena fuerza de tensión, debido posiblemente a su contenido de AE, que no estuvo presente en las formulaciones R1 y R5. Sin embargo los valores de fuerza de tensión son mayores con respecto a las otras películas.

Las películas con mayor cantidad de GLY presentaron los valores más bajos de PVA con 11,46 y 10,04 MPa para la formulación R2 (20 % GLY) y R7 (17 % GLY) respectivamente. El análisis estadístico muestra una diferencia significativa ($p < 0,05$) para la formulación R1 con el mayor valor, seguida de la formulación R5 y posteriormente el resto de formulaciones.

La molécula de glicerol es pequeña, por lo que irrumpe fácilmente en los enlaces de las cadenas del polímero, con lo que aumenta su movilidad entre cadenas y con menos enlaces y mayor movilidad entre las cadenas, la resistencia a la tensión también disminuye. En general, los plastificantes reducen el valor de TS, mientras que los hidrocoloides aumentan la TS. La adición de plastificante a películas de almidón redujo significativamente el valor de TS de 5,44 a 3,06 MPa pero incrementó la elongación (Sun, Sun y Xiong, 2013, p. 632).

Películas a base de galactomananos son más fuertes y más flexibles dependiendo de la sustitución de galactosa. Las propiedades mecánicas de las películas a base de goma guar, se pueden mejorar por hidrólisis enzimática controlada para ser comparables a las de las películas basadas en LBG (Han, 2014, p. 321). La evaluación de esta interacción corrobora que la mayor resistencia se obtiene con un mayor contenido de GT, que por sustitución de galactosa presentará mejores propiedades que la goma guar.

Los resultados de resistencia obtenidos en este estudio son mayores en un 30 %, a los encontrados para películas de almidón en dos diferentes estudios con similares resultados (Kim et al., 2002, p. 220; Mehvar y Han, 2006, p. E451). Los valores de este estudio, adicionalmente, son inferiores a los reportados en la literatura para otras películas. Películas basadas en gelatina tuvieron resistencias

con valores cercanos a 100 MPa. La TS para películas de glucomanano (KGM) plastificadas con glicerol 40 % fue reportada en 43 MPa. Los valores altos de TS en este estudio se relacionan con el menor nivel (10 %) de glicerol en las emulsiones (Kurt y Kahyaoglu, 2014, p. 55).

La adición de lípidos en las formulaciones pudo tener un efecto negativo en la fuerza de tensión, es por esto que los resultados se identifican como fuerzas de tensión bajas. Chiumarelli y Hubinger, (2014), observaron que la adición de cera de abeja (BW) en películas de almidón de yuca aumentó la resistencia a la tracción y disminuyó el porcentaje de elongación, lo que resultó en películas más rígidas (p. 24). Fadini et al., (2013), señalaron que la adición de ácidos grasos debilitó películas a base de gelatina, este comportamiento indica que la fase hidrófila tiene mayor resistencia a la tracción que la fase lipídica y que el aumento de la concentración de proteína o polisacárido aumenta la resistencia mecánica (p. 627).

En un estudio de Rezvani et al., (2013), debido al estado sólido del ácido esteárico, la incorporación en alta concentración proporcionó películas frágiles e inflexibles, que no era fácilmente despegadas de las cajas Petri. Por lo tanto, la selección de 0 a 2 (g/100 g) de AE en las emulsiones, eran más apropiadas para un mejor efecto sobre las propiedades de las películas resultantes (p. 600).

Con el incremento en la concentración de goma de tara la fuerza de tensión requerida para deformar la película fue mayor, consecuentemente las películas con mayor contenido de goma tara resultaron más rígidas y menos extensibles, al contrario de la películas con mayor contenido de glicerol (GLY).

En un trabajo para películas a base de goma de tara y glicerol, estas mostraron valores de TS entre 10-100 MPa, valores más altos en comparación con goma de algarrobo y goma de guar (Antoniou et al., 2014, p. 361). Este resultado sugiere que una estructura cohesionada no sólo se relaciona con las substituciones de galactosa en la cadena del polímero, ya que la goma de algarrobo tiene menor relación manosa-galactosa (4-1).

3.4.3.2. Porcentaje de elongación a la rotura (EAB)

De acuerdo al análisis estadístico del modelo experimental, los datos de EAB se ajustaron a un modelo cúbico especial. Existió una relación estadísticamente significativa entre el porcentaje de elongación y los componentes ($p < 0,05$). Este modelo explica un 94,87 % de la variabilidad en el EAB. La ecuación del modelo se presenta a continuación:

$$EAB = 7,36 GT + 24,19 GLY - 2,30 AE - 32,42 GT \times GLY + 12,19 GT \times AE - 101,87 GLY \times AE + 194,50 GT \times GLY \times AE \quad [3.4]$$

Donde:

EAB: porcentaje de elongación a la rotura (%)

GT: cantidad de goma de tara

GLY: cantidad de glicerol

AE: cantidad del ácido esteárico

Los valores de los distintos componentes de la formulación (GLY, AE y GT) se especifican en pseudo-componentes.

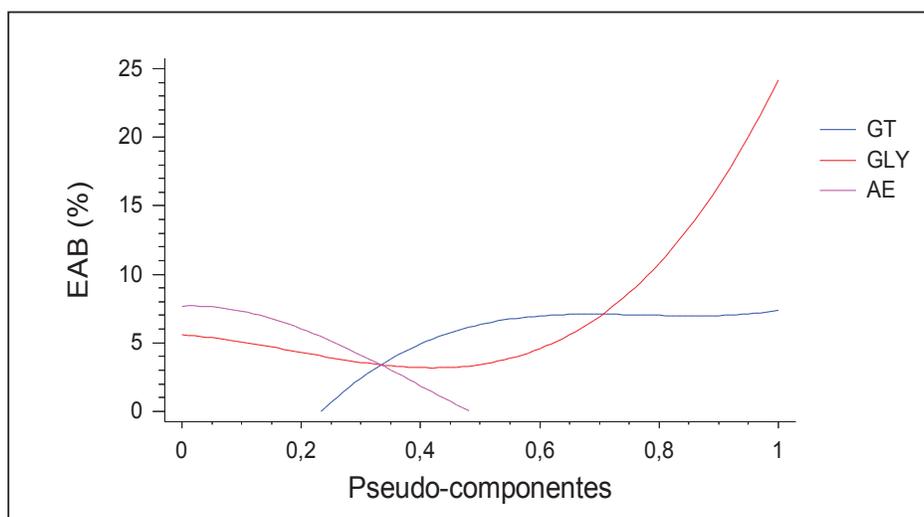


Figura 3.10. Porcentaje de elongación hasta la rotura (EAB) en función de los pseudo-componentes

Como se observa en la Figura 3.10, el mayor efecto en el incremento del porcentaje de elongación tuvo la composición de GLY, además se nota un efecto negativo en el porcentaje debido a la presencia de AE en la formulación. La goma de tara influyó en el porcentaje de elongación hasta cierta concentración, para posteriormente mantener constante su afección. El glicerol no mostró un efecto marcado, el efecto fue mayor en concentraciones altas. El EAB de la R2 (20% GLY) difiere significativamente ($p < 0,05$) del resto de muestras, con un valor de 24,19 %. La adición de AE no mostró influencia en las propiedades.

Fadini et al., (2013) observaron que en películas que contenían concentraciones de sacarosa (plastificante) superiores al 20 %, el porcentaje de EAB fue más alto (p. 628). Los plastificantes reducen las interacciones entre cadenas adyacentes en el biopolímero, lo que lleva a un aumento de la movilidad y, en consecuencia, flexibilidad de la película (Han, 2014, p. 222). El efecto del GLY en las EAB se puede observar en la superficie de respuesta para este parámetro mostrada en la Figura 3.11.

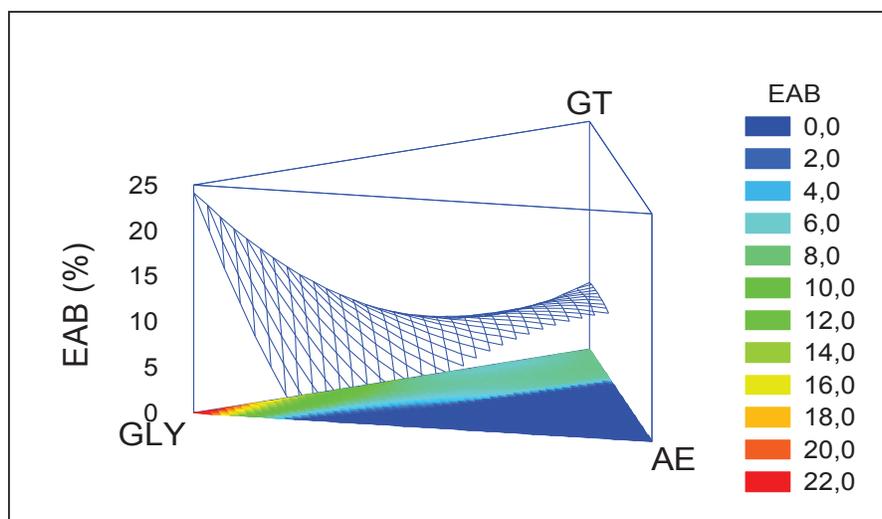


Figura 3.11. Superficie de respuesta del modelo cúbico especial, para el EAB del diseño de mezcla con restricciones para recubrimientos comestibles compuestos con goma tara, glicerol y ácido esteárico

Como se observa en la superficie de respuesta, el factor más influyente en la elongación de la película fue el porcentaje de GLY. Los valores de TS de las películas se correlacionan inversamente con la concentración del plastificante,

mientas que los valores del EAB se correlacionan positivamente (Antoniou et al., 2014, p. 361).

En la Figura 3.12, se aprecia de mejor manera el efecto del GLY en el porcentaje de elongación de las películas. La región plástica de la curva esfuerzo-deformación en la formulación R5 es mucho mayor que para las otras dos, y es menor para la formulación R1. También se observa que a mayor contenido de GLY menor es la TS. Chiumarelli y Hubinger, (2014) explican que el aumento del porcentaje de EAB con respecto al aumento del contenido de GLY, puede estar relacionado a los cambios estructurales en la red de almidón, porque la matriz se vuelve menos densa y se facilitan los movimientos de las cadenas del polímero (p. 24).

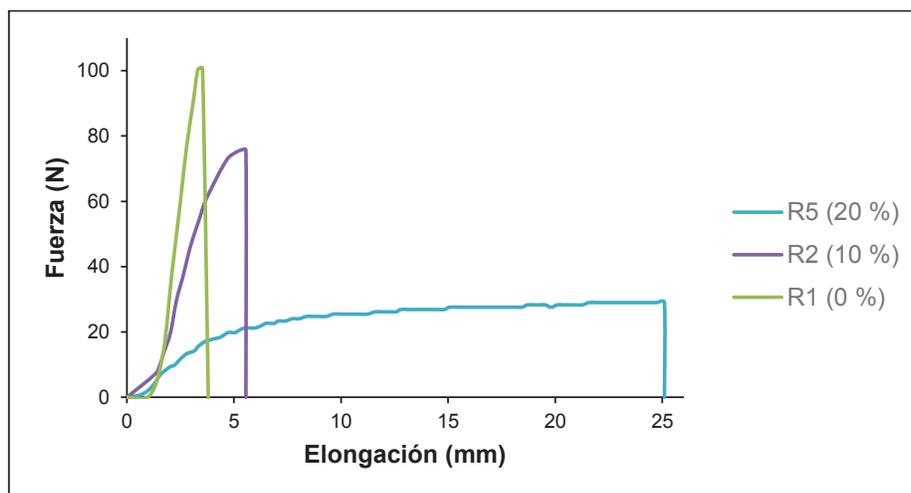


Figura 3.12. Diagrama de fuerza de tensión versus deformación para las películas R1, R2 y R5 con un contenido de GLY de 0, 10 y 20 % respectivamente

Las películas en este estudio presentan valores menores de EAB, en comparación con los porcentaje de elongación en películas a base de otras gomas y galactomananos solos, así, para un glucomanano (salep) se tiene porcentajes de elongación del 32,7 %, y para goma garrofín y goma guar 26,0 y 16,1 %, respectivamente (Kurt y Kahyaoglu, 2014, p. 55).

En bibliografía, se encuentran valores de EAB para películas comestibles similares al valor de elongación de la emulsión R2 encontrado en este ensayo. Para películas de casinato sódico con glicerol el porcentaje de elongación fue de 24,21 %

(Chiumarelli y Hubinger, 2014, p. 23). En películas comestibles a base de colágeno hidrolizado, sacarosa y manteca de cacao se reportaron valores de EAB correspondientes al 24,74 % (Fadini et al., 2013, p. 629). Adicionalmente se encontraron películas comestibles de gluten con glicerol con valores de TS entre 6 y 10 MPa, con porcentajes de elongación del 200% (Yang y Paulson, 2000, p. 575).

3.4.3.3. Módulo de Young (YM)

De acuerdo al análisis estadístico del modelo experimental, los valores de YM se ajustaron a un modelo lineal. De acuerdo al análisis estadístico se determinó una reacción significativa entre los componentes y el YM ($p < 0,05$). Este modelo explica un 82,31 % de la variabilidad del YM. La ecuación del modelo se presenta a continuación:

$$YM = 41,11 GT + 6,95 GLY - 20,99 AE \quad [3.5]$$

Donde:

YM: Módulo tangente o de Young (MPa)

GT: cantidad de goma de tara

GLY: cantidad de glicerol

AE: cantidad del ácido esteárico

Los valores de los distintos componentes de la formulación (GLY, AE y GT) se especifican en pseudo-componentes.

El módulo de elasticidad o módulo de Young muestra la rigidez de un material, y representa la máxima tensión que la película puede soportar sin deformarse, como resultado de una determinada cantidad de estrés. Los valores de YM que se observan en la Tabla 3.5 para las películas R1 y R6 son valores altos e indica que la película es rígida, resistente al alargamiento. La película R2 (20% GLY), en cambio, fue la que presentó menor valor de YM y mayor porcentaje de elongación.

Como se observa en la Figura 3.13 la GT presentó un efecto positivo en el YM, mientras que la cantidad de GLY y AE presentan un efecto negativo. La goma de tara afectó el valor de YM debido a que los hidrocoloides forman estructuras rígidas (matriz polimérica) que contribuyen al aumento del módulo de elasticidad. Este efecto se observa en otros materiales poliméricos. Los emulsificantes también pueden estabilizar la estructura de la película durante el secado (Bravin et al., 2004, p. 6448), lo que conlleva a menores valores de YM. La resistencia a la tracción (TS) y módulo de Young (YM) está relacionada positivamente mientras que las dos propiedades muestran una relación negativa con la extensibilidad (EAB) es decir, películas con alta TS y YM presentarán bajo EAB. Un aumento de la concentración de plastificante disminuyó la TS y YM y aumentó el EAB (Haq et al., 2014).

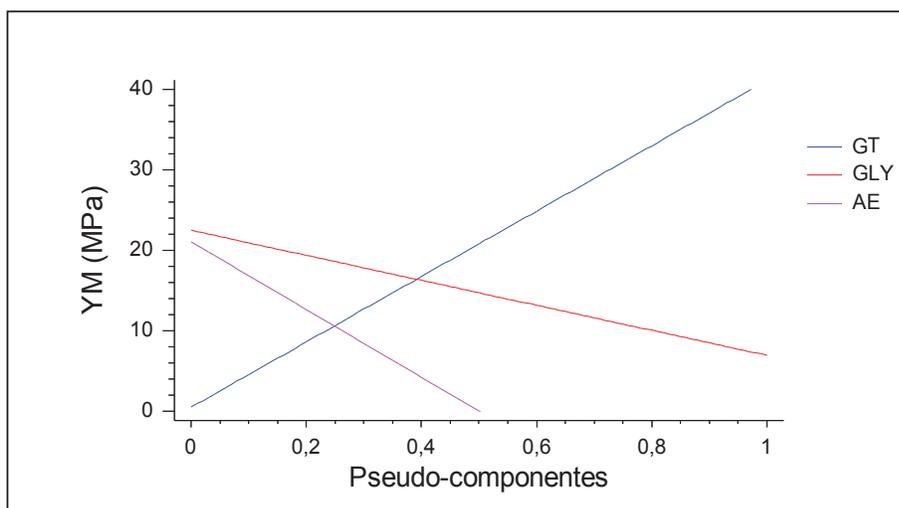


Figura 3.13. Módulo de Young (YM) en función de los pseudo-componentes

Películas preparadas con ácido oleico fueron más flexibles (menor módulo de elasticidad y resistencia a la tracción) y más extensibles (mayor alargamiento en la rotura) que las películas que contenían ácido esteárico (Fabra et al., 2011, p. 1119). Películas elaboradas con AE tiene mayor probabilidad de ruptura durante la deformación y, por lo tanto, menor resistencia a la rotura. En esta experimentación se observó que las películas que contenían AE resultaron más quebradizas (módulo de Young alto) que las películas que no presentaron este componente, como la formulación R2. Esta diferencia se atribuye al estado sólido del AE.

En el estudio de Chiumarelli y Hubinger, (2014) para películas compuesta a base de almidón de yuca, cera carnauba, glicerol y ácido esteárico, se concluye que películas con altas concentraciones de almidón contribuyeron a la formación de una matriz polimérica rígida, esto se evidenció por su valor de módulo de elasticidad, el más alto entre las formulaciones, además, reportaron que películas de almidón de yuca con una concentración alta de glicerol mostraban poca resistencia a la tracción y un módulo de Young bajo (p. 23, 24).

3.4.4. SELECCIÓN DEL RECUBRIMIENTOS

La manipulación y fricción en frutos frescos acelera su deterioro, un recubrimiento ayuda a que la fricción no actúe directamente sobre el pericarpio del fruto, conserve la firmeza y disminuya el daño mecánico. Para considerar la aplicación de una película como recubrimiento comestible en frutos, especialmente en los que presentan pericarpios sensibles, es necesario buscar buena protección mecánica, esta protección se logra si el recubrimiento presenta cierta capacidad de deformación ante un esfuerzo, análogo al fenómeno de conducción en fluidos (Bird, 1992, p. 11) donde las capas externas se deforman y no afectan a las capas en contacto con la piel del producto frutícola.

La aplicación de un recubrimiento comestible en frutos frescos reduce la transferencia de vapor de agua de los mismos (Han, 2014, p. 227). En función de las necesidades del producto se debe seleccionar un nivel adecuado de cada propiedad, tanto la PVA así como sus propiedades mecánicas, para obtener una resistencia adecuada del recubrimiento, además se pueden considerar otros aspectos, como la degradabilidad y la barrera a otros gases, que en forma combinada orientan a una mejor la selección.

En esta experimentación se observó un efecto positivo, en las propiedades mecánicas con respecto al incremento de GLY, al contrario de las formulaciones con presencia de emulsificante (AE). Las emulsiones R2 y R5, en contraste al resto, fueron uniformes en su estructura. Los valores de PVA de las películas

seleccionadas fueron algo menores a los expuestos por Pastor, (2010) para películas compuestas a base de HPMC, utilizadas en la aplicación de recubrimientos en frutillas de la variedad Ventana ($5,4 \text{ g}\cdot\text{mm}/\text{kPa}\cdot\text{h}\cdot\text{m}^2$) (p. 85), sin embargo, fueron similares a otros trabajos para películas comestibles compuestas a base de quitosano y cera de abeja (BW) aplicados a frutillas de la variedad Camarosa ($1,0$ a $2,8 \text{ g}\cdot\text{mm}/\text{kPa}\cdot\text{h}\cdot\text{m}^2$) (Velickova et al., 2013, p. 85). En cuanto a las propiedades mecánicas, las emulsiones R2 y R5 presentaron valores de EAB de 24,18 y 7,66 % y de TS de 11,45 y 25,01 MPa respectivamente. Estos valores son similares a los utilizados en otros trabajos de aplicación de recubrimientos en frutilla (Benhabiles et al., 2013, p. 215). Adicionalmente, Velickova et al., (2013) presentaron valores de fuerza de tensión (TS) de 1 a 10 MPa, y porcentajes de elongación (EAB) en el orden de 20 a 25 % (p. 85).

Se trabajó con las formulaciones R2 y R5 a pesar de tener los valores más altos de PVA entre las formulaciones estudiadas, porque presentan valores similares a otras aplicaciones en frutos y debido a que una de las desventajas que presenta el uso de recubrimientos comestibles, es que estos pueden causar una modificación de la atmósfera interna del fruto y aumentar los trastornos asociados con altas concentraciones de dióxido de carbono y bajas concentraciones de oxígeno, tales como fermentaciones (Dhall, 2013, p. 455). Se requiere un mínimo de 1 a 3 % de oxígeno en torno a un fruto para evitar la anaerobiosis (García, Pinotti, Martino y Zaritzky, 2009, p. 198). y ciertas aplicaciones de recubrimientos han afectado negativamente la calidad de los frutos, como presentan Rojas-Argudo, del Río y Pérez-Gago, (2009) en cítricos recubiertos con emulsiones que contenían goma laca (GL) se presentaron cambios indeseables, como sabores extraños y daños en la textura, debido a la baja permeabilidad al vapor de agua de la GL (p. 230).

En resumen, se trabajó con el recubrimiento R2, considerando que su valor de permeabilidad al vapor de agua, fue similar a otros trabajos de aplicación en frutilla (Velickova et al., 2013, p. 84), además, esta formulación presentó el mayor porcentaje de elongación, valores altos en la PVA no son malos, a pesar de que con la adición de lípidos se busque reducir el valor de PVA. Cabe destacar que con respecto a la fuerza de tensión y módulo de Young el recubrimiento con mejores

propiedades fue la formulación R5, por esto se decidió trabajar con las dos formulaciones en la siguiente experimentación.

3.5. ESTUDIO DEL EFECTO DE LA APLICACIÓN DE UN RECUBRIMIENTO DE TARA EN LA CALIDAD POSCOSECHA DE LA FRUTILLA (*Fragaria ananassa*)

Las frutillas utilizadas en este ensayo fueron previamente seleccionadas para así conseguir mayor homogeneidad en los resultados, todas presentaron un tamaño y grado de madurez uniforme y ausencia de daños mecánicos y/o daño por hongos. En la aplicación se utilizaron los recubrimientos comestibles de las formulaciones R2 (20 % GLY, 20 % GT) y R5 (10 % GLY, 30 % GT) con 60 % de lípidos (BW y GL) en proporción 1:1.

Las frutillas, como frutos típicamente suaves, son altamente perecibles, además, tienen una alta actividad fisiológica y una sensibilidad al calor característica (García et al., 2001, p. 267). Las frutillas tienen una vida estimada de 5 a 7 días y poseen una tasa de respiración considerada alta que se encuentra entre 20 y 40 mgCO₂/kg·h para 5 °C (Kader, 2002, p. 45). Los recubrimientos comestibles utilizados para extender la vida poscosecha de la frutilla deben considerar varios desafíos, como la ampliación del período de senescencia, retrasar la maduración, reducir la deshidratación, evitar el ablandamiento del fruto y restringir el crecimiento microbiano (García et al., 2001, p. 267).

De acuerdo al modelo planteado las frutillas se debían recubrir con dos formulaciones distintas, además de frutillas sin recubrir como control. Debido a la viscosidad de las emulsiones (200 a 300 MPa·s), se prefirió trabajar adicionalmente con una dilución 1:1 con agua destilada de cada formulación, y así se obtuvo cinco niveles de tratamiento que junto con el período de almacenamiento, fueron las variables de estudio.

La viscosidad de un recubrimiento comestible es un factor preponderante en el espesor del mismo, al ser aplicado a un fruto (Cisneros-Zevallos y Krochta, 2003, p. 503), ya que aparte de ocasionar dificultades al momento de recubrir el producto, puede mostrar problemas similares a los presentados con una atmósfera baja en gases. En una aplicación de recubrimientos comestibles de HPMC a frutos cítricos se trabajó con emulsiones que tenían viscosidades entre 7 y 22 MPa·s (Valencia-Chamorro, 2009, p. 76). Otro trabajo de aplicación en frutilla utilizó recubrimientos con viscosidades menores a 100 MPa·s (García et al., 2001, p. 268).

3.5.1. PÉRDIDA DE PESO

La pérdida de peso es el factor más importante en el período poscosecha de la frutilla, ya que estos frutos son muy susceptibles a la pérdida de humedad, por su piel delgada, lo que resulta en encogimiento y debilitamiento de los tejidos (Velickova et al., 2013, p. 80). La velocidad a la que pierden agua dependerá del gradiente de presión de vapor (Benhabiles et al., 2013, p. 215). Los recubrimientos, a más de la protección mecánica, limitan la transferencia de gases y la migración de vapor de agua (Dhall, 2013, p. 436). En este ensayo todas las muestras presentaron una pérdida de peso gradual, empero, las frutillas recubiertas presentaron menor pérdida de peso que las frutillas control. La humedad relativa (HR) y la temperatura usadas en la cámara de almacenamiento del ensayo fueron: $5,57 \pm 0,34$ °C y $98,0 \pm 1,4$ %,

En la Figura 3.14 se muestra la pérdida de peso con respecto al tiempo de almacenamiento debido a la presencia de recubrimientos de tara en las frutillas. El análisis de los datos se realizó en 30 frutos para cada tratamiento, a los 0, 4 y 8 días de almacenamiento. De acuerdo al análisis estadístico, en la primera salida (4 días) se observaron dos grupos homogéneos: el primero, para el grupo control (RC) y los dos recubrimientos diluidos (R2' y R5'), con una mayor pérdida de peso; el segundo para las formulaciones R2 y R5 con una menor pérdida. En la segunda salida (8 días) el único tratamiento estadísticamente diferente ($p < 0,05$) fue la formulación R5, con una pérdida de peso del 2,62 %, mientras que en el

recubrimiento control el porcentaje de pérdida llegó a un valor del 4,53 %. Estos valores se encuentra dentro de los porcentajes de pérdida de humedad aceptados para la comercialización productos frutícolas (Wills et al., 1999, p. 69).

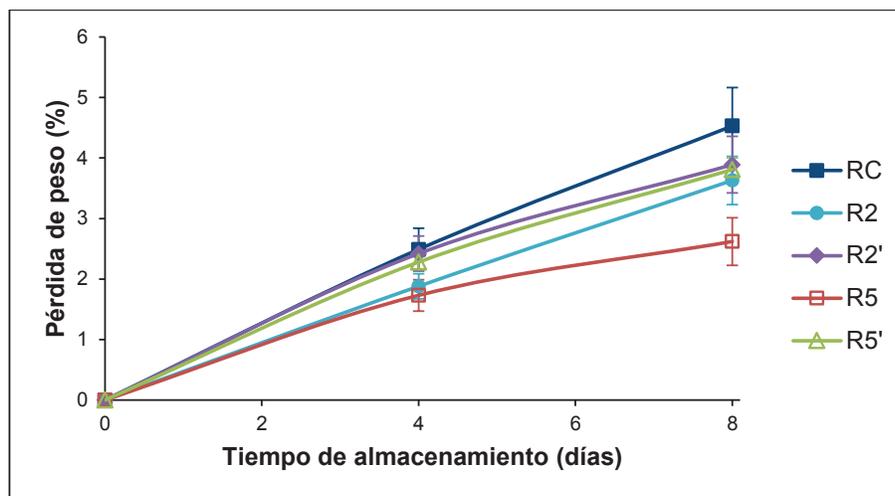


Figura 3.14. Porcentaje de pérdida de peso de frutillas en función del tiempo de almacenamiento a 5 °C y 98 % de humedad relativa. Las barras verticales representan la desviación estándar (n = 30)

Al cuarto día de almacenamiento a 5 °C, las frutillas tratadas con los recubrimientos R2 y R5 tuvieron una pérdida de peso 27 % menor a la de los frutos control (RC), y al octavo día las frutillas recubiertas con R5 lograron reducir las pérdidas un 16 % con respecto al resto de tratamientos. Estos datos son similares a los encontrados en el trabajo de Velickova et al., (2013) en frutillas recubiertas con quitosano y cera de abeja, que al séptimo día de almacenamiento a 20 °C, la pérdida de peso de las frutillas recubiertas fue menor en un 11 % con respecto a los frutos sin tratamiento (p. 87).

La fase lipídica de las emulsiones fue la que tuvo mayor influencia en la reducción de pérdida de peso. En la pérdida de peso de las frutillas recubiertas con un recubrimiento compuestos a base de almidón de maíz, el almidón y el plastificante no fueron factores significativos para la pérdida de peso, cuando la composición contenía lípidos (García et al., 2001, p. 269). Este mismo resultado se observa en el trabajo de Perdonés et al., (2012) en el cual recubrimientos a base de quitosano sin presencia de lípidos no mejoraron significativamente la PVA de las muestras, al

contrario de las formulaciones que si contenían lípidos (p. 36). La pérdida de peso de frutilla con un recubrimiento compuesto fue entre un 15 y 20 % más baja que la presentada por los frutos control y un recubrimiento en capas (Velickova et al., 2013, p. 86). La distribución homogénea de los glóbulos de grasa, la estabilidad de la emulsión y las bajas permeabilidades al vapor de agua de los lípidos utilizados en las formulaciones (BW y GL), así como su composición, contribuyeron a la reducción de la pérdida de peso.

Los recubrimientos diluidos R2' y R5' no tuvieron diferencia estadísticamente significativa en el porcentaje de pérdida de peso, en ninguna de las dos salidas, con respecto al control. Este resultado se puede atribuir a que este tipo de películas presentaron valores de permeabilidad al vapor de agua relativamente altos, al contener la mitad de sólidos en la solución que sus contrapartes completas. En frutillas recubiertas con emulsiones de quitosano y aceite esencial de limón, la pérdida de peso de los tratamientos con recubrimiento fue significativamente igual al control, por los altos valores de permeabilidad de las formulaciones usadas (Perdones et al., 2012, p. 36).

El recubrimiento R2, en la segunda salida no presentó diferencia significativa con respecto al tratamiento control y las formulaciones diluidas, este comportamiento se atribuye a la composición de plastificante en la formulación (20 % GLY) en contraste con la formulación R5 con un 10 %, el cual sí presentó diferencia significativa. Como se revisó anteriormente, los plastificantes influyen de gran manera en la permeabilidad de las películas, cuando las películas son muy plastificadas la permeabilidad al vapor de agua (PVA) aumenta considerablemente (Jongjareonrak, Benjakul, Visessanguan y Tanaka, 2006, p. 232). Los plastificantes incrementan el volumen libre de las estructuras y la movilidad molecular del polisacárido (Han, 2014, p. 221).

La pérdida de peso de las frutas se asocia directamente con la respiración y la evaporación a través de la piel (Benhabiles et al., 2013, p. 218). Sobre la base de esto, el efecto positivo en la reducción de la pérdida de humedad de la formulación R5, viene dado por la alta selectividad al CO₂ y O₂ y una buena barrera al vapor de

agua. Los recubrimientos limitan la transferencia de vapor de agua (Dhall, 2013, p. 436), además sellan pequeñas fisuras en el tejido. En comparación con los recubrimientos comestibles simples, los recubrimientos compuestos preservan mejor la turgencia y el peso de las frutas (Han, 2014, p. 337).

Con estos resultados se apunta a que los recubrimientos compuestos a base de tara, en específico la formulación R5 (30 % GT, 10 % GLY, 30 % BW y 30 % GL) tienen un efecto positivo en el control de la pérdida de peso, dado por su composición de lípidos (60 %), además se nota un efecto del contenido de GLY en la pérdida de humedad, dado por la modificación estructural del polímero. Los plastificantes son necesarios para eliminar los poros y grietas de los recubrimientos. Glicerol (GLY) como plastificante en un 10 % contribuyó a mantener las propiedades de barrera (García et al., 2001, p. 267).

3.5.2. FIRMEZA

Las frutillas se ablandan considerablemente durante la maduración, debido a la degradación de la lamela media de la pared celular de las células del parénquima cortical. Por lo tanto la textura o firmeza es un parámetro importante en la calidad de estos frutos (Velickova et al., 2013, p. 88). Las películas y recubrimientos comestibles protegen a los productos alimenticios del daño causado por el impacto físico y otros factores mecánicos.

En todos los tratamientos hubo una disminución de la firmeza de los frutos a lo largo del período de almacenamiento, sin embargo, en los frutos tratados con los recubrimientos completos R2 y R5, la pérdida de firmeza fue menor ($p < 0,05$). En la Figura 3.15 se muestra esta disminución y el efecto de los recubrimientos compuestos a base de tara. La firmeza en este ensayo se encontró en rangos de 0,80 a 1,24 N, un poco por debajo del rango típico para este cultivar, reportado de 1,6 a 3 N para frutilla cv. Albión madura (Ornelas-Paz et al., 2013, p. 375).

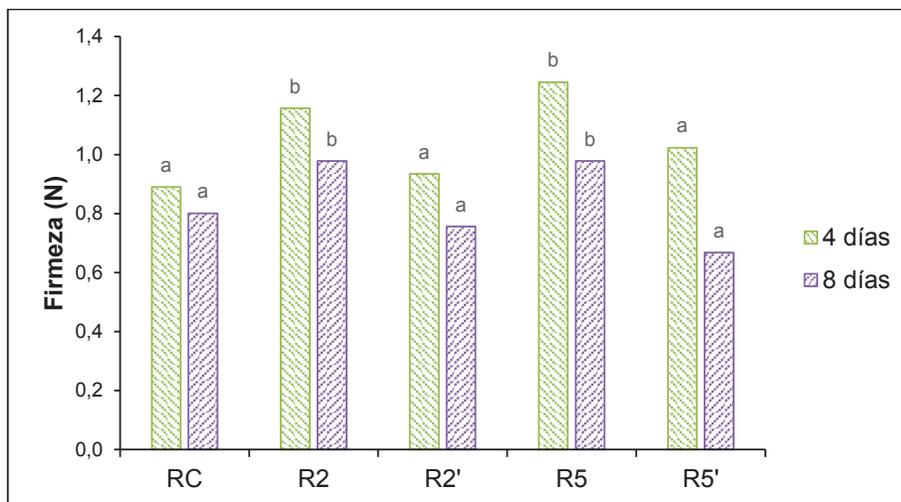


Figura 3.15. Firmeza de frutillas (*Fragaria ananassa* cv. Albión) recubiertas y sin recubrimiento, a los 4 y 8 días de almacenamiento a 5 °C y 98 % de HR

Las frutillas recubiertas con las formulaciones R2 y R5, a los 4 y 8 días de almacenamiento presentaron una firmeza 35 % y 22 % mayor que las frutillas control, respectivamente. Con respecto al tiempo de almacenamiento se observa que al cuarto día la firmeza es mayor estadísticamente que en el día 0, donde la firmeza fue de 0,7 N. Este comportamiento no se encontró en otros trabajos, por lo que puede ser explicado por un posible efecto de la temperatura de almacenamiento. La temperatura es una variable importante que afecta a las propiedades físicas y mecánicas de las películas y recubrimientos comestibles. La fuerza física de los materiales disminuye cuando aumenta la temperatura (Han, 2014, p. 224).

La goma de tara es la que brinda soporte estructural a la película o recubrimiento por lo que se considera, que éste biopolímero es el factor preponderante en mantener la firmeza de la frutilla. Un polímero de cadena lineal forma un recubrimiento de baja funcionalidad, mientras que polímero con elevado número de ramificaciones incrementa el nivel de cohesividad. La concentración de polímero en la solución también afecta a la resistencia. Estas propiedades repercute en la firmeza de los frutos, al inducir la formación de estructuras resistentes (Trejo-Márquez, Ramos-López y Pérez-Guillén, 2007, p. 236).

El efecto de los recubrimientos en el sostenimiento de la firmeza de la frutilla por lo general se relaciona con la pérdida de peso (García et al., 2001, p. 269). Las frutillas recubiertas con las formulaciones diluidas R1' y R2' no presentaron diferencia significativa con respecto al tratamiento control, esto debido posiblemente, a la mayor pérdida de humedad en la superficie de los frutos, que a su vez favorece el crecimiento de mohos, los cuales pueden producir daños estructurales en los tejidos (Restrepo y Aristizábal, 2010, p. 256). Adicionalmente, esta disminución es atribuida a los procesos naturales de senescencia (Velickova et al., 2013, p. 88). Se observa que la aplicación de recubrimientos diluidos no tuvo efecto en la firmeza de los frutos, posiblemente debido al espesor del recubrimiento (Han, 2014, p. 224).

Con respecto al día cuarto la pérdida de firmeza que presentaron los recubrimientos R2 y R5 fue de 18,5 %, mientras las frutillas control y los recubrimientos diluidos (R2' y R5') llegaron a una pérdida del 25 %. Cabe destacar que para esta experimentación la disminución de la firmeza se encuentra relacionada con el aumento en el porcentaje de pérdida de humedad en los frutos. Al contrario, otros trabajos encuentran que formulaciones de recubrimientos a base de quitosano y cera de abeja mantienen la firmeza constante durante el período de almacenamiento (Velickova et al., 2013, p. 89).

El efecto positivo de los recubrimientos y la disminución de firmeza durante el almacenamiento de frutilla fue también observado por Restrepo y Aristizábal, (2010), ellos obtuvieron, a los 10 días de almacenamiento, la mayor firmeza para las frutilla recubiertas, con valores entre 8,3 N y 8,6 N, mientras que en las no recubiertas la firmeza se redujo a niveles de 3,8 N (p. 256). En frutilla recubierta con gelatina al 3 % se observó que la aplicación influyó significativamente en la disminución del ablandamiento de los tejidos, la reducción de la firmeza entre el tratamiento control y el tratamiento con de gelatina mostró una variación del 77 %, por lo que se infiere la gran efectividad de un recubrimiento de estas condiciones para el control del ablandamiento de la frutilla (Trejo-Márquez et al., 2007, p. 234).

No todos los trabajos presentan efectos positivos: películas de mucílago de linaza y quitosano, mostraron un comportamiento similar en las muestras testigo y las

frutillas recubiertas, con valores entre 0,8 y 1,0 N a lo largo del almacenamiento (Díaz, Pérez, Hernández y Ramírez, 2010, p. FH1345). La aplicación de recubrimientos a base de HPMC en frutilla no provocó cambios significativos en la firmeza, pero sí el factor tiempo de almacenamiento (Pastor, 2010, p. 91).

La pérdida de la firmeza de los frutos puede estar al mismo tiempo relacionado con el cambio metabólico en la respiración de los frutos, una mayor pérdida de agua y la infección por patógenos, lo que lleva al fruto a una senescencia más acentuada. El efecto en la firmeza debido a la presencia de un recubrimiento comestible es solo un cambio superficial, precisamente, a pesar de que se logre una diferencia significativa entre las frutillas recubiertas y las frutillas control, el núcleo de las muestras tiene un comportamiento diferente y la aplicación de un recubrimiento no causa ningún ablandamiento en el interior (Velickova et al., 2013, p. 85).

3.5.3. SÓLIDOS SOLUBLES TOTALES, pH Y ACIDEZ TITULABLE

El efecto del tiempo de almacenamiento y la interacción sobre los sólidos solubles totales (SST), el pH y la acidez de las frutillas recubiertas se evaluó mediante un análisis ANOVA multifactorial. Los resultados del ANOVA, para el pH, acidez titulable (AT) y sólidos solubles totales no fueron significativos entre los tratamientos. El factor tiempo fue significativo en el valor de pH y los SST. El pH tuvo ligeras variaciones en los últimos días de almacenamiento ($p < 0,05$) mientras los SST aumentaron significativamente en un 8 % en el cuarto día. El pH de las frutillas recubiertas no cambió significativamente con el tiempo y los SST de frutos control aumentaron con el tiempo de almacenamiento, mientras que las frutillas recubiertas experimentaron sólo un ligero aumento (Benhabiles et al., 2013, p. 219; Velickova et al., 2013, p. 89).

Los valores de estos parámetros se encontraron dentro de los rangos técnicos aceptados para frutilla. La Tabla 3.6 muestra los promedios del potencial hidrógeno (pH), sólidos solubles totales y acidez titulable de las frutillas sin recubrimiento (RC) y recubiertas con las formulaciones de tara R2 y R5, y sus diluciones R2' y R5'. Los

valores medios del pH oscilaron entre 3,45 y 3,50, la acidez titulable entre 0,81 y 0,8, los sólidos solubles totales (°Brix) fluctuaron con valores entre 6,70 y 8,26. La frutilla para estar lista comercialmente debe poseer 7,00 °Brix en promedio (Pastor, 2010, p. 88) y una acidez titulable entre 0,60 y 0,80 (Ornelas-Paz et al., 2013, p. 375).

Tabla 3.6. Valores medios y desviaciones estándar del pH, sólidos solubles totales (°Brix) y acidez titulable de frutillas recubiertas y sin recubrir durante el almacenamiento a 5 °C

Parámetro	tiempo (días)	Formulación ^x				
		RC	R2	R2'	R5	R5'
pH	0 ^A	3,45±0,01	3,45±0,01	3,45±0,01	3,45±0,01	3,45±0,01
	4 ^B	3,44±0,03	3,47±0,02	3,46±0,02	3,50±0,03	3,47±0,02
	8 ^B	3,45±0,03	3,48±0,01	3,47±0,02	3,49±0,02	3,45±0,03
°Brix	0 ^A	7,36±0,4	7,36±0,4	7,36±0,40	7,36±0,40	7,36±0,40
	4 ^B	8,10±0,23	7,57±0,51	8,26±0,55	7,56±0,29	7,30±0,30
	8 ^B	7,73±0,21	8,23±0,23	8,20±0,17	7,80±0,10	8,06±0,58
Acidez	0	0,86±0,14	0,86±0,14	0,86±0,14	0,86±0,14	0,86±0,14
	4	0,87±0,06	0,81±0,04	0,88±0,06	0,83±0,04	0,87±0,07
	8	0,84±0,09	0,81±0,03	0,90±0,17	0,78±0,02	0,77±0,03

^x media ± desviación estándar de las distintas propiedades (n=3), letras minúsculas diferentes en las filas muestran diferencias significativas entre las formulaciones de acuerdo a la prueba de Fisher (LSD) (P <0,05), letras mayúsculas diferentes muestran diferencias significativas para cada parámetro con respecto a los días de almacenamiento (p <0,05)

Considerando que un sabor aceptable en la frutilla se logran con un mínimo de sólidos solubles de 7,00 % y un máximo de acidez titulable de 0,80 % (Velickova et al., 2013, p. 90), todos los frutos recubiertos fueron aceptables para el consumo, sin embargo los valores de AT tienen un rango ligeramente mayor al promedio general, sin evidenciarse cambios notables en la posterior la evaluación sensorial. Como se puede observar en la Figura 3.16, el contenido de sólidos solubles aumentó ligeramente a lo largo de los 8 días de almacenamiento, como consecuencia del avance de la maduración. Los valores medios reportados para los grados Brix se encontraron entre 7,22 y 7,80. No se observó diferencia estadísticamente significativa (p>0,05) entre los tratamientos recubiertos y el control. En frutillas recubiertas con mucílago y con cera de carnauba luego de 10 días de almacenamiento no se reveló diferencia estadísticamente significativa con

respecto al tratamiento control para el contenido de SST, por efecto de los factores recubrimiento y tiempo de almacenamiento (Restrepo y Aristizábal, 2010, p. 257).

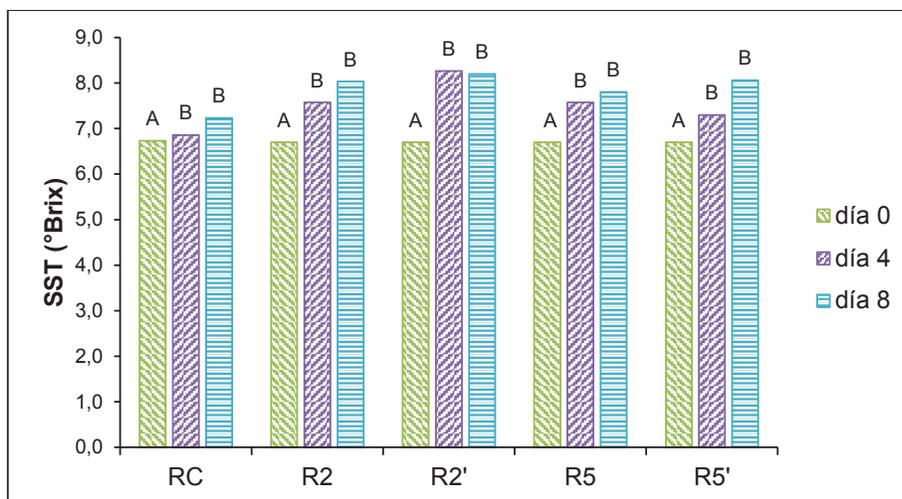


Figura 3.16. Sólidos solubles totales, medidos en °Brix, de frutillas no recubiertas (RC) y recubiertas (R2, R2', R5, R5') almacenadas durante 4 y 8 días a 5 °C. Letras mayúsculas diferentes muestran diferencias significativas ($p < 0,05$) para cada parámetro con respecto a los días de almacenamiento

El incremento del contenido de SST, con respecto al tiempo de almacenamiento, en las frutillas recubiertas no es probable que sea debido a la conversión del almidón en azúcares, ya que la frutilla acumulan muy poco almidón durante el desarrollo (Benhabiles et al., 2013, p. 220). Una posible explicación para el incremento observado en el contenido de SSC es debido la concentración de azúcares como resultado de la deshidratación. Tendencias similares han sido reportados para otras variedades de frutilla durante la maduración (Ornelas-Paz et al., 2013, p. 375).

Muestra recubiertas al final del almacenamiento habían disminuido el contenido de SST debido a la respiración y sólo fue mayor en las frutillas control, que difirieron significativamente del resto de tratamientos, efecto causado por la pérdida de agua durante el almacenamiento (Velickova et al., 2013, p. 90).

El contenido de ácidos es el segundo componente más importante en el sabor de la frutilla (Velickova et al., 2013, p. 89). No se encontró efecto del tratamiento ni del almacenamiento en el porcentaje de acidez titulable (AT). La AT tiende a disminuir

durante el proceso de maduración de frutillas, sin embargo la variedad Albión, usada en esta experimentación, no muestra este comportamiento (Ornelas-Paz et al., 2013, p. 375). Hallazgos similares se han observado también por otros autores, Nunes, Brecht, Morais y Sargent, (2006) encontraron que en cultivares de frutilla Oso grande y Sweet Charly la AT no vario durante el período poscosecha. Siendo similar el valor en frutos de tres cuartos y lleno de color rojo (p. 180).

En frutillas con recubrimientos a base de almidón, la acidez titulable se redujo debido al cambio en el contenido de ácidos orgánicos durante el almacenamiento, pero no fue afectada por el tratamiento, ya que todos los frutos mostraron el mismo comportamiento (García et al., 2001, p. 267). Velickova et al., (2013) presentan porcentajes de AT entre 0,3 y 0,6 para muestras de frutilla recubiertas y no recubiertas sin variación significativa (p. 89). En otro trabajo el contenido de acidez en frutillas recubiertas con gelatina presentó una disminución gradual, pero no se observó un efecto por el tratamiento, confirmando a las fresas con recubrimiento el mismo sabor característico del grupo control (Trejo-Márquez et al., 2007, p. 234).

En la Figura 3.17 se puede observar el efecto de los recubrimientos comestibles compuestos a base de goma tara en el potencial hidrógeno de todas las muestras. El pH no presentó cambios notables, aumentando ligeramente ($p < 0,05$) a partir del 4 día de almacenamiento, para todos los tratamientos. Cabe destacar que la variación estadística obtenida es del orden de menos del 1 %, con respecto a las dos salidas, siendo el promedio para el día 0 de 3,45 y para el cuarto y octavo día de 3,47, por lo que se considera una variación insignificante. La poca variación obtenida en el pH está en correspondencia con los valores encontrados por otros autores. Restrepo y Aristizábal, (2010) reportan cambios del pH en función del tiempo de almacenamiento, donde se observó un aumento a partir del día 5, y se apreciaron diferencias significativas, aunque los rangos de variación son mínimos (P. 257). Han, Lederer, McDaniel y Zhao, (2006) no encontraron variaciones significativas en los valores de pH de frutillas recubiertas, ni por efecto del recubrimiento a base de quitosano ni por el tiempo de almacenamiento (p. S177). En el trabajo de Benhabiles et al., (2013, p. 221) el pH de las muestras de frutilla aumentó ligeramente durante el almacenamiento, sin presentarse diferencias

significativas por el tratamiento. El pH de las frutillas tiende a aumentar durante la maduración para todos los cultivares (Ornelas-Paz et al., 2013, p. 376).

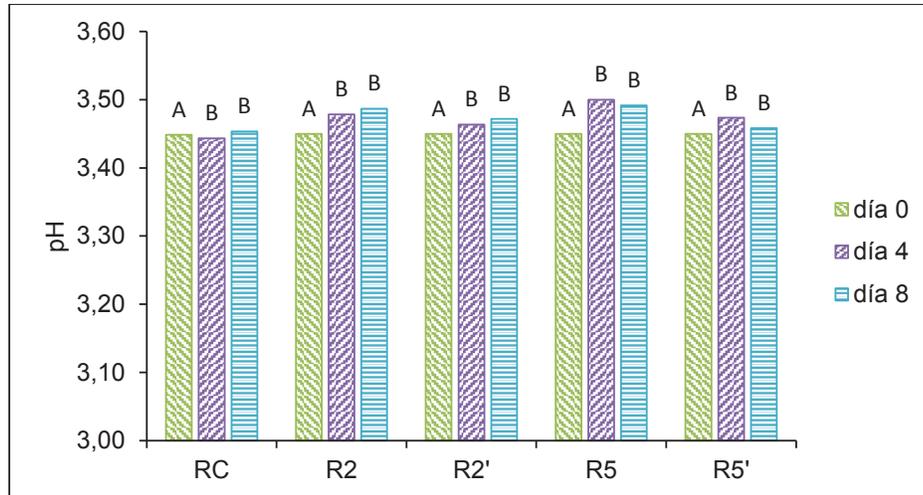


Figura 3.17. pH de las frutillas no recubiertas (RC) y recubiertas (R2, R2', R5, R5') almacenadas durante 4 y 8 días a 5 °C. Letras mayúsculas diferentes muestran diferencias significativas ($p < 0,05$) para cada parámetro con respecto a los días de almacenamiento

La concentración de goma laca en la formulación de los diferentes recubrimientos es aceptable, ya que no se vio un efecto de la misma en el valor de pH, como se esperaba. Al no verse afectado el valor de pH en las frutillas tratadas la aceptabilidad del producto no cambia. A pH alto, de 4,6 a 6,3, menos astringencia se percibe (Velickova et al., 2013, p. 90). Los valores de pH encontrados en este trabajo son similares a reportados para frutillas de la variedad Albión, que se encuentran entre 3,4 y 3,8 (Ornelas-Paz et al., 2013, p. 376).

Los resultados demostraron que los recubrimientos compuestos a base de tara no obtuvieron diferencias marcadas en cuanto a los parámetros físico-químicos y tampoco se encontraron variaciones claras en estos factores a lo largo del tiempo de almacenamiento, hasta el octavo día de experimentación, a excepción del contenido de SST que aumentó ligeramente. El tiempo de almacenamiento de este estudio fue más corto que los experimentados en otros trabajos que sí encontraron diferencias (Benhabiles et al., 2013, p. 220; Restrepo y Aristizábal, 2010, p. 258; Velickova et al., 2013, p. 90).

3.5.4. TASA RESPIRATORIA

La medición de la respiración proporciona una medida de la actividad metabólica de los frutos. Esta medida provee un medio no destructivo con el que supervisar su estado metabólico y fisiológico. Los sucesos de la senescencia y maduración a menudo son marcados por cambios bruscos en el comportamiento respiratorio (Saltveit, 2011, p. 1). En el caso de la frutillas, este parámetro toma importancia ya que debido su la alta tasa de respiración (20 a 40 mgCO₂/kg·h para 5 °C), estos frutos son altamente perecederos (Velickova et al., 2013, p. 90).

Para evaluar el efecto de los recubrimientos comestibles a base de goma tara sobre la tasa de respiración en frutillas a 5 °C, se realizó un análisis ANOVA multifactorial, la producción de CO₂ de las muestras control y recubiertas fue seguida durante 14 días. El desarrollo de la tasa de respiración (TR) de las muestras durante el almacenamiento hasta el décimo día de almacenamiento se indica en la Figura 3.18. Los recubrimientos con goma tara y lípidos afectaron significativamente ($p < 0,05$) la TR, la misma que varió levemente con el tiempo. La interacción entre estos factores no fue significativa ($p > 0,05$). Los valores de TR a 5 °C y 98 % de HR se encontraron entre 16 y 19 mgCO₂/kg·h, valores similares a los reportados por Restrepo y Aristizábal, (2010) para frutillas a 5 °C, recubiertas con gel de penca y goma carnauba (p. 259).

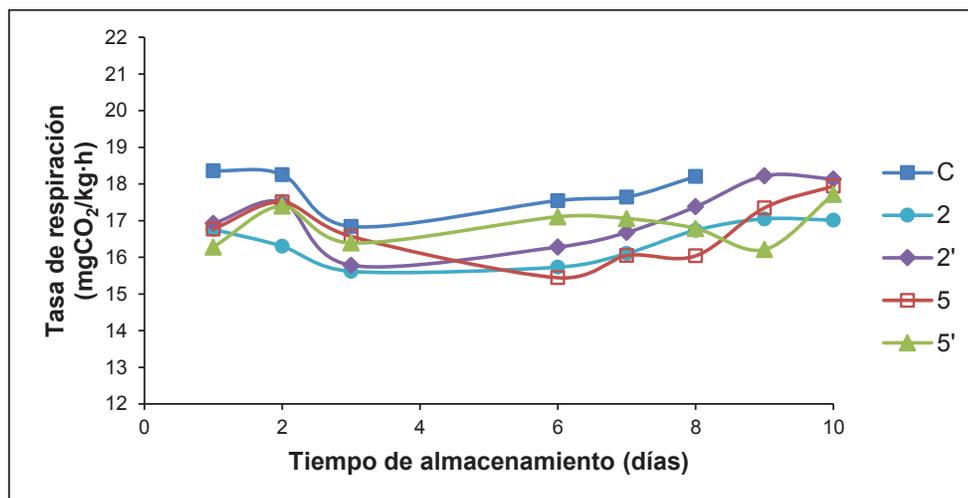


Figura 3.18. Efecto de la aplicación de recubrimientos comestibles a base de goma tara en la respiración de frutillas, almacenadas durante 14 días a 5 °C y 98 % de HR

En términos de producción de CO_2 , la TR, en las frutillas recubiertas permaneció prácticamente constante durante los primeros 10 días de almacenamiento, para todos los tratamientos. A partir del octavo días en las frutillas control, y el día 10 en las frutillas recubiertas, existió un aumento progresivo de la TR, dicho incremento no corresponde a un período climatérico, en cambio, es probable que se dé por el crecimiento, visualmente inspeccionado, del moho gris en los frutos. Por esto no se muestran los datos para estos días en la figura anterior. Este moho ocasiona daños en los tejidos y favorece procesos fermentativos que aportan CO_2 (Perdones et al., 2012, p. 30).

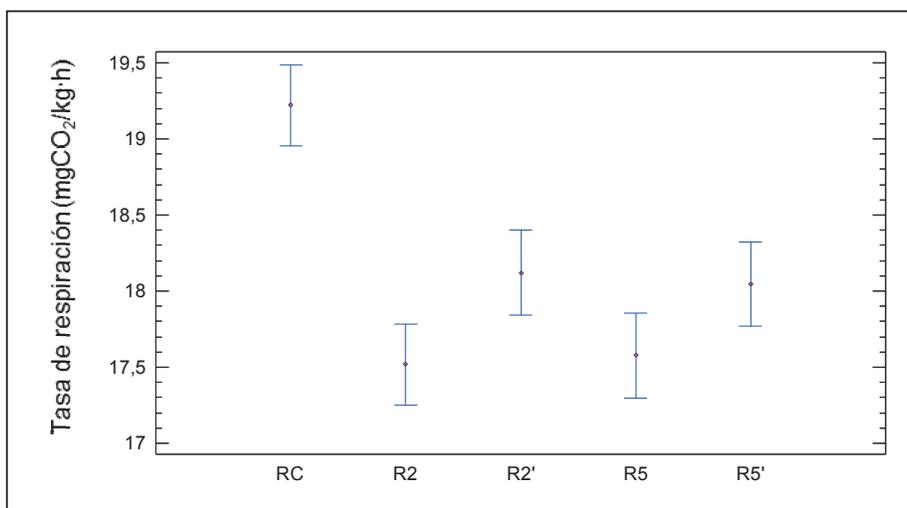


Figura 3.19. Tasa de respiración con un nivel de confianza del 95 %, para los diferentes recubrimientos

La Figura 3.19 exhibe los intervalos LSD para la tasa de respiración de frutilla, para cada uno de los tratamientos. Se observan diferencias significativas ($p < 0,05$) por efecto del tratamiento. Según los resultados obtenidos se establece que este tipo de recubrimientos reducen la permeabilidad a los gases y aumentan el contenido de CO_2 en la superficie del fruto, por lo que la tasa de respiración se ve afectada.

Por otra parte también se observó que, aunque no existe diferencia significativa entre los tratamientos completos (R2 y R5) y diluidos (R2' y R5'), los recubrimientos completos revelaron una tendencia mayor a disminuir la actividad respiratoria, posiblemente por la influencia del espesor de la película en la permeabilidad a los gases. Puede ser, además, que la menor viscosidad de los tratamientos R2' y R5'

no facilitó la infiltración del revestimiento en los poros (Alonso y Alique, 2004, p. 536).

Se esperaba que las frutillas con la formulación R5 (30 % de goma tara), presentara una mayor reducción de la tasa de respiración, sin embargo a pesar de que su promedio fue menor, no se encontró diferencia estadísticamente significativa con la formulación R2, ni con las formulaciones diluidas. Al octavo día de almacenamiento el valor de respiración de las frutillas recubiertas con la formulación R5 fue de 16,04 mgCO₂/kg·h mientras que en las frutillas con el recubrimiento R2 el valor fue de 16,73 mgCO₂/kg·h. La mayor influencia en la reducción de la tasa de respiración fue dada por el contenido de polisacárido en la formulación (Dhall, 2013, p. 440). La adición de plastificantes no afectó sólo al módulo de elasticidad y propiedades mecánicas, sino también a la resistencia de los recubrimientos a la permeación de gases (Han, 2014, p. 220).

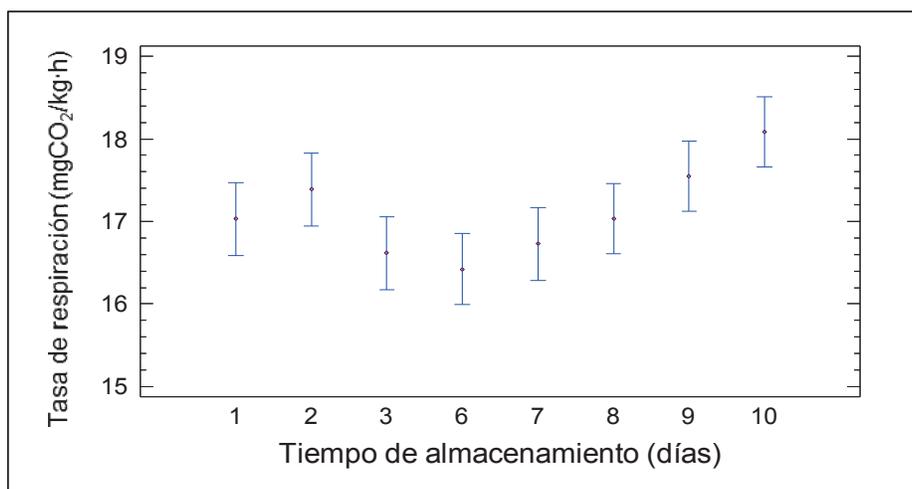


Figura 3.20. Tasa de respiración para los tratamientos con recubrimiento, con un nivel de confianza del 95 %, para el factor tiempo de almacenamiento

Con respecto al comportamiento respiratorio de las frutillas recubiertas durante los 10 días de almacenamiento, se muestran 3 grupos homogéneos ($p < 0,05$). En la Figura 3.20 muestra el gráfico de media (intervalos LSD) de la tasa de respiración para todos los tratamientos con recubrimiento con respecto al tiempo de almacenamiento, se observa que los 10 primeros días son estadísticamente iguales, presentándose dos grupos homogéneo similares entre sí. Para todos los

tratamientos con recubrimientos, las medidas posteriores como se indicó anteriormente están influenciadas por acumulación de CO₂ debido a la presencia de hongos.

Los recubrimientos basados en polisacáridos tienen una baja permeabilidad al CO₂ y O₂, esto se relaciona con el retraso del período de senescencia y la extensión de la vida útil de los frutos tratados (García et al., 2001, p. 267). En general, las concentraciones altas de polisacáridos en un recubrimiento reducen la presión parcial del oxígeno y la pérdida de agua. Los recubrimientos afectan la resistencia a la difusión de gases, gracias a que bloquean los poros en la superficie de los frutos (Alonso y Alique, 2004, p. 536). La reducción del intercambio gaseoso entre las frutillas y su entorno debido al uso de recubrimientos redujo los niveles de oxígeno y alteró el metabolismo respiratorio (Dhall, 2013, p. 455).

Las frutillas recubiertas mostraron niveles de tasa respiratoria menores a las no recubiertas. Este mismo efecto fue observado para frutillas recubiertas con HPMC, donde las muestras recubiertas presentaron niveles ligeramente menores (Pastor, 2010, p. 97). En otro trabajo, las frutillas con recubrimiento no mostraron cambios en su actividad respiratoria hasta el décimo día de almacenamiento, con valores de tasa de respiración entre 23,72 y 22,05 mgCO₂/kg·h, en comparación con los frutos control, que obtuvieron una curva ascendente hasta registrar, en promedio, 41,88 mgCO₂/kg·h en el día 10 (Restrepo y Aristizábal, 2010, p. 259). Perdonés et al., (2012) muestran, en términos de CO₂, una tasa prácticamente constante a lo largo de almacenamiento para el control y muestras de frutilla recubiertas con quitosano. Adicionalmente, el uso de aceite esencial en recubrimientos provocó una reducción progresiva de la tasa de respiración (TR) hasta los 7 días de almacenamiento. Asimismo, se observaron valores de TR ligeramente más bajos para las muestras recubiertas que para las de control (p. 32).

En el tratamiento control existió un período de tasa de respiración uniforme hasta el séptimo día. La vida útil del producto se estableció hasta este día, corroborado por observaciones in situ de presencia del moho gris. Los días posteriores al décimo en los tratamiento con recubrimientos y posteriores al séptimo en el RC,

presentaron tasa de respiración altas, en comparación a las obtenidas anteriormente, debido a un ataque fúngico evidente, que se encontraba en un porcentaje mayor al 50 % de los frutos sin recubrir y en menor medida para los frutos recubiertos, esto se puede observar en las Figuras 3.21 y 3.22, que presentan frutillas con recubrimiento y sin él, al décimo cuarto día de almacenamiento.



Figura 3.21. Frutillas (*Fragaria ananassa* cv. Albión) sin recubrimiento, luego de 14 días de almacenamiento a 5 °C



Figura 3.22. Frutillas (*Fragaria ananassa* cv. Albión) recubiertas con la formulación R5, luego de 14 días de almacenamiento a 5 °C

Se puede concluir que los recubrimientos comestibles a base de goma tara lograron reducir la actividad respiratoria y el proceso de senescencia de los frutos, y así alargar su vida útil 3 días posteriores (10 días) a la vida útil de los frutos control. La disminución de la TR originada por el uso de recubrimientos en frutillas se observó algunos estudios, con recubrimientos a base de almidón. Estos trabajos presentaron una vida útil del producto de 10 y 15 días (García et al., 2001; Perdonés et al., 2012; Restrepo y Aristizábal, 2010; Velickova et al., 2013).

3.5.5. ANÁLISIS SENSORIAL

La calidad sensorial de las muestras fue evaluada por 12 jueces semi-entrenados, a cada tiempo de almacenamiento (0, 4 y 8 días), a través de una prueba triangular y un ensayo de clasificación por ordenación. La prueba triangular fue usada para la diferenciación sensorial entre los diferentes recubrimientos y las muestras control. Por otro lado, el ensayo de clasificación por ordenación permitió estimar diferencias entre las muestras con base en la intensidad relativa del brillo superficial.

3.5.5.1. Prueba Triangular

Los jueces evaluaron 7 pares distintos de combinaciones de cada uno de los recubrimientos y el tratamiento control (RC, R2, R2', R5 y R5'). Ya que el número máximo de respuestas que se podría haber obtenido habría sido de 12, el número mínimo de respuestas necesarias para lograr un nivel de significación del 95 % fue de 8 (Anexo VIII). Al día 0, no existieron diferencias significativas, en cuanto a sabor y olor, para todas las series a excepción del par RC-R5. Al cuarto días no se mostraron diferencias significativas en ninguna de las series y en el octavo día se encontró una diferencia significativa solo para la serie RC-R5'.

Se puede notar que los jueces no fueron, en su mayoría, capaces de discriminar las muestras recubiertas de las muestras control y diferenciar entre las muestras recubiertas por su composición. La discriminación entre pares con una composición

completa (R2-R5) o entre composiciones diluidas (R2'-R5'), al resultar similares pudo dificultar la diferenciación, como se corrobora por el número de aciertos en estas series. De entre las muestras, las que proporcionaron menor semejanza con las frutillas control fueron las recubiertas con las formulaciones R5 y R5', que a los 0 y 8 días presentaron diferencias estadísticamente significativas.

No se reportaron sabores ni olores extraños en ninguno de los ensayos. Se considera que frutos recubiertos con un recubrimiento compuesto a base de goma tara muestran una disminución significativa del aroma y sabor, con respecto a las muestras recubiertas con formulaciones sin lípidos y no recubiertas, probablemente por el efecto de enmascaramiento (Perdones et al., 2012, p. 40). Sin embargo, este efecto no fue detectado por los panelistas.

En frutillas recubiertas con quitosano, el recubrimiento no mostró un beneficio adicional en la calidad sensorial. Sin embargo, se identificaron diferencias significativas entre las frutillas frescas y las almacenadas durante 1 semana. Las frutillas frescas tuvieron puntuaciones sensoriales significativamente más altas que las frutillas de 1 semana, irrecusablemente debido al deterioro de la calidad poscosecha durante el almacenamiento (Han et al., 2006, p. S174)

3.5.5.2. Ensayo de clasificación por ordenación

Los panelistas ordenaron en orden decreciente de brillo las 5 muestras de los tratamientos correspondientes, utilizando una escala ordinal. Se evaluaron los valores para un nivel de significación del 95 % mediante una prueba de Friedman (Foreman y Corder, 2011, p. 38) y se contrastó la hipótesis nula, en la que los resultados de cada una de las formulaciones tienen la misma distribución de probabilidad (misma mediana), frente a suponer que por lo menos una de las respuestas difiere de las demás. De acuerdo a la prueba de Friedman se encontró una diferencia estadísticamente significativa entre las medianas de los diferentes tratamientos. Para determinar qué medianas fueron significativamente diferentes se realizó un diagrama de caja y bigotes para cada período de almacenamiento. De

acuerdo a este método gráfico, si las muescas de dos cajas no se superponen existe un 95 % de probabilidad de que sus medianas difieran. (Doyle, 2013)

La diferencia de brillo en las muestras por efecto de la aplicación de los recubrimientos a base de tara fue perceptible para todos los jueces y en todos los tratamientos. Generalmente se asignaron valores iguales a los recubrimientos completos, R2 y R5, así como entre los recubrimientos diluidos, R2' y R5'. Los panelista prefirieron el aspecto de las frutillas sin recubrimientos con respecto a las recubiertas, en todas las salidas. Debido posiblemente a la presencia de ligeras manchas blanquecinas y menor brillo en la superficie, advertido por algunos de los jueces, como consecuencia de la aplicación de recubrimientos compuestos. Este efecto viene dado por el carácter de emulsión de los recubrimientos comestibles compuestos (Hagenmaier y Baker, 1997, p. 349).

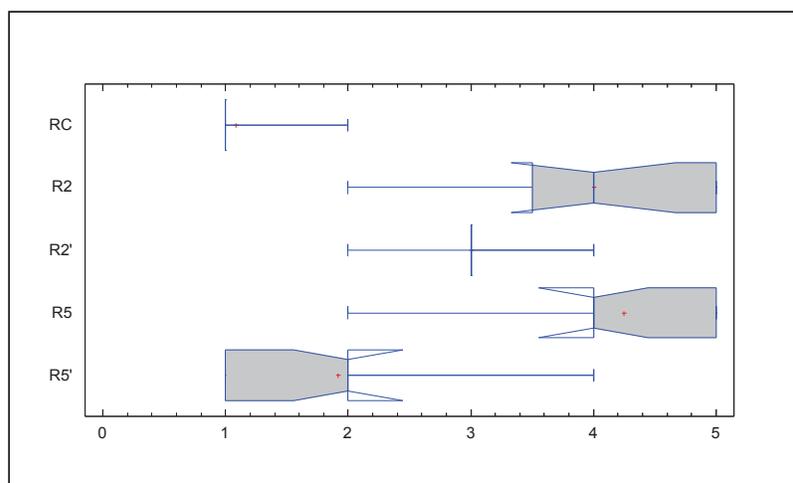


Figura 3.23. Diagrama de cajas y bigotes de la clasificación por ordenación para brillo en frutilla recubierta y sin recubrir, al día 0 de almacenamiento

Como se observa en la Figura 3.23, en el inicio del almacenamiento, existió una diferencia estadísticamente significativa entre las medianas de los distintos tratamientos, a excepción de los pares R2 y R5 que presentaron muescas superpuestas por lo que fueron estadísticamente iguales. Los tratamientos control y R2' no presentaron dispersión en sus datos. Los tratamientos en orden decreciente de brillo sensorial fueron: RC, R5', R2' y R2-R5. El valor de brillo sensorial fue influenciado no solo por la presencia de recubrimientos,

adicionalmente, el brillo fue menor para las formulaciones enteras, afectado por la concentración del recubrimiento y a su vez por el contenido de lípidos en los mismos.

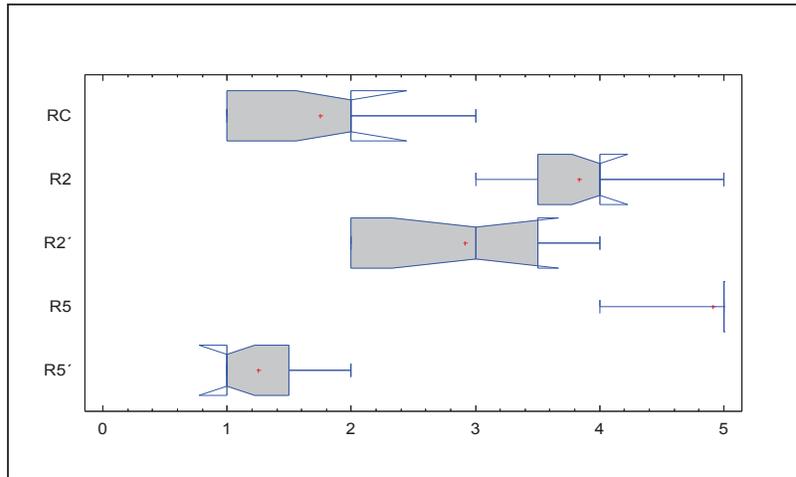


Figura 3.24. Diagrama de cajas y bigotes de la clasificación por ordenación para brillo en frutilla recubierta y sin recubrir, al cuarto día de almacenamiento

Como se muestra en la Figura 3.24, para el cuarto día de almacenamiento existió una diferencia estadísticamente significativa entre todas las medianas de los tratamientos. El tratamiento R5 no presentó dispersión en sus datos y presentó el valor más bajo de brillo. Los tratamientos en orden decreciente de brillo sensorial fueron: R5', RC, R2', R2 y R5. El brillo de la muestra diluida R5' fue similar al RC.

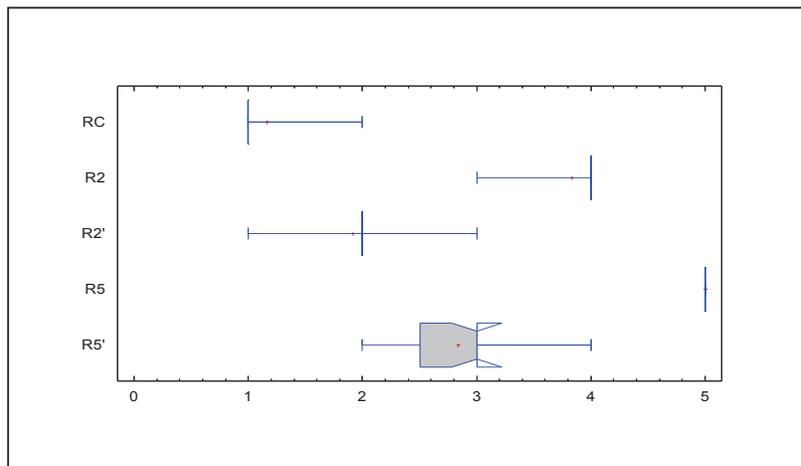


Figura 3.25. Diagrama de cajas y bigotes de la clasificación por ordenación para brillo en frutilla recubierta y sin recubrir, al octavo día de almacenamiento

En la Figura 3.25 se muestra el diagrama de cajas y bigotes para brillo en el octavo día de almacenamiento, en esta salida existió diferencia estadísticamente significativa entre todas las medianas de los tratamientos. El orden de los datos fue más uniforme, la diferencia entre los tratamientos fue mayormente observable para los panelistas. Los tratamientos en orden decreciente de brillo sensorial fueron: RC, R2', R5', R2 y R5.

El brillo en la frutillas viene dado por la intensidad del color rojo de las mismas, el enrojecimiento se debe principalmente al pelargonidin-3-glucósido cuyo contenido aumenta con la senescencia (Velickova et al., 2013, p. 90). Los plastificantes jugaron un papel importante en el mantenimiento de luminosidad de frutillas recubiertas con almidón. Sin embargo, el efecto del plastificante en el brillo solamente fue significativo en las formulaciones que no contenían lípidos (García et al., 2001, p. 270). Los recubrimientos compuestos a base de tara disminuyeron el brillo al bloquear la superficie del producto, el mayor efecto viene dado por el contenido de lípidos, ya que películas de goma de tara pura mostraron ser transparentes.

En otros trabajos, jueces evaluaron muestra de frutilla recubierta con quitosano y lípidos como menos brillante que las muestras recubiertas con quitosano puro, aunque considerando la diferencia con las muestras no recubiertas, estas no fueron significativas (Perdones et al., 2012, p. 40). El efecto negativo en el brillo sensorial de recubrimientos compuestos basados en polisacáridos (HPMC, BW y GL), ha sido reportado para naranjas recubiertas (Valencia-Chamorro, 2009, p. 146). En uvas recubiertas con HMPC solo, los recubrimientos lograron aumentar significativamente el brillo de las muestras (Pastor et al., 2011, p. 69). Cerezas recubiertas con el recubrimiento comercial "*Food Coat*" probaron ser más brillantes y redujeron la deshidratación superficial; sin embargo, este recubrimiento dio a las cerezas una apariencia visual húmeda, no deseada (Alonso y Alique, 2004, p. 538). La luminosidad, medida experimentalmente en frutillas recubiertas con gelatina, disminuyó tanto en los frutos tratados como en los frutos sin recubrimiento y no hubo diferencia significativa entre los diferentes tratamientos a lo largo del período de almacenamiento (Trejo-Márquez et al., 2007, p. 236).

3.6. ESTIMACIÓN DE COSTOS DE IMPLEMENTACIÓN DE LOS TRATAMIENTOS POSCOSECHA

La cuantificación de los costos de implementación proporciona datos para un análisis técnico-económico posterior y toma de decisiones financieras. Este es un análisis rápido que favorecerá una futura realización de proyectos.

El tratamiento poscosecha evaluado en este apartado fue la aplicación de un recubrimiento comestible compuesto en frutillas frescas de la variedad Albión, provenientes de la hacienda Puichig en Machachi, Pichincha, Ecuador. La composición del recubrimiento utilizado sería la del tratamiento R5, es decir 2 % de sólidos y una composición en base seca de 10 % glicerol, 30 % goma tara, 30 % goma laca y 30 % cera de abeja, todos estos materiales de grado alimenticio.

La estimación de los costos para la aplicación de los tratamientos poscosecha se realizó para 100 kg de frutilla. La hacienda Puichig comercializa de 80 a 100 kg por semana. Luego de aplicado el tratamiento, las frutillas se empacarían en envases perforados de polietilentereftalato (PET) de 500 gramos. Los costos de los equipos, el montaje e importación de los mismos se muestran en la Tabla 3.7.

Tabla 3.7. Costo total de equipos necesarios para la aplicación de recubrimientos comestibles en frutilla, como tratamiento poscosecha

Equipo	Cantidad	Costo (USD)
Homogeneizador industrial IKA ULTRA-TURRAX® ¹	1	4 009,00
Ventilador industrial de circulación, lavable. 1/3 HP ²	2	1 158,00
Plancha de acero inoxidable (1,2 x 1,2 m) ³	1	34,84
Destilador de agua manual, comercial 12 gal/día ⁴	1	699,99
SUBTOTAL		5 901,83
Montaje e instalación ⁵		1 475,46
Impuestos e importación ⁶		2 346,80
TOTAL		9 724,08

¹ Dutscher Scientific, ² IndustrialFansDirect.com, ³ DIPAC: productos de acero, ⁴ APSWATER, ^{5,6} 25 y 40 % del subtotal y del precio neto de equipos respectivamente.

Los equipos necesarios para la implementación de este tratamiento poscosecha serían los mismos utilizados en la experimentación, pero con una capacidad mayor, es decir un homogeneizador de cizalla con una capacidad mínima de 30 kg, ventiladores y tanques de acero inoxidable, todos ellos de corte industrial. La capacidad del tanque de lavado sería de 100 L, mientras que la del tanque sumersión, con base en el volumen de recubrimiento utilizado en la experimentación, sería de 50 L. En la Tabla 3.8 se detallan los costos necesarios por semana, para la implementación del tratamiento poscosecha.

Tabla 3.8. Costos de la aplicación de un recubrimiento comestible como tratamiento poscosecha para extender la vida útil de frutillas (*Fragaria ananassa* cv. Albión.)

Parámetros	Costo unitario (USD)	Unidad	Cantidad	Costo total (USD)
Materia prima				
Frutillas	2,50	kg	100	250,00
Cera de abeja	0,03	g	300	9,00
Goma laca	0,05	g	300	15,00
Goma tara	1,50	kg	0,30	0,45
Glicerol	66,01	L	0,12	7,59
Insumos				
Cloro	0,02	mL	142	2,84
Envases perforados PET	0,15	unidad	200	30,00
Mallas plásticas	0,40	m ²	1	0,40
Mano de obra directa				
Trabajadores	85,00	p/semana	2	170
Mano de obra indirecta				
Control de calidad	225,00	p/semana	1	225
Servicios básicos				
Agua	0,72	m ³	0,15	0,11
Energía eléctrica	0,09	kW/h	0,94	0,08
Mantenimiento				
Total equipos	9724,08	semanas	52	9,35
Depreciación de equipos				
Total equipos	9724,08	semanas	780	1,12
TOTAL				470,95

La estimación de costos de implementación se realizó en función de los costos de materia prima e insumos, mano de obra, servicios básicos, mantenimiento y depreciación de equipos. El coste de la energía eléctrica se obtuvo en función del tiempo de utilización de los ventiladores y el homogeneizador, los cuales permanecerán encendidos durante 4 y 2 horas al día respectivamente. El agua se estimó con base en la cantidad ocupada para lavado, desinfección y la utilizada para los recubrimientos. El costo de mantenimiento se estimó como el 5 % del costo total del equipo y para la depreciación se consideró un tiempo de 10 años.

El costo por envase PET de 500 gramos de frutilla sería \$ 2,35 luego del tratamiento con recubrimiento, la diferencia de precios con respecto a 500 gramos de frutillas sin recubrir y sin envasar sería de \$ 1,10. El precio de venta al público, con una utilidad del 25 %, sería de \$ 2,94 para el envase de 500 g.

El precio de venta al público designado para este tratamiento no es competitivo en comparación con los costos que tiene la frutilla en mercados locales y el mercado mayorista con valores entre \$1,50 y \$2,00 por kilogramo (1 kg), adicionalmente, el precio de un envase PET con 500 gramos de frutillas en un supermercado local bordea los \$2,00. Sin embargo el mayor tiempo de vida útil (3 días posteriores) le infiere una ventaja a las frutillas tratadas para una comercialización más amplia en autoservicios y una posible venta en territorios más apartados.

4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

4.1. CONCLUSIONES

- De las 65 emulsiones compuestas desarrolladas en base a goma de tara y mezclas con lípidos (BW y GL) se seleccionaron únicamente cinco formulaciones para el estudio del efecto de la composición de lípidos en la estabilidad y en las propiedades físicas, químicas y reológicas de las emulsiones.
- Se comprobó que la presencia de lípidos afectó significativamente las propiedades físico-químicas de las emulsiones. En estas emulsiones la distribución de los glóbulos de lípidos fue homogénea y la viscosidad fue considerablemente mayor a la de otras emulsiones utilizadas en recubrimientos aplicados a frutos. De las emulsiones estudiadas las tres formulaciones con mayor porcentaje de GL probaron ser estables.
- Se seleccionó la emulsión con el contenido de lípidos en base seca del 30 % de goma laca y 30 % de cera de abeja, que formaba una emulsión estable de acuerdo a las propiedades físicas, químicas y reológicas de dicha emulsión
- Se comprobó que la presencia de glicerol (GLY) y de ácido esteárico (AE), como plastificante y emulsificante respectivamente, afectó a las propiedades mecánicas y de barrera de las películas compuestas a base de goma tara.
- Se determinó que la cantidad añadida de GLY aumentó significativamente la permeabilidad al vapor de agua y mostró un efecto significativo en el porcentaje de elongación con un valor de 25 % para la formulación R2 (20 % GLY).
- Se evidenció que las propiedades mecánicas y de barrera se vieron afectadas negativamente por la presencia de AE y también se observó aglomeración de lípidos en las películas que contenían 6 % de AE (R4 y R8),

relacionando este efecto con la cantidad de AE añadida mas no con la composición de lípidos.

- Se notó que la aplicación del recubrimiento R5 en frutillas fue efectiva en cuanto a la reducción de la pérdida de peso y mantenimiento de la firmeza. Adicionalmente, los recubrimientos comestibles a base de goma tara disminuyeron significativamente la tasa de respiración y por lo tanto el deterioro poscosecha de los frutos, para así alargar su vida útil por diez días; esto es, tres días más que la vida útil de los frutos control.
- En el análisis sensorial se percibió menor brillo en las frutillas recubiertas en relación con las frutillas sin recubrimiento y no se reportó presencia de sabores ni olores extraños en todas las formulaciones.

4.2. RECOMENDACIONES

- Utilizar otros plastificantes y emulsificantes en la composición de las películas de goma tara para estudiar el efecto de su concentración y su afectación en las propiedades de las películas.
- Estudiar el efecto del tiempo de almacenamiento en las propiedades mecánicas de las películas a base de goma tara, con el fin de relacionar el tiempo de vida y las características de las películas.
- Analizar la microestructura molecular de las películas mediante ensayos de microscopía electrónica de barrido (SEM), difracción de rayos X o calorimetría diferencial de barrido (DSC) para correlacionar con las propiedades de las mismas.
- Medir la permeabilidad al CO₂ y O₂ de las formulaciones utilizadas en la aplicación en frutilla, para ampliar el concepto de los recubrimientos en las tasa de respiración de los frutos.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Abd Alla, S., Sen, M. y El-Naggar, A. (2012). Swelling and mechanical properties of superabsorbent hydrogels based on Tara gum/acrylic acid synthesized by gamma radiation. *Carbohydrate Polymers*, 89(2), 478–485. doi:10.1016/j.carbpol.2012.03.031
2. Alikhani, M. (2014). Enhancing safety and shelf life of fresh-cut mango by application of edible coatings and microencapsulation technique. *Food Science & Nutrition*, 2(3), 210–217. doi:10.1002/fsn3.98
3. Alnicolsa del Perú S.A.C. (2002). *Todo sobre la tara*. Recuperado de <http://taninos.tripod.com> (Septiembre, 2012)
4. Alonso, J. y Alique, R. (2004). Influence of edible coating on shelf life and quality of "Picota" sweet cherries. *European Food Research and Technology*, 218(6), 535–539. doi:10.1007/s00217-004-0908-3
5. Antoniou, J., Liu, F., Majeed, H., Qazi, H. y Zhong, F. (2014). Physicochemical and thermomechanical characterization of tara gum edible films: Effect of polyols as plasticizers. *Carbohydrate Polymers*, 111, 359–365. doi:10.1016/j.carbpol.2014.04.005
6. AOAC International. (2000). *Official methods of analysis of AOAC International*. Gaithersburg, MD, EUA: AOAC International.
7. ArgenBio. (2007). *Plásticos biodegradables o bioplásticos*. Recuperado de <http://www.porquebiotecnologia.com.ar/index.php?action=cuaderno&opt=5&tipo=1¬e=48> (Octubre, 2013)
8. Arias, C. y Toledo, J. (2007). *Manual de manejo postcosecha de frutas tropicales*. Recuperado de [http://sisav.valledelcauca.gov.co/CADENAS_PDF/HORTO FRUTICOLA/Fao.%20Manual%20para%20](http://sisav.valledelcauca.gov.co/CADENAS_PDF/HORTO_FRUTICOLA/Fao.%20Manual%20para%20)

cosechas.pdf (Enero, 2015)

9. Arpaia, M. (2008). *Citrus degreening*. Recuperado de <http://ucce.ucdavis.edu/files/datastore/234-1284.pdf> (enero, 2015)
10. Arvanitoyannis, I. y Gorris, L. (1999). Edible and biodegradable polymeric materials for food packaging or coating. En Oliveira, J. y Oliveira, F. (Eds.), *Processing Foods*, (pp. 357-371). Boca Ratón, FL, EUA: CRC Press.
11. ASTM International. (2010a). *ASTM E1871-10 Guide for Serving Protocol for Sensory Evaluation of Foods and Beverages*. Recuperado de <http://www.astm.org/doiLink.cgi?E1871> (Noviembre, 2013)
12. ASTM International. (2010b). *ASTM E96/E96M-10 Standard Test Methods for Water Vapor Transmission of Materials* Recuperado de <http://www.astm.org/Standards/E96.htm> (Junio, 2013)
13. ASTM International. (2011). *ASTM E1885-04 Test Method for Sensory Analysis - Triangle Test*. Recuperado de <http://www.astm.org/doiLink.cgi?E1885> (Noviembre, 2013)
14. ASTM International. (2012). *ASTM D882-12 Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting*. Recuperado de <http://www.astm.org/Standards/D882.htm> (Junio, 2013)
15. Baldwin, E. (1994). Edible Coatings for Fresh Fruits and vegetables: Past, Present, and Future. En Krochta, J., Baldwin, E. y Nisperos-Carriedo, M. (Eds.), *Edible Coatings and Films to Improve Food Quality*, (pp. 25–64). Lancaster, PA, EUA: Technomic Publishing Co.
16. Baldwin, E., Hagenmaier, R. y Bai, J. (2012). *Edible coatings and films to improve food quality*. Boca Raton, FL, EUA: CRC Press.

17. Ballard, T. y Mallikarjunan, P. (2006). The Effect of Edible Coatings and Pressure Frying Using Nitrogen Gas on the Quality of Breaded Fried Chicken Nuggets. *Journal of Food Science*, 71(3), S259–S264. doi:10.1111/j.1365-2621.2006.tb15651.x
18. Basurto, L. (2011). *Todo sobre la Tara: Caesalpinia spinosa o Caesalpinia tinctoria*. Recuperado de <http://taninos.tripod.com/> (Septiembre, 2013)
19. Benhabiles, M., Drouiche, N., Lounici, H., Pauss, A. y Mameri, N. (2013). Effect of shrimp chitosan coatings as affected by chitosan extraction processes on postharvest quality of strawberry. *Journal of Food Measurement and Characterization*, 7(4), 215–221. doi:10.1007/s11694-013-9159-y
20. Bracho, M. (2004). *Desarrollo y caracterización de láminas biodegradables y comestibles elaboradas en base de almidones no tradicionales: Yuca (Manihot esculenta), Camote (Ipomoea batatas) y Achira (Canna edulis)* (Proyecto previo a la obtención del título de Ingeniero Químico). Escuela Politécnica Nacional, Quito, Ecuador.
21. Bravin, B., Peressini, D. y Sensidoni, A. (2004). Influence of Emulsifier Type and Content on Functional Properties of Polysaccharide Lipid-Based Edible Films. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 52(21), 6448–6455. doi:10.1021/jf040065b
22. Cabello, I. (2009). *Monografía para el cultivo de la tara Caesalpinia Spinosa (Molina) Kuntze*. Lima, Perú: Perúbiodiverso.
23. Cerqueira, M., Bourbon, A., Pinheiro, A., Martins, J., Souza, B., Teixeira, J. y Vicente, A. (2011). Galactomannans use in the development of edible films/coatings for food applications. *Trends in Food Science & Technology*, 22(12), 662–671. doi:10.1016/j.tifs.2011.07.002

24. Cerqueira, M., Lima, Á., Teixeira, J., Moreira, R. y Vicente, A. (2009). Suitability of novel galactomannans as edible coatings for tropical fruits. *Journal of Food Engineering*, 94(3-4), 372–378. doi:10.1016/j.jfoodeng.2009.04.003
25. Cerqueira, M., Pinheiro, A., Souza, B., Lima, Á., Ribeiro, C., Miranda, C. y Vicente, A. (2009). Extraction, purification and characterization of galactomannans from non-traditional sources. *Carbohydrate Polymers*, 75(3), 408–414. doi:10.1016/j.carbpol.2008.07.036
26. Chenlo, F., Moreira, R. y Silva, C. (2010). Rheological properties of aqueous dispersions of tragacanth and guar gums at different concentrations: aqueous dispersions of tragacanth and guar gums. *Journal of Texture Studies*, 41(3), 396–415. doi:10.1111/j.1745-4603.2010.00233.x
27. Chiumarelli, M. y Hubinger, M. D. (2014). Evaluation of edible films and coatings formulated with cassava starch, glycerol, carnauba wax and stearic acid. *Food Hydrocolloids*, 38, 20–27. doi:10.1016/j.foodhyd.2013.11.013
28. Chocano, A. (2009). *Recopilación Tecnológica de Agentes de textura y sus aplicaciones*. Recuperado de <http://www.chefuri.net/usuarios/download/recopilacion/recopilacion2.pdf> (Noviembre, 2013)
29. Cisneros-Zevallos, L. y Krochta, J. (2003). Dependence of Coating Thickness on Viscosity of Coating Solution Applied to Fruits and Vegetables by Dipping Method. *Journal of Food Science*, 68(2), 503–510. doi:10.1111/j.1365-2621.2003.tb05702.x
30. Debeaufort, F., Quezada-Gallo, J. y Voilley, A. (1998). Edible Films and Coatings: Tomorrow's Packagings: A Review. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 38(4), 299–313. doi:10.1080/10408699891274219

31. De la Cruz, P. (2004). Aprovechamiento integral de la Tara (*Caesalpinia spinosa*). *Revista Del Instituto de Investigación FIGMMG*, 7(14), 64–73.
32. Dhall, R. (2013). Advances in Edible Coatings for Fresh Fruits and Vegetables: A Review. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 53(5), 435–450. doi:10.1080/10408398.2010.541568
33. Díaz, G., Pérez, L., Hernández, L. y Ramírez, M. (2010). Desarrollo de un recubrimiento comestible a base de mucílago de linaza y quitosano y su aplicación (pp. FH1341–FH1346). Presentado en *XII Congreso Nacional de Ciencia y Tecnología de Alimentos*, Guanajuato, México.
34. Doyle, D. (2013). *Notched Box Plots*. Recuperado de <https://sites.google.com/site/davidsstatistics/home/notched-box-plots> (Octubre, 2014)
35. Driscoll, S. (1998). *The basics of testing plastics: mechanical properties, flame exposure, and general guidelines*. West Conshohocken, PA, EUA: ASTM Internacional.
36. Fabra, M., Pérez-Masiá, R., Talens, P. y Chiralt, A. (2011). Influence of the homogenization conditions and lipid self-association on properties of sodium caseinate based films containing oleic and stearic acids. *Food Hydrocolloids*, 25(5), 1112–1121. doi:10.1016/j.foodhyd.2010.10.008
37. Fadini, A., Rocha, F., Alvim, I., Sadahira, M., Queiroz, M., Alves, R. y Silva, L. (2013). Mechanical properties and water vapour permeability of hydrolysed collagen–cocoa butter edible films plasticised with sucrose. *Food Hydrocolloids*, 30(2), 625–631. doi:10.1016/j.foodhyd.2012.08.011
38. Falguera, V., Quintero, J., Jiménez, A., Muñoz, J. e Ibarz, A. (2011). Edible films and coatings: Structures, active functions and trends in their use. *Trends in Food Science & Technology*, 22(6), 292–303.

39. Food and Drug Administration (FDA). (2014). *Generally Recognized as Safe (GRAS)*. Recuperado de <http://www.fda.gov/Food/IngredientsPackagingLabeling/GRAS/> (Enero, 2015)
40. Ferreira, A., Torres, C., Freitas, F., Reis, M., Alves, V. y Coelho, I. (2014). Biodegradable films produced from the bacterial polysaccharide FucoPol. *International Journal of Biological Macromolecules*, 71, 111–116. doi:10.1016/j.ijbiomac.2014.04.022
41. Foreman, D. y Corder, G. (2011). *Nonparametric statistics for non-statisticians a step-by-step approach*. Recuperado de <http://rbdigital.oneclickdigital.com> (Noviembre, 2013)
42. García, M., Martino, M. y Zaritzky, N. (2000). Lipid Addition to Improve Barrier Properties of Edible Starch-based Films and Coatings. *Journal of Food Science*, 65(6), 941–944. doi:10.1111/j.1365-2621.2000.tb09397.x
43. García, M., Martino, M. y Zaritzky, N. (2001). Composite starch-based coatings applied to strawberries (*Fragaria ananassa*). *Nahrung/Food*, 45(4), 267–272.
44. García, M., Pinotti, A., Martino, M. y Zaritzky, N. (2009). Characterization of Starch and Composite Edible Films and Coatings. En Huber, K. y Embuscado, M. (Eds.). *Edible Films and Coatings for Food Applications*, (pp. 169–209). New York, NY: Springer New York.
45. Gennadios, A., McHugh, T., Weller, C. y Krochta, J. (1994). Edible Coatings and Films Based on Proteins. En Krochta, J., Baldwin, E. y Nisperos-Carriedo, M. (Eds.). *Edible Coatings and Films to Improve Food Quality* (pp. 201–277). Lancaster, PA, EUA: Technomic Publishing Co.

46. Gontard, N., Guilbert, S. y Cuq, J-L. (1993). Water and Glycerol as Plasticizers Affect mechanical and Water Vapor Barrier Properties of an Edible Wheat Gluten Film. *Journal of Food Science*, 58(1), 206–211.
47. Greener, I. y Fennema, O. (1994). Edible Films and Coatings: Characteristics, Formation, Definitions, and testing methods. En Krochta, J., Baldwin, E. y Nisperos-Carriedo, M. (Eds.). *Edible Coatings and Films to Improve Food Quality* (pp. 1–24). Lancaster, PA, EUA: Technomic Publishing Co.
48. Gutiérrez, H., Vara, R., Gutiérrez, P., Téllez, C. y Temblador, M.del C. (2004). *Análisis y diseño de experimentos*. México: McGraw Hill.
49. Hagenmaier, R. y Baker, R. (1997). Edible Coatings from Morpholine-Free Wax Microemulsions. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 45, 349–352.
50. Han, C., Lederer, C., McDaniel, M. y Zhao, Y. (2006). Sensory Evaluation of Fresh Strawberries (*Fragaria ananassa*) Coated with Chitosan-based Edible Coatings. *Journal of Food Science*, 70(3), S172–S178. doi:10.1111/j.1365-2621.2005.tb07153.x
51. Han, J. (2014). Edible Films and Coatings. En Han, J. (Ed.). *Innovations in Food Packaging*, (2da Ed., pp. 213–255). Plano, TX, EUA: Elsevier.
52. Han, J. y Gennadios, A. (2005). Edible films and coatings: review. En Han, J. (Ed.). *Innovations in food packaging*, (pp. 239–262). Oxford, Inglaterra: Elsevier Academic.
53. Haq, M., Hasnain, A. y Azam, M. (2014). Characterization of edible gum cordia film: Effects of plasticizers. *LWT - Food Science and Technology*, 55(1), 163–169. doi:10.1016/j.lwt.2013.09.027

54. Hatakeyama, T. y Hatakeyama, H. (2005). Polysaccharides from Plants. En Simon, J (Ed.). *Thermal Properties of Green Polymers and Biocomposites* (Vol. 4, pp. 131–169). Dordrecht, Países bajos: Springer Netherlands.
55. Hernández, E. (1994). Edible Coatings from Lipid and Resins. En Krochta, J., Baldwin, E. y Nisperos-Carriedo, M. (Eds.). *Edible Coatings and Films to Improve Food Quality* (pp. 279–303). Lancaster, PA, EUA: Technomic Publishing Co.
56. Hernández-Muñoz, P., López-Rubio, A., del-Valle, V., Almenar, E. y Gavara, R. (2004). Mechanical and Water Barrier Properties of Glutenin Films Influenced by Storage Time. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 52(1), 79–83. doi:10.1021/jf034763s
57. Jongjareonrak, A., Benjakul, S., Visessanguan, W. y Tanaka, M. (2006). Effects of plasticizers on the properties of edible films from skin gelatin of bigeye snapper and brownstripe red snapper. *European Food Research and Technology*, 222(3-4), 229–235. doi:10.1007/s00217-005-0004-3
58. Jost, V., Kobsik, K., Schmid, M. y Noller, K. (2014). Influence of plasticiser on the barrier, mechanical and grease resistance properties of alginate cast films. *Carbohydrate Polymers*, 110, 309–319. doi:10.1016/j.carbpol.2014.03.096
59. Jouki, M., Khazaei, N., Ghasemlou, M. y HadiNezhad, M. (2013). Effect of glycerol concentration on edible film production from cress seed carbohydrate gum. *Carbohydrate Polymers*, 96(1), 39–46. doi:10.1016/j.carbpol.2013.03.077

60. Kader, A. (2002). Postharvest Biology and Technology: An Overview. En Kader, A. (Ed.). *Postharvest technology of horticultural crops* (3ra Ed., pp. 39-49). Oakland, CA, EUA: University of California.
61. Kim, K., Ko, C. y Park, H. (2002). Mechanical Properties, Water Vapor Permeabilities and Solubilities of High Carboximethylated Starch-Based Edible Films. *Journal of Food Science*, 67(1), 218–222.
62. Kurt, A. y Kahyaoglu, T. (2014). Characterization of a New Biodegradable Edible Film Made from Salep Glucomannan. *Carbohydrate Polymers*, 104, 50–58. doi:10.1016/j.carbpol.2014.01.003
63. Lacroix, M. y Vu, K. (2014). Edible Coating and Film Materials. En Han, J. (Ed.). *Innovations in Food Packaging*, (2da Ed., pp. 277–304). Plano, TX, EUA: Elsevier.
64. Lyklema, J. (2005). *Soft colloids*. Amsterdam; Países bajos: Elsevier Academic Press.
65. Maftoonazad, N. y Ramaswamy, H. (2005). Postharvest shelf-life extension of avocados using methyl cellulose-based coating. *LWT - Food Science and Technology*, 38(6), 617–624. doi:10.1016/j.lwt.2004.08.007
66. Mantilla, N., Castell-Perez, M., Gomes, C. y Moreira, R. (2013). Multilayered antimicrobial edible coating and its effect on quality and shelf-life of fresh-cut pineapple (*Ananas comosus*). *LWT - Food Science and Technology*, 51(1), 37–43. doi:10.1016/j.lwt.2012.10.010
67. Martinez, P. (2007). *Comparación de tres métodos de extracción de la goma de la semilla de acacia tres espinas (Gleditsia triacanthos L.)* (Memoria de Título). Universidad de Chile, Santiago de Chile, Chile.

68. Mayachiew, P. y Devahastin, S. (2008). Comparative Evaluation of Physical Properties of Edible Chitosan Films Prepared by Different Drying Methods. *Drying Technology*, 26(2), 176–185. doi:10.1080/07373930701831309
69. McHugh, T., Avena-Bustillos, R. y Krochta, J. (1993). Hydrophilic Edible Films: Modified Procedure for Water Vapor Permeability and Explanation of Thickness Effects. *Journal of Food Science*, 58(4), 899–903.
70. McHugh, T. y Krochta, J. (1994). Permeability Properties of Edible Films. En Krochta, J., Baldwin, E. y Nisperos-Carriedo, M. (Eds.). *Edible Coatings and Films to Improve Food Quality*, (pp. 139–187). Lancaster, PA, EUA: Technomic Publishing Co.
71. Mehvar, G. y Han, J. (2006). Physical and Mechanical Properties of High-amylose Rice and Pea Starch Films as Affected by Relative Humidity and Plasticizer. *Journal of Food Science*, 69(9), E449–E454. doi:10.1111/j.1365-2621.2004.tb09929.x
72. Minolta Co., Ltd. (1988). *Chroma Meter, Instruction Manual*. Osaka, Japón: Minolta.
73. Mirhosseini, H. y Amid, B. (2012). A review study on chemical composition and molecular structure of newly plant gum exudates and seed gums. *Food Research International*, 46(1), 387–398. doi:10.1016/j.foodres.2011.11.017
74. Morillon, V., Debeaufort, F., Blond, G., Capelle, M. y Voilley, A. (2002). Factors Affecting the Moisture Permeability of Lipid-Based Edible Films: A Review. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 42(1), 67–89. doi:10.1080/10408690290825466

75. Muschin, T. y Yoshida, T. (2012). Structural analysis of galactomannans by NMR spectroscopy. *Carbohydrate Polymers*, 87(3), 1893–1898. doi:10.1016/j.carbpol.2011.08.059
76. Nair, S., Jyothi, A., Sajeev, M. y Misra, R. (2011). Rheological, mechanical and moisture sorption characteristics of cassava starch-konjac glucomannan blend films. *Starch/Stärke*, 63, 728–739. doi:10.1002/star.201100051
77. Narváez-Trujillo, A., Calvo, A. y Troya, A. (2009). *Las poblaciones naturales de la tara (Caesalpinia spinosa) en el Ecuador: una aproximación al conocimiento de la diversidad genética y el contenido de taninos a través de estudios moleculares y bioquímicos*. Recuperado de http://www.bosquesandinos.info/ECOBONA/tarapuce/PUCE%20tara,%20web_Parte1.pdf (Junio, 2014)
78. Navarro, M. (2007). *Efecto de la composición de recubrimientos comestibles a base de hidroxipropilmetilcelulosa y cera de abeja en la calidad de ciruelas, naranjas y mandarinas* (Tesis Doctoral). Universidad Politécnica de Valencia, Valencia, España.
79. Nieto, M. (2009). Structure and Function of Polysaccharide Gum-Based Edible Films and Coatings. En Huber, K. y Embuscado, M. (Eds.). *Edible Films and Coatings for Food Applications*, (pp. 57–112). New York, NY, EUA: Springer New York.
80. Nisperos-Carriedo, M. (1994). Edible Coatings and Films Based on Polysaccharides. En Krochta, J., Baldwin, E. y Nisperos-Carriedo, M. (Eds.). *Edible Coatings and Films to Improve Food Quality*, (pp. 305–335). Lancaster, PA, EUA: Technomic Publishing Co.
81. Nunes, M., Brecht, J., Morais, A. y Sargent, S. (2006). Physicochemical changes during strawberry development in the field compared with

- those that occur in harvested fruit during storage. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 86(2), 180–190. doi:10.1002/jsfa.2314
82. Nussinovitch, A., Ward, G. y Lurie, S. (1996). Nondestructive Measurement of Peel Gloss and Roughness to Determine Tomato Fruit Ripening and Chilling Injury. *Journal of Food Science*, 61(2), 383–387. doi:10.1111/j.1365-2621.1996.tb14199.x
83. Olivas, G. y Barbosa-Cánovas, G. (2005). Edible Coatings for Fresh-Cut Fruits. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 45(7-8), 657–670. doi:10.1080/10408690490911837
84. Olivas, G. y Barbosa-Cánovas, G. (2009). Edible Films and Coatings for Fruits and Vegetables. EN Huber, K. y Embuscado, M. (Eds.). *Edible Films and Coatings for Food Applications*, (pp. 211–244). New York, NY, EUA: Springer New York.
85. Ornelas-Paz, J., Yahia, E., Ramírez-Bustamante, N., Pérez-Martínez, J., Escalante-Minakata, M. del P., Ibarra-Junquera, V. y Ochoa-Reyes, E. (2013). Physical attributes and chemical composition of organic strawberry fruit (*Fragaria x ananassa* Duch, Cv. Albion) at six stages of ripening. *Food Chemistry*, 138(1), 372–381. doi:10.1016/j.foodchem.2012.11.006
86. Parija, S., Misra, M. y Mohanty, A. (2001). Studies of Natural Gum Adhesive Extracts: An Overview. *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews*, 41(3), 175–197. doi:10.1081/MC-100107775
87. Pastor, C. (2010). *Recubrimientos comestibles a base de hidroxipropil metilcelulosa: caracterización y aplicación* (Tesis Doctoral). Universidad Politécnica de Valencia, Valencia, España.

88. Pastor, C., Sánchez-González, L., Marcilla, A., Chiralt, A., Cháfer, M. y González-Martínez, C. (2011). Quality and safety of table grapes coated with hydroxypropylmethylcellulose edible coatings containing propolis extract. *Postharvest Biology and Technology*, *60*(1), 64–70. doi:10.1016/j.postharvbio.2010.11.003
89. Perdonés, A., Sánchez-González, L., Chiralt, A. y Vargas, M. (2012). Effect of chitosan–lemon essential oil coatings on storage-keeping quality of strawberry. *Postharvest Biology and Technology*, *70*, 32–41. doi:10.1016/j.postharvbio.2012.04.002
90. Pérez-Gago, M. y Rhim, J. (2014). Edible Coating and Film Materials. En Han, J. (Ed.). *Innovations in Food Packaging* (2da Ed., pp. 325–350). Plano, TX, EUA: Elsevier.
91. Perez-Gago, M. y Krochta, J. (2000). Drying Temperature Effect on Water Vapor Permeability and Mechanical Properties of Whey Protein–Lipid Emulsion Films. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, *48*(7), 2687–2692. doi:10.1021/jf0001583
92. Pérez-Masiá, R., Fabra, M. y Talens, P. (2009). *Influencia del tamaño de partícula en films comestibles a base de caseinato sódico y ácido esteárico o ácido oleico* (Tesis de máster). Recuperado del repositorio digital de la Universidad Politécnica de Valencia. (<http://hdl.handle.net/10251/14313>).
93. Prajapati, V., Jani, G., Moradiya, N., Randeria, N., Nagar, B., Naikwadi, N. y Variya, B. (2013). Galactomannan: A versatile biodegradable seed polysaccharide. *International Journal of Biological Macromolecules*, *60*, 83–92. doi:10.1016/j.ijbiomac.2013.05.017
94. Ramos, Ó., Fernandes, J., Silva, S., Pintado, M. y Malcata, F. (2012). Edible Films and Coatings from Whey Proteins: A Review on Formulation, and

- on Mechanical and Bioactive Properties. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 52(6), 533–552. doi:10.1080/10408398.2010.500528
95. Rao, M., Kanatt, S., Chawla, S. y Sharma, A. (2010). Chitosan and guar gum composite films: Preparation, physical, mechanical and antimicrobial properties. *Carbohydrate Polymers*, 82(4), 1243–1247. doi:10.1016/j.carbpol.2010.06.058
 96. Real Academia Española (RAE). (2015). Diccionario de la lengua española. Recuperado de <http://lema.rae.es/drae/> (Enero, 2015)
 97. Restrepo, J. y Aristizábal, I. (2010). Conservación de fresa (*Fragaria x ananassa* Duch. cv. Camarosa) mediante la aplicación de recubrimientos comestibles de gel mucilaginoso de penca sábila (*Aloe barbadensis* Miller.) y cera de carnauba. *Vitae, Revista De La Facultad De Química Farmacéutica*, 17(3), 252–263.
 98. Reyes, P. y Di Scipio, S. (2012). Caracterización físico-química de emulsiones de aceite de maíz en agua. *Revista de La Facultad de Ingeniería U.C.V*, 27(1), 56–69.
 99. Rezvani, E., Schleining, G., Sümen, G. y Taherian, A. (2013). Assessment of physical and mechanical properties of sodium caseinate and stearic acid based film-forming emulsions and edible films. *Journal of Food Engineering*, 116(2), 598–605. doi:10.1016/j.jfoodeng.2012.12.039
 100. Rodríguez, E., Sandoval, A. y Ayala, A. (2003). Hidrocoloides Naturales de Origen Vegetal: Investigaciones Recientes y Aplicaciones en la Industria de Alimentos. *Revista Tecnura*, 13, 4–13.
 101. Rojas-Argudo, C., del Río, M. y Pérez-Gago, M. (2009). Development and optimization of locust bean gum (LBG)-based edible coatings for

- postharvest storage of "Fortune" mandarins. *Postharvest Biology and Technology*, 52(2), 227–234. doi:10.1016/j.postharvbio.2008.11.005
102. Rojas-Graü, M., Tapia, M., Rodríguez, F., Carmona, A. y Martín-Belloso, O. (2007). Alginate and gellan-based edible coatings as carriers of antibrowning agents applied on fresh-cut Fuji apples. *Food Hydrocolloids*, 21(1), 118–127. doi:10.1016/j.foodhyd.2006.03.001
103. Roylance, D. (2001). *Stress-Strain curves*. Recuperado de <http://ocw.mit.edu/courses/materials-science-and-engineering/3-11-mechanics-of-materials-fall-1999/modules/ss.pdf> (Diciembre, 2014)
104. Salager, J. (1998). *Formulación: HLB, PIT y R de Windsor*. Recuperado de <http://www.firp.ula.ve/archivos/cuadernos/S210A.pdf> (Febrero, 2014)
105. Saltveit, M. (2011). *Measuring Respiration*. Recuperado de <http://ucce.ucdavis.edu/files/datastore/234-20.pdf> (Diciembre, 2013)
106. Saltveit, M. y Strike, T. (1989). A Rapid Method for Accurately Measuring Oxygen Concentrations in Milliliter Gas Samples. *HortScience*, 24(1), 145–147.
107. Schramm, L. (2014). *Emulsions, foams, suspensions, and aerosols: microscience and applications*. recuperado de <http://alltitles.ebrary.com/Doc?id=10899790> (Enero, 2015)
108. Siccha, A. y Lock de Ugaz, O. (1992). Hidrocoloides. *Revista de Química*, 4(2), 171–180.
109. Silva, P., Abreu, C., Queiroz, E., Correa, A. y Santos, C. (2012). Storage of strawberries (*Fragaria ananassa* L. cv. Oso Grande), subjected to 1-MCP. *Acta Scientiarum Technology*, 34(3). doi:10.4025/actascitechnol.v34i3.8790

110. Sociedad Española de Nutracéutica Médica. (2010). *Nutracéutica*. Recuperado de <http://www.nutraceuticamedica.org/definicion.htm> (Enero, 2015)
111. Sun, Q., Sun, C. y Xiong, L. (2013). Mechanical, barrier and morphological properties of pea starch and peanut protein isolate blend films. *Carbohydrate Polymers*, 98(1), 630–637. doi:10.1016/j.carbpol.2013.06.040
112. Taherian, A., Fustier, P. y Ramaswamy, H. (2006). Effect of added oil and modified starch on rheological properties, droplet size distribution, opacity and stability of beverage cloud emulsions. *Journal of Food Engineering*, 77(3), 687–696. doi:10.1016/j.jfoodeng.2005.06.073
113. Trejo-Márquez, A., Ramos-López, K. y Pérez-Guillén, C. (2007). Efecto de la aplicación de un recubrimiento comestible a base de gelatina sobre la calidad de fresa (*Fragaria vesca* L.) almacenada en refrigeración (pp. 230–239). En V Congreso Iberoamericano de Tecnología Postcosecha y Agroexportaciones, Murcia, España.
114. Valencia-Chamorro, S. (2009). *Desarrollo de recubrimientos comestibles con actividad antifúngica en frutos cítricos* (Tesis Doctoral). Universidad Politécnica de Valencia, Valencia, España.
115. Valencia-Chamorro, S., Palou, L., del Río, M. y Pérez-Gago, M. (2011). Antimicrobial Edible Films and Coatings for Fresh and Minimally Processed Fruits and Vegetables: A Review. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 51(9), 872–900. doi:10.1080/10408398.2010.485705
116. Valle-Guadarrama, S., López-Rivera, O., Reyes-Vigil, M., Castillo-Merino, J. y Santos-Moreno, A. (2009). Recubrimiento comestible basado en goma arábica y carboximetilcelulosa para conservar frutas en atmósfera

modificada. *Revista Chapingo. Serie Horticultura*, 14(3), 235–241.

117. Vargas, M., Pastor, C., Chiralt, A., McClements, D. y González-Martínez, C. (2008). Recent Advances in Edible Coatings for Fresh and Minimally Processed Fruits. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 48(6), 496–511. doi:10.1080/10408390701537344
118. Velickova, E., Winkelhausen, E., Kuzmanova, S., Alves, V. y Moldão-Martins, M. (2013). Impact of chitosan-beeswax edible coatings on the quality of fresh strawberries (*Fragaria ananassa* cv. Camarosa) under commercial storage conditions. *LWT - Food Science and Technology*, 52(2), 80–92. doi:10.1016/j.lwt.2013.02.004
119. Villanueva, C. (2007). *La tara : el oro verde de los Incas para el mundo*. Lima, Perú: Ediciones AGRUM, Universidad Nacional Agraria La Molina.
120. Vyas, P., Gol, N. y Rao, T. (2014). Postharvest Quality Maintenance of Papaya Fruit Using Polysaccharide-Based Edible Coatings. *International Journal of Fruit Science*, 14(1), 81–94. doi:10.1080/15538362.2013.801753
121. Wang, S. y Gao, H. (2013). Effect of chitosan-based edible coating on antioxidants, antioxidant enzyme system, and postharvest fruit quality of strawberries (*Fragaria x ananassa* Duch.). *LWT - Food Science and Technology*, 52(2), 71–79. doi:10.1016/j.lwt.2012.05.003
122. Welty, J., Wicks, C. y Wilson, R. (1982). *Fundamentos de transferencia de momento, calor y masa* (1ra Ed.). México:Limusa.
123. Wiederhorn, S., Fields, R., Low, L., Bahng, G., Daejeon, H., Wehrstedt, A. y Tagawa, T. (2006). Mechanical Properties. En Czichos, H., Saito, T. y Smith, L. (Eds.). *Handbook of Materials Measurement Methods*, (pp. 83–397). New York, NY, EUA: Springer.

124. Wills, R., McGlasson, B., Graham, D. y Joyce, D. (1999). *Introducción a la fisiología y manipulación poscosecha de frutas, hortalizas y plantas ornamentales* (2da Ed.). Zaragoza, España: Acribia.
125. Yang, L. y Paulson, A. (2000). Effects of lipids on mechanical and moisture barrier properties of edible gellan films. *Food Research International*, 33, 571–578.
126. Zaritzky, N. (2010). Edible Coatings to Improve Food Quality and Safety. En Aguilera, J., Simpson, R., Welti-Chanes, J. Bermudez-Aguirre, D. y Barbosa-Canovas, G. (Eds.). *Food Engineering Interfaces*, (pp. 631–659). New York, NY, EUA: Springer New York.
127. Zhang, Y., Rempel, C. y McLaren, D. (2014). Edible Coating and Film Materials. En Han, J. (Ed.). *Innovations in Food Packaging*, (pp. 305–323). Plano, TX, EUA: Elsevier.

ANEXOS

ANEXO I

CÁPSULAS Y CÁMARAS UTILIZADAS EN LA DETERMINACIÓN DE LA PERMEABILIDAD AL VAPOR DE AGUA (PVA)

En la Figura AI.1 se muestra una fotografía de las cápsulas y la cámara de acrílico en funcionamiento, en la Figura AI.2 se muestran fotografías de las cápsulas y la cámara hermética solas.



Figura AI.1. Cápsulas y cámara hermética utilizadas para la determinación de la permeabilidad al vapor de agua en funcionamiento



Figura AI.2. Izquierda: cápsulas de polimetilmetacrilato. Derecha: cámara hermética de polimetilmetacrilato y aluminio, de 60 x 40 x 60 cm

ANEXO II

MODELO MATEMÁTICO PARA LA DETERMINACIÓN DE LA PERMEABILIDAD AL VAPOR DE AGUA EN PELÍCULAS DELGADAS

El fenómeno de transferencia de masa de un gas se produce si existe diferencia de gradientes en la concentración (C) entre el componente (A) y una superficie (B) (McHugh y Krochta, 1994, p. 142). El flujo de transmisión de un gas denota la cantidad de especie que pasa en un tiempo determinado a través de un área unitaria. La relación básica correspondiente a la difusión molecular define el flujo molar relativo a la velocidad molar media y se conoce como primera ley de Fick (Welty, Wicks y Wilson, 1982, p. 540):

$$J_{Az} = -D_{AB} \frac{\partial C_A}{\partial z} \quad [\text{AII.1}]$$

Donde:

J_{Az} : flujo molar difundido por unidad de área en la dirección z

D_{AB} : difusividad molecular del permeante (A) a través de B

$\partial C_A / \partial z$: gradiente de concentración en la dirección z

Si se considera una difusión constante a través de una película homogénea, la ecuación AII.1 puede ser integrada para dar la ecuación siguiente:

$$N_{Az} = D_{AB} \frac{(C_{A1} - C_{A2})}{z} \quad [\text{AII.2}]$$

Donde:

N_{Az} : tasa de transmisión del permeante A por unidad de área de la película

C_{A1} y C_{A2} : concentraciones de A a cada lado de la película

z: espesor de la película

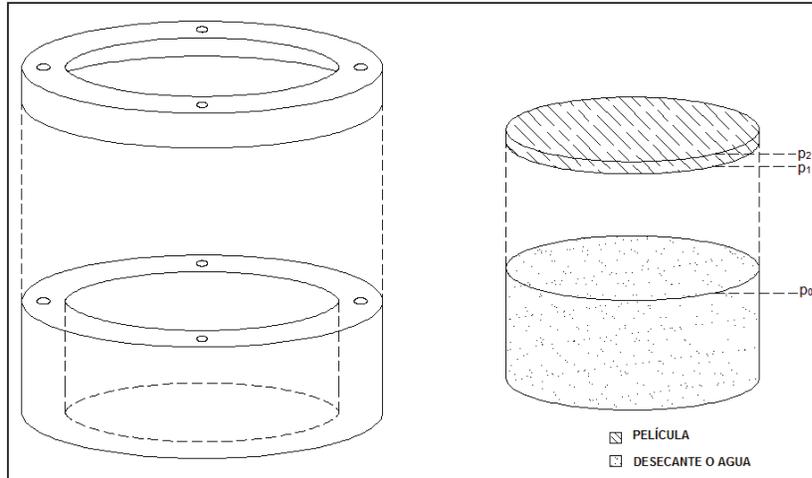


Figura AII.1. Modelo de cápsula de medición de la PVA correlacionado con la interface de aire entre la película de ensayo y el agua o desecante en la misma

En la Figura II.1 se aprecia un modelo para la tasa de transmisión de agua a través de una película delgada, inducida por una diferencia de presión de vapor entre dos las superficies. Si se toma en cuenta como permeante el agua y la ley de Henry que establece que la concentración del permeante es igual al coeficiente de solubilidad (S) por la presión parcial (p) (McHugh y Krochta, 1994, p. 142), Reemplazando la ley de Henry en la ecuación AI.2 tenemos:

$$N_{Az} = D_{AB} \frac{(S_{AB} \times p_{A1} - S_{AB} \times p_{A2})}{z}$$

$$N_{Az} = D_{AB} S_{AB} \frac{(p_{A1} - p_{A2})}{z}$$

$$N_w = D_w S_w \frac{(p_1 - p_2)}{z} \quad [\text{AII.3}]$$

Donde:

N_w : tasa de transmisión de agua a través de la película

D_w : difusividad del vapor de agua

S_w : solubilidad de vapor de agua

p_{A1} y p_{A2} : presiones parciales del vapor de agua, en ambos lados de la película

Ya que la permeabilidad (P_{AB}) es igual al producto de la solubilidad del permenate (S_{AB}) y su difusividad en la película (D_{AB}) (McHugh y Krochta, 1994, p. 142):

$$N_w = P_w \frac{(p_1 - p_2)}{z}$$

$$P_w = \frac{N_w}{(p_1 - p_2)} z \quad [\text{AII.4}]$$

Donde:

P_w : permeabilidad del vapor de agua a través de la película

Método ASTM E96-E96M

La norma ASTM E96-E96M determina la tasa de transmisión de agua mediante la siguiente ecuación (ASTM, 2010b, p. 4):

$$WVTR = (G/t) \times A \quad [\text{AII.5}]$$

Donde:

$WVTR = N_w$: tasa de transmisión de agua a través de la película

G/t : cantidad de agua perdida por unidad de tiempo

A : área de transferencia

G/t se calcula a partir de la pendiente de la curva de pérdida de peso por unidad de tiempo. Se considera, además, la permeancia como la $WVTR$ dividida para la diferencia de presiones parciales a lo largo de la película (ASTM, 2010, p. 5). Además, la permeabilidad al vapor de agua es igual a la permeancia por el espesor de la película:

$$WVP = \frac{WVTR}{(p_1 - p_2)} z \quad [\text{AII.6}]$$

Donde:

WVP = P_w : permeabilidad al vapor de agua de la película

Adicionalmente:

$$(p_1 - p_2) = \Delta p = S(R_1 - R_2) \quad [\text{AII.7}]$$

Donde:

Δp : diferencia de presiones parciales de vapor

S: presión de saturación de vapor a la temperatura de ensayo

R_1 y R_2 : humedad relativa de la cámara y de la cápsula, respectivamente, expresadas como fracción

Po lo tanto, la ecuación para determinar la permeabilidad al vapor de agua será:

$$WVP = \frac{G/t}{A \times S(R_1 - R_2)} Z \quad [\text{AII.8}]$$

Método Modificado para películas de carácter hidrofílico

La ecuación AI.8 asume ciertos parámetros que en películas comestibles de carácter hidrofílico no son ciertos. El primero con respecto a la homogeneidad, películas hidrofílicas expuestas a gradientes de presión de vapor no son homogéneas, debido a la presencia de diferentes concentraciones de agua a lo largo de la película. La ecuaciones de permeabilidad también asumen que los coeficientes de difusión y solubilidad son constantes, sin embargo, se sabe que en películas hidrofílicas la solubilidad y difusión son dependientes del contenido de agua (ASTM, 2010, p. 5). Por todo esto, para la evaluación de la permeabilidad al vapor de agua en películas comestibles de carácter hidrofílico es necesario corregir el método (McHugh y Krochta, 1994, p. 159).

El método modificado considera al interior de la cápsula agua y la difusión del vapor de agua a través de la interface según la ecuación de difusión del vapor en el aire (McHugh y Krochta, 1994, p. 163):

$$N_W = -C \times D \times \frac{\partial X}{\partial z} + N_W \times X_W \quad [\text{AII.8}]$$

Donde:

N_w : tasa de transmisión del vapor de agua en el aire

C : concentración del vapor de agua en el aire

$\partial X/\partial z$: gradiente de la fracción molar a lo largo de la interfase

X_w : Fracción molar del agua

Ley de los gases ideales:

$$P = C \times R \times T \quad [\text{AII.9}]$$

Donde:

P : presión de trabajo

R : constante de los gases ideales

T : temperatura de trabajo

C : concentración del vapor de agua

Ley de las presiones parciales de Dalton:

$$X_W = P_W/P \quad [\text{AII.10}]$$

Donde:

X_w : fracción molar del vapor de agua

P_w : presión parcial del vapor de agua

P : presión total de la mezcla

Si tomamos en cuenta la ley de los gases ideales y la ley de las presiones parciales de Dalton en la ecuación All.8 obtenemos (McHugh et al., 1993, p. 900):

$$N_W = -\frac{P}{RT} D \frac{\partial(\frac{P_W}{P})}{\partial y} + N_W \frac{P_W}{P}$$

$$N_W = -\frac{P}{RT} D \frac{\partial(\frac{P_W}{P})}{\partial y} + N_W \frac{P_W}{P}$$

$$N_W(1 - \frac{P_W}{P}) = -\frac{P}{RT} D \frac{\partial(\frac{P_W}{P})}{\partial y}$$

$$N_W(1 - \frac{P_W}{P}) = -\frac{P}{RT} D \frac{\partial(\frac{P_W}{P})}{\partial y}$$

$$\int_{y_0}^{y_1} dy = -\frac{P D}{R T N_W} \int_{P_{W_0}}^{P_{W_1}} \frac{d(\frac{P_W}{P})}{(1 - \frac{P_W}{P})}$$

$$\Delta y = -\frac{P D}{R T N_W} \ln \frac{(P - P_{W_1})}{(P - P_{W_0})}; N_W = WVTR$$

$$WVTR = \frac{P D \ln \left[\frac{(P - P_{W_1})}{(P - P_{W_0})} \right]}{R T \Delta y} \quad [All.11]$$

Donde:

P: presión de trabajo

D: coeficiente de difusividad del vapor en aire a la temperatura de trabajo

T: temperatura absoluta de trabajo

Δy : distancia de la interface

P_{W_0} : presión parcial de vapor de la superficie del líquido

P_{W_1} : presión parcial de vapor de la superficie interna de la película

Se calcula la nueva presión parcial de vapor corregida (P_{w1}) y se reemplaza en la ecuación AII.6 con esto se obtiene la ecuación de la permeabilidad al vapor de agua para películas comestibles hidrofílicas:

$$WVP = \frac{WVTR}{(P_{W1} - P_{W2})} Z \quad [\text{AII.12}]$$

Donde:

WVP: permeabilidad al vapor de agua de la película

P_{W2} : Presión parcial de vapor de la superficie externa de la película

ANEXO III

HOJA DE CÁLCULO PARA LA DETERMINACIÓN DE LA PVA EN PELÍCULAS COMESTIBLES POR EL MÉTODO MODIFICADO

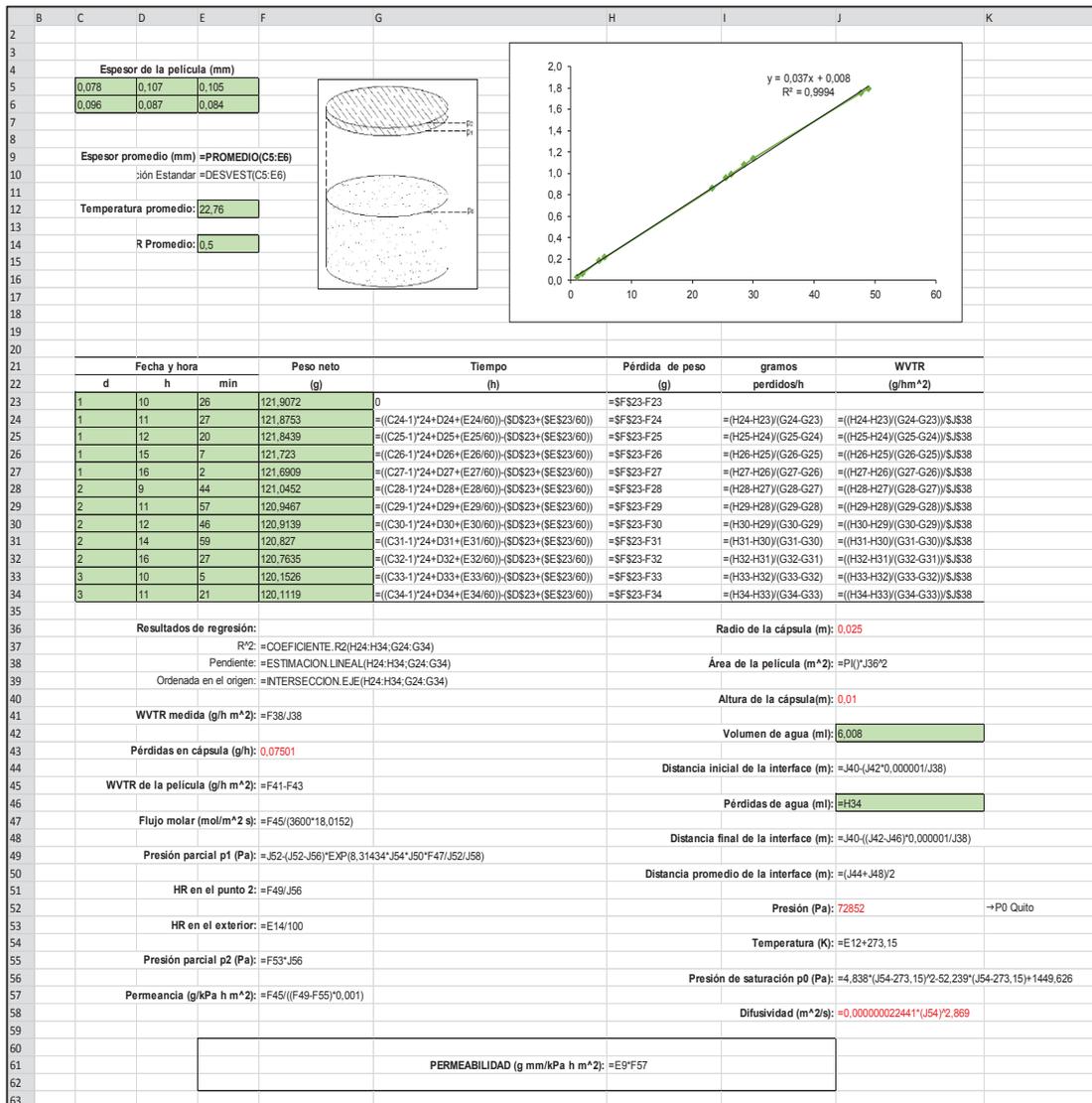


Figura AIII.1. Ejemplo de hoja de cálculo que indica las fórmulas del modelo matemático utilizado para la determinación de la PVA en una película comestible

En la Figura AIII.1 se muestra los cálculos de PVA determinados por el método modificado (McHugh, et al., 1993, p. 900). Las celdas en color verde representan valores experimentalmente determinados para cada película, las celdas con texto rojo representan datos medidos y datos bibliográficos utilizados.

ANEXO IV

MÉTODO DE PRUEBA ESTÁNDAR PARA PROPIEDADES DE TRACCIÓN DE LÁMINAS PLÁSTICAS DELGADAS (ASTM D882-12)



Designation: D882 – 12

Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting¹

This standard is issued under the fixed designation D882; the number immediately following the designation indicates the year of original adoption or, in the case of revision, the year of last revision. A number in parentheses indicates the year of last reapproval. A superscript epsilon (ϵ) indicates an editorial change since the last revision or reapproval. *These test methods have been approved for use by agencies of the Department of Defense to replace Method 1013 of Federal Test Method Standard 406.*

1. Scope*

1.1 This test method covers the determination of tensile properties of plastics in the form of thin sheeting and films (less than 1.0 mm (0.04 in.) in thickness).

NOTE 1—Film is defined in Terminology D883 as an optional term for sheeting having a nominal thickness no greater than 0.25 mm (0.010 in.).

NOTE 2—Tensile properties of plastics 1.0 mm (0.04 in.) or greater in thickness shall be determined according to Test Method D638.

1.2 This test method can be used to test all plastics within the thickness range described and the capacity of the machine employed.

1.3 Specimen extension can be measured by grip separation, extension indicators, or displacement of gage marks.

1.4 The procedure for determining the tensile modulus of elasticity is included at one strain rate.

NOTE 3—The modulus determination is generally based on the use of grip separation as a measure of extension; however, the desirability of using extensometers, as described in 5.2, is recognized and provision for the use of such instrumentation is incorporated in the procedure.

1.5 Test data obtained by this test method is relevant and appropriate for use in engineering design.

1.6 The values stated in SI units are to be regarded as the standard. The values in parentheses are provided for information only.

1.7 *This standard does not purport to address all of the safety concerns, if any, associated with its use. It is the responsibility of the user of this standard to establish appropriate safety and health practices and determine the applicability of regulatory limitations prior to use.*

NOTE 4—This test method is similar to ISO 527-3, but is not considered technically equivalent. ISO 527-3 allows for additional specimen configurations, specifies different test speeds, and requires an extensometer or gage marks on the specimen.

2. Referenced Documents

2.1 ASTM Standards:²

D618 Practice for Conditioning Plastics for Testing

D638 Test Method for Tensile Properties of Plastics

D883 Terminology Relating to Plastics

D4000 Classification System for Specifying Plastic Materials

D5947 Test Methods for Physical Dimensions of Solid Plastics Specimens

D6287 Practice for Cutting Film and Sheeting Test Specimens

D6988 Guide for Determination of Thickness of Plastic Film Test Specimens

E4 Practices for Force Verification of Testing Machines

E691 Practice for Conducting an Interlaboratory Study to Determine the Precision of a Test Method

2.2 ISO Standard:

ISO 527-3 Plastics—Determination of Tensile Properties—Part 3: Test Conditions for Films and Sheets³

3. Terminology

3.1 Definitions:

3.1.1 Definitions of terms and symbols relating to tension testing of plastics appear in the Annex to Test Method D638.

3.1.2 *line grips*—grips having faces designed to concentrate the entire gripping force along a single line perpendicular to the direction of testing stress. This is usually done by combining one standard flat face and an opposing face from which protrudes a half-round.

3.1.3 *flat grips*—grips having flat faces and lined with thin rubber, crocus-cloth, emery cloth, or pressure-sensitive tape.

3.1.4 *tear failure*—a tensile failure characterized by fracture initiating at one edge of the specimen and progressing across the specimen at a rate slow enough to produce an anomalous load-deformation curve.



4. Significance and Use

4.1 Tensile properties determined by this test method are of value for the identification and characterization of materials for control and specification purposes. Tensile properties can vary with specimen thickness, method of preparation, speed of testing, type of grips used, and manner of measuring extension. Consequently, where precise comparative results are desired, these factors must be carefully controlled. This test method shall be used for referee purposes, unless otherwise indicated in particular material specifications. For many materials, there can be a specification that requires the use of this test method, but with some procedural modifications that take precedence when adhering to the specification. Therefore, it is advisable to refer to that material specification before using this test method. Table 1 in Classification D4000 lists the ASTM materials standards that currently exist.

4.2 Tensile properties can be utilized to provide data for research and development and engineering design as well as quality control and specification. However, data from such tests cannot be considered significant for applications differing widely from the load-time scale of the test employed.

4.3 The tensile modulus of elasticity is an index of the stiffness of thin plastic sheeting. The reproducibility of test results is good when precise control is maintained over all test conditions. When different materials are being compared for stiffness, specimens of identical dimensions must be employed.

4.4 The tensile energy to break (TEB) is the total energy absorbed per unit volume of the specimen up to the point of rupture. In some texts this property has been referred to as *toughness*. It is used to evaluate materials that are subjected to heavy abuse or that can stall web transport equipment in the event of a machine malfunction in end-use applications. However, the rate of strain, specimen parameters, and especially flaws can cause large variations in the results. In that sense, caution is advised in utilizing TEB test results for end-use design applications.

4.5 Materials that fail by tearing give anomalous data which cannot be compared with those from normal failure.

5. Apparatus

5.1 *Testing Machine*—A testing machine of the constant rate-of-crosshead-movement type and comprising essentially the following:

5.1.1 *Fixed Member*—A fixed or essentially stationary member carrying one grip.

5.1.2 *Movable Member*—A movable member carrying a second grip.

5.1.3 *Grips*—A set of grips for holding the test specimen between the fixed member and the movable member of the testing machine; grips can be either the fixed or self-aligning type. In either case, the gripping system must minimize both slippage and uneven stress distribution.

5.1.3.1 Fixed grips are rigidly attached to the fixed and movable members of the testing machine. When this type of grip is used, care must be taken to ensure that the test specimen is inserted and clamped so that the long axis of the test

specimen coincides with the direction of pull through the center line of the grip assembly.

5.1.3.2 Self-aligning grips are attached to the fixed and movable members of the testing machine in such a manner that they will move freely into alignment as soon as a load is applied so that the long axis of the test specimen will coincide with the direction of the applied pull through the center line of the grip assembly. The specimens must be aligned as perfectly as possible with the direction of pull so that no rotary motion will cause slippage to occur in the grips; there is a limit to the amount of misalignment self-aligning grips will accommodate.

5.1.3.3 The test specimen shall be held in such a way that slippage relative to the grips is prevented insofar as possible. Grips lined with thin rubber, crocus-cloth, emery cloth, or pressure-sensitive tape as well as file-faced or serrated grips have been successfully used for many materials. The choice of grip surface will depend on the material tested, thickness, etc. Line grips padded on the round face with 0.75-1.00 mm (0.030-0.040 in.) blotting paper or filter paper have been found superior. Air-actuated grips have been found advantageous, particularly in the case of materials that tend to “neck” into the grips, since pressure is maintained at all times (see Notes 5-7). In cases where samples frequently fail at the edge of the grips, it could be advantageous to slightly increase the radius of curvature of the edges where the grips come in contact with the test area of the specimen.

NOTE 5—Caution needs to be taken when choosing the type of grips and the type of grip surfaces to use for testing specimens films composed of high strength LLDPE and VLDPE resins. Test results tend to differ more when comparing these types of specimens films tested with the grips lined with different materials.

NOTE 6—The gage of pressure sensitive tape, thin rubber, crocus-cloth, and emery cloth needs to be adequate enough to prevent slipping and premature failures of the test specimens (for example, pressure sensitive tape is used on the surface of the grips; the test specimen can begin to tear at the edge of the grips during the test if the tape is too thin.).

NOTE 7—The grit size of crocus-cloth and emery cloth is suggested to be at least 800. The use of these materials helps to prevent test specimens from slipping in the grips. One must be cautious when using these materials so that premature failures of the test specimens do not occur.

5.1.4 *Drive Mechanism*—A drive mechanism for imparting to the movable member a uniform, controlled velocity with respect to the stationary member. The velocity shall be regulated as specified in Section 9.

5.1.5 *Load Indicator*—A suitable load-indicating mechanism capable of showing the total tensile load carried by the test specimen held by the grips. This mechanism shall be essentially free of inertial lag at the specified rate of testing (see Note 8). Unless a suitable extensometer is used (see 5.2), the motion of the weighing system shall not exceed 2% of the specimen extension within the range being measured. The load indicator shall determine the tensile load applied to the specimen with an accuracy of $\pm 1\%$ of the indicated value, or better. The accuracy of the testing machine shall be verified in accordance with Practices E4.

5.1.6 *Crosshead Extension Indicator*—A suitable extension-indicating mechanism capable of showing the amount of change in the separation of the grips; that is, crosshead movement. This mechanism shall be essentially free of inertial lag at the specified rate of testing (see Note 8) and shall


D882 – 12

indicate the crosshead movement with an accuracy of $\pm 1\%$ of the indicated value, or better.

5.2 Extensometer (Optional)—A suitable instrument used for determining the distance between two designated points on the test specimen as the specimen is stretched. The use of this type of instrument is optional and is not required in this test method. This apparatus, if employed, shall be so designed as to minimize stress on the specimen at the contact points of the specimen and the instrument (see 8.3). It is desirable that this instrument automatically record the distance, or any change in it, as a function of the load on the test specimen or of the elapsed time from the start of the test, or both. If only the latter is obtained, load-time data must also be taken. This instrument must be essentially free of inertial lag at the specified speed of testing (see Note 8).

5.2.1 Modulus of Elasticity and Low-Extension Measurements—Extensometers used for modulus of elasticity and low-extension (less than 20% elongation) measurements shall, at a minimum, be accurate to $\pm 1\%$ and comply with the requirements set forth in Practice E83 for a Class C instrument.

5.2.2 High-Extension Measurements—Instrumentation and measuring techniques used for high-extension (20% elongation or greater) measurements shall be accurate to $\pm 10\%$ of the indicated value, or better.

NOTE 8—A sufficiently high response speed in the indicating and recording system for the load and extension data is essential. The response speed required of the system will depend in part on the material tested (high or low elongation) and the rate of straining.

5.3 Thickness Gauge—A dead-weight dial or digital micrometer as described in Test Methods D5947 or D6988 as appropriate for the material or specimen geometry being tested.

5.4 Width-Measuring Devices—Suitable test scales or other width measuring devices capable of measuring 0.25 mm (0.010 in.) or less.

5.5 Specimen Cutter—Refer to Practice D6287 for the apparatus and techniques for cutting film and sheeting used in this test method.

5.5.1 Devices that use razor blades have proven especially suitable for materials having an elongation-at-fracture above 10 to 20%.

5.5.2 The use of a punch press or a striking die is not recommended because of their tendency to produce poor and inconsistent specimen edges.

5.5.3 The use of a cutting template and a single razor blade is not recommended as it will affect the parallelism of the test specimen.

6. Test Specimens

6.1 The test specimens shall consist of strips of uniform width and thickness at least 50 mm (2 in.) longer than the grip separation used.

6.2 The nominal width of the specimens shall be not less than 5.0 mm (0.20 in.) or greater than 25.4 mm (1.0 in.).

6.3 A width-thickness ratio of at least eight shall be used. Narrow specimens magnify effects of edge strains or flaws, or both.

6.4 The utmost care shall be exercised in cutting specimens to prevent nicks and tears that cause premature failures (see Note 9). The edges shall be parallel to within 5% of the width over the length of the specimen between the grips.

NOTE 9—Microscopical examination of specimens can be used to detect flaws due to sample or specimen preparation.

6.5 Test specimens shall be selected so that thickness is uniform to within 10% of the thickness over the length of the specimen between the grips in the case of specimens 0.25 mm (0.010 in.) or less in thickness and to within 5% in the case of specimens greater than 0.25 mm (0.010 in.) in thickness but less than 1.00 mm (0.040 in.) in thickness.

NOTE 10—In cases where thickness variations are in excess of those recommended in 6.5, results tend not to be characteristic of the material under test.

6.6 If the material is suspected of being anisotropic, two sets of test specimens shall be prepared having their long axes respectively parallel with and normal to the suspected direction of anisotropy.

6.7 For tensile modulus of elasticity determinations, a specimen gage length of 250 mm (10 in.) shall be considered as standard. This length is used in order to minimize the effects of grip slippage on test results. When this length is not feasible, test sections as short as 100 mm (4 in.) can be used if it has been shown that results are not appreciably affected. However, the 250-mm (10-in.) gage length shall be used for referee purposes. The speed of testing of shorter specimens must be adjusted in order for the strain rate to be equivalent to that of the standard specimen.

NOTE 11—Two round robin tests⁴ have shown that, for materials of less than 0.25-mm (0.010 in.) in thickness, line grips padded on the round side with 1.0-mm (0.040-in.) blotting paper give the same results with a 100-mm (4-in.) test section as a 250-mm (10-in.) test section produces with flat-face grips.

NOTE 12—Excessive jaw slippage becomes increasingly difficult to overcome in cases where high modulus materials are tested in thicknesses greater than 0.25 mm (0.010 in.).

7. Conditioning

7.1 Conditioning—Condition the test specimens at $23 \pm 2^\circ\text{C}$ ($73.4 \pm 3.6^\circ\text{F}$) and $50 \pm 10\%$ relative humidity for not less than 40 h prior to test in accordance with Procedure A of Practice D618 unless otherwise specified by agreement or the relevant ASTM material specification. In cases of disagreement, the tolerances shall be $\pm 1^\circ\text{C}$ ($\pm 1.8^\circ\text{F}$) and $\pm 5\%$ relative humidity.

7.2 Test Conditions—Conduct the tests at $23 \pm 2^\circ\text{C}$ ($73.4 \pm 3.6^\circ\text{F}$) and $50 \pm 10\%$ relative humidity unless otherwise specified by agreement or the relevant ASTM material specification. In cases of disagreement, the tolerances shall be $\pm 1^\circ\text{C}$ ($\pm 1.8^\circ\text{F}$) and $\pm 5\%$ relative humidity.

8. Number of Test Specimens

8.1 In the case of isotropic materials, at least five specimens shall be tested from each sample.

⁴ Supporting data have been filed at ASTM International Headquarters and may be obtained by requesting Research Report RR:D20-1058.


D882 – 12

8.2 In the case of anisotropic materials, at least ten specimens, five normal and five parallel with the principal axis of anisotropy, shall be tested from each sample.

8.3 (Optional) A reduced number of test specimens may be tested and shall be noted in the report:

- (1) No less than three test specimens shall be tested.
- (2) No less than six test specimens in the case of anisotropic materials, three normal and three parallel with the principle axis of anisotropy, shall be tested.
- (3) Allowed for in-line quality control sampling.
- (4) Allowed for samples not sufficient in size to provide a minimum of five test specimens (10 test specimens for anisotropic materials).
- (5) Standard deviation is not to be calculated nor reported due to the reduced number of data points.

8.4 Specimens that fail at some obvious flaw or that fail outside the gage length shall be discarded and retests made, unless such flaws or conditions constitute a variable whose effect is being studied. However, jaw breaks (failures at the grip contact point) are acceptable if it has been shown that results from such tests are in essential agreement with values obtained from breaks occurring within the gage length.

NOTE 13—In the cases of some materials, examination of specimens, prior to and following testing, under crossed optical polarizers (polarizing films) provides a useful means of detecting flaws, which can be, or are, responsible for premature failure.

9. Speed of Testing

9.1 The speed of testing is the rate of separation of the two members (or grips) of the testing machine when running idle (under no load). This rate of separation shall be maintained within 5 % of the no-load value when running under full-capacity load.

9.2 The speed of testing shall be calculated from the required initial strain rate as specified in Table 1. The rate of grip separation shall be determined for the purpose of these test methods from the initial strain rate as follows:

$$A = BC \quad (1)$$

where:

- A* = rate of grip separation, mm (or in.)/min,
B = initial distance between grips, mm (or in.), and
C = initial strain rate, mm/mm-min (or in./in.-min).

9.3 The initial strain rate shall be as in Table 1 unless otherwise indicated by the specification for the material being tested.

NOTE 14—Results obtained at different initial strain rates are not comparable; consequently, where direct comparisons between materials in various elongation classes are required, a single initial strain rate must be used. For some materials it is advisable to select the strain rates on the basis of percent elongation at yield.

9.4 In cases where conflicting material classification, as determined by percent elongation at break values, results in a choice of strain rates, the lower rate shall be used.

9.5 If modulus values are being determined, separate specimens shall be used whenever strain rates and specimen dimensions are not the same as those employed in the test for other tensile properties.

10. Procedure

10.1 Select a load range such that specimen failure occurs within its upper two thirds. A few trial runs could be necessary to select a proper combination of load range and specimen width.

10.2 Measure the cross-sectional area of the specimen at several points along its length. Measure the width to an accuracy of 0.25 mm (0.010 in.) or better. Measure the thickness to an accuracy of 0.0025 mm (0.0001 in.) or better for specimens less than 0.25 mm (0.010 in.) in thickness and to an accuracy of 1 % or better for specimens greater than 0.25 mm (0.010 in.) but less than 1.0 mm (0.040 in.) in thickness.

10.3 Set the initial grip separation in accordance with Table 1.

10.4 Set the rate of grip separation to give the desired strain rate, based on the initial distance between the grips, in accordance with Table 1. Zero the calibrated load weighing system, extension indicator(s) and recording system.

NOTE 15—Extensometers can be used for modulus of elasticity determinations with the expectation of obtaining more accurate values than can be obtained using grip separation as the effective gage length. Precautions must be taken to ensure that extensometer slippage and undue stressing of the specimen do not occur. Refer also to 6.7.

10.5 In cases where it is desired to measure a test section other than the total length between the grips, mark the ends of the desired test section with a soft, fine wax crayon or with ink. Do not scratch these marks onto the surface since such scratches can act as stress raisers and cause premature specimen failure. Extensometers can be used if available; in this case, the test section will be defined by the contact points of the extensometer.

NOTE 16—Measurement of a specific test section is necessary with some materials having high elongation. As the specimen elongates, the

TABLE 1 Crosshead Speeds and Initial Grip Separation^a

Percent Elongation at Break	Initial Strain Rate, mm/mm-min (in./in.-min)	Initial Grip Separation		Rate of Grip Separation	
		mm	in.	mm/min	in./min
	0.1	250	10	25	1.0
		Modulus of Elasticity Determination			
		125	5	12.5	0.5
		Determinations other than Elastic Modulus			
Less than 20	0.1	100	4	50	2.0
20 to 100	0.5	50	2	500	20.0
Greater than 100	10.0				

^aSee Fig. A3.1 and Fig. A3.2 in Annex A3 to set the initial grip separation correctly.

 D882 – 12

accompanying reduction in area results in a loosening of material at the inside edge of the grips. This reduction and loosening moves back into the grips as further elongation and reduction in area takes place. In effect, this causes problems similar to grip slippage, that is, exaggerates measured extension.

10.6 Place the test specimen in the grips of the testing machine, taking care to align the long axis of the specimen with an imaginary line joining the points of attachment of the grips to the machine. Tighten the grips evenly and firmly to the degree necessary to minimize slipping of the specimen during test.

10.7 Start the machine and record load versus extension.

10.7.1 When the total length between the grips is used as the test area, record load versus grip separation.

10.7.2 When a specific test area has been marked on the specimen, follow the displacement of the edge boundary lines with respect to each other with dividers or some other suitable device. If a load-extension curve is desired, plot various extensions versus corresponding loads sustained, as measured by the load indicator.

10.7.3 When an extensometer is used, record load versus extension of the test area measured by the extensometer.

10.8 If modulus values are being determined, select a load range and chart rate to produce a load-extension curve of between 30 and 60° to the X axis. For maximum accuracy, use the most sensitive load scale for which this condition can be met. The test may be discontinued when the load-extension curve deviates from linearity.

10.9 In the case of materials being evaluated for secant modulus, the test can be discontinued when the specified extension is reached.

10.10 If tensile energy to break is being determined, some provision must be made for integration of the stress-strain curve. This can be either an electronic integration during the test or a subsequent determination from the area of the finished stress-strain curve (see [Annex A2](#)).

11. Calculation

11.1 Toe compensation shall be made in accordance with [Annex A1](#) unless it can be shown that the toe region of the curve is not due to the takeup of slack, seating of the specimen, or other artifact, but rather is an authentic material response.

11.2 *Breaking Factor* (nominal) shall be calculated by dividing the maximum load by the original minimum width of the specimen. The result shall be expressed in force per unit of width, usually newtons per metre (or pounds per inch) of width, and reported to three significant figures. The thickness of the film shall always be stated to the nearest 0.0025 mm (0.0001 in.).

Example—Breaking Factor = 1.75 kN/m (10.0 lbf/in.) of width for 0.1300-mm (0.0051-in.) thickness.

NOTE 17—This method of reporting is useful for very thin films (0.13 mm (0.005 in.) and less) for which breaking load is not proportional to cross-sectional area and whose thickness is difficult to determine with precision. Furthermore, films which are in effect laminar due to orientation, skin effects, nonuniform crystallinity, etc., have tensile properties disproportionate to cross-sectional area.

11.3 *Tensile Strength* (nominal) shall be calculated by dividing the maximum load by the original minimum cross-sectional area of the specimen. The result shall be expressed in force per unit area, usually megapascals (or pounds-force per square inch). This value shall be reported to three significant figures. The maximum load can occur at the yield point, the breaking point, or in the area between the yield point and the breaking point.

NOTE 18—When tear failure occurs, so indicate and calculate results based on load and elongation at which tear initiates, as reflected in the load-deformation curve.

11.4 *Tensile Strength at Break* (nominal) shall be calculated in the same way as the tensile strength except that the load at break shall be used in place of the maximum load ([Note 18](#) and [Note 19](#)).

NOTE 19—In many cases tensile strength and tensile strength at break are identical, but not always.

11.5 *Percent Elongation at Break* shall be calculated by dividing the extension at the moment of rupture of the specimen by the initial gage length of the specimen and multiplying by 100. When gage marks or extensometers are used to define a specific test section, only this length shall be used in the calculation; otherwise the distance between the grips shall be used. The result shall be expressed in percent and reported to two significant figures (see [Note 18](#)).

11.6 *Tensile Yield Strength*, where applicable, shall be calculated by dividing the load at the yield point by the original minimum cross-sectional area of the specimen. The result shall be expressed in force per unit area, usually megapascals (or pounds-force per square inch). This value shall be reported to three significant figures. Alternatively, for materials that exhibit Hookean behavior in the initial part of the curve, an offset yield strength shall be obtained as described in the Appendix of Test Method [D638](#). In this case the value shall be given as “yield strength at —% offset.”

11.7 *Percent Elongation at Yield*, where applicable, shall be calculated by dividing the extension at the yield point by the initial gage length of specimen and multiplying by 100. When gauge marks or extensometers are used to define a specific test section, only this length shall be used in the calculation. Before calculating, correct the extension for “toe compensation” as described in [Annex A1](#). The results shall be expressed in percent and reported to two significant figures. When offset yield strength is used, the elongation at the offset yield strength shall be calculated.

11.8 *Elastic Modulus* shall be calculated by drawing a tangent to the initial linear portion of the load-extension curve, selecting any point on this tangent, and dividing the tensile stress by the corresponding strain. Before calculating, correct the extension for “toe compensation” as described in [Annex A1](#). For purposes of this determination, the tensile stress shall be calculated by dividing the load by the average original cross section of the test section. The result shall be expressed in force per unit area, usually megapascals (or pounds-force per square inch), and reported to three significant figures.

11.9 *Secant Modulus*, at a designated strain, shall be calculated by dividing the corresponding stress (nominal) by the



designated strain. Elastic modulus values are preferable and shall be calculated whenever possible. However, for materials where no proportionality is evident, the secant modulus values shall be calculated. Draw the tangent as directed in A1.3 and Fig. A1.2 of Annex A1, and mark off the designated strain from the yield point where the tangent line goes through zero stress. The stress to be used in the calculation is then determined by dividing the load at the designated strain on the load-extension curve by the original average cross-sectional area of the specimen.

11.10 *Tensile Energy to Break*, where applicable, shall be calculated by integrating the energy per unit volume under the stress-strain curve or by integrating the total energy absorbed and dividing it by the volume of the original gage region of the specimen. As indicated in Annex A2, this shall be done directly during the test by an electronic integrator, or subsequently by computation from the area of the plotted curve. The result shall be expressed in energy per unit volume, usually in megajoules per cubic metre (or inch-pounds-force per cubic inch). This value shall be reported to two significant figures.

11.11 For each series of tests, the arithmetic mean of all values obtained shall be calculated to the proper number of significant figures.

11.12 The standard deviation (estimated) shall be calculated as follows and reported to two significant figures:

$$s = \sqrt{(\sum X^2 - n \bar{X}^2)/(n - 1)} \quad (2)$$

where:

- s = estimated standard deviation,
- X = value of a single observation,
- n = number of observations, and
- \bar{X} = arithmetic mean of the set of observations.

12. Report

12.1 Report the following information:

12.1.1 Complete identification of the material tested, including type, source, manufacturer's code number, form, principal dimensions, previous history, and orientation of samples with respect to anisotropy (if any),

12.1.2 Method of preparing test specimens,

12.1.3 Thickness, width, and length of test specimens,

12.1.4 Number of specimens tested,

12.1.5 Strain rate employed,

12.1.6 Grip separation (initial),

12.1.7 Crosshead speed (rate of grip separation),

12.1.8 Gage length (if different from grip separation),

12.1.9 Type of grips used, including facing (if any),

12.1.10 Conditioning procedure (test conditions, temperature, and relative humidity if nonstandard),

12.1.11 Anomalous behavior such as tear failure and failure at a grip,

12.1.12 Average breaking factor and standard deviation,

12.1.13 Average tensile strength (nominal) and standard deviation,

12.1.14 Average tensile strength at break (nominal) and standard deviation,

12.1.15 Average percent elongation at break and standard deviation,

12.1.16 Where applicable, average tensile energy to break and standard deviation,

12.1.17 In the case of materials exhibiting "yield" phenomenon: average yield strength and standard deviation; and average percent elongation at yield and standard deviation,

12.1.18 For materials which do not exhibit a yield point: average —% offset yield strength and standard deviation; and average percent elongation at —% offset yield strength and standard deviation,

12.1.19 Average modulus of elasticity and standard deviation (if secant modulus is used, so indicate and report strain at which calculated), and

12.1.20 When an extensometer is employed, so indicate.

13. Precision and Bias

13.1 Two interlaboratory tests have been run for these tensile properties. The first was run for modulus only, in 1977, in which randomly drawn samples of four thin (~0.025 mm (0.001-in.)) materials were tested with five specimens in each laboratory. Elastic (tangent) modulus measurements were made by six laboratories, and secant (1 %) modulus measurements were taken by five laboratories. The relative precision obtained in this interlaboratory study is in Table 2.

13.1.1 In deriving the estimates in Table 2, statistical outliers were not removed, in keeping with Practice E691.⁵

13.1.2 The within-lab standard deviation of a mean value, $S_{\bar{x}}$, in each case was determined from the standard deviation, S_x , of the five individual specimens as follows: $S_{\bar{x}} = S_x/(5)^{1/2}$.

⁵ Supporting data have been filed at ASTM International Headquarters and may be obtained by requesting Research Report RR:D20-1084.

TABLE 2 Precision Data for Modulus

Material	Thickness, mils	Tangent Modulus				
		Average, 10 ³ psi	S_x , 10 ³ psi	$S_{\bar{x}}$, 10 ³ psi	I_{R^*} , 10 ³ psi	
LDPE	1.4	53.9	1.81	8.81	5.12	24.9
HDPE	1.6	191	5.47	16.2	15.5	45.9
PP	1.1	425	10.3	31.5	29.0	89.1
PET	0.9	672	13.8	55.5	39.1	157.1
Secant Modulus						
LDPE	1.4	45.0	2.11	3.43	5.98	9.70
HDPE	1.6	150	3.29	9.58	9.30	27.1
PP	1.1	372	4.66	26.5	13.2	74.9
PET	0.9	640	10.0	27.5	28.4	77.8

 D882 – 12

The S_x values were pooled among laboratories for a given material to obtain the within-lab standard deviation, S_r , of a test result (mean of five specimens). See 13.3-13.3.2 for definitions of terms in the tables.

13.2 An interlaboratory test was run for all the other tensile properties except modulus in 1981, in which randomly drawn samples of six materials (one of these in three thicknesses) ranging in thickness from 0.019 to 0.178 mm (0.00075 to 0.007 in.) were tested in seven laboratories. A test result was defined as the mean of five specimen determinations. However, each laboratory tested eight specimens, and the S_x was determined from $S_x = S_x(5)^{1/2}$ as above. This was done to improve the quality of the statistics while maintaining their applicability to a five-specimen test result. The materials and their thicknesses are identified in Tables 3-7, each of which contain data for one of the following properties: tensile yield strength, yield elongation, tensile strength, tensile elongation at break, and tensile energy at break (see Note 20).⁶

NOTE 20—Subsequent to filing the research report, examination of the LDPE used in this study between crossed polarizers revealed lengthwise lines representing substantial widthwise variation in molecular orientation that probably was not successfully randomized out of the between-labs component of variance.

13.3 For the purpose of compiling summary statistics, a test result has been defined to be the average of five replicate measurements of a property for a material in a laboratory, as specified in this test method. Summary statistics are given in Table 3. In each table, for the material indicated, $S(r)$ is the pooled within-laboratory standard deviation of a test result, $S(R)$ is the between-laboratory standard deviation of a test result, where r equals $2.83 \times S(r)$ (see 13.3.1) and R equals

$2.83 \times S(R)$ (see 13.3.2). (Warning—The following explanations of I_r and I_R (13.3-13.3.3) are only intended to present a meaningful way of considering the *Approximate* precision of this test method. The data in Table 2 should not be rigorously applied to the acceptance or rejection of material, as those data are specific to the round robin and may not be representative of other lots, conditions, materials, or laboratories. Users of this test method should apply the principles outlined in Practice E691 to generate data specific to their laboratory and materials, or between specific laboratories. The principles of 13.3-13.3.3 would then be valid for such data.)

13.3.1 *Repeatability, I_r* (Comparing two test results for the same material, obtained by the same operator using the same equipment on the same day)—The two test results shall be judged not equivalent if they differ by more than the I_r value for that material.

13.3.2 *Reproducibility*—In comparing two mean values for the same material obtained by different operators using different equipment on different days, either in the same laboratory or in different laboratories, the means shall be judged not equivalent if they differ by more than the R value for that material.

13.3.3 Any judgment made in accordance with 13.3.1 and 13.3.2 shall have an approximate 95 % (0.95) probability of being correct.

13.3.4 For further information, see Practice E691.

13.4 *Bias*—The systematic error which contributes to the difference between a test result and a true (or reference) value. There are no recognized standards on which to base an estimate of bias for these test methods.

14. Keywords

14.1 modulus of elasticity; plastic film; plastic sheeting; tensile properties; tensile strength; toughness; yield stress

⁶ Supporting data have been filed at ASTM International Headquarters and may be obtained by requesting Research Report RR:D20-1101.

ANEXO V

DETERMINACIÓN DE LA TASA DE RESPIRACIÓN Y FLUJO DE ENTRADA DE AIRE PARA CADA JARRA

Para la instalación del sistema dinámico de respiración, se utilizó un sistema de alimentación de aire seco y un tablero de mezcla. El flujo de aire que debe alimentarse a en cada jarra se calculó con el peso aproximado de producto y la tasa de respiración de la frutilla de datos bibliográficos, mediante las siguientes fórmulas (Saltveit, 2011, p. 4; Wills et al., 1999, p. 40):

$$Q_{10} = \left(\frac{TR_2}{TR_1} \right)^{\frac{10}{T_2 - T_1}} \quad [AV.1]$$

Donde:

Q₁₀: 2

TR₂: tasa de respiración a la temperatura T₂ [mgCO₂/Kg·h]

TR₁: tasa de respiración a la temperatura T₁ [mgCO₂/Kg·h]

T₂: temperatura de trabajo [°C]

T₁: temperatura para la TR₁ [°C]

$$f = 1,667 \frac{m \times TR}{\delta_{CO_2} \times (C_{STD} - C_E)} \quad [AV.2]$$

Donde:

f: flujo de aire [mL/min]

TR: tasa de respiración [mgCO₂/kg·h]

m: masa de producto [kg]

δCO₂: densidad del CO₂ a la presión y temperatura de trabajo [g/L]

C_{STD}: concentración de CO₂ en el estándar a usarse [%]

C_E: concentración de CO₂ en el gas de entrada [%]

ANEXO VI

FORMATO PARA EVALUACIÓN SENSORIAL DE FRUTILLAS RECUBIERTAS, PRUEBA TRIANGULAR

ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA Y AGROINDUSTRIA
DEPARTAMENTO DE CIENCIA DE ALIMENTOS Y BIOTECNOLOGÍA

ANÁLISIS SENSORIAL

PROYECTO: "Uso potencial de la goma de tara (*Caesalpinia spinosa*) para el desarrollo de nuevas películas y recubrimientos comestibles compuestos."

NOMBRE: _____ **FECHA:** _____

PRUEBA TRIANGULAR

Usted recibirá tres muestras (frutillas) para evaluar. Dos de las tres muestras son idénticas la tercera es diferente. Usted tendrá que identificar e indicar cuál es la muestra diferente.

1. Perciba la apariencia y el aroma (sabor + olor) de la muestra, luego identifique, con una X en el recuadro derecho, la muestra diferente de la triada.

# muestra	diferente

2. Indique con una X el grado de diferencia entre los duplicados y la muestra desigual, de acuerdo a los siguientes parámetros.

	APARIENCIA	AROMA
Leve		
Moderado		
Considerable		
Extremo		

3. Sabores extraños: marque con una X si se presentan sabores extraños, si los hubiera describa en observaciones el sabor extraño presentado.

Muestra diferente presenta sabores extraños	
Duplicados presentan sabores extraños	

4. Observaciones: _____

GRACIAS POR SU COLABORACIÓN.

DP/SV

Figura AVI.1. Escaneado de una hoja de formato para la evaluación sensorial de frutillas recubiertas, prueba triangular

ANEXO VII

FORMATO PARA EVALUACIÓN SENSORIAL DE FRUTILLAS RECUBIERTAS, BRILLO SENSORIAL

ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL
FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA Y AGROINDUSTRIA
DEPARTAMENTO DE CIENCIA DE ALIMENTOS Y BIOTECNOLOGÍA

ANÁLISIS SENSORIAL

PROYECTO: "Uso potencial de la goma de tara (*Caesalpinia spinosa*) para el desarrollo de nuevas películas y recubrimientos comestibles compuestos."

NOMBRE: _____ **FECHA:** _____

ENSAYO DE CLASIFICACIÓN POR ORDENACIÓN

Usted recibirá cinco muestras (frutillas) a evaluar, ordene de forma decreciente (de izquierda a derecha) los códigos de las muestras entregadas de más a menos brillo.

--	--	--	--	--

+ brillo → - brillo

Encierre en un círculo los códigos de las muestras que tienen el mismo brillo, si las hubiera.

Valore el aspecto de los recubrimientos: homogeneidad, manchas, etc.

1: Malo; 2: Aceptable; 3: Bueno

# de muestra	Puntuación

Observaciones: _____

GRACIAS POR SU COLABORACIÓN.

DP/SV

Figura AVII.1. Escaneado de una hoja de formato para la evaluación sensorial de frutillas recubiertas, brillo sensorial

ANEXO VIII

TABLA DE INTERPRETACIÓN DE RESULTADOS Y VALORES DE SIGNIFICANCIA EN UNA PRUEBA TRIANGULAR

(ASTM, 2011, p. 5)

Tabla AVIII.1. Número de respuestas correctas necesarias para significancia (α) de acuerdo al número de panelistas (n) en una prueba triangular

n	A			n	α		
	0.10	0.05	0.01		0.1	0.05	0.01
6	5	5	6	30	14	15	17
7	5	5	6	31	15	16	18
8	5	6	7	32	15	16	18
9	6	6	7	33	15	17	18
10	6	7	8	34	16	17	19
11	7	7	8	35	16	17	19
12	7	8	9	36	17	18	20
13	8	8	9	37	17	18	20
14	8	9	10	38	17	19	21
15	8	9	10	39	18	19	21
16	9	9	11	40	18	19	21
17	9	10	11	41	19	20	22
18	10	10	12	42	19	20	22
19	10	11	12	43	19	20	23
20	10	11	13	44	20	21	23
21	11	12	13	45	20	21	24
22	11	12	14	46	20	22	24
23	12	12	14	47	21	22	24
24	12	13	15	48	21	22	25
25	12	13	15	54	23	25	27
26	13	14	15	60	26	27	30
27	13	14	16	66	28	29	32
28	14	15	16	72	30	32	34
29	14	15	17	78	32	34	37